ФІЗИКА І ХІМІЯ ТВЕРДОГО ТІЛА
Т. 5, № 4 (2004) С. 833-835

PHYSICS AND CHEMISTRY OF SOLID STATE
V. 5, № 4 (2004) P. 833-835

PACS: 84.32.Tt

ISSN 1729-4428

Р.П. Лісовський, І.М. Будзуляк, І.І. Григорчак,
Р.І. Мерена, І.Ф. Миронюк, Б.К. Остафійчук

Властивості суперконденсаторів на основі активованого вуглецю, інжектованого хромом

Прикарпатський національний університет імені Василя Стефаника,
вул. Шевченка, 57, Івано-Франківськ, 76025, Україна

Проведено дослідження впливу інжекції хрому в матрицю активованого вуглецю (АВ) на характеристики суперконденсаторів, сформованих на його основі. Встановлено, що така інжекція призводить до збільшення питомої ємності даних суперконденсаторів на 5-10% та мінімізації фарадеївських процесів в широкому діапазоні зміни потенціалу (– 1 V – + 0,6 V).

Ключові слова: суперконденсатор, подвійний електричний шар.

Стаття поступила до редакції 1.09.2004, прийнята до друку 20.10.2004.

I. Вступ

Конденсатори, що працюють на принципі заряду-розряду подвійного електричного шару (суперконденсатори), володіють відносно високими питомими енергетичними характеристиками і тому знаходять широке застосування в пристроях електроніки і електротехніки (елементи блоків пам'яті системи автономного живлення, каскади підсилення потужності сонячних елементів і т. п.).

Як правило, суперконденсатори формуються на основі активованого вуглецю з високо розвинутою поверхнею (>1000 $м^2$/г), фізико-хімічні властивості якого і визначають вказані характеристики. Тому проблемі пошуку ефективних способів отримання і модифікації активованого вуглецю присвячені численні дослідження [1-3].

Однією з таких властивостей є питома провідність активованого вуглецю, яка є однією із визначальних при намаганні досягнути максимуму питомих енергетичних характеристик.

Традиційне використання струмопровідної добавки [4] не вирішує проблеми так як поряд зі зменшенням внутрішнього опору зменшується і питома ємність, а відповідно питомі енергія та потужність.

З точки зору фізики і топології розвинутої поверхні, покращення питомих характеристик суперконденсаторів шляхом збільшення питомої провідності можливе як за рахунок підвищення густини електронних станів на поверхні активованого вуглецю, так і за рахунок залучення якомога більшої частини розвинутої поверхні до зарядно-розрядних процесів, бо як відомо [5] до 50% мікропор є гідрофобними через присутність в них включень графіту. Однією із можливостей збільшити провідність у вказаних напрямках є інжекція в його матрицю металів VI групи, які, як відомо [6], мають високу густину електронних станів.

II. Експеримент

В роботі досліджувався вплив інжекції хрому в АВ, отриманий карбонізацією фруктових кісточок, з наступною активацією в закритому реакторі при високому (до 10 атм.) тиску, на його фізико-хімічні властивості та на експлуатаційні характеристики конденсаторів з подвійним електричним шаром, що сформовані на його основі.

Впровадження Cr в матрицю АВ проводили з водного розчину солі $Cr_2(SO_4)_3$, шляхом витіснення хрому цинком в кислому середовищі. Отриманий осад розчиняли у воді у відповідних пропорціях, перемішуючи з активованим вугіллям, і сушили при температурі 140^0C до постійної маси. З отриманої суміші формувались електроди в нікелевій сітці у формі ламельок, після чого проводилось їх пресування при тиску 1500 ÷ 3000 атм. Виготовлені електроди піддавались термовакуумній обробці [2] та просочувались електролітом протягом 25-30 год. В якості електроліту використовувався 30% розчин КОН у воді. Одержані два ідентичні електроди розділялись сепаратором із азбестового паперу просякнутого розчином електроліту з подальшою їх герметизацією в стандартних корпусах типорозміру

“2525” при силі стиску 200-300 атм.

Потенціодинамічні криві та вольтфарадні характеристики суперконденсаторів досліджувались з допомогою потенціостату AUTOLAB PGSTAT100, крім того вивчались залежності їх питомої ємності та внутрішнього опору від вмісту хрому в активованому вуглеці, на основі якого вони сформовані. В дослідженнях використовувався активований вуглець отриманий з фруктових кісточок (вишні, черешні), а також з фенолформальдегідних смол (АУСфер).

III. Результати та обговорення

На рис. 1 представлені I, E криві зняті потенціодинамічним методом в інтервалі потенціалів – 1 V – + 1 V при швидкості розгортки потенціалу 0,001 V/c відповідно для інжектованого Cr (1) і

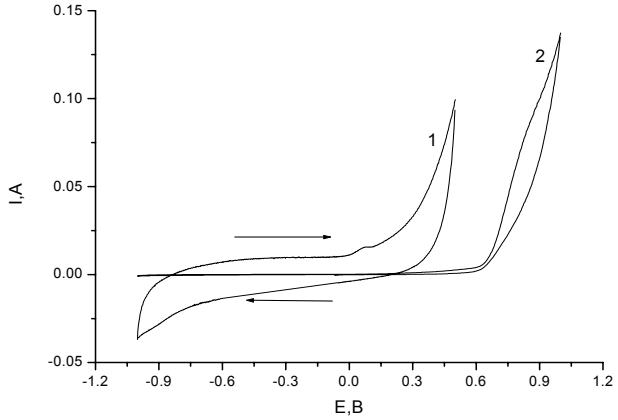

Рис. 1. Потенціодинамічні криві для АВ:
1) інжектованого хромом;
2) неінжектованого.

неінжектованого (2) АВ. Як видно із рисунка в області потенціалів – 1 V – + 0,6 V для інжектованого Cr АВ залежність I, E в прямому і оберненому напрямках представляє собою пряму паралельну осі E при I = 0, що свідчить про відсутність фарадеївських процесів в конденсаторній системі. Для неінжектованого АВ границі напруженості електричного поля E, в яких відсутні фарадеївські реакції значно звужені (– 0,7 V – + 0,1 V) при цьому має місце помітний гістерезис залежності I від E в прямому і оберненому напрямках. Таким чином, інжектований Cr сповільнює, а у вказаних границях зупиняє електрохімічні реакції, пов’язані з переносом речовини.

На рис. 2 показані типові вольтфарадні характеристики суперконденсаторів сформованих на основі АВ інжектованого хромом. Як видно з рис. 2, впровадження хрому призводить до симетризації вольтфарадних характеристик, тобто таке впровадження призводить до збільшення питомої ємності в додатній області потенціалу.

Вивчення експлуатаційних характеристик (ємність, внутрішній опір) проводилось на конденсаторах в корпусах типорозміру “2525”, сформованих із різних сортів АВ інжектованого Cr.

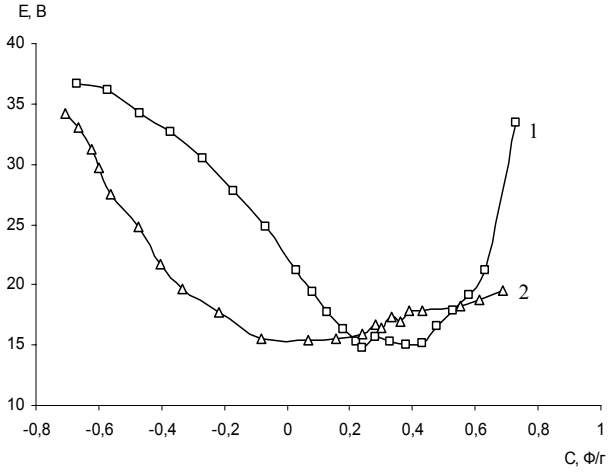

Рис. 2. Вольт-фарадні залежності для АВ:
1) інжектованого хромом;
2) неінжектованого.

На рис. 3 показана залежність величини питомої ємності даних конденсаторів від маси інжектованого металу. Максимум питомої ємності суперконденсатора приходиться на матеріал, в якому знаходиться 0,2 - 0,3 % хрому від загальної маси в електродах незалежно від сорту АВ. Подальше збільшення кількості металу зменшує величину ємності, очевидно, через заповнення металом мікропор і відповідно зменшенням площі активної поверхні. Внутрішній опір даних конденсаторів монотонно зменшується з ростом кількості інжектованого металу (рис. 4) і при значеннях в 0,2 - 0,3 ваг. % від загальної маси становить 0,06 - 0,07 Ом для даного типорозміру проти 0,09 - 0,1 Ом для неінжектованого АВ. Найбільш істотно ємність зросла для АВ на основі вишневих кісточок, найменший ріст маємо для АВ отриманого з кісточок черешні.

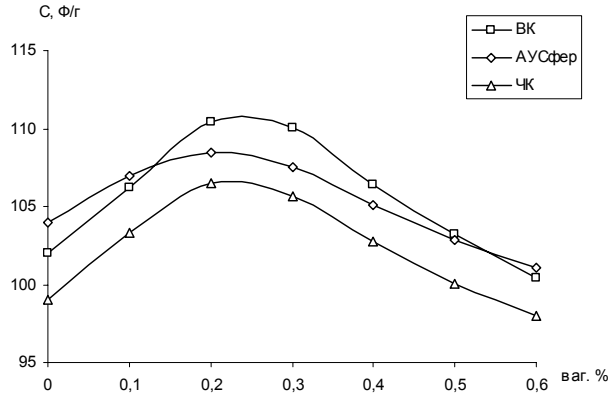

Рис. 3. Залежність питомої ємності конденсаторів типорозміру “2525” від вмісту інжектованого хрому (ВК – вишневі кісточки; ЧК – черешневі кісточки; АУСфер – фенолформальдегідні смоли).

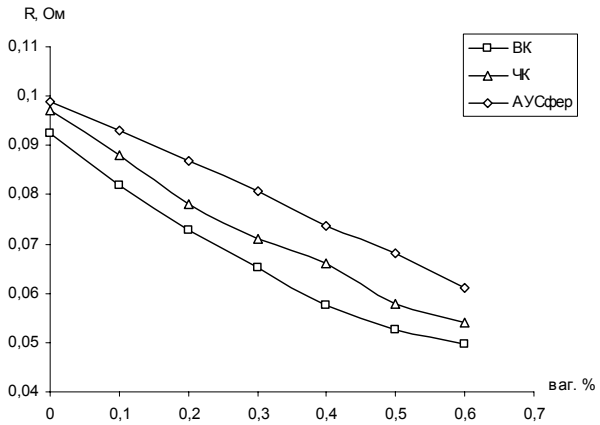

Рис. 4. Залежність внутрішнього опору конденсаторів типорозміру “2525” від вмісту інжектованого хрому.

IV. Висновки

Впровадження хрому в матрицю активованого вуглецю дозволяє збільшити питому ємність суперконденсаторів на його основі на 5-10 % та зменшити їх внутрішній опір на 15-20 %.

В суперконденсаторах, сформованих на основі проінжектованого активованого вуглецю, практично відсутні фарадеївські процеси в широкій області зміни потенціалу (–1 V – + 0,6 V), тобто такі суперконденсатори можуть витримувати значну кількість циклів заряду/розряду ($>10^5$) без зміни їх кулонівської ефективності.

Виявлені ефекти інжекції спостерігаються для АВ, отриманих на основі різних вихідних матеріалів.

Лісовський Р.П. – молодший науковий співробітник;
Будзуляк І.М. – кандидат фізико-математичних наук, докторант;
Григорчак І.І. – кандидат фізико-математичних наук, старший науковий співробітник;
Мерена Р.І. – аспірант;
Миронюк І.Ф. – доктор хімічних наук, старший науковий співробітник;
Остафійчук Б.К. – доктор фізико-математичних наук, професор.

[1] Ю.М. Вольфкович, Т.М. Сердюк. Электрохимические конденсаторы // *Электрохимия,* **31**(9), сс. 1043-1068 (2002).
[2] З.Д. Ковалюк, І.М. Будзуляк, В.Б. Орлецький. Дослідження впливу інжекції калію на властивості нанопористого вуглецю // *Науковий вісник Чернівецького університету. Фізика. Електроніка*, **102**, сс. 76-77 (2001).
[3] R. Kotz, M. Carlen. Principles and applications of electrochemical capacitors // *Electrochimica Acta*, **45**(15-16), pp. 2483-2498 (1999).
[4] *Патент* N 45576A. Україна МКП[7] H01G2/00, H01G4/00, H01G5/00, H01C7/00 Молекулярний накопичувач енергії. Будзуляк І.М., Григорчак І.І., Миронюк І.Ф., Остафійчук Б.К. Заявлено 23.01.2001. Опубліковано 15.04.2002. Бюлетень № 4 (2002).
[5] А.Ю. Рыгачов, Н.А. Уриссон, Ю.М. Вольфкович. Электрохимические характеристики и свойства поверхности активированных углеродных электродов двойного конденсатора. // *Электрохимия,* **37**(11), сс. 1348-1356 (2001).
[6] В.В. Немошкаленко. *Рентгеновская эмиссионная спектроскопия металлов и сплавов*. Наукова думка, Киев, с. 318 (1972).

R.P. Lisovskyy, I.M. Budzulyak, I.I. Grigorchak,
R.I. Merena, I.F. Myronyuk, B.K. Ostafiychuk

Supercapacitors’ Properties on the Basis of the Activated Carbon Injected by Chrome

Precarpathion National University named after V. Stefanyk,
57 Shevchenko Str., Ivano-Frankivsk, 76025, Ukraine

Research of influencing of injectia of chrome is conducted in the matrix of the activated carbon (AV) on descriptions of the supercondensers formed on his basis. It is set, that such injectia results in the increase of specific capacity of the given supercondensers on 5-10 % but minimizations of faradeivscih processes in the wide range of change of potential (– 1 V – + 0.6 V).