

ОСОБЛИВОСТІ ЗАРЯДОВОГО ТРАНСПОРТУ В СТРУКТУРАХ З ОБМЕЖЕНОЮ НАНОГЕОМЕТРІЄЮ ПОР, ЗАПОВНЕНИХ ПОЛІМЕРНО- ЕЛЕКТРОЛІТНОЮ ФАЗОЮ

В роботі розглянута двоєдина задача, пов'язана зі спряженням пористої структури вуглецевих матеріалів з їх електронною будовою, розв'язання якої допоможе забезпечити максимально ефективну роботу подвійного електричного шару (ПЕШ) – межі розділу з аморфно-полімерною системою. Досліджено вплив параметрів карбонізації на ємнісні характеристики АВ. Вихідним матеріалом для отримання активованого вугілля служили волокна льону, в якості полімерно-електролітної композиції використовувалися розчини полівінілового спирту в сірчаній кислоті та 0,05М розчин аніліну в 0,5М водному розчині H_2SO_4 з температурним та анодно-електрохімічним механізмами поляризації відповідно

І.І. Григорчак

Доктор технічних наук, старший науковий співробітник, завідувач лабораторії

Лабораторія молекулярної фізики та нано-енергетики*

Контактний тел.: (+38032)258-22-67

E-mail: lvangr@rambler.ru

В.З. Каліцінський

Аспірант

Кафедра прикладної фізики та інженерного матеріалознавства*

Контактний тел.: +38(097)838-82-02

E-mail: Hymernyjkraj@gmail.com

О.І. Аксіментьєва

Доктор хімічних наук, старший науковий співробітник

Кафедра фізичної та колоїдної хімії

Львівський національний університет імені Івана Франка

вул. Кирила і Мефодія, 6, м. Львів, Україна 79005

М.В. Чекайло

Молодший науковий співробітник

Кафедра органічної хімії*

*Національний університет "Львівська політехніка"

вул. С.Бандери 12, м.Львів, 79013

1. Вступ

Бурхливий розвиток наноелектроніки і нанофотоніки актуалізував задачу ефективного забезпечення їх енергоавтономності. Хоча наці зусилля докладені до розробки новітніх систем енергозабезпечення і дозво-

лили підвищити робочу напругу до $4,5 \div 4,7$ В, проте, їх питома потужність залишається на низькому рівні. Подолання цієї проблеми може бути досягнуте застосуванням так званих молекулярних накопичувачів енергії (МНЕ) з ємнісним чи псевдоємнісним механізмами накопичення заряду. Однак запорукою успіху на

цьому шляху є забезпечення поєднання оптимальної пористої структури з відповідною електронною будовою матеріалу, яка забезпечувала б деблокування гелмгольцевої ємності ємністю області просторового заряду в твердому тілі. Використовувані для цієї мети хімічні методи модифікації пористої структури [1-5] не дають одночасної цілеспрямованої зміни електронної будови.

Розв'язання задачі спряження потрібної пористої структури з відповідною електронною будовою передбачає, по-перше, вибір вихідної сировини певного виду і, по-друге, знаходження режимів проведення процесів карбонізації і активації, які забезпечували б поєднання найоптимальніших структури пористості та електронної будови отриманого вугілля. При цьому надзвичайно важливою виявилася би можливість реалізації такого технологічного підходу, який би забезпечував можливість модифікації активованого вугілля в заданому напрямку спряження як на стадії його отримання так і після неї.

Другим важливим аспектом удосконалення МНЕ є пошук нових електролітичних систем. В цьому ракурсі особлива увага зосереджена на розробці кристалічних і аморфно-полімерних систем, які дають змогу подолати проблему надійності герметизації і, таким чином, підвищити ресурс роботи і довговічність при високому значенні кулонівської ефективності. Значні зусилля докладені за першим підходом [6-7] так і не дали можливості забезпечення високої потужності. Більш обіцяючим є другий підхід в галузі електролітичних системи, але і тут отримані результати [8, 9] є ще далекими від всезростаючих вимог до такого роду пристроїв.

Мабуть очікуваного прогресу можна було б досягнути, поєднавши вище означені два аспекти в єдину спряжену задачу. Першим кроком саме в такому напрямку і присвячена дана робота.

2. Концептуальні положення і методика експерименту

За своєю суттю вищезазначені два завдання є тісно пов'язаними, оскільки, як відомо [10], структура вихідної сировини визначає характеристики пористої структури отриманого з неї активованого вугілля і, як правило, його електронні властивості. А структуру подвійного електричного шару безпосередньо формує як будова електроду, так і електролітна система [11]. За першим аспектом даної проблеми найпоширенішими класами вихідної сировини сьогодні є синтетичні полімери (наприклад, фенол-формальдегідні смоли [12]) та речовини природного походження (гідратцелюлоза [13], деревина [14], фруктові кісточкі [15]). Однак для першого типу сировини процеси активації і карбонізації виявляють дуже шкідливий вплив на довкілля, а для другого – функція розподілу пор за їхнім діаметром у відповідному активованому вугіллі має максимум в інтервалі 8-10 Å, що не є найбільш сприятливим для високоємнісного та високопотужнісного накопичення заряду.

Важливим для новітніх технологій є те, що застосовувана сьогодні вихідна сировина має структуру, яка не може акомодувати в собі певні легуючі речовини, які би на стадії карбонізації регулювали електронну будову отриманого вугілля. Тому виходячи саме

з останнього факту при врахуванні екологічної безпеки та дешевизни, в роботі в якості вихідної сировини вибрано лляні волокна різної текстури, які містять структурні канали для сорбції легуючих добавок (рис.1). Як видно з наведених мікрофотографій, маємо можливість широкої варіації вихідної структури. Задля забезпечення можливості легування під час формування вугілля процес карбонізації і активації був суміщений в єдиному процесі в закритому автоклаві, частково заповненому водою. Процес проводили при температурі 880°C, при різних часових режимах.

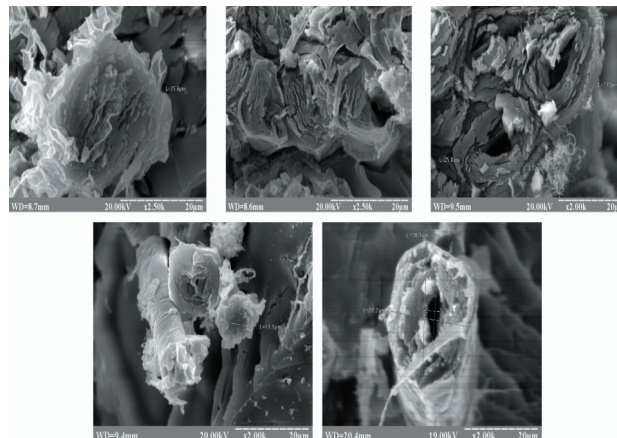


Рисунок 1. Мікрофотографії перерізів волокон льону різних типів, від №1 до №5, зліва на право

Для дослідження було виготовлено елементи двох типів – уніполярний суперконденсатор з електродами з нанопористого вугілля з включеним в пори полімерним електролітом, та біполярний суперконденсатор на основі негативного та позитивного електродів. Для першого типу катодну суміш отримували шляхом змішування нанопористого вугілля з полімерним електролітом (50% розчин ПВС у водному розчині H₂SO₄). Електроди пресувалися під тиском 150 Бар з отриманої катодної суміші та поміщалися в металевий корпус типорозміру „2016”. Корпус запресовувався під тиском 50 Бар, після чого електроди в корпусі піддавалися термополімеризації при температурі 42°C протягом двох годин. Електроди пресувалися під тиском 150 Бар з отриманої катодної суміші та поміщалися в металевий корпус типорозміру „2016”. Між електродами розміщувався сепаратор марки „Celgrad-3401” товщиною 50 мкм, просочений полімерним електролітом.

Для елементу другого типу катодом служив нанопористий вугілець з 10% вмістом струмопровідної добавки та 10% – зв'язуючого, а анод виготовлявся шляхом змішування нанопористого вугілля з 0,05M розчином аніліну в 0,5M водному розчині H₂SO₄ та анодною полімеризацією. В цьому випадку електролітом служив водний розчин Li₂SO₄. Для порівняння з традиційними системами використовувалося також активоване вугілля, отримане з фенол-формальдегідних смол та 30% водний розчин гідроксиду калію в якості електроліту.

Електрохімічні дослідження отриманого активованого вугілля проводилися в трьохелектродній комірці з хлорсрібним електродом порівняння. Імпедансні ви-

міри проводилися в частотному діапазоні (10–3–106 Гц) за допомогою вимірювального комплексу “AUTO-LAB PGSTAT100” фірми “ЕСО CHEMIE” (Голландія), укомплектованого комп’ютерними програмами FRA-2 та GPES. Циклічні вольтамперограми електрохімічних комірок записувалися зі швидкістю розгортки по напругзі 0,01 В/с. Гальваностатичні цикли „заряд-розряд” забезпечувалися електронним гальваностатуючим пристроєм.

3. Результати та їх обговорення

З аналізу мікрофотографій поперечних зрізів волокон всіх типів вихідної сировини, рис.1, бачимо, що всі зразки, окрім зразка №4 мають шарувату будову з концентричним впорядкуванням. При чому, у зразках №2, №3 і №5 по всій довжині волокон є додаткова внутрішня циліндрична пора. Діаметри волокон зразків та діаметри внутрішньої пори наведено в табл.1.

Таблиця №1

Діаметри волокон та пор зразків волокон льону різних типів

Зразок	№1	№2	№3	№4	№5
Діаметр волокна, мкм	14,2÷25,6	14,1÷32,9	11,5÷27,7	9,9÷12,5	22,3÷24,7
Діаметр центральної пори, мкм	центральна пори відсутня	6,2÷6,5	6,0÷6,3	пори відсутні	7,7÷8,0

В результаті проведених технологічних експериментів встановлено, що для кожного разка спостерігається притаманна саме йому оптимальна тривалість процесу карбонізації, при якій питома ємність є найвищою (табл.2).

Таблиця №2

Залежності питомої ємності матеріалів від часу активації

Сировина	№1	№2	№4	№3	№5
Тривалість активаційної карбонізації, хв	60	30	60	90	90
Максимальна питома ємність, Ф/г	82	121	57	107	148

При цьому з усіх різновидностей вихідної сировини найменшу питому ємність забезпечують матеріали №1 та №4, які і відрізняються за структурою мікропор (порівняйте з табл.1). Варто зауважити, що матеріал №4 проявляючи найменшу ємність, не має помітно вираженої ні шаруватої будови, ні центральної пори, що затрудняє доступ водяної пари до внутрішнього об’єму матеріалу, а, одже, і ефективне проведення процесу його активації. Аналізуючи отримані дані, можемо припустити, що визначальним є не параметри центральної пори (так як максимальна питома ємність активованого вугілля отриманого з матеріалів №2, №3 та №5 відрізняється не більш як на 15%), а структура

міжшарових пор. При цьому, варто зазначити той важливий факт, що отримані значення питомої ємності для матеріалів №2 та №5 (електролітом служив 30% водний розчин КОН) є на 20–50% вищими від широко розповсюджених сьогодні на ринку видів активованого вугілля.

Нетривіальним результатом технологічних досліджень став той факт, що при технології синтезу в закритому об’ємі необхідно вводити новий технологічний параметр режиму – масу завантажуваної сировини. Це наглядно ілюструється рис. 2 на прикладі матеріалу №3 (загальний об’єм автоклаву становив 250 лм, об’єм води - 120 мл).

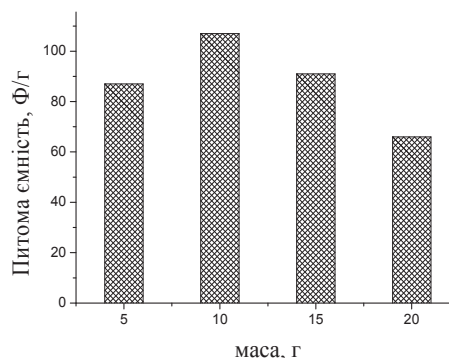


Рисунок 2. Залежність величини питомої ємності від масового вмісту вихідної сировини в автоклаві

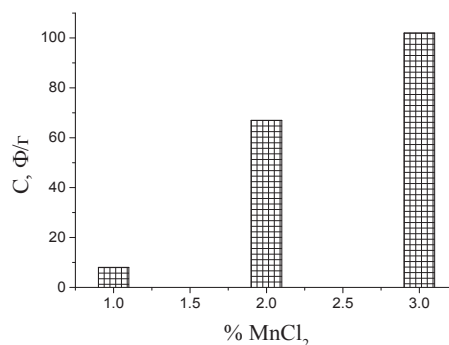


Рисунок 3. Залежність питомої ємності АВ, отриманого з волокон № 5 в залежності від вмісту в активуючому середовищі MnCl₂

Як уже зазначалося, вибрана вихідна сировина має добре виражену пористу структуру, яка може служити для акомодатії певного виду легуючої компоненти під час процесу активаційної карбонізації в закритому автоклаві. В якості легатури нами було вибрано хлористий марганець (MnCl₂). Досліди, проведені з матеріалом №5 засвідчують, що відсотковий вміст MnCl₂ у активуючій воді сильно впливає на питому ємність отриманого вугілля. Зазначена динаміка відображена гістограмами на рис. 3.

Значні зусилля докладені різними вченими і технологами до пошуку ефективних методів модифікації АВ хоч і дали в певних випадках позитивні результати, проте не досягнули очікуваних успіхів по їхній уніфікації - для інших видів вихідної сировини вони дають негативний результат.

В певній мірі вирішити цю проблему нам вдалося шляхом не стільки варіації різноманітною природою і складом хімічних модифікаторів, скільки знаходження певної послідовності їх застосування. Виявлено, що найоптимальнішою технологією хімічної модифікації для усіх досліджених в даній роботі матеріалів є наступна (зі збереженням нижченаведеної послідовності операцій)

- Обробка концентрованою HF (22÷24 год), відмивка у дистильованій воді до pH=5,5.

- Обробка концентрованою HCl (22÷24 год), відмивка у дистильованій воді до pH=5,5.

- Обробка 30% HNO₃ (24 год), відмивка у дистильованій воді до pH=5,5.

В результаті максимальна питома ємність, наприклад для матеріалу №1, збільшилася на 15%, а для матеріалу №2 - на 10 %. Принагідно зазначимо, що дана технологія дала позитивний результат і при застосуванні нами її до активованого вугілля, отриманого як з фенол-формальдегідних смол, так і з фруктових кісточок [16].

Очевидним є те, що будь-яка хімічна модифікація спрямована більшим чином (хоч і не тільки) на зміну пористої структури матеріалу, в той час як зміна електронної будови є опосередкованим результатом. Для цільового, переважаючого впливу на електронну будову активованого вугілля потрібно знайти інший підхід. В якості останнього ми пропонуємо „інтеркаляційний” механізм модифікації електронної будови, суть якого полягає у впровадженні у можливі графітізовані області матеріалу, чи в нанопори сульфат-іонів з наступною їх деінтеркаляцією. Послідовність операцій – наступна:

- до 1 грама вугілля в 10 мл H₂SO₄ додається при перемішуванні розчин K₂Cr₂O₇ в концентрованій H₂SO₄;
- перемішування 10-15 хв;
- нагрів до 250°C, витримка при цій температурі впродовж 2 год.

Такий підхід для матеріалу №2 забезпечив зростання максимальної питомої ємності більш як на 20%.

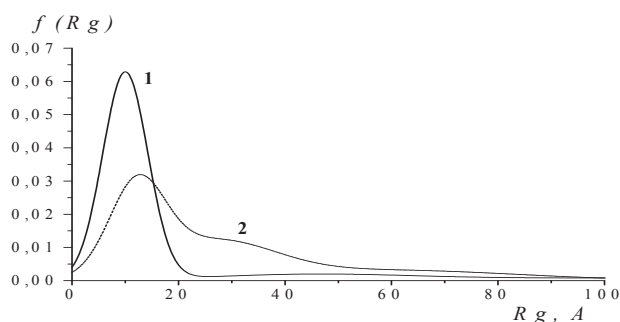


Рисунок 4. Функція розподілу пор за їхніми розмірами для АВ, отриманого з матеріалу №5 при тривалості проведення процесу активації 90 хвилин —(1) та 30 хвилин —(2)

Порометричний аналіз, проведений за методом малокутового рентгенівського розсіювання [17], показав, що максимум функції розподілу пор за їхнім діаметром при максимальній питомій ємності для матеріалів №2, №3 та №5 (табл.2) лежить в оптимальному для конденсаторобудування околі значень – 2 нм. При цьому встановлена суттєва залежність зазначеної функції роз-

поділу від тривалості проведення процесу активаційної карбонізації, яка добре ілюструється рис. 4.

На рис. 5а наведена циклічна вольтамперометрична крива для МНЕ першого типу, яка засвідчує досить помітний вклад в загальну ємність редокс-ємності. До такого ж висновку доходимо при аналізі діаграми Найквіста (рис. 5б).

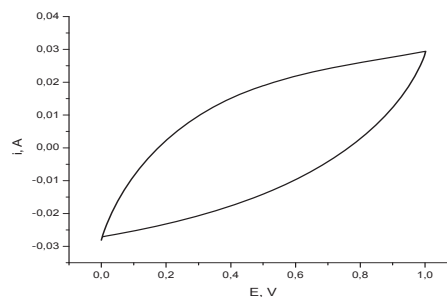


Рисунок 5а. Циклічна вольтамперометрична крива для МНЕ першого типу на базі матеріалу №3, при швидкості розгортки напруги 0,01 В/с

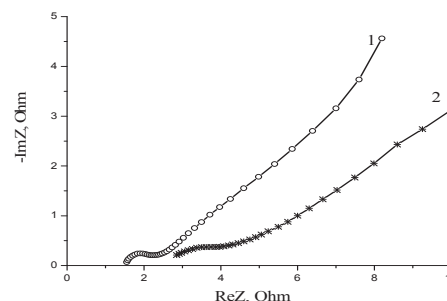


Рисунок 5б. Діаграми Найквіста для МНЕ першого типу на базі матеріалу №3 при напругах постійного зміщення: 0В —(1) та 1 В — (2)

Значення ємності для елементу типорозміром „2016” склало величину 2Φ , що відповідає значенням для аналогічних конденсаторів, які пропонує ринок.

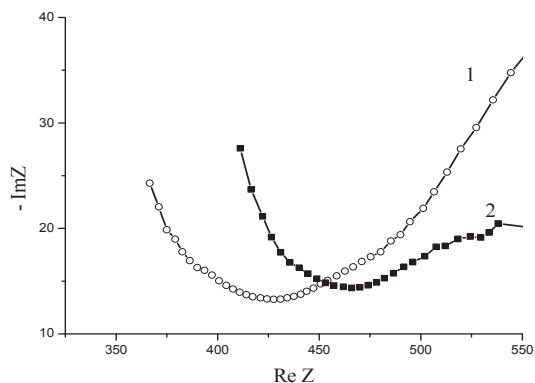


Рисунок 6. Діаграми Найквіста для МНЕ другого типу на базі матеріалу №3 при напругах постійного зміщення: 0 В — (1) та 1 В — (2)

Як видно з рис. 6, для МНЕ другого типу на базі активованого вугілля фірми Norit Supra теж реалізується

псевдоємність. Значення питомої ємності є меншим від МНЕ першого типу, виготовлених з матеріалів, отриманих в даній роботі.

4. Висновки

Для отримання активованого вугілля використувалося волокно льону п'яти різних типів, яке піддавалося фізичній паро газовій активації. Встановлено, що оптимальна маса вихідного матеріалу в активаторі становить 10г. Температура активації становила 880°C. Максимальної ємності 148 Ф/г вдалося досягнути для матеріалу №5 при активації його протягом 90 хв.

Підвищення ефективності роботи ПЕШ в отриманому за вище вказаним способом АВ досягається шляхом хімічної а також інтеркаляційної активації за наступними схемами.

Хімічна активація:

- Обробка концентрованою HF (22÷24 год), відмивка у дистильованій воді до pH=5,5.
- Обробка концентрованою HCl (22÷24 год), відмивка у дистильованій воді до pH=5,5.
- Обробка 30% HNO₃ (24 год), відмивка у дистильованій воді до pH=5,5.

Після доактивації максимальна питома ємність, наприклад для матеріалу №1, збільшилася на 15%, а для матеріалу №2 - на 10 %.

Інтеркаляційна активація:

- до 1 грама вугілля в 10 мл H₂SO₄ додається при перемішуванні розчин K₂Cr₂O₇ в концентрованій H₂SO₄;
- перемішування 10-15 хв;
- нагрів до 250°C, витримка при цій температурі впродовж 2 год.

Такий підхід для матеріалу №2 забезпечив зростання максимальної питомої ємності більш як на 20%.

На основі отриманої в роботі полімерної композиції було виготовлено конденсатор, ємність якого становила 2 Ф, що відповідає робочій ємності наявних на ринку конденсаторів. Механізм ємності в такому конденсаторі найімовірніше пов'язаний з фарадеївською псевдоємністю.

Література

1. Венгрин Б.Я., Коцай Г.М., Григорчак І.І. Модифікація пористої структури активованого вуглецю та оптимізація складу електродів суперконденсаторів на їх основі// В кн.: "Відкрита науково-технічна конференція професорсько-викладацького складу Інституту телекомунікацій, радіоелектроніки та електронної техніки Національного університету "Львівська політехніка" з проблем електроніки". Тези доповідей. м. Львів, Україна, 5-7 квітня 2005, С.11.
2. Бахматюк Б.П., Григорчак І.І., Венгрин Б.Я., Мерена Р.І., Швець Р.Я. Вплив хімічної обробки активованого вугілля на ємність конденсатора з подвійним електричним шаром// In: Third International workshop "Relaxed, nonlinear and acoustic optical processes; materials-growth and optical properties". Proceedings. Lutsk-Shatsk Lakes, Ukraine, 6-10 September 2006, P.148-150.

3. Chi-Chang Hu, Wen-Yar Li and Jeng-Yan Lin. The capacitive characteristics of supercapacitors consisting of activated carbon fabric-polyaniline composites in NaNO₃// Journal of Power Sources, 137 (2004), P.152-157.
4. Feng-Chin Wu, Ru-Ling Tseng, Chi-Chang Hu and Chen-Ching Wang. Effects of pore structure and electrolyte on the capacitive characteristics of steam- and KOH-activated carbons for supercapacitors// Journal of Power Sources, 144 (2005), P.302-309.
5. K. Kierzek, E. Frackowiak, G. Lota, G. Gryglewicz and J. Machnikowski. Electrochemical capacitors based on highly porous carbons prepared by KOH P.515-523.
6. A. B. Fuertes, Fernando Pico, Jose M. Rojo. Influence of pore structure on electric double-layer capacitance of template mesoporous carbon. Journal of Power Sources. 133 (2004) 329-336.
7. Mark W. Verbrugge, Ping Liu, Souren Soukiazian. Activated-carbon electric-double-layer capacitors: electrochemical characterization and adaptive algorithm implementation. Journal of Power Sources 141 (2005) 369-385.
8. K. Rajendra Prasad and N. Munichandiah. High energy and high power characteristics of a solid-state redox supercapacitor.
9. A. Malinauskas, J. Malinauskiene, A Ramanavicius. Conducting polymer-based nanostructured materials: electrochemical aspects. Nanotechnology 16 (2005) R15-R62.
10. Нисино А., Есида А., Танахаси И., Тадзима И., Ямасита М., Муракака Г., Енэда Х. Плоские конденсаторы с двойным электрическим слоем с поляризуемыми электродами из активированного углеродного волокна : Пер. с японск. // National Technical Report. - 1983. - Vol. 31. - № 3. - P. 318 - 330.
11. Conway B. E. Electrochemical Supercapacitors.- New York: Plenum Publishing, 1999.- 698 P.
12. Yoon S. I., Lee T., Hyeon S. M. On electric double layer capacitors performance of a new mesoporous carbon // J. Electrochem. Soc. - 2000. - Vol. 147. - P. 2507 - 2512.
13. Григорчак І. І. Молекулярні накопичувачі енергії: основні засади та новітні напрямки технологій // Фіз. і хімія тв. тіла.- 2002.- Т. 3.- № 14. - С. 7- 25.
14. Feng-Chin Wu, Ru-Ling Tseng, Chi-Chang Hu, Chen-Ching Wang. Effects of pore structure and electrolyte on the capacitive characteristics of steam- and KOH-activated carbons for supercapacitors. Journal of Power Sources 144 (2005) 302-309
15. Bakhmatyuk B. P., Venhryn B. Ya., Grygorchak I. I., Micov M. M., Kulyk Yu. O. On the hierarchy of the influences of porous and electronic structures of carbonaceous materials on parameters of molecular storage devices // Electrochimica Acta.- 2007. - Vol. 52. - P. 6604 - 6610.
16. B.P. Bakhmatyuk, B.Ya. Venhryn, I.I. Grygorchak, M.M. Micov. Influence of chemical modification of activated carbon surface on characteristics of supercapacitors. Journal of Power Sources 180 (2008) 890-895.
17. Б.Я.Венгрин, І.І.Григорчак, Ю.О.Кулик, С.І.Мудрий, Р.Я.Швець. Дослідження пористої структури вуглецевих матеріалів методом малокутового рентгенівського розсіяння// Фізика і хімія твердого тіла, - 2007. - Т.8.- № 2. - С.418-421.