

МОДИФИКАЦИЯ СВОЙСТВ АКТИВИРОВАННОГО УГЛЕРОДА, ИСПОЛЪЗУЕМОГО В КОНДЕНСАТОРОСТРОЕНИИ

И.М. Будзуляк, Р.П. Лисовский, Р.И. Мерена, И.Ф. Миронюк,
Б.К. Остафийчук, Я.Т. Соловко

Прикарпатский национальный университет им. Василия Стефаника, Ивано-Франковск, Украина

Поступила в редакцию 03.11.05 г.

Исследованы характеристики электрохимических конденсаторов (ЭК), сформированных на основе нанопористого углерода (НУ), модифицированного специальной термической обработкой и допированием Cr и Mn. Установлено, что данная модификация НУ увеличивает удельную емкость соответствующих ЭК на 35–75% независимо от способа получения НУ.

The characteristics of the electrochemical capacitors (EC), formed on the basis of the nanoporous carbon (NC) modified by the special heat treatment and doped by Cr and Mn, are explored. It is set, that the given modification of NC increases the specific capacity of the proper EC on 35–75% regardless of NC receipt method.

В последние годы ведутся интенсивные исследования свойств нанопористых углеродных материалов, пригодных для формирования электродов конденсаторов, которые работают по принципу заряда/разряда двойного электрического слоя (ДЭС) или электрохимических конденсаторов (ЭК) [1–3]. При этом особенное внимание уделяется изучению структурных особенностей и электрохимического поведения таких материалов в разных электролитах, от которых непосредственно зависят свойства ДЭС, а соответственно и параметры таких конденсаторов. Однако целенаправленно изменять структуру и электрохимические свойства нанопористого углерода (НУ) в процессе его получения, как правило, не удается, поэтому для достижения необходимых параметров ЭК проводят их дополнительную термическую, химическую, лазерную или иную обработку. В частности, авторы работы [4] характеристики углеродного материала улучшали путем его допирования калием, авторы работы [5] исследовали возможность дополнительной активации углеродной ткани в присутствии CO_2 при 900°C , а авторы работы [6] характеристики НУ целенаправленно изменяли путем его обработки азотной кислотой.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Цель исследований – в установлении влияния дополнительной термической обработки в сочетании с допированием Mn и Cr на характеристики НУ с большой удельной поверхностью ($> 800 \text{ м}^2/\text{г}$), которые являются определяющими при его использовании в качестве электродного материала ЭК. Исходные углеродные материалы были получены из вишневых косточек (ВК) и из стирола (АУС). Их параметры представлены в таблице.

Параметры исходных углеродных материалов

Марка нанопористого углерода	Общая удельная поверхность, $\text{м}^2/\text{г}$	Удельная поверхность мезопор, $\text{м}^2/\text{г}$	Удельная емкость ЭК, $\text{Ф}/\text{г}$
ВК-3	828	356	74
АУС-5.4	980	372	105

В ходе эксперимента исходный НУ в кювете из нержавеющей стали нагревался без присутствия порообразователя в диапазоне температур $100\text{--}800^\circ\text{C}$ с активным доступом воздуха. В зависимости от температуры нагрева и времени, в течение которого проводился нагрев, определялась удельная емкость ЭК, сформированных на базе модифицированного НУ и проводились оценки их внутреннего сопротивления.

Допирование Cr, термически модифицированного НУ, осуществлялось химическим способом, путем восстановления Cr из водного раствора соли $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. Для этого навеску соли, растворенную в дистиллированной воде, перемешивали с НУ до получения однородной массы, добавляли соляную кислоту для создания кислой среды, в которой восстанавливали Cr цинковым порошком. Полученный осадок растворяли в воде, в соответствующих пропорциях перемешивая с НУ, и сушили при температуре 140°C до постоянной массы.

Для допирования НУ марганцем использовали перманганат калия KMnO_4 , в котором Mn имеет наивысшую степень окисления 7+. Выбор Mn определялся высокой электронной плотностью этих элементов [7], что, по идее, должно увеличить удельную проводимость НУ и удельную емкость ДЭС.

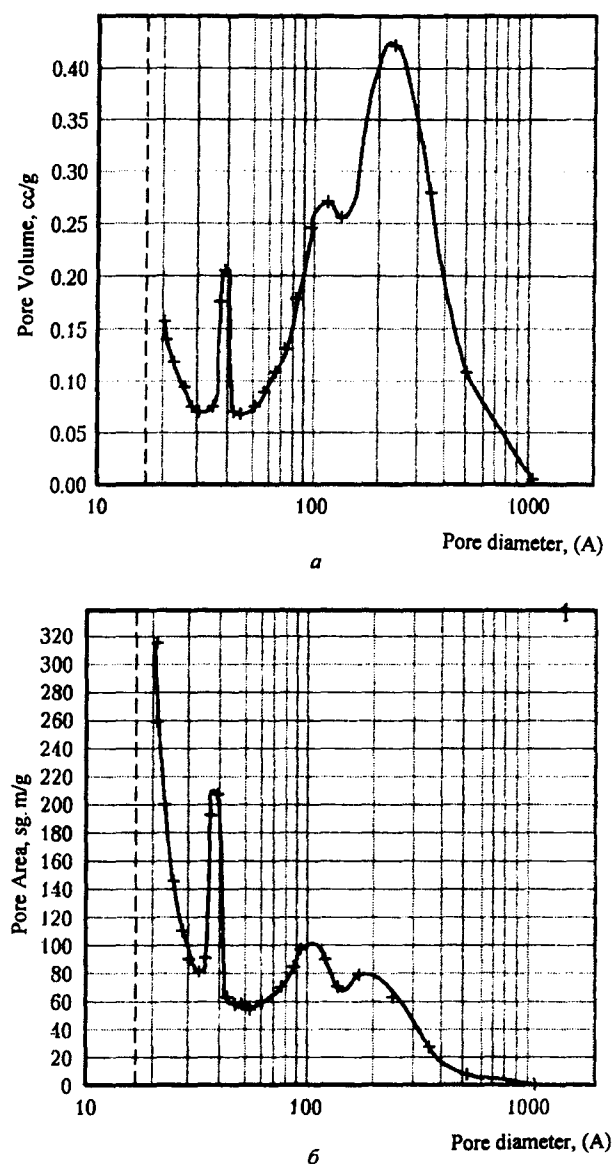


Рис.1. Распределение размеров пор: по диаметру (а) и по свободной поверхности (б)

Поэлементный анализ и распределение элементов по глубине образца осуществлялись методом вторично-ионной масс-спектрометрии (ВИМС) на масс-спектрометре МС 7201, который характеризуется следующими параметрами: ионный источник типа Пеннинга, обеспечивающий первичный ионный ток ионов Ag^+ с энергией 3–5 кэВ и плотностью тока до $\sim 5 \text{ мкА/мм}^2$; диаметр пятна травления – 1–3 мм; угол бомбардировки первичными ионами относительно нормали к поверхности образцов – 45° ; давление остаточных газов в камере объекта – $(7\text{--}8) \times 10^{-6} \text{ Па}$, парциальное давление аргона при рабочем источнике ионов – $(4\text{--}12) \cdot 10^{-5} \text{ Па}$.

Измерения емкости ЭК проводились в макетах типоразмера «2325» с дополнительной их герметизацией путем пропитки электроизоляционной про-

кладки раствором гудрона в толуоле. Электроды ЭК формировались в форме ламелек в никелевой сетке из смеси исследуемого НУ, токопроводящей добавки (ацетиленовая сажа или графит KS-5 фирмы «Lonza») и связующего материала (фторпласт) в соотношении 75 : 20 : 5 вес.%. Электролитом служил 30%-ный водный раствор КОН с добавлением 0.3% LiOH.

Заряд/разрядные и потенциодинамические кривые снимали на потенцио/гальваностате AUTOLAB PGSTAT 12. Токи заряда и разряда ЭК для всех измерений составляли 50 мА; напряжение на зажимах элемента равнялось 1 В; максимальное количество заряд/разрядных циклов – $3 \cdot 10^3$. Скорость развертки потенциала – 0.01 В/с.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Варьируя температуру и время дополнительной термической обработки, для каждой марки НУ авторы статьи установили оптимальные режимы обработки, при которых зависимости удельной емкости соответствующих ЭК от температуры и времени являются максимальными. Результаты проведенных исследований показали, что удельная емкость ЭК максимальна для НУ, термически обработанного при температуре 400–500°C на протяжении 40–45 хв. Естественно предположить, что при указанных параметрах процесса (время, температура) высокотемпературной обработки формируется система пор с оптимальным соотношением между объемными долями ультрамикропор ($> 0.7 \text{ нм}$), микропор (0.7–2 нм), мезопор (2–20 нм) и макропор ($> 20 \text{ нм}$), которое в нашем случае в среднем составляет 15 : 40 : 20 : 25. Распределение пор по диаметру и величине удельной поверхности для термически модифицированного НУ марки АУС представлено на рис 1. Кроме этого данная обработка оптимизирует распределение микропор за их диаметрами, так что резкий максимум такого распределения приходится на $d_{\text{ф}} = 4 \text{ нм}$, который является оптимальным для используемого электролита и существенно повышает емкость ЭК на основе НУ, где реализуется такое распределение. В частности, такая обработка приводит к росту удельной емкости ЭК, сформированных как на основе марки ВК, так и на основе НУ марки АУС (рис. 2) примерно на 60–70% при фактической неизменности его внутреннего сопротивления.

На рис.3 представлены потенциодинамические кривые, снятые при скорости развертки потенциала 0.01 В/с, для ЭК, сформированного на основе исходного НУ (кривая 1) и для ЭК, сформированного на основе термически обработанного НУ (кривая 2) с использованием водного электролита. Из анализа полученных результатов следует, что проведение высокотемпературной обработки НУ способствует увеличению удельной емкости соответ-

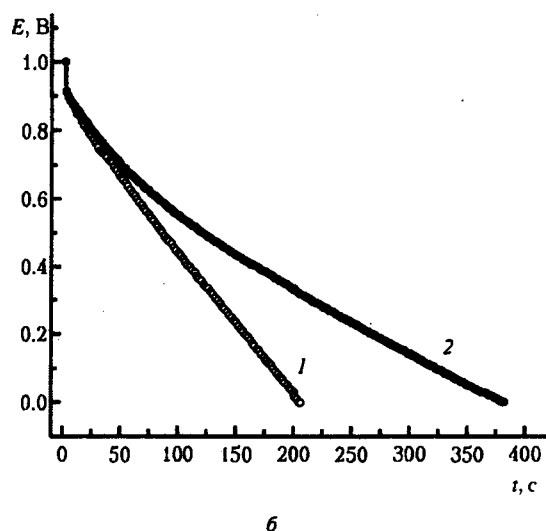
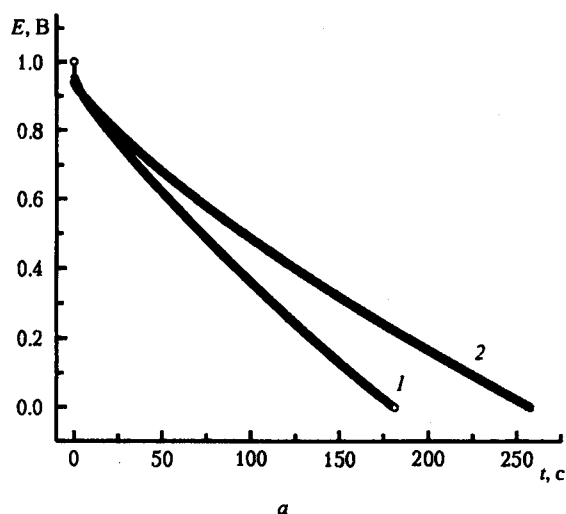


Рис.2. Вид разрядных кривых, характеризующих поведение ЭК с двумя электродами на основе НУ: а – ВК, б – АУС (1 – до высокотемпературной доактивации; 2 – после высокотемпературной доактивации при температуре 500°C и времени выдержки 40 мин)

вующих ЭК. При использовании углеродного материала марки АУС, как видно из рис.3, б (кривая 2), в ЭК происходят электрохимические процессы на границе раздела электрод/электролит, которые вносят соответствующий вклад в общую величину удельной емкости ЭК. Такой вид циклической вольтамперограммы свойствен для ЭК, в которых происходят окислительно-восстановительные реакции. Очевидно, высокотемпературная обработка АУС способствует не только формированию системы пор с оптимальным соотношением между объемными долями ультрамикропор, микропор, мезопор и макропор, но и прививанию функциональных групп ($\text{COOH} > \text{C}=\text{N}, \text{OH}$), которые инициируют фарадеевские процессы, при заряде/разряде ЭК.

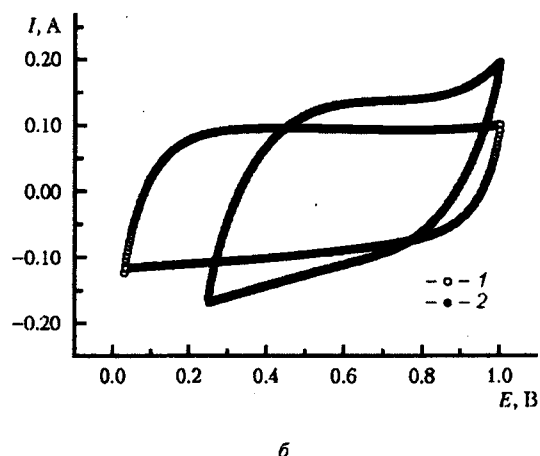
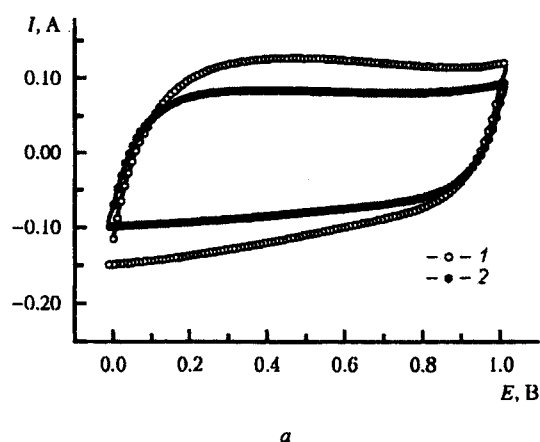


Рис.3. Потенциодинамические кривые, полученные для ЭК с двумя электродами на основе НУ: а – ВК, б – АУС (1 – до высокотемпературной доактивации; 2 – после высокотемпературной доактивации при температуре 500°C и времени выдержки 40 мин)

На рис.4, а показана зависимость величины удельной емкости ЭК от процентного содержания внедренного металла в модифицированный НУ. Максимум удельной емкости соответствующего конденсатора приходится на материал, в который внедрено 0.2–0.3% хрома и 0.3–0.4% марганца от общей массы в электродах. Последующее увеличение количества металла уменьшает величину емкости, очевидно, через блокировку металлом микропор и соответственно уменьшение площади активной поверхности. Внутреннее сопротивление данных конденсаторов монотонно уменьшается с ростом количества внедренного металла (рис.4, б) и при значениях в 0.2–0.4 вес.% от общей массы составляет 0.12–0.18 Ом для ВК и 0.32–0.37 Ом для АУС.

На рис.5 представлено распределение элементов по глубине образца. Согласно экспериментальным результатам ВИМС при внедрении ионов Mn (до 1%) наблюдается неравномерное распределение Mn^{7+} по глубине в приповерхностном слое, по сравнению с ионами Cr . Ионы кислорода при внедрении

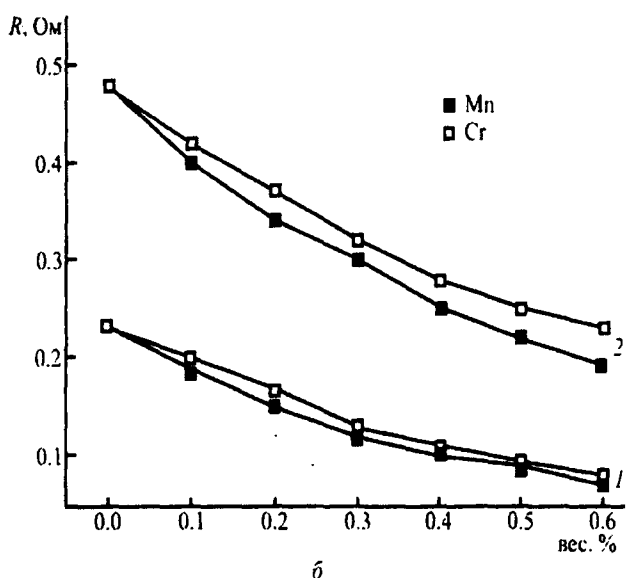
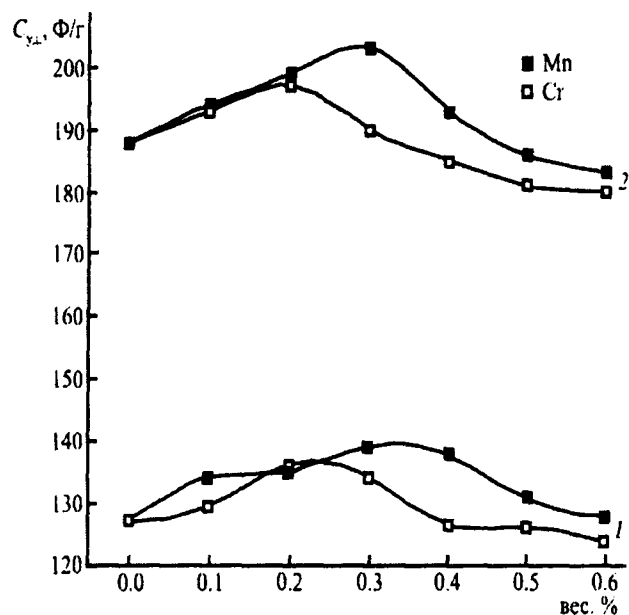


Рис. 4. Зависимость удельной емкости (а) и внутреннего сопротивления (б) электрохимических конденсаторов от содержания внедренного в модифицированный НУ металла: 1 – ВК, 2 – АУС

Мп распределяются равномерно по глубине, в то время как при внедрении Сг наблюдается некоторый спад. Мы предполагаем, что такое распределение элементов зависит не только от типа внедренных элементов, но и от видоизмененной пористой структуры самого приповерхностного слоя.

На рис.6 показаны типичные вольтафарадные характеристики суперконденсаторов, сформированных на основе НУ с внедренным хромом. Как видно из рисунка, внедрение хрома приводит к симметризации вольтафарадных характеристик, то есть такое внедрение приводит к увеличению удельной емкости в положительной области потенциала.

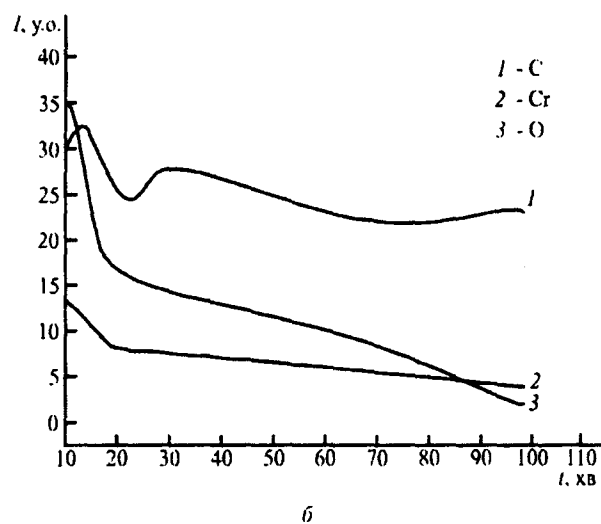
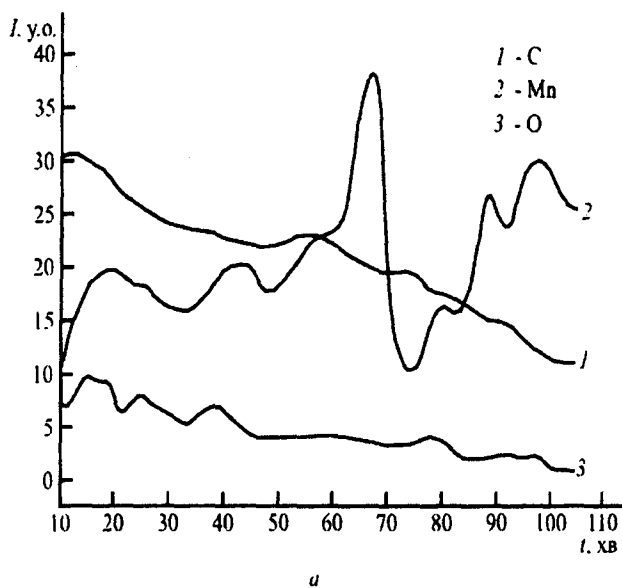


Рис.5. Распределение элементов по глубине от времени стравления ионами Ag^+ : а – НУ, допированный ионами Мп; б – НУ, допированный ионами Сг

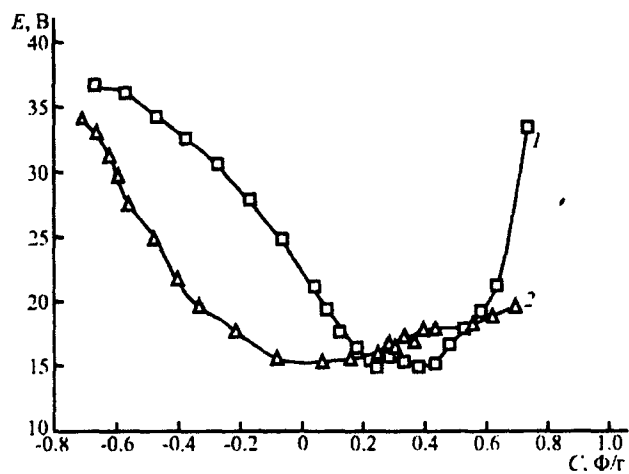


Рис.6. Вольтафарадные зависимости для 1 – НУ, допированного Сг; 2 – исходного НУ

ВЫВОДЫ

Полученные результаты свидетельствуют об эффективности примененных приемов модификации НУ, который используется для изготовления электродов ЭК. В частности, кроме существенного увеличения удельной емкости и уменьшения внутреннего сопротивления, термическая обработка и допирование Mn и Cr расширяют область потенциалов, в которой фарадеевские процессы практически не влияют на емкость ЭК. Кроме того, результаты масс-спектрометрических исследований свидетельствуют о том, что внедренные в матрицу НУ металлы проникают на значительные глубины, а следовательно, в процессе многократного заряда/разряда

они не вымываются электролитом, что обеспечивает стабильность кулоновской эффективности ЭК в течение большого ($> 10^5$) количества циклов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Kötz R., Carlen M. // *Electrochimica Acta*. 1999. V.45, №15–16. P.2483.
2. Вольфович Ю.М., Сердюк Т.М. // *Электрохимия*. 2002. Т.31, №9. С.1043.
3. Endo M. et al. // *Carbon Science*. 2001. V.1, №3. P.117.
4. Ковалюк З.Д., Будзуляк І.М., Орлецький В.Б. // *Наук. вісн. Чернівеч. ун-ту. Фізика. Електроніка*. 2001. Вип.102. С.76.
5. Salitra G. et al. // *J. Electrochem. Society*. 2000. V.147(7). P.2486.
6. Braun A. et al. // *Carbon*. 2002. V.40. P.375.
7. Немошкालенко В.В. Рентгеновская эмиссионная спектроскопия металлов и сплавов. Киев: Наук. думка, 1972.