

І.М. Будзуляк¹, Б.І. Рачій¹, В.М. Ващинський¹, М.В. Беркешук²

Питомі ємнісні характеристики вуглеців, активованих гідроксидом калію

¹Прикарпатський національний університет ім. Василя Стефаника, вул. Шевченка, 57, Івано-Франківськ, 76025, Україна, e-mail: bogdan_rachiy@ukr.net

²Кам'янець-Подільський національний університет імені Івана Огієнка, вул. Івана Огієнка 61, Кам'янець-Подільський, 32300, Україна, e-mail: mishaberces@gmail.com

Робота присвячена вивченню процесів накопичення заряду на подвійному електричному шарі поляризованих електродів електрохімічних систем. У якості електродного матеріалу суперконденсаторів використовували нанопористий вуглецевий матеріал, отриманий шляхом карбонізації із фруктової сировини. Оптимізація розподілу пор за розмірами здійснювалась хіміко-термічним способом із використанням гідроксиду калію як активатора. Параметри суперконденсаторів та характеристики електродного матеріалу досліджувались на комплексі AUTOLAB PGSTAT12 з використанням програмного забезпечення GPES та FRA-2. Процес пороутворення досліджували на синхронному термоаналізаторі STA 449 F3 Jupiter.

Показано, що отримані матеріали володіють високими значеннями ємності, яка реалізується шляхом накопичення заряду на подвійному електричному шарі, вклад псевдоємності відсутній. Визначені оптимальні режими карбонізації та хімічної активації та обґрунтовано залежності питомих характеристик від режиму модифікації. Показано, що практично всі зразки володіють високою стійкістю в широкому діапазоні густин струмів.

Ключові слова: подвійний електричний шар, суперконденсатор, нанопористий вуглецевий матеріал, ємність.

Стаття постуила до редакції 25.10.2014; прийнята до друку 15.12.2014.

Вступ

Останнє десятиліття в галузі науки і техніки відзначилось тим, що розвиток переносних, компактних електронних пристроїв, гібридних транспортних засобів та електромобілів набув небувалого розмаху. Вимоги до джерел живлення таких пристроїв постійно зростають, зокрема, вони повинні володіти великою питомою потужністю і тривалим терміном служби. При цьому джерела живлення повинні бути дешевими, екологічно чистими та доступними. Саме таким критеріям відповідають високоефективні електрохімічні конденсатори, що працюють за принципом заряд/розряд подвійного електричного шару (ПЕШ) на поляризованих електродах.

Згідно [1] суперконденсатори (СК) – це електрохімічні пристрої, в яких протікають квазіоборотні зарядно-розрядні процеси. Форма гальваностатичних кривих даних пристроїв є лінійною, тобто досить схожою до залежностей, що спостерігаються при заряд/розряді звичайних електростатичних конденсаторів. Основною відмінністю в принципі роботи СК є накопичення

заряду в ПЕШ, що дозволяє виділити їх в окремий клас джерел живлення.

Найпростіший СК складається із двох електродів, виготовлених із пористих матеріалів із високорозвиненою питомою поверхнею, розділених сепаратором, просочених електролітом і поміщених в герметичний корпус. ПЕШ кожного із електродів поводить подібно до плоско паралельних конденсаторів, які з'єднані послідовно через опір електроліту. Величина питомої ємності СК залежить від типу електроліту, структури і стану розвинутої поверхні матеріалу електрода.

Ємність ПЕШ описується класичною формулою для плоскопаралельного конденсатора:

$$C = \frac{\epsilon \epsilon_0 S}{d},$$

де ϵ – діелектрична проникність ПЕШ, S – ефективна площа поверхні матеріалу електрода, d – товщина ПЕШ. Враховуючи послідовне з'єднання електродів,

загальна ємність СК буде рівною: $\frac{1}{C} = \frac{1}{C_1} + \frac{1}{C_2}$, і

якщо електроди симетричні – $C_1 = C_2$, то $C = C_1 / 2$.

Для формування електродів у більшості випадків (до 94%) використовують нанопористий вуглець, оскільки він володіє розвинутою пористою поверхнею, доволі великими потенціальними інтервалами хімічної інертності, можливістю модифікації й доактивації, екологічною чистотою і відносною дешевизною технології отримання [2, 3]. Крім усіх перерахованих вище чинників важливо підібрати вихідну сировину для отримання вуглецю, яка є доступною, дешевою, екологічно чистою та відновлюваною. Тому саме сировині рослинного походження (кісточка сливи, вишні, абрикоса, шкаралупа кокоса) приділяється велика увага дослідників [4-6].

Зважаючи на те, що суперконденсатори – порівняно молодий тип джерел струму, основні зусилля науковців спрямовані на покращення електродного матеріалу, а саме на збільшення активної площі електродів, зменшення відстані між ними та оптимальний вибір системи електрод/електроліт. Від вибору електроліту залежить йонний опір СК і робоча напруга, яка не повинна перевищувати потенціал декомпозиції розчинника [2]. Опір вуглецевого матеріалу залежить від контактного опору частинок, який залежить від їх розмірів та наявності на поверхні функціональних груп [7], для його зменшення використовують різні методи, зокрема легування вуглецю металами [8] та додаткові хімічні обробки [9].

Метою роботи було виявити вплив температури карбонізації вихідної сировини рослинного походження та наступної активації калій гідроксидом на питомі енергетичні характеристики отриманого вуглецевого матеріалу.

I. Матеріали та методи дослідження

В якості електродного матеріалу використовувався нанопористий вуглецевий матеріал (НВМ), отриманий із сировини рослинного походження шляхом її карбонізації та активації калій гідроксидом. Вихідною сировиною були сухі абрикосові кісточка, подрібнені до фракції 0,25-1 мм. Для вивчення впливу температури карбонізації на структуру та енергетичні характеристики отриманого НВМ, вихідну сировину карбонізували в діапазоні температур 300...900 °С з інтервалом 100 °С, швидкість нагріву становила 10 °С/хв. Отриманий карбонізований вуглець механічно подрібнювався до фракції 200-250 мкм і змішувався з гідроксидом калію та водою у ваговому відношенні: $X_K = 1, 2, 3, 4$, де $X_K = m(\text{KOH})/m(\text{C})$.

Отриману суміш ретельно перемішували впродовж 1-2 годин, після чого її висушували у термостаті до постійної маси при температурі 90 °С. Сухий матеріал поміщали у піч та нагрівали в аргонній атмосфері до 850-920 °С при швидкості нагріву 10 °С/хв і витримували при такій температурі впродовж 20 хв. Тверді продукти термолізу відмивали від лугу в 5 % водному розчині HCl та

дистильованій воді до нейтрального рН. Отримане вугілля сушили при температурі 105 ± 10 °С до постійної маси. Зразки нумерувались відповідно до температури карбонізації та відношення С і КОН. Наприклад, С33 – матеріал, карбонізований при 300 °С і змішаний у співвідношенні 1:3 з гідроксидом калію, а С94 – вуглець, отриманий шляхом карбонізації фруктових кісточок при 900 °С і активований калій гідроксидом у співвідношенні С:КОН = 1:4. Таким чином отримана серія зразків С3-С9.

Електроди досліджуваних СК виготовлялись у формі ламельок із суміші складу: $\langle \text{HBM} \rangle : \langle \text{CD} \rangle = \langle 75 \rangle : \langle 25 \rangle$, де CD – струмопровідна добавка (графіт KS-15 фірми Lonza). Отримані симетричні електроди просочувались електролітом, розділялись сепаратором та поміщались в двохелектродну комірку типорозміру “2525”, після чого герметизувались. У якості електроліту використовувався 30 % розчин КОН.

Термічні перетворення вихідного матеріалу досліджували на синхронному термоаналізаторі STA 449 F3 Jupiter (фірми NETZSCH) в режимі лінійного нагріву з швидкістю 10 °С/хв в температурному інтервалі $25 \div 1000$ °С. Зміна маси зразка під час нагрівання визначалася з точністю 10^{-6} кг, шум ДТА-сигналу становив менше 50 нВ. В якості порівняльного еталону використовували порожній тигель із Al_2O_3 . Досліджуваний зразок нагрівали разом з еталонним зразком і реєстрували поточну температуру досліджуваного зразка та різницю температур зразка та еталону, що дозволяло фіксувати процеси, пов'язані з поглинанням чи виділенням енергії.

Дослідження питомих ємнісних характеристик досліджуваного НВМ проводилося гальваностатичним і потенціодинамічним циклюванням. Вимірювання проводились на комплексі AUTOLAB PGSTAT12 фірми “ECO CHEMIE” (Нідерланди), укомплектованого програмами GPES та FRA-2.

Гальваностатичні вимірювання проводились в діапазоні напруг 0-1 В, і струм заряд/розряду змінювався в межах з 10 до 100 мА. Для визначення питомої ємності на розрядній кривій виділялась лінійна ділянка і розрахунок здійснювався за формулою:

$$C = \frac{2I\Delta t_p}{mU},$$

де I – заряд/розрядний струм, Δt_p – проміжок часу розряду, U – різниця потенціалів на кінцях виокремленої ділянки, m – маса НВМ. Внутрішній опір СК визначався за стрибком потенціалу ΔU після десяти циклів заряд/розряду:

$$R = \frac{\Delta U}{2I}$$

Значення питомої ємності за даними потенціодинамічних вимірів обчислювались як:

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

де I – струм анодної або катодної гілок вольтамперограми, s – швидкість сканування, m – маса НВМ.

II. Опис та аналіз результатів

У залежності від температури карбонізації вихідної сировини та відношення вуглецю і гідроксиду калію отримано серію із 28 зразків. На рис. 1 представлено розрядні криві досліджуваних

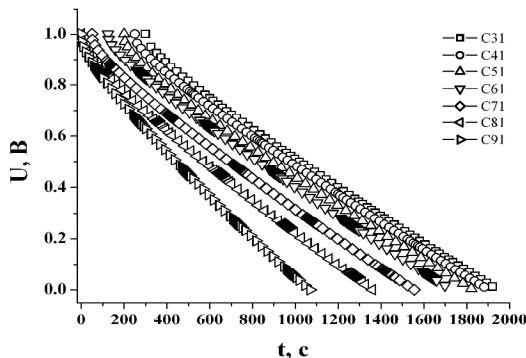


Рис. 1. Розрядні криві СК при сталому струмі розряду рівному 10 мА.

СК, електроди яких виготовлені із НВМ отриманих при різних температурах карбонізації вихідної сировини з наступною активацією гідроксидом калію у співвідношенні 1:1.

Розрядні криві демонструють лінійну залежність напруги від розрядного струму, що характеризує ємнісну поведінку суперконденсаторів, сформованих на основі досліджуваного матеріалу. Отриманий НВМ є хімічно стійким до використовуваного електроліту і вклад псевдоємності від окисно-відновних реакцій на межі розділу електрод-електроліт є відсутній.

Із метою виявлення протікання можливих хімічних реакцій, які вносять вклад у загальну ємність конденсаторних систем, проводились потенціодинамічні дослідження в області потенціалів 0-1 В. На рис. 2 представлені циклічні вольтамперограми вуглецевих матеріалів в 30% водному розчині КОН при лінійній розгортці електродного потенціалу 1 мВ/с та 5 мВ/с. Представлені вольтамперограми є типовими і для інших зразків.

На циклічних вольтамперограмах відсутня наявність гострих максимумів. При швидкості сканування $s = 1$ мВ/с криві мають симетричну, майже прямокутну форму, це свідчить про те, що вклад в ємність суперконденсаторів від редокс-реакцій незначний, а висока питома ємність забезпечується зарядом ПЕШ [10]. Порівнюючи вольтамперограми при швидкості сканування 1 мВ/с, варто сказати, що для всіх зразків при потенціалах 0,85...1 В

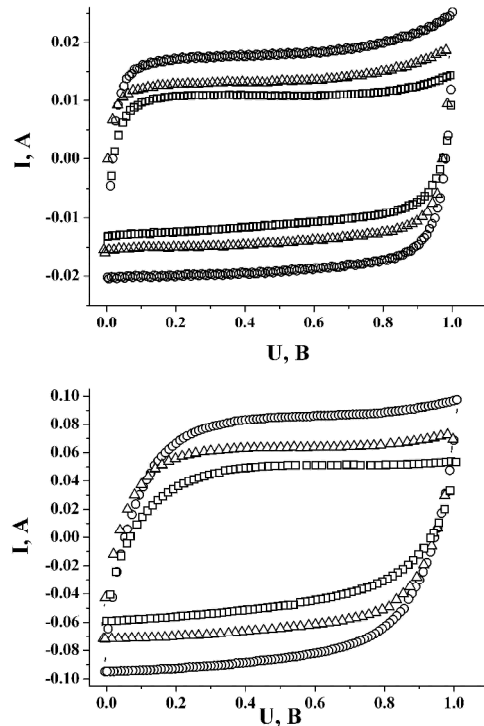


Рис. 2. Потенціодинамічні криві СК, знятих при різних швидкостях сканування: а) $s = 1$ мВ/с; б) $s = 5$ мВ/с. C41 —○—, C51 —△—, C91 —□—.

спостерігається незначний пік. Якщо врахувати, що в цій області ємність матеріалу забезпечується переважно негативними йонами електроліту – ОН-групами, то можна зробити висновок про можливий процес входження цих груп в пори матеріалу електроду.

Для дослідження впливу температури карбонізації вихідної сировини на питомі енергоємнісні характеристики отриманого НВМ за результатами гальваностатичних досліджень розраховано величину питомої ємності для всіх зразків (рис. 3). Струм розряду становив 50 мА.

Одержані результати опосередковано свідчать про те, що вказані технологічні прийоми дозволяють отримувати активованій вуглець, в якому формується система пор з оптимальним співвідношенням між об'ємними частками транспортних і робочих пор. Зменшення питомої ємності досліджуваних матеріалів при збільшенні густини струму (рис. 3) пов'язано із обмеженою рухливістю іонів в нанопористій структурі вуглецю і, як наслідок, не вся поверхня нанопор приймає участь у процесах заряду/розряду. Для всіх зразків характерний монотонний спад ємності при збільшенні розрядного струму.

Аналіз залежностей отриманих кривих дериватограм (рис. 4, крива ПГ) дає підстави стверджувати, що при температурах від 25 °С до 350 °С маса зразків зменшується на 60% внаслідок вигорання органіки вихідної сировини. Цьому процесу сприяє кисень, який входить до складу органічних сполук вихідної сировини. При цьому в даній області температур спостерігаються

Питомі ємнісні характеристики вуглеців...

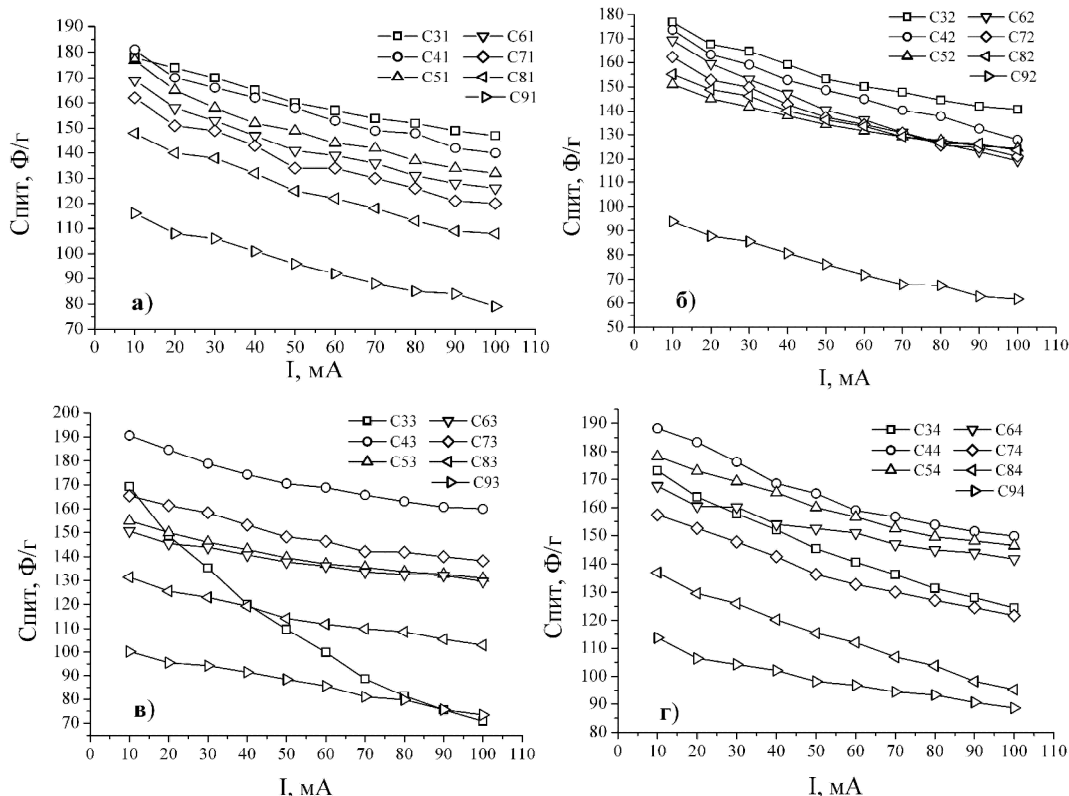


Рис. 3. Залежність питомої ємності НВМ від температури карбонізації.

екзотермічні процеси (рис., крива ДТА), які відповідають за розклад целюлози і лігніну [11]. При температурах 250-270 °С, в залежності від сорту вихідної сировини, розкладається целюлоза, а при температурах вищих 320 °С – лігнін. Подальше виділення тепла пов'язане з видаленням молекул CO і CO_2 та утворенням функціональних груп за участі кисню. При температурах 450 ÷ 750 °С відбувається інтенсивне формування пор з поглинанням тепла, про що свідчить ендотермічний процес, який бере початок у вказаному діапазоні температур. При подальшому нагріванні змін на кривій ДТГ немає, а зменшення маси в основному обумовлене виділенням водню, а також структурними перетвореннями вуглецевої матриці.

Як видно з рис. 3, при подвійній концентрації

лугу для зразків С3-С5 спостерігається спад ємності. Це може бути пов'язано з тим, що при карбонізації матеріалу в інтервалі температур 300-500 °С об'єм мікропор збільшується, проте не всі мікропори беруть участь у процесі заряд/розряд ПЕШ. Для зразка С6 питома ємність є найбільшою. Отриманий результат свідчить про те, що температура карбонізації $t=600$ °С та співвідношення $C:KOH=1:4$ є оптимальними умовами для отримання ефективних, високоємнісних конденсаторів. У такому матеріалі переважає мікропориста структура і мезопори вносять значний вклад в загальну площу. Із аналізу значень питомої ємності НВМ можна сказати, що величина питомої площі поверхні досліджених зразків є великою і практично всі робочі пори приймають участь у процесах накопичення заряду,

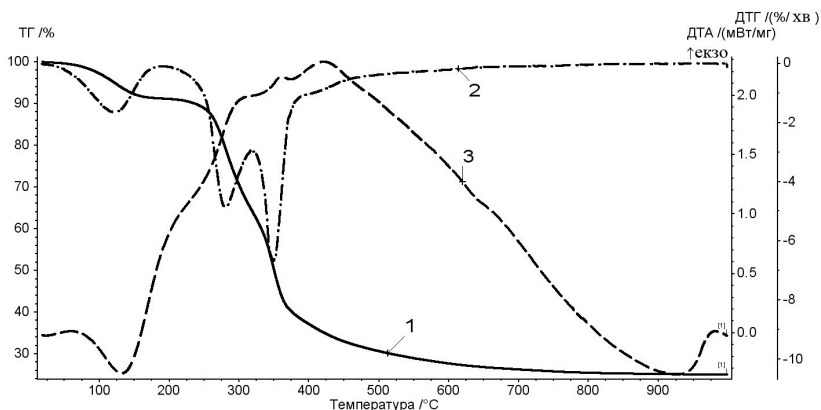


Рис. 4. Термограма подрібнених кісточок абрикосів (1 – зміна маси досліджуваних зразків у результаті нагрівання (ТГ), 2 – швидкість зміни маси (ДТГ), 3 – зміна ентальпії (ДТА).

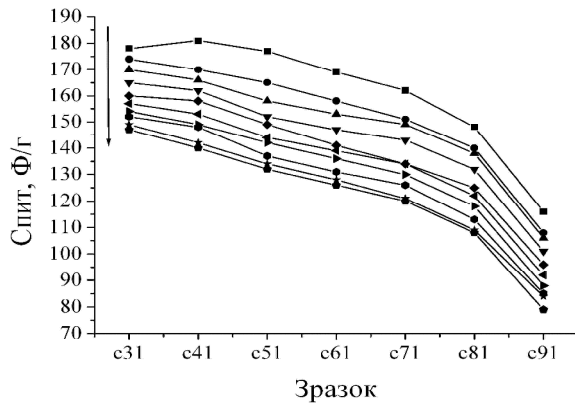


Рис. 5. Залежності питомої ємності НВМ від струму розряду. Стрілка вказує напрям зростання струму від 10 до 100 мА з кроком 10 мА.

тобто відбувається розкриття пористості. При вищих температурах спостерігається поступове спадання ємності. При високих температурах відбувається інтенсивне вигорання вуглецевого матеріалу, в результаті зменшується питома площа поверхні.

З кривих, що характеризують ємнісну поведінку НВМ, в залежності від розрядного струму (рис. 5) можна зробити висновок, що термічна обробка вуглецевого матеріалу призводить до покращення електрохімічних властивостей досліджуваних зразків.

Для зразка С91 при зростанні струму від 10 мА до 100 мА ємність спадає на 32 %. Найменший спад ємності характерний для зразка С31, оскільки його питома ємність при струмі розряду $I = 10$ мА становила 178 Ф/г, а зміна ємності при зростанні струму до 100 мА не перевищувала 17 %. Із рис. 5 також видно, що для серії зразків С51-С71 величина питомої ємності при розрядному струмі 50 мА є практично однаковою і досягає 135-145 Ф/г. Характерною ознакою для даної групи зразків є також і те, що при струмах розряду 10-100 мА спад ємності не перевищує 25 %, що вказує на однакову кількість вільних носіїв заряду, які беруть участь у формуванні ПЕШ. Результати електрохімічних досліджень підтверджуються даними термічного аналізу. При температурах 450-700 °С

виділяється основна кількість летучих з'єднань, внаслідок чого відбувається розвиток пористості в основному мікропор з ефективними радіусами від 0,3 до 0,4 нм, а, значить, і значний ріст питомої поверхні [12]. Вище 750-800 °С відбувається виродження вузьких мікропор шляхом їхнього злиття, внаслідок чого об'єм пор, а, відповідно, і їх поверхня зменшується.

Висновки

На основі аналізу отриманих результатів встановлено, що одним із оптимальних способів отримання вуглецевого електродного матеріалу є карбонізація вихідної сировини рослинного походження в закритій печі в інтервалі температур 320...520 °С і наступна хімічна активація гідроксидом калію з різним співвідношенням КОН/С при температурі 850...920 °С.

Згідно даних електрохімічних досліджень встановлено, що збільшення процентного вмісту КОН під час хімічної активації покращує ємнісні властивості суперконденсаторів.

Конденсатори, електроди яких виготовлені на основі пористого вуглецевого матеріалу, володіють високою стійкістю в діапазоні струмів 10-100 мА. Встановлено, що термічна обробка та оптимізація співвідношення вихідної сировини та КОН дозволяє отримати вуглецевий матеріал з величиною питомої ємності 150...195 Ф/г при величині розрядного струму 50 мА.

Будзуляк І.М. – доктор фізико-математичних наук, професор кафедри матеріалознавства і новітніх технологій;

Рачій Б.І. – кандидат фізико-математичних наук, старший науковий співробітник кафедри матеріалознавства і новітніх технологій;

Ващинський В.М. – аспірант кафедри матеріалознавства і новітніх технологій;

Беркешук М.В. – кандидат фізико-математичних наук, доцент кафедри фізики.

- [1] В. Е Conway. Electrochemical supercapacitors. Scientific fundamentals and technological applications (Kluwer Academic / Plenum Publ., N. Y. 698 p., 1999).
- [2] В.К. Ostafijchuk, І.М. Budzuljak, М.М. Kuzishin, В.І. Rachij, R.A. Zators'kij, R.P. Lisovs'kij, V.I. Mandzjuk. Zhurnal nano- ta elektronnoї fiziki, 5(3), 3049 (2013)
- [3] A.G. Pandolfo, A.F. Journal of Power Sources, 157, 11 (2006).
- [4] Zhenhui Kang, Enbo Wang, Baodong Mao, Zhongmiu Su, Lei Chen and Lin Xu. Nanotechnology, 16 (8), 1192 (2005).
- [5] O.N. Baklanova, G.V. Plaksin, V.A. Drozdov. Ros. him. zh. (Zh. Ros. him. ob-va im.D.I. Mendeleeva), XLVIII(3), 89(2004).
- [6] Cunsheng Du, Ning Pan, Journal of Power Sources, 160, 1487 (2006)
- [7] K. H. Radeke, K. O. Backhaus, A. Swiatkowski. Carbon, 29(1), 122 (1991).
- [8] І. М. Budzuljak, V. I. Mandzjuk, R. P. Lisovs'kij. Nanosistemi, nanomateriali, nanotehnologii, 4(2), 569(2006).
- [9] В. К. Ostafijchuk, І. М. Budzuljak, В. І. Rachij. Fizika i himija tverdogo tila, 9(3), 609 (2008).
- [10] Ju.M. Vol'fkovich, T.M. Serdjuk. Jelektrohimiya, 38(9), 1043 (2002).

- [11] A.N. Kislicyn. Piroliz drevesiny. Himizm, kinetika, produkty, novye processy (Lesn. prom-st', M., 1990).
[12] S. Kamara Uglernodnye adsorbenty iz rastitel'nogo uglerodsoderzhashhego syr'ja Gvinejskoj respubliki (Dis. kand tehn. nauk, M., RHTU, 2002).

I.M. Budzulyak¹, B.I. Rachiy¹, V.M. Vashchynsky¹, M.V. Berkeschuk²

Specific Capacitance Characteristics of Carbons, Activated by Potassium Hydroxide

¹Vasyl Stefanyk Precarpathian National University, 57 Shevchenko Str., 76018
Ivano-Frankivsk, Ukraine, e-mail: bogdan_rachiy@ukr.net

²Kamianets-Podilsky Ivan Ohienko national university, e-mail: mishaberces@gmail.com

This work is devoted to the study of the charge accumulation in the electric double layer on polarized electrode of the electrochemical systems. A series of samples of the nanoporous carbon material obtained from natural raw materials. In order to improve the its performance it has been made the modification of porous structure of the samples by thermal and chemical treatment. As an activator potassium hydroxide was used. Determination of the specific characteristics of ultracapacitors was conducted in two-electrode cell by potentiodynamic and galvanostatic methods. The pore formation process was studied by simultaneous thermoanalyzer STA 449 F3 Jupiter.

It is shown that the resulting materials have high values of capacitance, which is realized by charge accumulation in the electric double layer, the pseudo capacitance contribution is absent. The optimal modes of carbonization and chemical activation were defined. The dependence of specific characteristics on the modification mode has explained. It is shown that almost all the samples are highly resistant in a wide range of current densities.

Keywords: double electric layer, electrochemical capacitor, Nanoporous carbon material, capacitance.