

УДК 538.971

Рево\* С.Л., д.ф.-м.н., проф.,  
Будзуляк І.М., д.ф.-м.н., проф.,  
Рачій Б.І., к.ф.-м.н., м.н.с.,  
Кузишин М.М., асп.

## Фізичні засади синтезу карбонового матеріалу для суперконденсаторів

В роботі розглянуто вплив складу та структури електродного наноконпозиційного матеріалу (НКМ) з карбону для створення з водним розчином KOH суперконденсаторів з підвищеною до (140...160) Ф/г енергоємністю та підвищеними експлуатаційними характеристиками. На основі досліджень енергоємнісних характеристик виготовлених зразків таких конденсаторів встановлено оптимальне концентраційне співвідношення компонент НКМ для електродного матеріалу, що забезпечує одержання суперконденсатора з максимальним значенням ємності та циклів заряд-розряд.

Ключові слова: нанопористий вуглецевий матеріал, термічно розширений графіт, електрична ємність, суперконденсатор

\*E-mail: revo@univ.kiev.au

### Вступ

Електрична ємність конденсаторів, рівно як і суперконденсаторів (СК) [1] визначається, насамперед, фізико-хімічними характеристиками активного матеріалу електродів і, крім того, типом електроліту, колекторів, сепараторів та інших складових, що входять до конструктивних елементів конденсаторів. При цьому, енергетика та кінетика електродних процесів, які відбуваються в зоні поділу між електродами та електролітом у пристроях, що працюють за принципом заряд-розряду подвійного електричного шару (ПЕШ), є визначальним для створення електрохімічних СК.

Останнім часом інтерес до електронних портативних пристроїв, а також нових, з покращеними питомими характеристиками, джерел живлення і, природно, до дешевих, легких і доступних СК, постійно зростає. З точки зору терміну служби, кількості робочих циклів заряду-розряду, а саме головне здатності за короткий час віддавати великі потужності по

Revo\* S. L., Dr. Sci., Prof.,  
Budzulyak I. M., Dr. Sci., Prof.,  
Rachiy B. I., PhD, Sci. Res.,  
Kuzyshyn M. M., PhD stud.

## Physical principles of synthesis of the carbon materials for supercapacitors

The influence of the composition and structure peculiarities of the electrode carbon-based nanocomposite material (NCM) has been considered in order to create the supercapacitors with the enhanced energy capacity (140-160 F/g) and functional characteristics using the water solution of KOH. Reasoning from the data on the energy capacity characteristics of the fabricated specimens, the optimal content of NCM being used as an electrode material has been determined. This content was shown to provide the production of the supercapacitor possessing maximal values of capacity and a number of the charge-discharge cycles.

Key Words: nanoporous carbon material, thermally exfoliated graphite, electric capacity, supercapacitor.

струму і швидко заряджатися, такі конденсатори є перспективними для використання в різноманітних галузях електроніки.

Суперконденсаторами (іоністорами, іоніксами) називають [1] електрохімічні пристрої, в яких відбуваються квазіоборотні електрохімічні заряд-розрядні процеси, форма гальваностатичних зарядних і розрядних кривих яких близька до лінійної, тобто близька до форми відповідних залежностей для звичайних електростатичних конденсаторів. СК складається з електродів, виготовлених на основі матеріалів із розвиненою внутрішньою поверхнею, розділених сепаратором і поміщених у герметичний корпус. Внутрішнє середовище СК заповнене електролітом.

Тип використовуваного розчину електроліту визначає характеристики СК. Від нього в основному залежить внутрішній опір, а робоча напруга не може перевищувати потенціал розкладання розчинника. Тому системи з водним розчином електроліту мають низький внутрішній опір, але при цьому робоча напруга не може

перевищувати 1,2 В (потенціал розкладання води без урахування перенапруги).

Ємність електрохімічного конденсатора чи конденсатора з ПЕШ описується класичною формулою для плоского конденсатора:

$$C = \frac{\varepsilon S}{d}, \quad (1)$$

де  $C$  – ємність СК;  $\varepsilon$  – діелектрична проникність;  $S$  – площа електроду;  $d$  – товщина ПЕШ. Відмінність полягає в тому, що електрохімічний конденсатор у випадку ідентичних електродів (симетричний конденсатор) являє собою два послідовно з'єднані конденсатори, тому його загальна ємність описується як:

$$\frac{1}{C} = \frac{1}{C_1} + \frac{1}{C_2} \quad (2)$$

і якщо  $C_1 = C_2$ , то

$$C = \frac{C_1}{2}. \quad (3)$$

Згідно формули (1) збільшення питомої площі електродів приводить до збільшення питомої ємності. Тому велику увагу розробники СК приділяють вибору активного матеріалу електрода [2]. Можна виділити наступні основні критерії, яким повинен відповідати активний матеріал електродів:

- матеріал повинен бути «ідеально поляризованим» в області потенціалів, обмежений потенціалом електрохімічного розкладу розчинника;
- мати велику площу поверхні активного матеріалу для отримання великої питомої ємності;
- мати високу провідність по електронній складовій для забезпечення великих значень питомої потужності електрохімічних конденсаторів;
- бути індиферентним відносно розчину електроліту.

Свого часу на роль матеріалу електродів СК випробували ряд губчастих матеріалів (зокрема, металів) від титану до платини. Однак, найкращим виявився звичайний активований вуглець. На сьогодні найперспективнішим матеріалом для використання в якості електродів СК є нанопористий активований вуглець із

високорозвиненою поверхнею ( $> 1000 \text{ м}^2/\text{г}$ ), проте він відносно дорогий, бо виготовляється, в основному, з кісточок фруктів і має низьку питому провідність. Для подолання цієї проблеми було розроблено наноконпозиційний матеріал – нанопористий вуглець (НВ)-термічно розширений графіт (ТРГ). ТРГ значно дешевший, ніж НВ, його виробляють в промислових масштабах, і хоча він має менш розвинену поверхню (до  $50 \text{ м}^2/\text{г}$ ), його електроопір менший за опір НВ і складає при густині  $0,5 \text{ г}/\text{см}^3$  порядку  $2 \cdot 10^{-5} \text{ Ом} \cdot \text{м}$  [3].

Метою роботи було встановлення залежності електрохімічних параметрів СК на основі нанопористого вуглецю та термічно розширеного графіту від концентрації компонент.

### Матеріали та методи дослідження

Наноконпозиційний матеріал, характеристики якого були досліджені в даній роботі, виготовляли з нанопористого вуглецю та терморозширеного графіту. Нанопористий вуглець одержували з сировини рослинного походження методом її гідротермальної карбонізації при тиску водяної пари  $(12 \div 15) \cdot 10^5 \text{ Па}$  з подальшою термічною активацією при температурі  $673 \pm 3 \text{ К}$  протягом трьох годин. ТРГ отримували шляхом термічного розкладання електрохімічно окисленого графіту. В якості електроліту служив 30% водний розчин КОН.

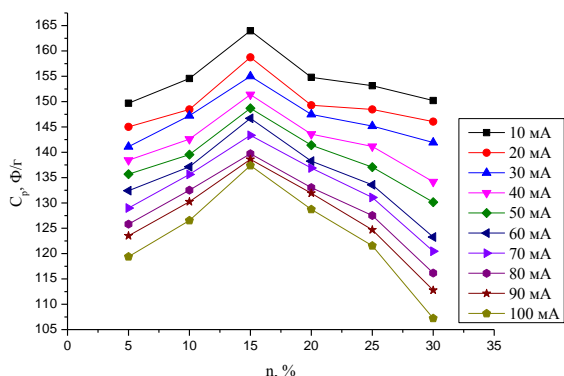
З отриманого композиційного матеріалу (КМ) формували електроди в нікелевій сітці у формі ламельок, після чого проводили їх пресування при тиску 5 МПа. Отримані два однакові електроди розділяли сепаратором з азбестового паперу, заливали розчином електроліту і герметично закривали в корпусі.

Для дослідження залежності питомої ємності від швидкості процесу заряд-розряду ПЕШ був використаний метод вольтамперометрії при швидкостях сканування від 1 до 100 мВ/с. Швидкість зміни напруги електрохімічного конденсатора (ЕК):

$$s = \pm \frac{dU}{dt}, \quad (4)$$

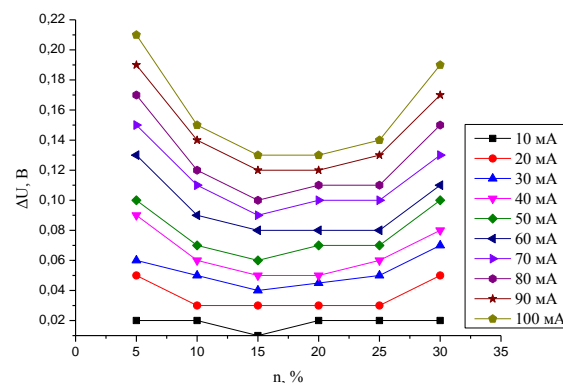
тоді відповідний струм конденсатора пов'язаний з ємністю рівнянням  $I = C \frac{dU}{dt}$  або

$I = Cs$ . Питому ємність НВ розраховували за формулою:



а)

Оптимальна електрична ємність СК з



б)

Рис. 1 Залежність питомої ємності (а) та внутрішнього опору (б) електрохімічного конденсатора від процентного вмісту ТРГ.

$$C_{num} = \frac{2I}{sm}, \quad (5)$$

де  $I$  – струм анодної або катодної гілок вольтамперограми,  $s$  – швидкість сканування,  $m$  – активна маса електрода. За допомогою гальваностатичного методу обчислювали питому ємність вуглецевого матеріалу в залежності від розрядного струму, який знаходився в межах від 1 до 100 мА. Питому ємність ЕК обчислювали за формулою:

$$C_{num} = \frac{I \cdot t_p}{(U - \Delta U) \cdot m}, \quad (6)$$

де  $I$  – розрядний струм,  $t_p$  – час розряду,  $U - \Delta U$  – різниця потенціалів в крайніх точках розрядної кривої,  $m$  – маса НВ.

Внутрішній опір визначали за стрибком потенціалу після 10-ти циклів заряд-розряду:

$$\Delta U = 2IR. \quad (7)$$

Потенціодинамічні криві та вольтфарадні характеристики суперконденсаторів досліджували за допомогою потенціостату AUTOLAB PGSTAT100. Крім того вивчали залежності їх питомої ємності та внутрішнього опору від концентраційного співвідношення НВ : ТРГ, на основі яких вони сформовані. При дослідженнях використовували нанопористий активований вуглець, отриманий з фруктових кісточок абрикосів.

### Результати експерименту та їх обговорення

електродами, виготовленими з рослинної речовини, які витримують необхідну для їх практичного використання ( $\sim 10^5$  циклів) кількість зарядів-розрядів, складає порядку  $\sim 150$  Ф/г.

Питома ємність СК на основі наноконпозиційних матеріалів НВ-ТРГ з різним вмістом терморозширеного графіту показана на рис.1 (а). При збільшенні вмісту ТРГ від 5 до 15 мас.% спостерігається зростання їх питомої ємності від 150 до 164 Ф/г (струм сканування 10 мА). Це пов'язано зі збільшенням електропровідності НКМ, що полегшує перенесення електронів під час заряд-розряду. Оскільки питома ємність ТРГ є дуже малою в порівнянні з питомою ємністю активованого вуглецевого матеріалу, то вона може бути обумовлена, головним чином, зміною струму [4]. Подальше збільшення вмісту ТРГ зменшує величину ємності. Швидше за все заповнення мікропор веде до зменшення площі активної поверхні, що викликає зменшення кількості транспортних пор. Таким чином, ємність зменшується, коли концентрація ТРГ ( $n$ ) є достатньо великою ( $n > 15$  мас.%). Максимальне значення ємності отримали при вмісті ТРГ  $n = 15$  мас.%.

Поведінка спаду напруги СК від вмісту ТРГ зображена на рис. 1 (б). Спад напруги на зразках, виготовлених з НКМ, зменшується зі збільшенням вмісту ТРГ до 15 мас.%, що зумовлено зростанням кількості електронів, які беруть участь у формуванні ПЕШ. При подальшому збільшенні його концентрації в КМ спад напруги зростає, що пояснюється

зменшенням величини контактної поверхні активного матеріалу і електроліту. Різкий спад напруги для всіх СК на основі композиції НВ-ТРГ не перевищує 20% при максимальному робочому розрядному струмі 100 мА.

Ємнісні характеристики СК при різних струмах розряду наведені на рис. 2. На основі експериментальних даних для гальваностатичного режиму розряду електрохімічного конденсатора отримані залежності ємності від струму розряду. Для всіх зразків ємність монотонно падає зі зростанням струму розряду. Це, ймовірно, пов'язано з тим, що при великих струмах розряду іони електроліту не встигають сформувати ПЕШ в мікропорах, внаслідок дифузійних обмежень і внесок мікропор у величину ємності є незначним. Максимальний розрядний струм становив 100 мА, оскільки при подальшому його збільшенні спад напруги при розряді перевищує 20%.

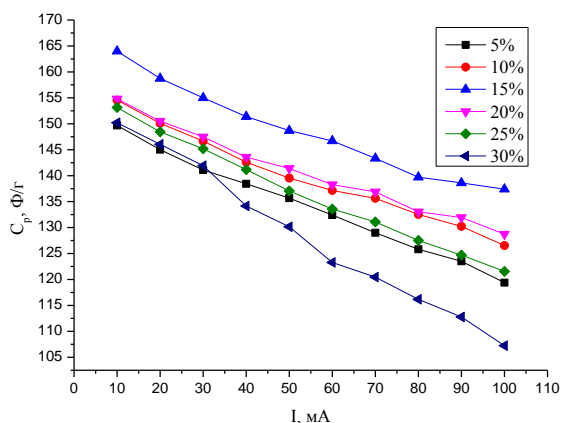
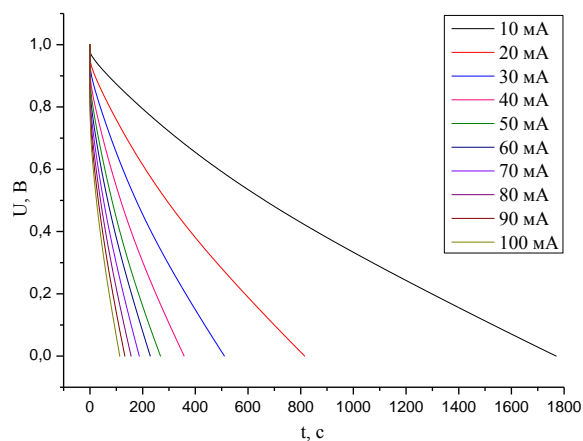


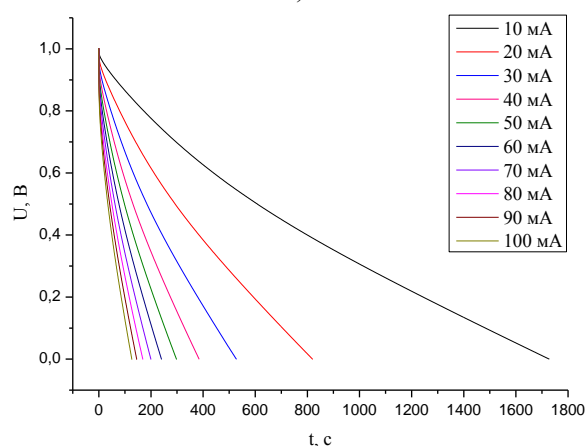
Рис. 2 Залежність питомої ємності СК від струму розряду при різному процентному вмісті ТРГ у НКМ.

На рис.3 представлені хроноамперограми, одержані при постійних значеннях струму розряду. Як видно з кривих, ємність електрохімічних конденсаторів, електроди яких виготовлені з розробленого НКМ, що має різний процентний вміст ТРГ, майже не змінюється. Максимальну ємність 164 Ф/г спостерігали для зразків з вмістом ТРГ – 15 мас.%.

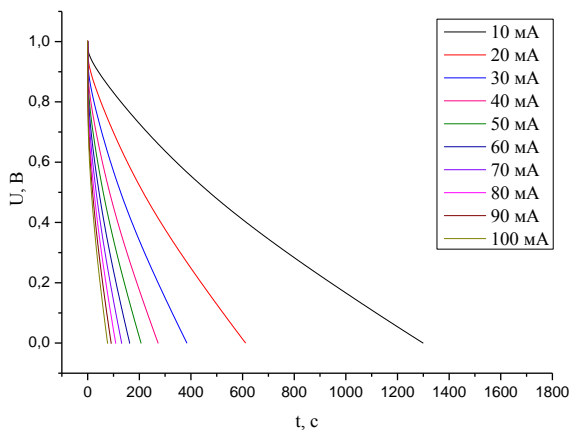
З метою аналізу процесів протікання можливих хімічних реакцій, які впливають, на ємність ПЕШ та ємність, викликану окисно-відновними реакціями, були проведені електрохі-



а)



б)



в)

Рис. 3 Вигляд розрядних кривих, які характеризують поведінку СК з двома електродами на основі композиції НВ і ТРГ з масовою часткою останнього: а) 5%; б) 15%; в) 30%.

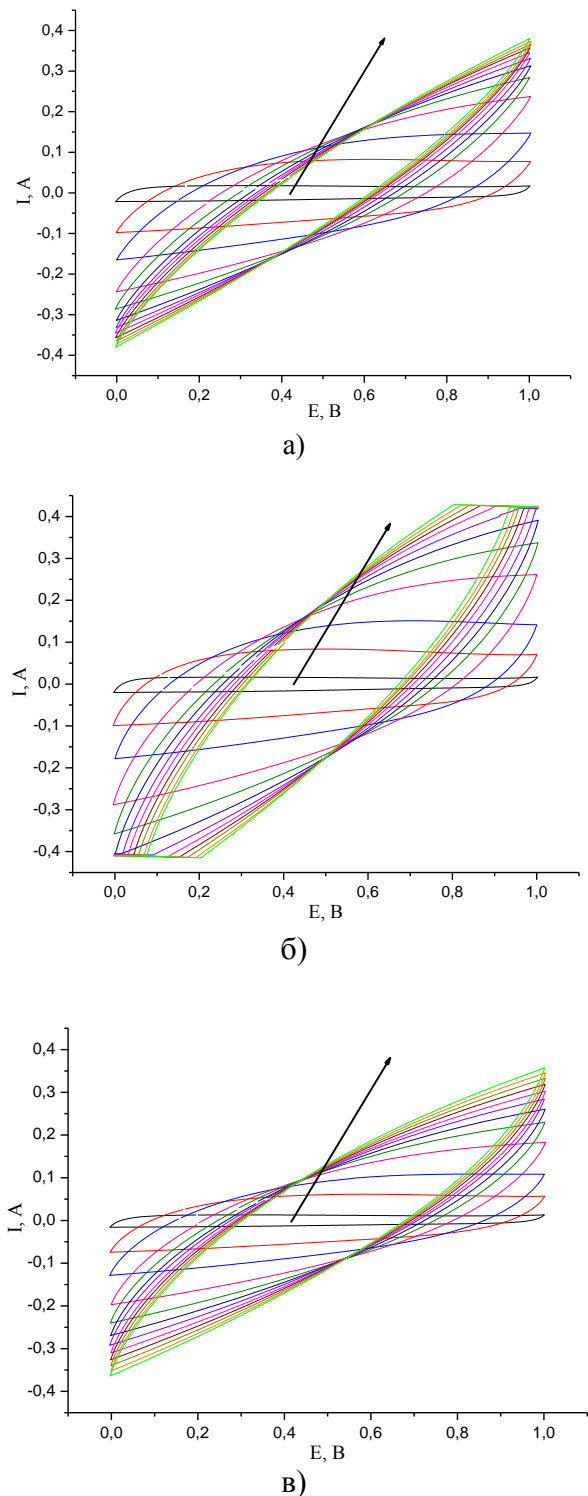


Рис. 4 Циклічні вольтамперограми СК на основі КМ з різним масовим вмістом ТРГ:

а) 5%; б) 15%; в) 30%.

Швидкість сканування відповідно становила 1, 5, 10, 20, 30, 40, 50, 60, 70, 80, 90, 100 мВ/с; стрілка вказує на напрямок зростання швидкості сканування  $s$ .

мічні дослідження в області потенціалів  $0 \div 1$  В КМ з різним вмістом ТРГ у 30% водному розчині КОН. Для деяких зразків на рис. 4 подані циклічні вольтамперограми СК на основі композиції НВ-ТРГ.

При малих швидкостях сканування (1, 5, 10 мВ/с) всі криві, зняті для шести електрохімічних конденсаторів, мають майже прямокутну форму без наявних піків, які відповідають за протікання окисно-відновних процесів у даній системі. Дана форма кривих типова для ємнісної поведінки СК [5-7]. При збільшенні швидкості сканування відбувається відхилення від ідеальної прямокутної форми, що обумовлено часом релаксації для переміщення сольватованих іонів вздовж робочих пор.

На рис.5 показано вольтфарадні характеристики СК, сформованих на основі розроблених композицій. Дані характеристики майже однакові, що свідчить про наявність однакового механізму накопичення електричного заряду [7].

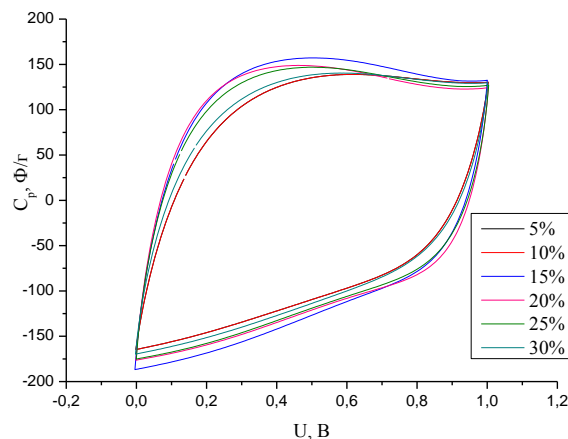


Рис. 5 Вольтфарадні залежності суперконденсаторів на основі НКМ з різним вмістом ТРГ. Швидкість сканування становила 5 мВ/с.

## Висновки

Використання термічно розширеного графіту в якості струмопровідного компонента наноконпозиції з нанопористим вуглецевим матеріалом, дозволяє не тільки знизити внутрішній опір суперконденсаторів, а й підвищити їх питому електричну ємність.

В електрохімічних конденсаторах, сформованих на основі наноконпозиційного матеріалу НВ-ТРГ, практично відсутні фарадеївські процеси в широкій області потенціалів (0 – 1 В), тобто вони добре циклюються ( $>10^5$  циклів) без зміни кулонівської ефективності.

Оптимальне концентраційне співвідношення компонент для одержання максимальної електричної ємності СК між нанопористим вуглецевим матеріалом і терморозширеним графітом у водному розчині електроліту КОН становить 85:15 відповідно. Це забезпечує питому ємність СК в межах 140-160 Ф/г при розрядних струмах 10-100 мА.

#### Список використаних джерел

1. *Conway B.E.* Electrochemical supercapacitors. Scientific fundamentals and technological applications. - N. Y.: Kluwer Academic / Plenum Publ., 1999. - 698 p.
2. *Бухаров В.А.* Нові електродні матеріали для суперконденсаторів // Науковий вісник Ужгородського університету, Сер.: Фізика. – 2007. – № 21. – С. 25-28.
3. *Рево С.Л., Лозовий Ф.В., Іваненко К.О., Авраменко Т.Г.* Вплив умов формування композиційних сумішей полімер-вуглець на їх електроопір // Фізика і хімія твердого тіла. – 2010. – **11**, № 4. – С. 1029-1033.
4. *Ковалюк З.Д., Боднарашек В.М., Микитюк І.П., Юрценюк Н.С., Юрценюк С.П.* Електродний компонент суперконденсаторів – пористий вуглецевий матеріал з органічної сировини рослинного походження // Фізична інженерія поверхні. – 2011. – **9**, № 2. – С. 176-181.
5. *Остафійчук Б.К., Беркещук М.В., Будзуляк І.М., Магомета О.Д.* Вплив лазерного опромінення на електрохімічні властивості активованого вуглецевого матеріалу, легованого Mn // Фізика і хімія твердого тіла. – 2008. – **9**, № 1. – С. 64-71.
6. *Бахматюк Б.П., Курена А.С.* Ємнісні і кінетичні властивості суперконденсатора на основі нанопористого вуглецевого матеріалу в середовищі апротонного електроліту // Вісник Національного університету “Львівська політехніка”, Сер.: Електроніка. – 2010. – № 681. – С.52-61.
7. *Guihua Yu, Liangbing Hu, Nian Liu, Huiliang Wang, Michael Vosgueritchian, Yuan Yang, Yi Cui, Zhenan Bao.* Enhancing the supercapacitor performance of graphene/MnO<sub>2</sub> nanostructured electrodes by conductive wrapping // Nano Lett. – 2011. – **11**(10). – P. 4438-4442.

Надійшла до редколегії 23.01.2012