

НОВІ ЕЛЕКТРОДНІ МАТЕРІАЛИ ДЛЯ СУПЕРКОНДЕНСАТОРІВ

В.А.Бухаров

Чернівецьке відділення Інституту проблем матеріалознавства НАН України,
вул. Вільде, 5, Чернівці, 58001
e-mail: chimsp@ukrpost.ua

Розроблена технологія отримання матеріалів для електродів суперконденсаторів. Вона випробувана на таких матеріалах, як кукурудзяні рильця та сажка. З отриманих матеріалів були зібрані суперконденсатори. Були визначені питомі характеристики електродних матеріалів. Максимальна отримана питома ємність становить 250Ф/г; питома енергія – 8,69 Вт·год/кг, питома потужність – 12,5 кВт/кг. За величиною питомої енергії та питомої потужності електродний матеріал можна віднести до тих, що містять нанотрубки.

Бурхливий розвиток радіоелектронних пристроїв сприяє зростанню попиту на нові джерела живлення, які мають кращі питомі характеристики, більший термін служби, підвищену надійність. З іншого боку є бажаною низька вартість та доступність сировини, яка використовується при їх виробництві. З точки зору терміну служби, кількості робочих циклів заряд-розряд, а також максимальної питомої потужності найбільш перспективними є суперконденсатори (СК) [1–3].

Суперконденсатори або конденсатори на подвійному електричному шарі відомі вже давно. У 1957 з'явився перший патент [4], в якому описувався конденсатор, заснований на вуглецевому матеріалі із розвиненою поверхнею. Перші промислові суперконденсатори з'явилися у 1969 році [2]. Але суперконденсатори стали відомими лише у дев'яностих, що пов'язано із створенням на їх основі гібридних джерел живлення для електромобілів. Гібридне джерело живлення є поєднанням суперконденсатора та іншого джерела, такого як акумулятор або паливний елемент. Суперконденсатор у гібридному джерелі живлення забезпечує пікові навантаження і є своєрідним енергетичним „кешем”, у той час як інша частина забезпечує великий запас енергії.

Суперконденсатори мають високу потужність та короткий час заряду, їх застосовують у системах електростартерного пуску двигунів автомобілів та тракторів, дизель-генераторних агрегатів, турбогенераторів, дизельних двигунів суден та тепловозів для забезпечення високих обертів двигуна під час пуску. Вони є ефективним засобом для надійного пуску двигунів при низьких температурах, а також у випадку значного розряду акумуляторної батареї.

Всі світові автовиробники, а також ряд спеціалізованих компаній розпочали виробництво або ведуть розробку гібридного автотранспорту. З усіх накопичувачів енергії, які сьогодні існують, суперконденсатори найбільше підходять для використання у системах рекуперації енергії при гальмуванні [5].

Накопичення заряду в суперконденсаторах відбувається на надзвичайно тонкій межі (шар Гельмгольца) твердого електроду та рідини-електроліту. Схематично будову суперконденсатора наведено на рис. 1. Суперконденсатор складається з електродів, виготовлених на основі матеріалів із розвиненою внутрішньою поверхнею, розділених сепаратором і поміщених у герметичний корпус. Внутрішнє середовище СК заповнене

електролітом. Таким чином суперконденсатор являє собою послідовно з'єднані через опір електроліту два конденсатори-електроди.

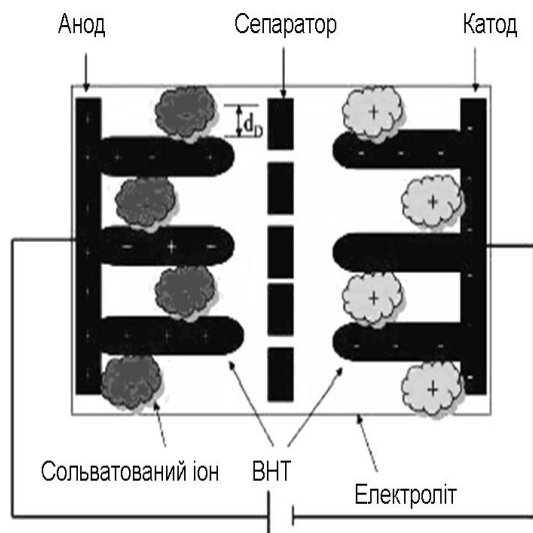


Рис.1. Схематична будова суперконденсатора.

Електрод є тим кращим, чим більший заряд він здатний накопичувати, і чим швидше він здатен його віддавати. Як і для будь-якого конденсатора, в процесі заряду зростає потенціал електрода. Максимальний потенціал у свою чергу залежить від роду електроліту і обмежений потенціалом електрохімічного розкладу розчинника. Для водних електролітів він становить 1÷1,2 В, а для органічних 3÷4 В.

Сьогодні найбільш поширені СК на основі вуглецевих матеріалів [2], які дозволяють одержувати велике значення внутрішньої поверхні та мінімальні значення складової внутрішнього опору, що відповідає опору матеріалу електродів. Останнім часом активно ведуться дослідження СК з електродами на основі вуглецевих нанотрубок. У результаті таких досліджень було встановлено, що СК з електродами на основі вуглецевих нанотрубок володіють кращими питомими характеристиками порівняно з іншими суперконденсаторами на основі вуглецевих матеріалів (рис.2) [1].

Для отримання вуглецевих нанотрубок можуть використовуватися різні ме-

тоди, але більшість з них є дорогими через значні енергетичні витрати, необхідне складне сучасне обладнання, тощо. Крім того не будь-які матеріали, які містять нанотрубки дозволяють отримувати високі питомі характеристики при їх використанні в якості електродного матеріалу. Значення має діаметр нанотрубок, їх вміст у активному матеріалі, чи є нанотрубки декапсульованими (розкритими), чи є вони гідрофільними.

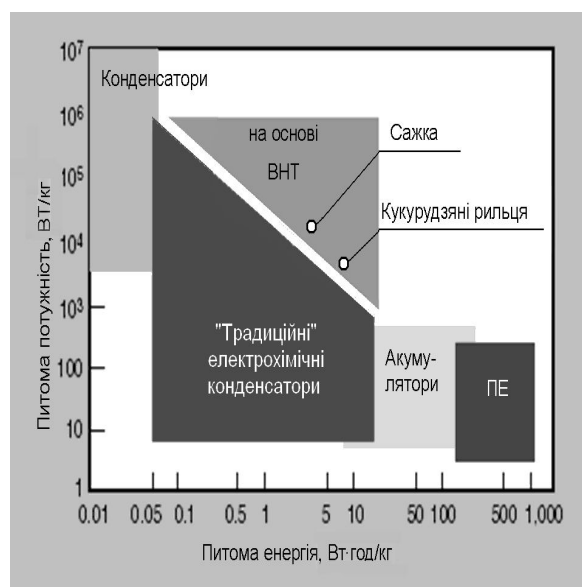


Рис.2. Порівняння питомої енергії та питомої потужності різних джерел струму.

У 2005 році групою китайських вчених було опубліковано статтю, яка мала назву „Отримання вуглецевих нанотрубок з трави” [6]. У даній роботі мова йшла про технологію, яка дозволяє з дешевої і доступної, поширеної рослинної сировини отримувати багатостінні нанотрубки з виходом близько 15% при довжині близько 1 мкм та діаметрі 30-50 нм.

Ми намагалися повторити описану технологію для створення електродних матеріалів на основі вуглецевих нанотрубок. Особливість технології полягала у тому, що в процесі карбонізації використовувався кисень, внаслідок чого судини рослин перетворювалися у нанотрубки. Технологія, яку ми використовували складалася з просушування рослинної сировини, циклу з близько десяти карбонізацій

при температурі близько 600°C у присутності деякої кількості кисню. В ролі сировини було використано кукурудзяні рильця та гриб-паразит кукурудзи – сажку.

Отриманий таким способом активний матеріал не виправдав покладених на нього сподівань по відношенню до питомих характеристик, оскільки показав величину питомої ємності 30-40 Ф/г із розрахунку на електродний матеріал, і значний внутрішній опір. Нами було встановлено, що отримані матеріали виявилися гідрофобними. У цьому можна було переконаватися, висипавши невелику кількість матеріалу, що був отриманим даним способом, у воду чи електроліт. У такому випадку частина отриманого матеріалу залишалася на поверхні рідини.

Для того, щоб змінити властивості отриманого матеріалу, було використано активацію у лужному середовищі при температурі близько 900°C. Після активації матеріал почав активно всмоктувати воду. Матеріал, що був зваженим при вивантажуванні із вакууму, через кілька діб на повітрі збільшував свою масу на 12–15%, що може бути пояснено поглинанням водяної пари з повітря.

На основі отриманого матеріалу було зібрано зразки СК і досліджено їх параметри. Найкращі показники питомої ємності при використанні електроліту 30% водного розчину КОН показали зразки, де в якості сировини використовувались кукурудзяні рильця, а саме: до 250 Ф/г із розрахунку на активний матеріал. Матеріал, отриманий на основі сажки, також показав досить високий результат – 100 Ф/г.

Варто зазначити, що електроди не містили електропровідних добавок, які б зменшували внутрішній опір суперконденсатора (сажа графіт, тощо). Такі добавки позитивно впливають на питому потужність, одночасно зменшуючи питому ємність і питому енергію суперконденсаторів.

Для порівняння отриманих результатів із іншими суперконденсаторами, було розраховано питомі характеристики по відношенню до активного матеріалу.

Максимальна питома енергія склала 3,47 Вт·год/кг для сажки і 8,69 Вт·год/кг для кукурудзяних рилець. Максимальна питома потужність склала 12,5 кВт/кг для сажки та 8,7 кВт/кг для кукурудзяних рилець. Для визначення питомої енергії E_{num} та питомої потужності P_{num} використовувалися наступні співвідношення:

$$E_{num} = \frac{CU_0^2}{2 \cdot m_{ак}}$$

$$P_{num} = \frac{U_0^2}{4R_{вн} m_{ак}},$$

де C – ємність конденсатора; U_0 – номінальна напруга СК, $m_{ак}$ – маса активного матеріалу в СК $R_{вн}$ – внутрішній опір.

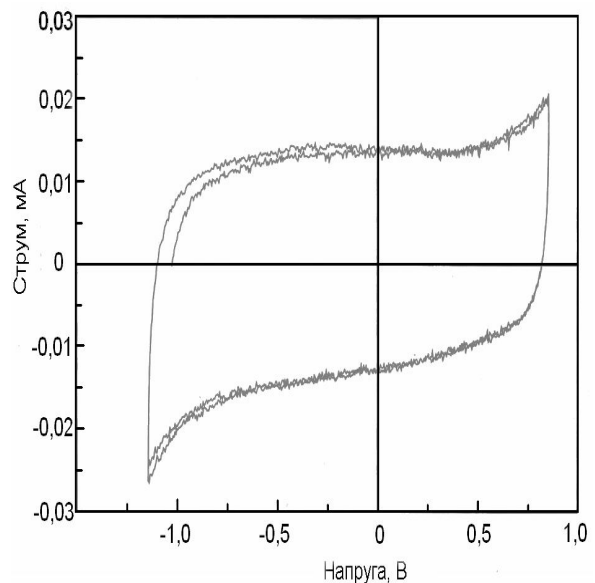


Рис. 3. Циклічна вольтамперграма суперконденсатора на основі сажки.

Проміряно циклічну вольтамперграму (рис. 3). З її вигляду видно, що отриманий нами електродний матеріал поводить себе як класичний електродний матеріал конденсаторів на подвійному електричному шарі. Відсутність піків свідчить про те, що окисно-відновні реакції відсутні, що є однією з головних ознак конденсаторів на подвійному електричному ша-

рі. При вимірюванні використовувалася швидкість розгортки по напрузі 5 мВ/с. Отримані співвідношення питомої енергії та питомої потужності перевищують зна-

чення, які притаманні звичайним СК, і, виходячи з діаграми (рис.2) отримані СК можна віднести до тих, які містять нанотрубки [1].

Література

1. S.Arepalli, H.Fireman, C.Huffman et al., JOM 57, 26 (2005).
2. R.Kötz, M.Carlen, Electrochim. Acta, 45, 2483 (2000).
3. T.Liu , T.V.Sreekumar , S.Kumar et al., Carbon 41, 2427 (2003).
4. H.E.Becker, U.S. patent 2800616 (to General Electric) (1957).
5. В Менухов, Электронные компоненты, 5, 59 (2000).
6. Z.Kang, E.Wang, B.Mao et al., Nanotechnology 16, 1192 (2005).

NEW ELECTRODE MATERIAL FOR SUPERCAPACITORS

V. Buharov

Chernivtsti Department of Institute of Material Science Problems,
Ukr. Nat. Acad. Sci., Vilde St. 5, Chernivtsi, 58001
e-mail: chimsp@ukrpost.ua

A technology of obtaining materials for electrodes of supercapacitors is developed. Corn stigmas and smut were used as initial components for electrode materials. Supercapacitors were assembled by using the obtained materials. Specific properties of these electrode materials are determined. Their maximum specific capacitance achieves 250F/g, the specific energy – 8.69 Ah/kg, and the specific power – 12.5 W/kg. According to the values of the specific energy and the specific power the electrode material can be ascribed to those based on nanotubes.