

## ВПЛИВ ТЕХНОЛОГІЧНОЇ ОБРОБКИ НА ХАРАКТЕРИСТИКИ НАКОПИЧУВАЛЬНИХ КОНДЕНСАТОРІВ

Досліджено вплив термовакуумної обробки пористого активованого матеріалу (з кісточок слив) на електричні характеристики електрохімічних конденсаторів на подвійному електричному шарі. Встановлено, що термічна обробка електродів збільшує ємність і зменшує внутрішній опір зразків конденсаторів. Характер залежності комплексного імпедансу вказує на обмеженість дифузійної довжини іонів електроліту в порах електродів.

Influence thermal processing in vacuum of the porous activated material (with seeds plums) on electric characteristics of electrochemical condensers on double electric layer is investigated. It is established, that thermal processing of electrodes increases capacity and reduces internal resistance of samples of condensers. Character of dependence of complex impedance specifies limitation diffusion lengths of ions of electrolyte in porous electrodes.

### Вступ

В останній час різко зріс інтерес до конденсаторів на подвійному електричному шарі (ПЕШ) як до накопичувачів енергії [1-4]. Вони характеризуються значною питомою ємністю і високою потужністю. Зарядка таких конденсаторів відбувається завдяки нагромадженню електричної енергії в ПЕШ. Подвійний електричний шар створюється поверхнею зарядженого провідника і шаром адсорбованих до нього іонів електроліту. ПЕШ можна розглядати як конденсатор із двома обкладками, ємність якого пропорційна площі обкладок і обернено пропорційна віддалі між ними.

З метою досягнення максимальних характеристик і ресурсу в конденсаторах на ПЕШ в якості електродів використовується велика кількість різних матеріалів. Тому є актуальним технологічні види обробки матеріалу електрода, які приводять до покращання його ємнісних властивостей, в першу чергу збільшення ефективної площі поверхні та зменшення об'ємного опору.

### Експериментальні результати і обговорення

В роботі досліджувався вплив термічної активації, карбонізації і послідуочної термовакуумної обробки сформованих електродів на експлуатаційні характеристики конденсаторів. Була проведена поетапна багаторазова активація вуглецевого матеріалу до температури 850°C з інжекцією калію [2]. Даний процес повторювався багаторазово, в приведених інтервалах температур (830÷850°C).

Після проведення високотемпературної активації з вихідного активованого матеріалу (АМ) формувались електроди у вигляді ламелі, з яких збирався конденсатор. При виготовленні електродів із активованого матеріалу в пори сорбенту вноситься значна кількість неконтрольованих домішок, які погіршують експлуатаційні характеристики конденсаторів. Для їх виведення застосовувалась термовакуумна обробка електродів. Мета термічної обробки електродів у вакуумі полягає в зменшенні кількості неконтрольованих домішок в порах АМ, а на їх місце, введення 30% водного розчину їдкого калі КОН. Електроди нагрівалися до температури 200÷250°C у вакуумі з залишковим тиском  $10^{-2}$  мм.рт.ст. Експериментально було доведено, що зменшення тиску не приводить до змін питомих характеристик шаруватих конденсаторів, а лише прискорює даний процес.

Імпедансні вимірювання проводили в діапазоні частот  $10^{-2}$ ÷ $10^5$  Гц з використанням амплітудно-частотного аналізатора *SI 1255 FRA*.

Експериментально визначено, що збільшення кількості активаційних процесів приводить до поліпшення характеристик конденсаторів, а саме до збільшення питомої ємності і зменшення внутрішнього опору. В таблиці 1 наведена ємність конденсаторів після проведення поетапної карбонізації і активації. Збільшення кількості проведених активаційних процесів зумовлює зменшення дифузійної частини кривої і до чіткішого вираження частини кривої, яка відповідає конденса-

торному ефекту, з наближенням її до 90° (рис.1).

Також згідно проведених досліджень було встановлено, що термічна обробка електродів конденсаторів у вакуумі сильно впливає на його питомі характеристики. На рис.2 показана зміна імпедансу після проведення термовакуумної обробки. Як видно рис.2 дана технологічна операція суттєво зменшує внутрішній опір конденсатора у порівнянні з попередньою термічною активацією. Це можна побачити і на іншому графіку (рис.3), де показана зміна імпедансу при різних товщинах електродів і технологічних режимах. Характер залежності комплексного імпедансу після термовакуумної обробки також вказує на дифузійний режим роботи електродів, який при низьких частотах приймає ємнісний вид.

Спостерігалися дифузійні прями з нахилом майже 45° (в ідеалі крива Варбурга [4]) на рис.1а, рис.2а, рис.3 і напівкола на рис.1б, рис.2б при відсутності електрохімічної реакції, тобто компоненти постійного струму границі розділу електроліт/електрод, в даному випадку, можна описати еквівалентним ланцюгом, приведеним на рис.4. Така модель розглядає імпеданс адсорбційного процесу, при якому транспорт речовини до поверхні електрода лімітовано дифузією.

Таблиця 1. Вплив карбонізації і активації електродів на ємність конденсатора.

Технологічна операція	C, Ф
Одинарна карбонізація і активація	1,5
Подвійна карбонізація і активація	4,0
Потрійна карбонізація і активація	4,1

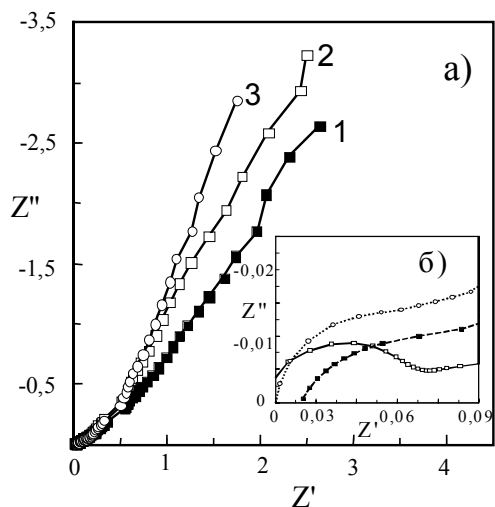


Рис. 1. Зміна імпедансу після першої (1), другої (2), третьої (3) карбонізації і активації.

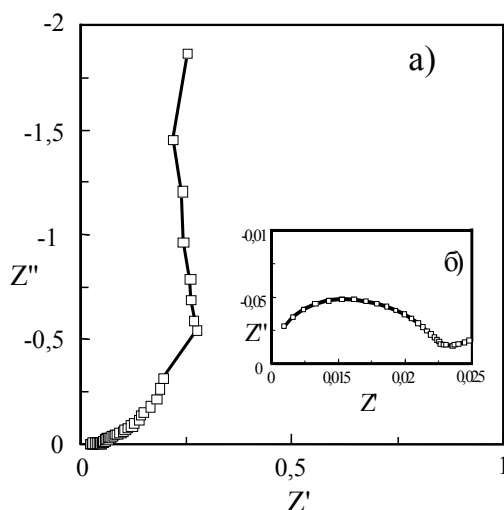


Рис. 2. Вид імпедансу після термовакуумної обробки електродів.

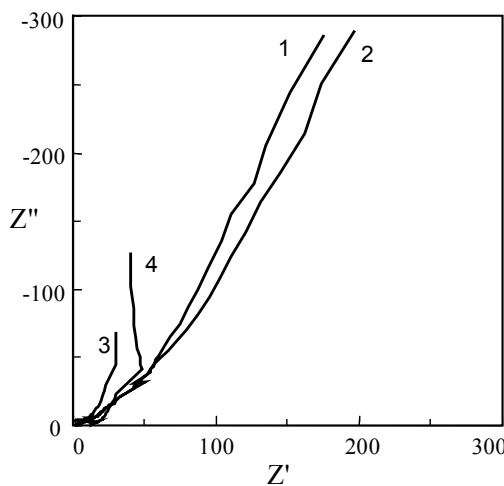


Рис. 3. Зміна імпедансу від товщини електродів d (криві 1,3 – d=0,93 мм; 2,4 – d=0,81 мм) до (криві 1,2) і після (криві 3, 4) термовакуумної обробки.

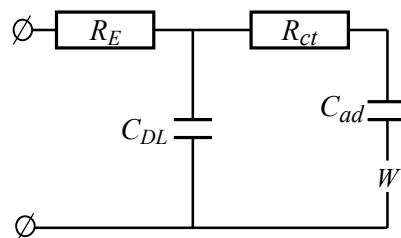


Рис. 4. Еквівалентна схема спостережуваного комплексного імпедансу.  $R_E$  – опір розчину електроліту,  $R_{ct}$  – опір переходу частинок з подвійного шару в адсорбований стан,  $C_{ad}$  – адсорбована ємність,  $C_{DL}$  – ємність подвійного електричного шару,  $W$  – дифузійне обмеження.

Якщо прийняти модель пористого електроду [6], який вміщує пори двох розмірів: мікропори з ефективним радіусом  $r < 10^{-9}$  м і більшого розміру  $r = 10^{-9} \div 10^{-7}$  м (транспортні пори) і вважати, що

транспортні пори тільки переносять іони, а ємність утворюється мікропорами, то спостережуване зменшення внутрішнього опору і обмежений характер поведінки дифузійної довжини при низьких частотах ймовірно можна пов'язати з зменшенням опору "транспортної" стадії в гетерогенному процесі заряду/розряду конденсатора після термовакuumної обробки електродів.

Збільшення питомої ємності говорить про утворення більшої кількості мікропор [6], які і утворюють внутрішню поверхню АМ. Зменшення внутрішнього опору, в результаті покращення "транспорту" іонів електроліту в об'єм електроду, ймовірно зв'язане із збільшенням діаметру транспортних пор, які безпосередньо приймають участь в перенесенні іонів електроліту в об'єм матеріалу.

### Висновки

Отже, термовакuumна обробка пористого активованого матеріалу (кісточка слив) приводить до збільшення електричної ємності за рахунок збільшення ефективної поверхні електродів і зменшення внутрішнього опору за рахунок прискорення "транспортної" складової в процесах заряду/розряду конденсатора.

Приймаючи до уваги екологічну чистоту та дешевину використовуваного матеріалу, вважаємо доцільним проведення досліджень в цьому напрямку.

### СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. *Conway B.E.* Electrochemical supercapacitors: scientific fundamentals and technological applications. – New York, 1999.
2. *Будзуляк І.М., Ковалюк З.Д., Орлецький В.Б.* Дослідження впливу інжекції калію на властивості активованого вуглецю // Науковий вісник ЧНУ. Вип. 102: Фізика.Електроніка. - Чернівці: ЧНУ, 2001. - С.76-77.
3. *Radovic L.R.* Chemistry and Physics of Carbon. – New York, Basel, 2001.
4. *Varakin I.N.*, e.a. in Proc. of "The 9th International Seminar on Double Layer Capacitors and Similar Energy Storage Devices", November 1-6, 1998. - Boston, USA, 1998. – P.78.
5. *Граффов Б.М., Укише Е.А.* Электрохимические цепи переменного тока. – М.: Наука, 1973.
6. *Yaniv M., Soffer A.* The transient behavior of an ideally polarized porous carbon electrode at constant charging current // J.Electrochem. Soc. – 1976. – **123**. – P.506-511.