

PACS numbers: 81.05.U-, 81.07.Bc, 81.16.Be, 81.20.Ka, 82.45.Yz, 82.47.Uv, 84.32.Tt

Властивості подвійного електричного шару на межі нанопористого вуглецю та водного розчину КОН

Б. І. Рачій, В. А. Поважний*, О. В. Мельничук*, Л. В. Головка*,
І. М. Будзуляк, В. І. Мандзюк, М. В. Беркещук

*Прикарпатський національний університет імені Василя Стефаника,
вул. Шевченка, 57,
76025 Івано-Франківськ, Україна*
**Інститут біоорганічної хімії та нафтохімії НАН України,
вул. Мурманська, 1,
02094 Київ, Україна*

Досліджено вплив морфології та поруватої структури нанопористого вуглецю (НВ), одержаного з антрациту, на місткісні характеристики суперконденсаторів (СК), виготовлених на його основі. Показано, що значення питомої місткості вуглецевого матеріалу корелює із значенням загального об'єму пор; кореляція місткості із питомою поверхнею є менш строгою. Встановлено, що загальна місткість матеріалу забезпечується місткістю подвійного електричного шару (ПЕШ), а внесок псевдомісткості є мінімальним і становить менше 2%.

The effects of morphology and porous structure of nanoporous carbon (NC) obtained from anthracite on capacitive characteristics of supercapacitors (SC) fabricated on its base are investigated. As shown, the specific-capacity value of carbon material correlates with total pore volume value. The correlation of capacity with specific surface is less strict. As revealed, the total capacity of material is provided by double electric layer (DEL) capacity, and the contribution of pseudocapacity is minimal and makes less 2%.

Исследовано влияние морфологии и пористой структуры нанопористого углерода (НУ), полученного из антрацита, на емкостные характеристики суперконденсаторов (СК), изготовленных на его основе. Показано, что значение удельной емкости углеродного материала коррелирует со значением общего объема пор; корреляция емкости с удельной поверхностью является менее строгой. Установлено, что общая емкость материала обеспечивается двойным электрическим слоем (ДЭС), а вклад псевдоемкости минимален и составляет менее 2%.

Ключові слова: активований вуглецевий матеріал, подвійний електричний шар, Найквістова діаграма, питома місткість.

(Отримано 10 грудня 2008 р.)

1. ВСТУП

Взаємодія вуглецевмісної сировини з різними окислювальними агентами (вуглекислий газ, водяна пара і т.п.) при високих температурах (1000–1300 К) дозволяє одержати активований вуглець з поруватою структурою та великою площею питомої поверхні. Завдяки високій адсорбційній здатності даний матеріал знаходить широке застосування в різних галузях науки та виробництва. У зв'язку з цим досить важливою є проблема управління термохімічними процесами, що супроводжують активацію вугілля, яка набуває особливої актуальності при одержанні активованого вуглецю для електрод суперконденсаторів. В цьому випадку електродний матеріал поряд з питомою поверхнею, повинен володіти низкою особливих властивостей (розподіл пор за розмірами, стан розвинутої поверхні, насипна густина і т.п.), які визначають експлуатаційні параметри суперконденсатора. Шляхом використання різних видів вихідної вуглецевмісної сировини [1–3], введенням додаткових технологічних параметрів (високий тиск) та застосування різноманітних пороутворювачів [4] можна в широких межах змінювати вказані властивості. Проте взаємозв'язок між окремими характеристиками матеріалу, наприклад, пористість–питомий опір, вимагає оптимізації співвідношення між ними для конкретного вибраного електроліту. Зазвичай, використовують нанопористий вуглець з питомою поверхнею в межах 200–1800 м²/г за умови, що об'єм мікропор розміром 0,6–1,7 нм становить 0,3–0,6 см³/г, а об'єм мезопор розміром 10–12 нм рівний 0,1–0,4 см³/г.

Покращення параметрів суперконденсаторів не вичерпується вищенаведеними підходами до технології одержання електродного матеріалу, оскільки ефективне функціонування накопичувального пристрою вимагає узгодження параметрів між всіма його компонентами.

Зокрема, в залежності від вимог до практичного застосування суперконденсатора електродний матеріал може застосовуватися у вигляді порошку, волокон, тканин що накладає відповідні обмеження на його конструкцію.

З поміж різних видів вихідної сировини для одержання активованого вуглецю особливе місце займає антрацит, який містить до 96% вуглецю [5].

В даній роботі досліджувався взаємозв'язок між пористою структурою активованого вуглецю, одержаного з антрациту, та його фізико-хімічними властивостями, вивчалася його поведінка в електрохімічних системах конденсаторного типу та можливість його використання в якості електродного матеріалу для суперконденсаторів.

2. ОБ'ЄКТИ ТА МЕТОДИ ДОСЛІДЖЕННЯ

В якості об'єктів дослідження використовували зразки нанопористого вуглецю (НВ), одержаного з природного донецького антрациту (Україна) методом парогазової активації в киплячому шарі за температур 1100–1200 К. Для досліджень відібрано 6 зразків активованого антрациту з різними параметрами поруватого простору.

Ізотерми адсорбції азоту для зразків нанопористого вуглецю були одержані за допомогою автоматизованої установки KELVIN-1042 (COSTECH MICROANALYTICAL).

Електрохімічні дослідження проводились в триелектродній електрохімічній комірці [6]. В якості робочої електроди використовували НВ, допоміжною була платинова електрода, а електродою порівняння служила хлор-срібна електрода Ag/AgCl. Рівноважний електродний потенціал вуглецевого матеріалу при кімнатній температурі відносно електроди порівняння становив $-0,33$ – $-0,28$ В. В якості електроліту використовували 30% водний розчин КОН.

Електрохімічні дослідження проводились з використанням спектрометра Autolab PGSTAT/FRA-2 методами імпедансної спектроскопії, циклічної вольтамперометрії та хронопотенціометрії. Імпедансні мірювання виконувалися в інтервалі частот 10^{-2} – 10^5 Гц в діапазоні напруг від -1 до $0,2$ В.

Циклічні вольтамперограми вуглецевих електрод знімалися в області потенціалів -1 до $0,2$ В. Швидкість сканування становила 5, 8, 10, 20, 30, 40 і 50 мВ/с.

Вимірювання питомої місткості та внутрішнього опору лабораторних зразків СК, електроди яких сформовані з даного НВ, здійснювалися у макеті гальваностатичною методою [6].

При дослідженнях експлуатаційних характеристик проводився заряд/розряд конденсатора при постійному струмі в межах 1–100 мА.

3. РЕЗУЛЬТАТИ ЕКСПЕРИМЕНТУ ТА ЇХ ОБГОВОРЕННЯ

В залежності від глибини активації антрациту водяною парою [5], всередині його частинок формуються пори різного розміру, форми та об'єму. Насипна густина досліджуваних матеріалів змінювалася від $0,76$ до $0,24$ см³/г; питома поверхня 450 – 1000 м²/г; місткість по парах води $0,20$ – $0,80$ см³/г. В таблиці 1 наведено структурно-адсорбційні характеристики досліджуваних зразків нанопористого антрациту. Як видно з табл. 1 зразки А3–А6 мають найбільш розвинену поверхню (їх питома поверхня досягає 1000 м²/г), а загальний об'єм пор — $0,5$ – $0,6$ см³/г. При цьому об'єм мікропор відносно невеликий і складає $0,17$ – $0,25$ см³/г. Визначення адсорбційної місткості по бензолу ексикаторною методою показало, що найбільшу здатність по

ТАБЛИЦЯ 1. Структурно-адсорбційні характеристики НВ, одержаного із антрациту.

№ п/п	Марка	Питома поверхня, м ² /г	Загальний об'єм пор по адсорбції азоту, см ³ /г	Об'єм мікропор, см ³ /г	Насипна густина, г/см ³	V _S за бензолом, см ³ /г
1	A1	450	0,26	0,20	0,76	0,25
2	A2	680	0,34	0,18	0,64	0,35
3	A3	880	0,49	0,23	0,49	0,55
4	A4	940	0,50	0,25	0,54	0,46
5	A5	980	0,55	0,17	0,42	0,60
6	A6	990	0,59	0,17	0,24	0,68

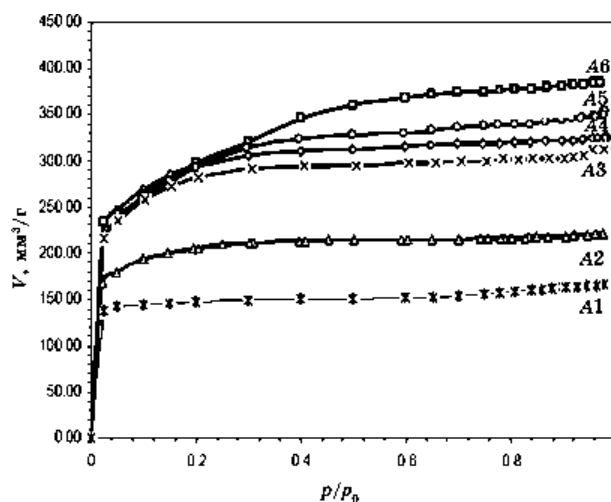


Рис. 1. Ізотерми адсорбції зразків нанопористого антрациту: —*—*— — A1; —△—△— — A2; —×—×— — A3; —◇—◇— — A4; —○—○— — A5; —□—□— — A6.

адсорбції бензолу мають зразки A6 та A5: 0,68 та 0,60 см³/г відповідно. Обрахунок ізотерм адсорбції (рис. 1) методом ВЛН дав змогу одержати розподіл пор за радіусами для кожного зразка (рис. 2). Як видно з рис. 2, зразки A1–A3 мають ефективний діаметр пор 1–3 нм. Для зразків A4–A6 цей інтервал зміщується в область більш широких пор 3,5–6 нм.

Визначення параметрів електрохімічних процесів, що відбуваються на межі розділу вуглецева електрода–електроліт, зручно вивчати за допомогою імпедансної спектроскопії. Дана метода завдяки частотному розділенню має переваги над іншими методами, зок-

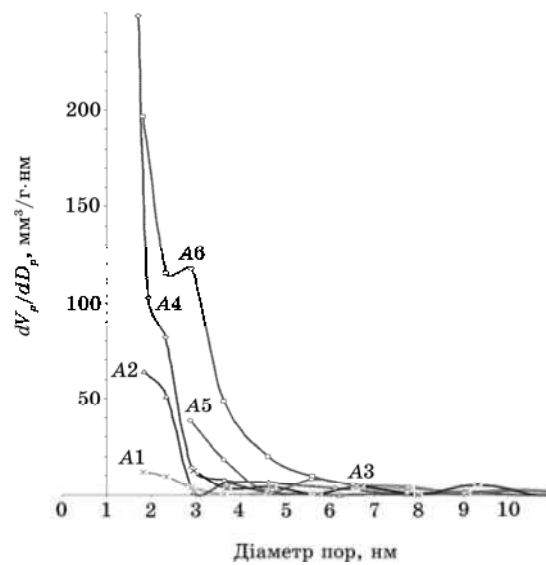


Рис. 2. Криві розподілу пор за радіусами зразків нанопористого антрациту: —*—*— A1; —Δ—Δ— A2; —×—×— A3; —◇—◇— A4; —○—○— A5; —□—□— A6.

рема, він дозволяє виділити процес із загального і визначити його параметри. В основі розшифровки результатів, одержаних методом імпедансної спектроскопії, лежить підбір еквівалентної схеми, яка б моделювала всі процеси в досліджуваному матеріалі.

На рисунку 3 наведено Найквістові діаграми досліджуваних зразків, одержані при потенціалі відкритого кола ($-0,3$ В) відносно електроди порівняння. На поданих діаграмах в області високих частот спостерігається ділянка у вигляді півкола, яка відповідає Фарадейовим процесам, у яких беруть участь катіони K^+ та поверхневі функціональні групи. За даний механізм в електричній еквівалентній схемі відповідатиме паралельна $R||C$ -ланка, в якій R_0 регламентує швидкість Фарадейового процесу, C_0 відображає паралельний процес накопичення маси продукту реакції (рис. 4). З рисунка слідує, що для зразка А6 вклад псевдомісткості є найменшим і не перевищує 2%. Ділянка годографу в низькочастотній області імпедансу відповідає заряду ПЕШ. Для моделювання може бути використана відома лаудер-схема з потрібною кількістю сходинок. В даній схемі R_s — опір підвідних контактів, C_1 , C_2 , CPE_3 моделюють накопичення заряду в порах різного розміру з опорами R_1 , R_2 , R_3 відповідно. Для моделювання накопичення заряду в найменших порах, в яких утруднюється рух йонів електроліту і відчувається вклад дифузійних процесів, використовується елемент CPE_3 , який є елементом місткісного типу з певним відхиленням у дифузійну сторону.

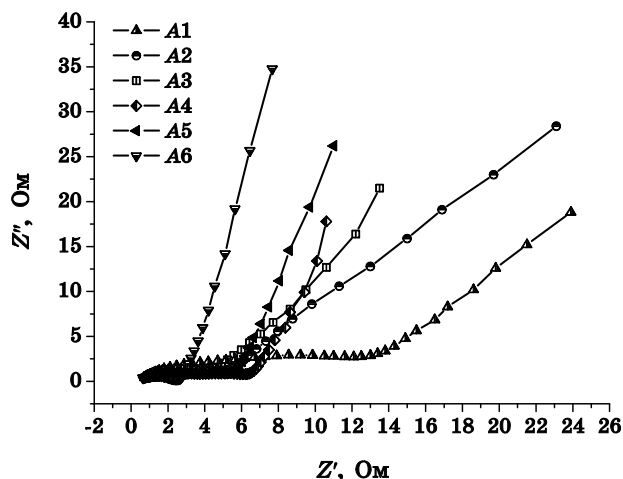


Рис. 3. Найквістові діаграми досліджуваних матеріалів, одержані при потенціалі відкритого кола.

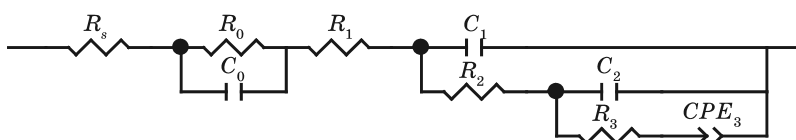


Рис. 4. Еквівалентна схема для моделювання Найквістових діаграм, одержаних для системи НВ-електроліт.

Виходячи з попередніх міркувань, процес накопичення електричного заряду в системі НВ-електроліт можна промоделювати наступною еквівалентною схемою (рис. 4).

Місткість ПЕШ в даному випадку визначатиметься за формулою:

$$C_{\text{ПЕШ}} = C_1 + C_2 + \text{CPE}_3.$$

Моделювання Найквістових діаграм, одержаних при різних потенціалах, даною еквівалентною схемою дало можливість визначити питомі вольт-фарадні залежності для досліджуваних зразків (рис. 5).

Всі зразки при напругах, близьких до -1 В, мають високі місткісні характеристики, які зі зміною напруги в додатню область закономірно зменшуються. З точки зору конденсаторобудування важливим питанням є одержання матеріялу, який має максимальні місткісні характеристики у всьому діапазоні напруг і, особливо, в додатній області. В цьому плані найкраще себе проявив зразок А6, місткість якого в додатній області на 30–100% більша за місткість

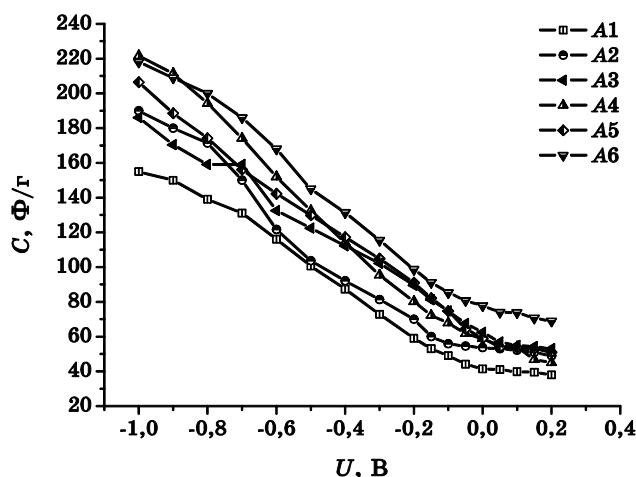


Рис. 5. Вольт-фарадні залежності, одержані із моделювання Найквістових діаграм.

інших зразків.

Одержання циклічних вольтамперограм (рис. 6) дало можливість розрахувати питому місткість досліджуваних вуглецевих матеріалів при потенціалі відкритого кола відносно хлор-срібної електроди порівняння за формулою

$$C = \frac{1}{2} \frac{\Delta I}{sm},$$

де ΔI — різниця струмів анодної та катодної гілок вольтамперограми; s — швидкість сканування; m — активна маса електроди.

Вольтамперограми на рис. 6 відповідають типовим залежностям для електрохімічних конденсаторів. Також слід відзначити, що на всіх вольтамперограмах не спостерігається видимих піків, як на позитивних, так і на негативних ділянках у всьому діапазоні потенціалів дослідження, як це має місце при дослідженні гальванічних елементів [7, 8], тому можна стверджувати про хімічну та електрохімічну стійкість системи електрода-електроліт.

Порівнюючи вольтамперограми для НВ при швидкості сканування $s = 5$ мВ/с, можна відмітити, що для всіх зразків у додатній області потенціалів спостерігається незначний пік. Приймаючи до уваги, що в даній області місткість матеріалу забезпечується переважно негативними йонами електроліту, — ОН-групами, — можна зробити висновок про активне входження цих груп у пори НВ. На рисунку 6 можна спостерігати зменшення даних піків із збільшенням швидкості сканування, тобто вказані процеси можуть проявлятися тільки при низьких швидкостях сканування, тоді як при

збільшенні швидкості сканування вони відсутні.

Залежність вольтамперометричних струмів від швидкості сканування використовується, зазвичай, для оцінки оборотності та енергетичних властивостей електродних матеріалів, які використовуються в електрохімічних конденсаторах [9, 10]. Результати даних залежностей для НВ, одержані при різних потенціалах в 30% розчині КОН, показано на рис. 7.

Згідно з рис. 7 лінійна залежність вольтамперометричних струмів від швидкості сканування спостерігається для зразка А6; для

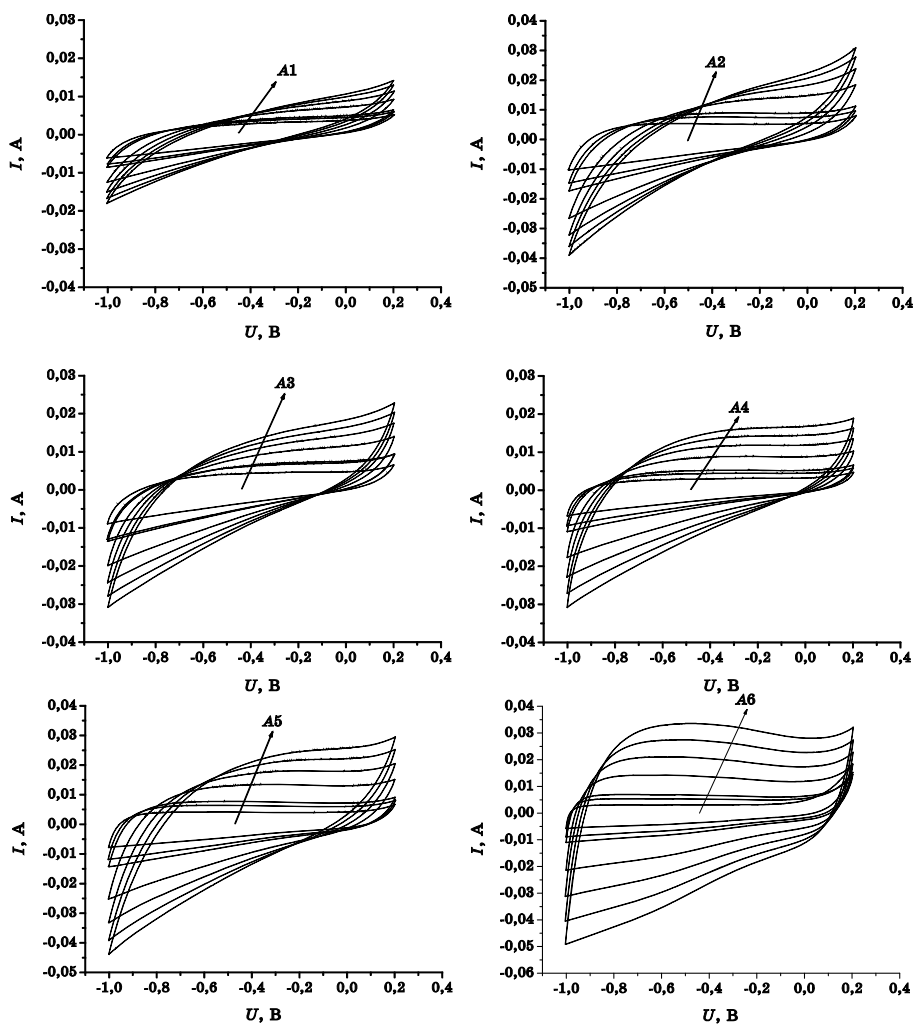


Рис. 6. Циклічні вольтамперограми ВМ. Швидкість сканування становила 5, 8, 10, 20, 30, 40, 50 мВ/с. Стрілка вказує на напрямок збільшення швидкості сканування v .

ТАБЛИЦЯ 2. Питома місткість НВ.

Матеріал	Методика дослідження		
	Імпедансна спектроскопія	Вольтамперометрія	Хронопотенціометрія
A1	72,8	73,5	74,2
A2	81,4	80,6	85,2
A3	95,4	90,3	93,2
A4	102,4	105,9	104,1
A5	104,8	106,6	108,7
A6	115,4	110,9	120,1

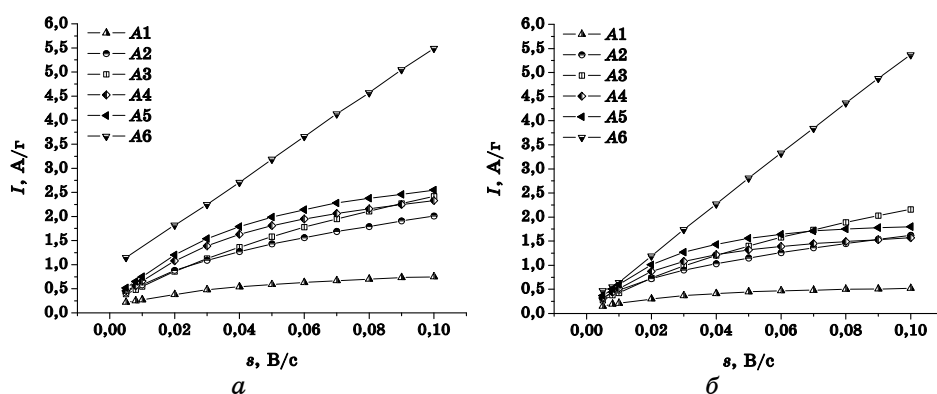


Рис. 7. Залежність струму від швидкості сканування при напругах 0,2 В (а) та 0 В (б).

зразків А2–А5 дана залежність є лінійною при низьких швидкостях сканування. Для зразка А6 з даних залежностей можна стверджувати про його високу оборотність заряду/розряду ПЕШ. В інших зразках дана лінійна залежність не спостерігається, найбільш ймовірно, через невідповідний розподіл пор за розмірами і малу кількість робочих пор радіусом 1,5–3 нм.

Залежність питомої місткості від швидкості сканування для різних НВ зображено на рис. 8. З рисунка слідує, що питома місткість монотонно зменшується із збільшенням швидкості сканування. Це пояснюється рухливістю йонів в межах певних мікропор (особливо поверхні мікропор, яка частково доступна для електролітів), яка стає істотною при відносно високих швидкостях сканування за рахунок виснаження концентрації електроліту [11, 12]. Відповідно, ПЕШ в межах цих мікропор не в змозі встановлюватися повністю при цих відносно високих заряд-розрядних швидкостях. Крім того, кількість цих недоступних мікропор збільшується з підвищенням

швидкості сканування і, відповідно, спостерігається монотонне зменшення питомої місткості.

З рисунку 8 також слідє, що найбільш стійким у всьому діапазоні швидкостей сканування є зразок А6, оскільки його питома місткість залишається практично сталою у всьому діапазоні швидкостей. Причиною цього є те, що даний матеріал володіє найбільшим питомим об'ємом пор і в ньому реалізоване оптимальне співвідношення між розподілом транспортних і робочих пор.

Питома місткість досліджуваного матеріалу розраховувалась за формулою $C_{\text{пит}} = \frac{It_{\text{роз}}}{(U_{\text{max}} - \Delta U)m}$, внутрішній опір визначався зі стрибка потенціалу $\Delta U = 2IR$. Типові розрядні криві наведено на рис. 9.

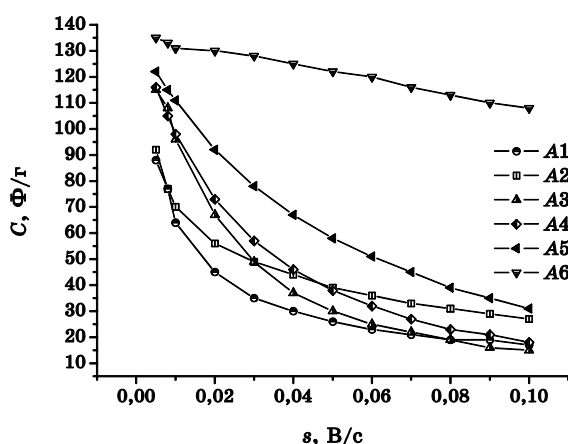


Рис. 8. Залежність питомої місткості від швидкості сканування.

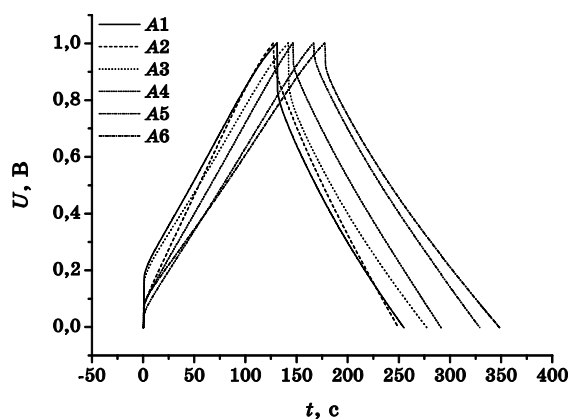


Рис. 9. Заряд-розрядні криві лабораторних зразків СК.

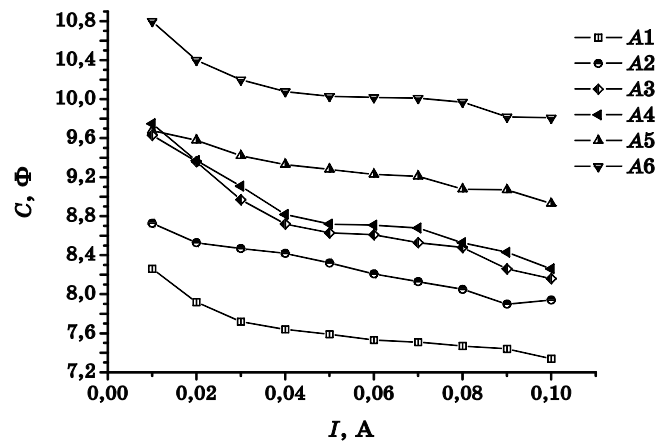


Рис. 10. Залежність місткості лабораторних зразків СК від струму розряду.

В таблиці 2 подано значення питомої місткості, одержаної трьома різними методами.

Окрім досліджень матеріалу, виконувалися тестування лабораторних зразків СК, сформованих на основі даного матеріалу. Електроди СК гудзикого типу формувалися пресуванням композиційної суміші складу $\langle \text{НВ} \rangle : \langle \text{СД} \rangle = \langle 75 \rangle : \langle 25 \rangle$, де СД — струмопровідна добавка, яка забезпечує збільшення електропровідності. Заряд-розрядні криві при струмі 50 мА зображено на рис. 9.

Для порівняння робочих характеристик СК проводилось циклювання при різних струмах заряд/розряду. Для всіх зразків відбувається зменшення місткості при збільшенні струму розряду. Наведені на рис. 10 результати для СК типорозміром "2525" свідчать, що для зразка, електроди якого виготовлено з матеріалу А6, залежність зміни місткості від величини розрядного струму є найменшою.

4. ВИСНОВКИ

Аналіза структурно-адсорбційних характеристик НВ показав, що при поглибленні ступеня парогазової активації антрациту відбувається розширення та злиття мікропор. Завдяки оптимізації параметрів парогазової активації можливе одержання зразків практично однорідного монопористого активованого антрациту з розміром пор в інтервалі 3,5–6 нм, при незначному вмісті мікропор. Згідно даних імпедансних та потенціодинамічних досліджень встановлено, що найбільш ефективним матеріалом для створення електрод СК є матеріал А6 — високопоруватий антрацит з найбільшим

об'ємом нанопор та незначним вмістом мікропор. Таким чином, ефективними для створення СК є матеріали з найбільшим вмістом нанопор розміру 1,5–3 нм та раціональним їх розподілом всередині матеріялу за однакових інших характеристик.

ЦИТОВАНА ЛІТЕРАТУРА

1. А. Нисино, А. Есида, И. Танахаси, И. Тадзима, М. Ямасита, Г. Муракака, Х. Енэда, *National Technical Report*, **31**, № 3: 318 (1983).
2. С. Farahmandi and E. Blank, *Proceedings of the 4th International Seminar on Double Layer Capacitors and Similar Energy Storage Devices (Deerfield Beach, Florida, USA, 1994)*, vol. **4**.
3. S. Dietz and V. Nguyen, *Proceedings of the 10th International Seminar on Double Layer Capacitors and Similar Energy Storage Devices (Deerfield Beach, Florida, USA, 2000)*, vol. **10**, p. 85.
4. G. Salitra, A. Soffer, L. Eliad, Y. Cohen, and D. Aurbach, *Journal of the Electrochemical Society*, **147**, No. 7: 2486 (2000).
5. Л. В. Головка, А. А. Ларина, В. А. Поважний, *Экотехнология и ресурсосбережение*, № 3: 49 (1996).
6. Б. К. Остафійчук, М. В. Беркешук, І. І. Будзуляк, О. Д. Магомета, *Фізика і хімія твердого тіла*, **9**, № 1: 64 (2008).
7. D. Aurbach, B. Markovsky, A. Nimberger, E. Levi, and Y. Gofer, *Journal of the Electrochemical Society*, **149**, No. 2: A152 (2002).
8. P. Novak, F. Joho, M. Lanz, B. Rykart, J.-C. Panitz, D. Alliata, R. Kotz, and O. Haas, *Journal of Power Sources*, **IV**, No. 97–98: 39.
9. Y.-S. Chen, C.-C. Hu, *Electrochem. Solid State Lett.*, **6**: 210 (2003).
10. К.-Н. Chang, С.-С. Hu, *Journal of the Electrochemical Society*, **151**: 958 (2004).
11. В. Е. Conway, *Electrochemical Supercapacitors* (New York: Kluwer-Plenum Publishing Co.: 1999).
12. К. Kinoshita, *Carbon. Electrochemical and Physicochemical Properties* (New York: John Wiley&Sons: 1988).