

УЛЬТРАЗВУКОВА МОДИФІКАЦІЯ ЕЛЕКТРОДНИХ МАТЕРІАЛІВ СУПЕРКОНДЕНСАТОРІВ

О. В. Балабан

*Національний університет «Львівська політехніка»,
м. Львів, Україна*

Надійшла до редакції 12. 05. 2014

Методами імпедансної спектроскопії та гальваностатичного заряду-розряду досліджено електродні матеріали на основі вугілля березового (ВБ) та лляного (ВЛ), а також нанокарбону (НК). Доведено, що ультразвукове опромінення сприяє росту питомої ємності ВБ та ВЛ більше, ніж НК. З вольт-фарадних залежностей визначено зміщення положення рівня Фермі у досліджених матеріалах після модифікації ультразвуковою хвилею.

Ключові слова: суперконденсатор, подвійний електричний шар, нанокарбон, вугілля березове і лляне.

УЛЬТРАЗВУКОВАЯ МОДИФИКАЦИЯ ЭЛЕКТРОДНЫХ МАТЕРИАЛОВ СУПЕРКОНДЕНСАТОРОВ

О. В. Балабан

Методами импедансной спектроскопии и гальваностатического заряда-разряда исследованы электродные материалы на основе угля березового (УБ) и льняного (УЛ), а также нанокарбона (НК). Доказано, что ультразвуковое облучение способствует росту удельной емкости УБ и УЛ больше, чем НК. Из вольт-фарадных зависимостей определено смещение уровня Ферми в исследованных материалах после модификации ультразвуковой волной.

Ключевые слова: суперконденсатор, двойной электрический слой, нанокарбон, уголь березовый и льняной.

ULTRASONIC MODIFICATION OF ELECTRODE MATERIALS OF SUPERCAPACITORS

O. V. Balaban

Electrode materials based on birch charcoal (BC) and flax fibers (FF) and nanocarbon (NC) were studied using impedance spectroscopy and galvanostatic charge-discharge methods. It was proved that ultrasonic treatment promotes more increase in specific capacity of BC and FF than of NC. The shifts of the Fermi level of ultrasonic modified materials were obtained from the volt-farad dependencies.

Keywords: supercapacitor, double electric layer, nanocarbon, birch charcoal, flax fibers.

ВСТУП

У якості активних електродних матеріалів для суперконденсаторів широко використовують активовані вуглецеві матеріали. Це обумовлено наявністю в них розвиненої пористої поверхні, на межі якої з електролітом утворюється подвійний електричний шар (ПЕШ). Саме від його будови залежать характеристики суперконденсаторів.

Для покращення як ємнісних характеристик суперконденсаторів [1, 2] так і потужності літєєвих джерел живлення [3—5] часто використовують різноманітні методи модифікування їхніх вихідних катодних

матеріалів. Проте, деякі з використовуваних методів є дорогі, інші — не екологічні, а ще інші можуть бути мало ефективними. Тому питання пошуку нових ефективних методів модифікації досі залишається актуальним. З іншого боку все частіше у науковій літературі зустрічаються роботи про широке застосування ультразвуку [6—8]. Незважаючи на великий потенціал використання ультразвуку високої інтенсивності, що забезпечує протікання хімічних реакцій [9, 10] за високої температури і тиску, розуміння механізмів впливу ультразвукової обробки порошкових матеріалів суперконденсаторів за

кімнатної температури і тиску навколишнього середовища знаходиться на низькій стадії. Хоча сьогодні вже достатньо вивчена подрібнювальна дія ультразвукового опромінення [6], проте на питання: як опромінення впливатиме на електронну структуру електродних матеріалів, поки немає однозначної відповіді.

Метою даної роботи є дослідження ефективності застосування ультразвукової обробки вуглецевого матеріалу, отриманого із лляного волокна (ВЛ) та березової тирси (ВБ), а також нанокарбону (НК), для покращення характеристик конденсаторів з ПЕШ.

МЕТОДИКА ЕКСПЕРИМЕНТУ

Досліджувані матеріали (по 0,2 г) поміщали у 50 мл дистильованої води і опромінювали ультразвуком протягом 20 хв. Ультразвукова хвиля мала частоту 22 кГц і генерувалась п'єзокерамічним циліндром.

Електрохімічні дослідження проводили в трьохелектродній комірці з хлорсрібним електродом порівняння. 30 % водний розчин КОН використали в якості електроліту. Імпедансні виміри виконували в частотному діапазоні 10^{-3} — 10^6 Гц за допомогою вимірювального комплексу «AUTOLAB/PGSTAT-100» фірми «ECO CHEMIE» (Нідерланди), укомплектованого комп'ютерними програмами FRA-2 та GPES. Імпедансні дані моделювали за допомогою програмного пакету ZView 2.3 (Scribner Associates). Цикли «заряд-розряд» забезпечували електронним гальваностатуючим пристроєм.

КОНЦЕПТУАЛЬНІ ПОЛОЖЕННЯ

Ємність ПЕШ, сформованого на межі електроліту і неметалічної твердої фази визначається співвідношенням:

$$C^{-1} = C_{SC}^{-1} + C_H^{-1} + C_G^{-1}, \quad (1)$$

де C_H — ємність Гельмгольца — ємність щільної частини ПЕШ, C_G — ємність Гуї-Чепмена — ємність дифузійного шару в електроліті, що зазвичай значно перевищує C_H , C_{SC} — ємність області просторового заряду (ОПЗ) в твердій фазі, яка, зокрема, може блокувати C_H . Зрозуміло, що деблокуванню

гельмгольцевої ємності сприяє збільшення C_{SC} , яка в свою чергу є пропорційна до густини станів на рівні Фермі $D(E_F)[11]$:

$$C_{SC} = e_0 \{ \epsilon_{SC} \epsilon_0 D(E_F) \}^{\frac{1}{2}}, \quad (2)$$

де ϵ_{SC} — відносна діелектрична проникність ОПЗ, ϵ_0 — діелектрична стала вакууму, e_0 — заряд електрона.

Власне підвищення C_{SC} і повинна забезпечувати технологія модифікування. Але не тільки чи не обов'язково. Адже, ємність C_{SC} може бути шунтована паралельною провідністю, яка визначається не тільки концентрацією делокалізованих носіїв (що є пропорційною $D(E_F)$), але і їхньою рухливістю, яка в нанопористих вуглецевих композитах за природою є перколяційною і залежить від фрактальної геометрії [12—14]. Очікується, що ультразвукове опромінення, вплинувши на фрактальну будову [15] та зміну енергетичної домішкової топології [16], модифікує параметри ПЕШ.

РЕЗУЛЬТАТИ ТА ЇХ ОБГОВОРЕННЯ

Для усіх вихідних та оброблених ультразвуком матеріалів криві «заряд-розряд» мають лінійний вигляд (рис. 1а). Це свідчить про відсутність хімічних реакцій і високу кулонівську ефективність. Проте зміна величини питомої ємності (рис. 1б) після ультразвукового впливу є різною: якщо після опромінення ВБ і ВЛ вона зростає на 50 % і 38 %, відповідно, то для НК такі зміни не спостерігаються.

Діаграми Найквіста (рис. 2а) усіх досліджених у роботі матеріалів мають характерний для ємнісного накопичення енергії в ПЕШ вигляд, тому і моделюються однією електричною схемою (рис. 2б). Вона складається із: R_e — опору електроліту, послідовно приєднаних драбинчастої схеми де Леві [17] та, згідно підходу Войта, ланки $R_{SC}C_{SC}$, що відображає процеси в ОПЗ, на характеристики якого впливатиме ультразвукове опромінення. Гіпотетично, природа такого впливу може полягати, насамперед, в зміні часу релаксації $\tau_{SC} = (R_{SC}C_{SC})^{-1}$ внаслідок зміни густини станів на рівні Фермі або/і зміни перколяційної рухливості. Те що перше

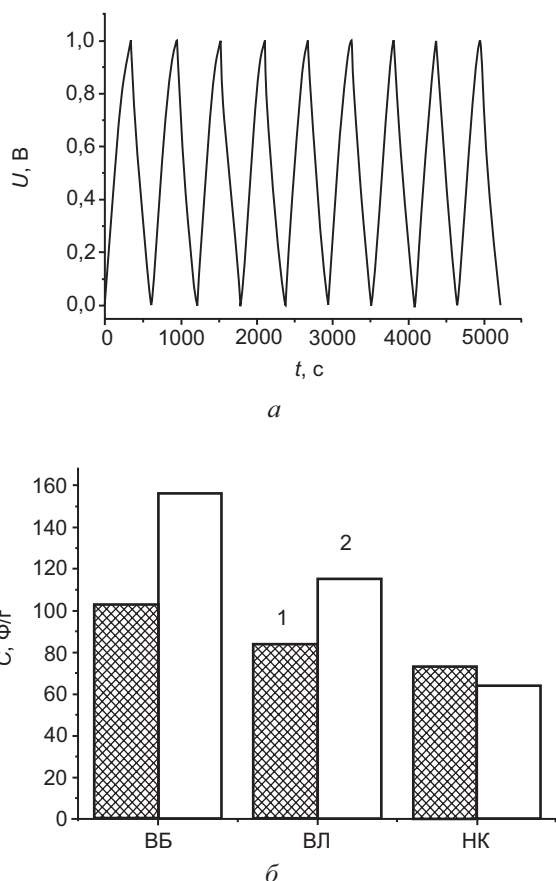


Рис. 1. Гальваностатичні цикли «заряд-розряд» (а) та питома ємність (б) межі розділу 30 % водного розчину КОН з вихідними (1) та обробленими ультразвуком (2) матеріалами

припущення вірне видно зі значень параметра C_{SC} (табл. 1). Відповідно до (2) зміна C_{SC} адекватна зміні густини станів на рівні Фермі.

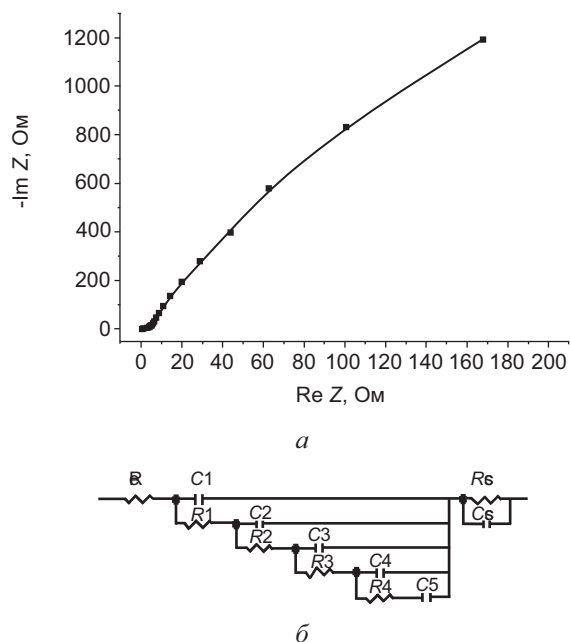


Рис. 2. Діаграма Найквіста (а) усіх досліджених матеріалів та відповідна електрична схема (б)

Внаслідок ультразвукової обробки густини станів зростає у ~ 2 рази для комірок з ВБ та на кілька порядків для комірок з ВЛ. А ось на НК аналогічний вплив не спостерігається.

Результати моделювання електричної схеми (табл. 1) показують, що питомі величини відповідних параметрів вихідних та оброблених зразків істотно відрізняються. Це може бути зумовлено не лише зміною густини станів на рівні Фермі, але і зміною його положення. Для обґрунтування цього припущення варто проаналізувати вольт-фарадні (рис. 3) залежності для ємності ОПЗ.

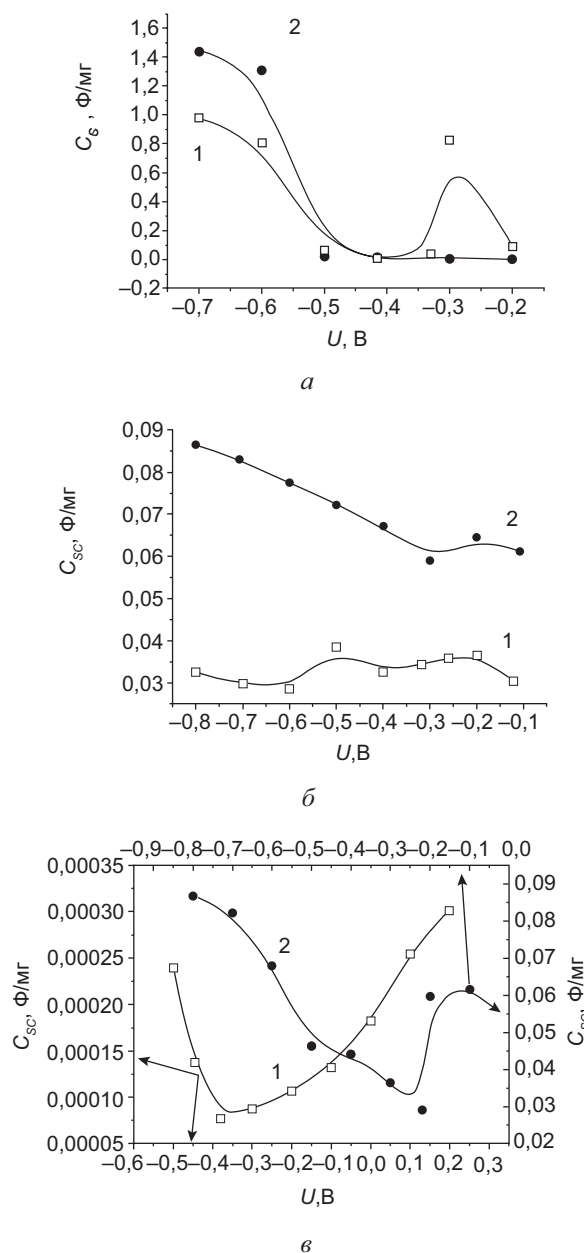


Рис. 3. Вольт-фарадні залежності для НК (а), ВБ (б), ВЛ (в) до (1) та після (2) ультразвукової обробки

Нормовані параметри імпедансної моделі $U_{зм} = 0$ В

Матеріал	$\sum_i R_i$ Ом/мг,	$\sum_i C_i$ Ф/мг	C_{sc} Ф/мг	R_{sc} Ом/мг
НК	809,5	0,049	0,039	1,195
Оброблений НК	670,4	0,031	0,003	30,480
ВЛ	366,9	0,085	$1,2 \cdot 10^{-5}$	0,084
Оброблений ВЛ	2046,7	0,056	0,029	14,101
ВБ	146,9	0,061	0,036	0,558
Оброблений ВБ	281,6	0,088	0,059	0,388

Мінімуми на $C-U$ — залежностях змінюються в результаті ультразвукового опромінення для ВБ та ВЛ, а ось для НК такі зміни не спостерігаються. Це вказує на те, що і зміщення рівня Фермі, розраховане за методикою [11, 18], відбувається лише для ВБ та ВЛ на 0,30 еВ та 0,16 еВ, відповідно. Таким чином, для модифікування НК варто використовувати інші методи.

ВИСНОВКИ

Для покращення характеристик суперконденсаторів на основі електродного матеріалу з ВБ та ВЛ доцільно застосовувати ультразвук частотою 22 кГц впродовж 20 хв. Оскільки питома ємність після обробки цих матеріалів зростає на 50 % та 38 %, відповідно. Аналогічно до змін питомої ємності змінюється і електронна структура досліджуваних вуглецевих матеріалів після ультразвукової обробки.

ЛІТЕРАТУРА

- Conway B. *Electrochemical supercapacitors: scientific fundamentals and technological applications*. — N. Y.: Kluwer Academic Plenum Publishers, 1999. — 698 p.
- Малетін Ю., Стрижакова Н., Зелінський С., Гоженко О., Стрелко В. Суперконденсатори — накопичувачі електричної енергії з використанням нанорозмірних вуглецевих матеріалів // Вісн. НАН України. — 2011. — № 12. — С. 23—29.
- Pidluzhna A. Yu., Grigorochak I. I., Nikipanchuk M. V., Ostafiyshuk B. K., Budzulyak I. M., Mitsov M. M., Yablon L. S. Intercalation current generation in oxygen and sulfur doped talc // *Russ. J. Electrochem.* — 2012. — Vol. 48, No. 5. — P. 545—549.
- Kraytsberg A, Ein-Eli Ya. Higher, Stronger, Better ... A Review of 5 Volt Cathode Materials for Advanced Lithium-Ion Batteries // *Adv. Energy Mater.* — 2012. — Vol. 2, No. 8. — P. 922—39.
- Xu B., Qian D., Wang Z., Meng Y. S. Recent progress in cathode materials research for advanced lithium ion batteries // *Mat. Sci. Eng. R.* — 2012. — Vol. 73, No. 5—6. — P. 51—65.
- Perez-Maqueda L. A., Duran A., Perez-Rodriguez J. L. Preparation of submicron talc particles by sonication // *Appl. Clay Sci.* — 2005. — Vol. 28, No. 1—4. — P. 245—255.
- Zobov E. M., Zobov M. E., Gabibov F. S., Kamilov I. K., Manyakhin F. I., Naimi E. K. Effect of ultrasonic treatment on photoelectric and luminescent properties of ZnSe crystals // *Semiconductors* — 2008. — Vol. 42, No. 3. — P. 277—280.
- Парчинский П. Б., Власов С. И., Лигай Л. Г., Щукина О. Ю. Влияние ультразвукового воздействия на генерационные характеристики границы раздела кремний-диоксид кремния // *Письма в ЖТФ*. — 2003. — Т. 29, № 9. — С. 83—88.
- Suslick K. S., Fang M. M., Hyeon T., Mdeleni M. M. «Applications of Sonochemistry to Materials Synthesis» in *Sonochemistry and Sonoluminescence*. *Rew. Crum L. A., Mason T. J., Reisse J., Suslick K. S. eds.* — Kluwer Publishers: Dordrecht, Netherlands, 1999. — 291—320 p.
- Contamine F., Faid F., Wilhelm A. M., Berlan J., Delmas H. Chemical reactions under ultrasound: discrimination of chemical and physical effects // *Chem. Eng. Sci.* — 1994. — Vol. 49, No. 248. — P. 5865—3873.
- Gerischer H. An interpretation of the double layer capacity of graphite electrodes in relation to the density of states at the Fermi level // *J. Phys. Chem.* — 1985. — Vol. 89. — P. 4249—4251.

12. Alexander S, Laermans C, Orbach R, Rosenberg H. M. Fracton interpretation of vibrational properties of cross-linked polymers, glasses, and irradiated quartz // *Phys. Rev. B.* — 1983. — Vol. 28, No. 8. — P. 4616—4619.
13. Olemskoi A. I., Flat A. Ya. Application of fractals in condensed-matter physics // *Phys. Usp.* — 1993. — Vol. 36, No. 12. — P. 1087—1028.
14. Smorgonskaya E. A., Kyutt R. N., Gordeev S. K., Grechinskaya A. V., Kukushkin J. A., Danishevskii A. M. On fractal nature of the structure of nanoporous carbon obtained from carbides // *Phys. Solid State.* — 2000. — Vol. 42, No. 6. — P. 1176—1181.
15. Агранат Б. А., Дубровин М. Н., Хавский Н. Н., Эскин Г. И. Основы физики и технологии ультразвука. — М.: Высшая школа, 1987. — 352 с.
16. Ostrovskii I. V., Nadtochii A. B., Podolyan A. A. Ultrasonically stimulated low-temperature redistribution of impurities in silicon // *Semiconductors.* — 2002. — Vol. 36, No. 4. — P. 367—369.
17. Стойнов З. Б., Графов Б. М., Савова-Стойнова Б. С., Елкин В. В. Электрохимический импеданс. — М.: Наука, 1991. — 328 с.
18. Gerischer H., McIntyer R., Scherson D., Storck W. Density of the electronic states of graphite: derivation from differential capacitance measurements // *J. Phys. Chem.* — 1987. — Vol. 91. — P. 1930—1935.
5. Xu B., Qian D., Wang Z., Meng Y. S. Recent progress in cathode materials research for advanced lithium ion batteries // *Mat. Sci. Eng. R.* — 2012. — Vol. 73, No. 5—6. — P. 51—65.
6. Perez-Maqueda L. A., Duran A., Perez-Rodriguez J. L. Preparation of submicron talc particles by sonication // *Appl. Clay Sci.* — 2005. — Vol. 28, No. 1—4. — P. 245—255.
7. Zobov E. M., Zobov M. E., Gabibov F. S., Kamilov I. K., Manyakhin F. I., Naimi E. K. Effect of ultrasonic treatment on photoelectric and luminescent properties of ZnSe crystals // *Semiconductors* — 2008. — Vol. 42, No. 3. — P. 277—280.
8. Parchinskij P. B., Vlasov S. I., Ligaj L. G. Schukina O. Yu. Vliyanie ul'trazvukovogo vozdejstviya na generacionnye harakteristiki granicy razdela kremnij-dioksid kremniya // *Pis'ma v ZhTF.* — 2003. — Vol. 29, No. 9. — P. 83—88.
9. Suslick K. S., Fang M. M., Hyeon T., Mdleleni M. M. «Applications of Sonochemistry to Materials Synthesis» in *Sonochemistry and Sonoluminescence.* *Rew. Crum L. A., Mason T. J., Reisse J., Suslick K. S. eds.* — Kluwer Publishers: Dordrecht, Netherlands, 1999. — 291—320 p.
10. Contamine F., Faid F., Wilhelm A. M., Berlan J., Delmas H. Chemical reactions under ultrasound: discrimination of chemical and physical effects // *Chem. Eng. Sci.* — 1994. — Vol. 49, No. 248. — P. 5865—3873.
11. Gerischer H. An interpretation of the double layer capacity of graphite electrodes in relation to the density of states at the Fermi level // *J. Phys. Chem.* — 1985. — Vol. 89. — P. 4249—4251.

LITERATURA

1. Conway B. *Electrochemical supercapacitors: scientific fundamentals and technological applications.* — N. Y.: Kluwer Academic Plenum Publishers, 1999. — 698 p.
2. Maletin Yu., Strizhakova N., Zelins'kij S., Gozhenko O., Strelko V. Superkondensatori — nakopichuvachi elektrichnoï energii z vikoristannyam nanorozmirnih vuglecevih materialiv // *Visn. NAN Ukraïni.* — 2011. — No. 12. — P. 23—29.
3. Pidluzhna A. Yu., Grigorochak I. I., Nikipanchuk M. V., Ostafiychuk B. K., Budzulyak I. M., Mitsov M. M., Yablon L. S. Intercalation current generation in oxygen and sulfur doped talc // *Russ. J. Electrochem.* — 2012. — Vol. 48, No. 5. — P. 545—549.
4. Kraysberg A, Ein-Eli Ya. Higher, Stronger, Better ... A Review of 5 Volt Cathode Materials for Advanced Lithium-Ion Batteries // *Adv. Energy Mater.* — 2012. — Vol. 2, No. 8. — P. 922—39.
12. Alexander S, Laermans C, Orbach R, Rosenberg H. M. Fracton interpretation of vibrational properties of cross-linked polymers, glasses, and irradiated quartz // *Phys. Rev. B.* — 1983. — Vol. 28, No. 8. — P. 4616—4619.
13. Olemskoi A. I., Flat A. Ya. Application of fractals in condensed-matter physics // *Phys. Usp.* — 1993. — Vol. 36, No. 12. — P. 1087—1028.
14. Smorgonskaya E. A., Kyutt R. N., Gordeev S. K., Grechinskaya A. V., Kukushkin J. A., Danishevskii A. M. On fractal nature of the structure of nanoporous carbon obtained from carbides // *Phys. Solid State.* — 2000. — Vol. 42, No. 6. — P. 1176—1181.
15. Агранат Б. А., Дубровин М. Н., Хавский Н. Н., Эскин Г. И. Основы физики и технологии ультразвука. — М.: Высшая школа, 1987. — 352 с.

16. Ostrovskii I. V., Nadtochii A. B., Podolyan A. A. Ultrasonically stimulated low-temperature redistribution of impurities in silicon // Semiconductors. — 2002. — Vol. 36, No. 4. — P. 367—369.
17. Stojnov Z. B., Grafov B. M., Savova-Stojnova B. S., Elkin V. V. Elektrohimicheskij impedans. — M.: Nauka, 1991. — 328 p.
18. Gerischer H., McIntyer R., Scherson D., Storck W. Density of the electronic states of graphite: derivation from differential capacitance measurements // J. Phys. Chem. — 1987. — Vol. 91. — P. 1930—1935.