

УДК 661.666.+661.183.2

ЭЛЕКТРОДНЫЙ МАТЕРИАЛ СУПЕРКОНДЕНСАТОРОВ ИЗ ПИРОЛИЗНОГО УГЛЕРОДА, ПОЛУЧЕННОГО ИЗ ОРГАНИЧЕСКОГО СЫРЬЯ РАСТИТЕЛЬНОГО ПРОИСХОЖДЕНИЯ**З. Д. Ковалюк¹, С. П. Юрценюк¹, В. М. Боднарашек¹, В. В. Нетяга¹, Н. С. Юрценюк²**¹Черновицкое отделение Института проблем материаловедения им. Францевича НАН, Украина²Черновицкий национальный университет им. Ю. Федьковича, Украина

E-mail: chimsp@ukrpost.ua

Поступила в редакцию 21.06.10 г.

Проведено исследование углеродных материалов, полученных методом пиролиза из разных видов органического сырья растительного происхождения. Методами импедансной спектроскопии, циклической вольтамперометрии и хроноамперометрии исследованы свойства полученных биоуглеродных материалов. На основании результатов электронного парамагнитного резонанса, импедансной спектроскопии и анализа диаграмм Регона делается вывод о наличии в полученном биоуглероде углеродных наноструктур в виде собранных в пучки многостенных нанотрубок. На базе полученных из растительного сырья пиролитических углеродных материалов собраны и исследованы лабораторные образцы суперконденсаторов с водным раствором щелочного электролита.

Ключевые слова: суперконденсатор, пиролизный углерод, растительное сырьё, электрод, ёмкость.

In this paper we investigate carbon materials prepared from different organic raw materials of vegetable nature by the method of pyrolysis. Properties of obtained carbon substances are established by the methods of impedance spectroscopy, voltamperometry, and chronoamperometry. Starting from the data of electron paramagnetic resonance, impedance spectroscopy and an analysis of the Regon diagrams it is concluded that the obtained carbon materials contain carbon nanostructures in the form of bungles of multiwall nanotubes. On the basis of the obtained vegetable-based carbon materials laboratory patterns of supercapacitors with an aqueous alkaline electrolyte were fabricated and investigated.

Key words: supercapacitor, pyrolyzed carbon, vegetable raw materials, electrode, capacitance.

ВВЕДЕНИЕ

Пористые углеродные материалы широко используются как электродные компоненты суперконденсаторов (СК) [1–3], работающих по принципу заряда/разряда двойного электрического слоя [4], который образуется на границе раздела твёрдой и жидкой фаз. Одним из таких материалов является пиролитический углерод — продукт термического разложения углеводородосодержащих соединений. Эти углеродные продукты, несмотря на различия в структуре и свойствах, объединены в один класс материалов только по принципу получения, причём независимо из какой фазы они получены — из парогазовой или твёрдой. Сырьевой базой для получения пиролитического углерода служат: метан, пропан-бутановые смеси, пары жидких углеводородов (бензола, ацетилен), хлорсодержащие углероды и их производные, каменные и бурые угли и др. Все эти материалы получили название традиционного углеводородного сырья, которое используется для получения пиролитического углерода [5]. Во второй половине прошлого века начались попытки замены традиционного углеводородного сырья на органическое [6, 7]. Попытки принесли позитивные результаты, и исследователями было предложено использовать органическое сырьё природного происхождения — растительное сырьё [7].

Главными отличительными особенностями растительного сырья являются: отсутствие вредных примесей, отрицательно влияющих на характеристики конечного продукта; коммерчески доступная низкая себестоимость; экологическая приемлемость; простота переработки и подготовки к процессу пиролиза; природная обновляемость сырьевой базы. Указанные свойства и положительные результаты, полученные с использованием пиролитических углеродов из растительного сырья (как анодный материал Li-ионных источников тока и электродные компоненты СК) показывают, что замена традиционного углеводородного сырья на органическое сырьё растительного происхождения имеет очевидную перспективу при промышленном применении.

В ходе исследований углеродных материалов, полученных методом пиролиза из органического сырья растительного происхождения в смеси биоуглеродного материала, обнаружены углеродные нанотрубки (УНТ) [8]. Это способствовало развитию данного направления исследований как нового технологического решения, так и для расширения круга используемых видов растительного сырья [9].

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

В данной работе проведено исследование пиролизного углеродного материала, полученного из

разных видов органического сырья растительного происхождения, на предмет его использования в качестве электродной компоненты в СК:

кукурузный лист	ИС-1;
кукурузные рыльца	ИС-2;
костра льна	ИС-3;
хлопок	ИС-4;
хвоя карпатской ели	ИС-5;
камбий карпатской ели	ИС-6.

Все виды сырья имеют в своей структуре продольные капиллярные каналы, что должно частично предопределять структуру конечного продукта. Все виды сырья обрабатывались по идентичной технологии, включающей несколько основных этапов: визуальный отбор, промывка, сушка, карбонизация (пиролиз), активация. Промывку сырья проводили в дистиллированной воде при температуре 40–50°C до визуально чистого слива. Сушка проводилась в муфельной печи на воздухе при температуре 105–120°C до постоянной массы. Пиролиз проводили в кварцевом реакторе трубчатого типа при постоянной откачке пиролизных газов форвакуумным насосом. Для нагрева реактора использовалась трубчатая электропечь с регулятором температуры. В установившемся режиме точность поддержания заданной температуры составляла $\pm 2^\circ\text{C}$. Объём обрабатываемого сырья лимитирован объёмом реторты реактора и равен 140–180 см³. Карбонизация проводилась при температуре 540–550°C и постоянной откачке до начала возрастания вакуума в рабочем объёме реактора. Для разных видов сырья длительность процесса карбонизации находится в пределах от 40 до 90 минут.

Полученный пиролизный углерод после процесса карбонизации исследовали методом хроноамперометрии с целью определения значения удельной ёмкости. Исследования проводили в двухэлектродной ячейке с двумя идентичными электродами и водным раствором щелочного электролита (6М КОН) в режиме заряд/разряд постоянным током. Активацию карбонизованного материала осуществляли в водно-щелочной среде при температуре 930–950°C на протяжении одного часа. Активированные материалы сразу после выгрузки из реакционного объёма подвергались тщательной промывке в дистиллированной воде, фильтрации и последующей сушке в потоке нагретого до 50–60°C воздуха.

Оценка удельных ёмкостных характеристик проводилась на макетных образцах СК, представляющих собой двухэлектродную ячейку с двумя

идентичными и приблизительно равными по массе электродами из исследуемых материалов (без добавок), разделённых сепаратором марки БАХИТ и заполненных водным раствором электролита (6М КОН). Ячейка была разборного типа с видимой поверхностью электрода $\approx 2 \text{ см}^2$, как коллектор тока использовали никель марки НП-2. Исследования проводили как в режиме хроноамперометрии (заряд/разряд постоянным током на установке «Series 2000 Battery Test System»), так и методом импедансной спектроскопии в диапазоне частот от 0.01 до 10^5 Гц и циклической вольтамперометрии (амплитудно-частотный анализатор «511255 Frequency Response Analyser»). Для расчёта удельной ёмкости материала по постоянному току использовалась методика, применяемая фирмой NESSCAP [9]: заряд постоянным током $\approx 10 \text{ мА/Ф}$ (устанавливается экспериментально) до рабочего напряжения $U_{\text{раб}} = 1 \text{ В}$, далее заряд этим постоянным напряжением на протяжении 5 мин. Затем происходил разряд постоянным током $\approx 10 \text{ мА/Ф}$ до 0.1 В. Измеряемая ёмкость $C_{\text{изм}}$ вычисляется по участку $(0.8-0.4) U_{\text{раб}}$. Соответственно удельная ёмкость углеродного материала рассчитывалась согласно простой эквивалентной схеме СК – $C_1 - R_{\text{эл}} - C_2$, где $C_1 = C_2$ – ёмкости электродов, $R_{\text{эл}}$ – сопротивление электролита. Тогда $C_{\text{изм}} = 0.5 C_1$, а удельная ёмкость $C_{\text{уд}} = 2C_{\text{изм}}/m$, где m – масса активного материала одного электрода. Значение внутреннего сопротивления (r_i) определяли по величине скачка напряжения при переходе от заряда к разряду по методике, приведённой в [9].

Измерения электронного парамагнитного резонанса (ЭПР) проводили по методике приведённой в [10] на серии образцов углеродного материала из ИС-2, подготовленных методом последовательных циклов термообработки при температуре 750–760°C. После каждого цикла проводился отбор образцов, а оставшаяся масса материала промывалась в дистиллированной воде, затем – в этиловом спирте, просушивалась на протяжении 1 ч в сушильном шкафу при температуре 105–110°C. Отобранные образцы до измерений хранились в эксикаторе над P₂O₅.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Пиролизный углеродный материал из всех видов исходного сырья после процесса карбонизации показал высокую гидрофобность и низкие значения удельной электроёмкости (5–15 Ф/г). Известно, что гидрофобность определяется наличием смоляных отложений в пористой структуре углеродного композита. Поэтому большая часть развитой внутренней поверхности недоступна для смачивания рас-

твором электролита и образования двойного электрического слоя и, как следствие, не принимает участия в накоплении электрического заряда, что и приводит к низким значениям удельной ёмкости. Для очистки поверхности объёма пор от смоляных отложений необходим процесс активации, сущность которого состоит в удалении смолистых плёнок и образовании новых пор в процессе реакций органических остаточных включений в углеродном материале с реагентами, содержащими свободный или химически связанный кислород. В традиционных способах активации карбонизованного углеродного материала используют водяной пар, углекислый газ, воздух, иногда дымовые газы. Однако для изготовления углей с различными величинами удельной поверхности, разной структуры и размеров пор используют также вещества с каталитическими или реакционными свойствами.

В данной работе была использована традиционная парогазовая активация карбонизованного материала в парах воды при температуре 900–950°C. Удельная электроёмкость полученных таким методом углеродных материалов не превышала 70–90 Ф/г. Ввиду того, что в макетных образцах СК использовался щелочной электролит (6М КОН), в процессе активации как реакционное вещество мы применили водный раствор щёлочи (1М КОН). Карбонизованный продукт засыпали в раствор (1М КОН), перемешивали для улучшения смачивания, затем методом декантации отделяли от раствора. Пропитанный щелочным раствором материал загружали в кварцевую пробирку, которую помещали в кварцевую реторту реактора. Её вакуумировали до остаточного давления, равного ≈50–150 Па, и помещали в трубчатую печь, предварительно нагретую до рабочей температуры, т. е. использовали метод термического удара. Выдержка в печи при непрерывающейся откачке форвакуумным насосом — 1 ч. Анализируемыми параметрами полученных активированных углеродных материалов были, прежде всего, те, которые интересны с точки зрения их применения в СК (табл. 1).

В табл. 1 значение $C_{уд}$, относится только к материалу, т. е. рассчитывается ёмкость одного электрода и соотносится к его массе. Значения параметров $W_{уд}$ и $P_{уд}$ рассчитывались по измеряемой ёмкости СК с двумя одинаковыми по массе электродами и суммарной массе этих электродов, без учёта массы корпуса, сепаратора и электролита.

На полученных диаграммах Найквиста (10^{-2} – 10^6 Гц) (рис. 1) в области высоких частот наблюдается небольшой участок в виде полукруга. Согласно [11] он характеризует наличие вклада небольшой псевдоёмкости в суммарную ёмкость СК.

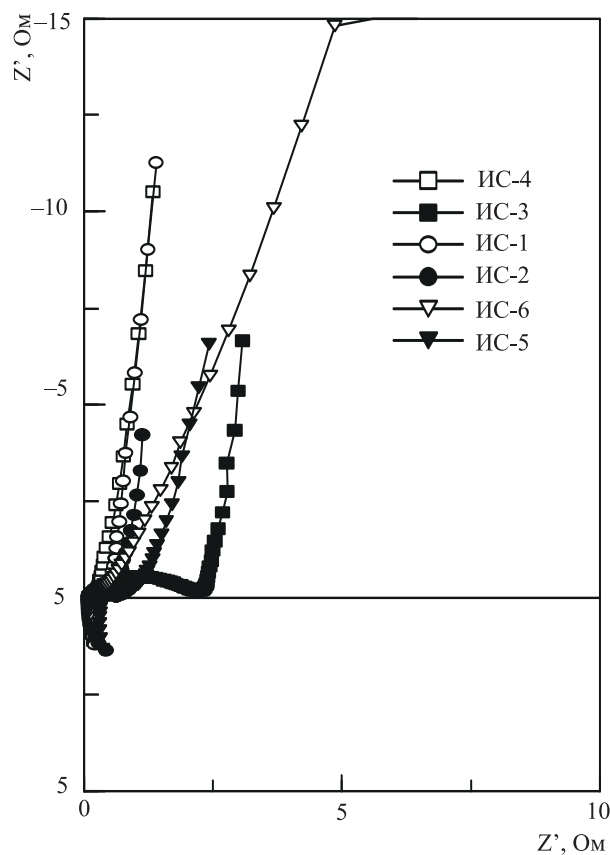


Рис. 1. Диаграммы Найквиста исследуемых пиролизных углеродов

Для образца ИС-3 этот фактор выражен более ярко, что может быть объяснено наличием

Таблица 1

Параметр	Образец					
	ИС-1	ИС-2	ИС-3	ИС-4	ИС-5	ИС-6
$C_{уд}$, Ф/г	151	254	207	169	247	131
$W_{уд}$, Вт·час/кг	5.24	8.81	7.18	5.87	8.57	4.55
$P_{уд}$, Вт/кг	4.86	8.33	6.84	5.17	7.35	3.54

массопереноса на границе раздела двух фаз за счёт неконтролируемых остаточных примесей. При построении эквивалентной схемы СК возникают трудности с подбором параметров, так как экспериментальные диаграммы отличаются от идеальной модели. Это обусловлено тем, что в большинстве случаев углеродные материалы обладают довольно сложным распределением пор по размерам и их извилистостью. Наличие извилистости пор приводит к появлению при высоких частотах индуктивной составляющей импеданса (рис. 2). Область резонансных частот — $2-9 \cdot 10^4$ Гц, выше этой частоты проявляется индуктивность. Наиболее близкая модель эквивалентной схемы СК симметричного типа с двумя идентичными электродами и водным раствором щелочного электролита (6М КОН) представлена на рис. 3.

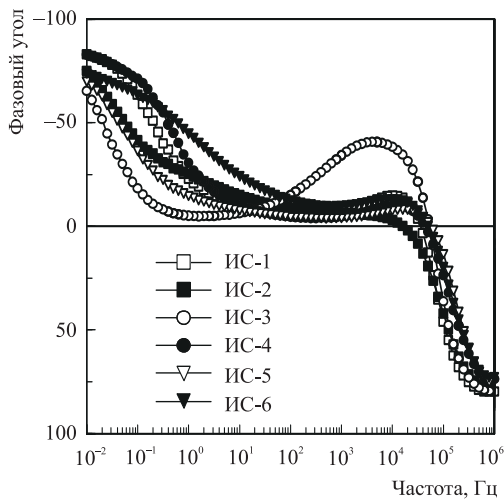


Рис. 2. Графики в координатах Бодэ

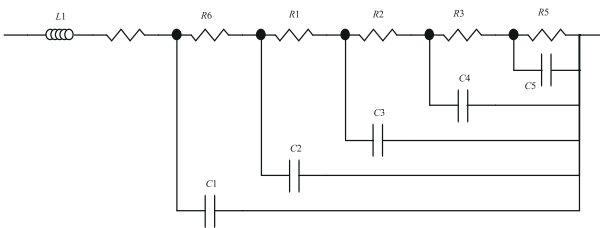


Рис. 3. Эквивалентная электрическая схема пористого электрода СК на основе пиролизного угля из растительного сырья

Ряд из пяти RC-цепочек плюс индуктивность обеспечивают пригодность по всему спектру измерений. Спектр импеданса характеризует данную конструкцию СК как конденсатор на двойном электрическом слое с пористыми электродами. Только маленькие несовпадения наблюдаются среди трёх уровней смещений.

Вольтамперограммы для исследуемых углеродных материалов, снятые в двухэлектродной

ячейке с идентичными электродами в щелочном электролите при скорости развёртки 10 Мв/с в диапазоне напряжений — 1В...+1В, представлены на рис.4. Учитывая, что на всех вольтамперограммах не наблюдается каких-либо видимых пиков, как это имеет место при исследовании химических источников тока, можно утверждать, что все исследуемые материалы в применяемом электролите обладают химической и электрохимической стабильностью в области приложенных потенциалов. Для всех образцов при указанной скорости сканирования характерна слабо выраженная несимметричность относительно нулевого значения тока, хотя при использовании двухэлектродной ячейки с одинаковыми электродами следовало бы ожидать полную симметричность. Это небольшое отклонение от симметричности можно объяснить разницей в массе электродов, т. е. небольшим отклонением от тождественности эффективных рабочих площадей электродов [12].

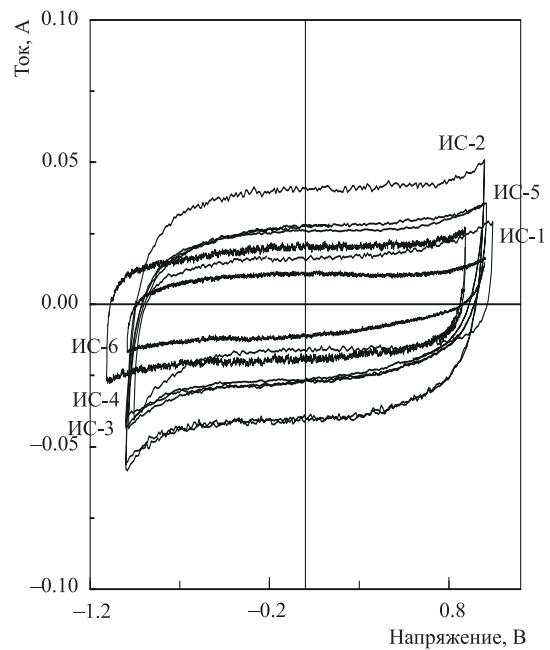


Рис. 4. Вольтамперограммы исследуемых углеродов (двухэлектродная ячейка, скорость развёртки 10 мВ/с)

На рис. 5 представлены циклограммы заряда-разряда постоянным током макетного образца СК с одинаковыми по массе электродами, изготовленными из углеродного материала ИС-2. В качестве электролита использован водный раствор 6М КОН. Изменение напряжения на СК имеет квазилинейный характер. Это указывает на конденсаторную природу накопления электрического заряда, практически полное отсутствие электрохимического массопереноса на границе раздела электрод/электролит

и близость к идеальному конденсаторному процессу. При этом кулоновская эффективность C_p/C_s — отношение разрядной ёмкости к зарядной равна 0.97–0.98.

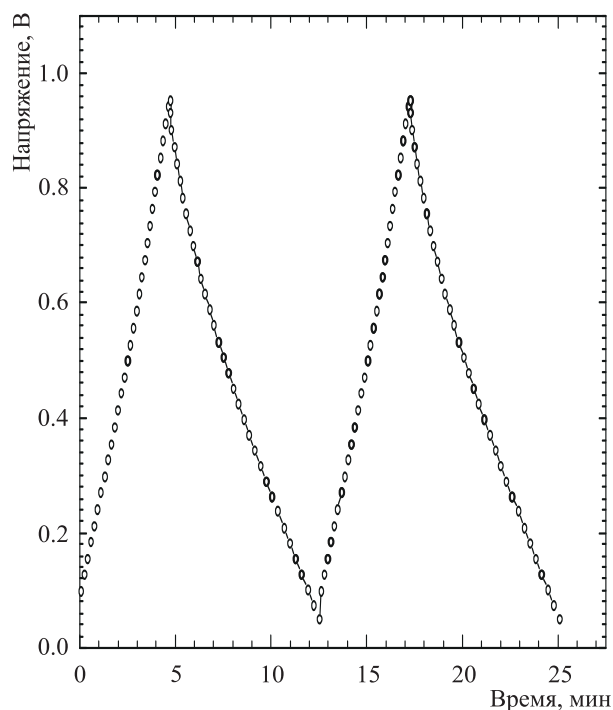


Рис. 5. Типичная циклограмма заряд/разряда постоянным током ($I_{3/p} = 10$ мА, СК-2325)

Сравнение по удельной ёмкости полученных углеродов с известными, применяемыми в СК, приведено в табл.2.

На рис. 6 представлены графики разряда макетного образца СК с электродами из ИС-2 на различные по величине постоянные нагрузки.

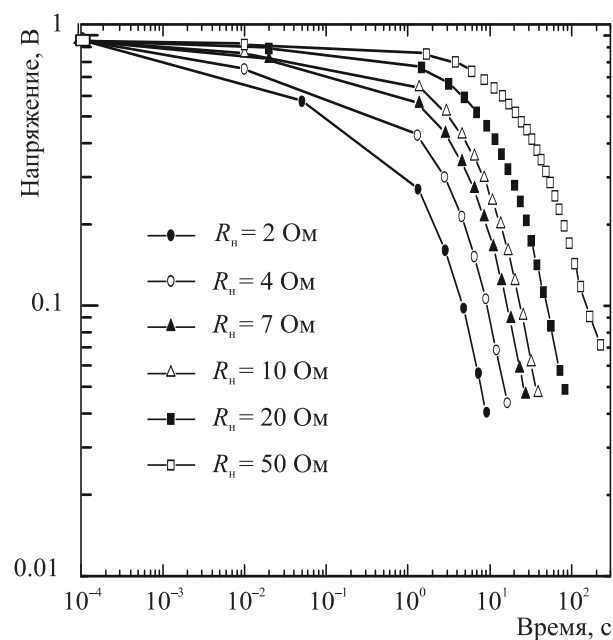


Рис. 6. Зависимость напряжения при разряде СК(2325) на постоянные нагрузки различной величины R_n от времени

Таблица 2

Сравнение удельной ёмкости исследуемых углеродных материалов из органического сырья растительного происхождения с известными марками углеродов, применяемых в СК

№ п/п	1	2	3	4	5	6	7	8	9
Марка углерода	MSC-5	S-3	CMSH2	CMS	MH6	MH2	AZ46-3	MH2-HCl	AZ46-0
$C_{уд}, \Phi/\Gamma$	65	125	104	115	168	140	150	185	136
№ п/п	10	11	12	13	14	15	16	17	18
Марка углерода	XC-72	MH3	MH8	DCG-5	BV46	MH7	MH4	MH8HCl	UO2
$C_{уд}, \Phi/\Gamma$	22	132	132	169	142	136	109	183	128
№ п/п	19	20	21	22	23	24	25	26	27
Марка углерода	BV46-Ox	M-30	Supra DLC-50	AC-35	KF-1500	MH4cz	Super DLC-50	Oigines-70	UO3
$C_{уд}, \Phi/\Gamma$	155	204	152	121	135	174	149	198	122
№ п/п	28	29	30	31	32	33	34	35	36
Марка углерода	UO3-Ox	PX-21	N-125	ИС-1	ИС-2	ИС-3	ИС-4	ИС-5	ИС-6
$C_{уд}, \Phi/\Gamma$	150	322	122	151	254	207	169	247	131

Примечание. Данные о материалах с №1 по №30 взяты из работы [13], с №31 по №36 — результаты авторов статьи.

Этот режим разряда СК является наиболее широко используемым, так как технически наиболее приемлемо проведение процесса заряда постоянным напряжением с ограничением по току, а разряд производится на постоянную нагрузку.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, установлено, что пиролизный углерод из органического сырья растительного происхождения можно эффективно использовать в качестве электродной компоненты в СК. Наиболее высокие значения удельной ёмкости показал материал ИС-2 (кукурузные рыльца — corn stigmas), уступающий по данному показателю только веществу MAXSORB (PX-21). Однако пока остаётся неясным вопрос, насколько полученные материалы будут эффективными при использовании в СК с электролитами на основе апротонных растворителей.

Применение методики, приведенной в [10], с использованием ЭПР дало возможность сделать заключение о наличии в материале ИС-2 наноструктурных включений в виде пучков многостенных углеродных нанотрубок. По-видимому в остальных полученных материалах тоже имеются подобного рода включения, но для утвердительного ответа требуются дальнейшие исследования.

Результаты импедансной спектроскопии подтверждают, что ячейка с двумя идентичными электродами из пиролизного углерода, полученного из

органического сырья растительного происхождения, при использовании водного раствора щелочного электролита представляет собой конденсатор на двойном электрическом слое с пористыми электродами.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Lozano-Castello D., Lillo-Rodenas M.A., Cazorla-Amoros D., Linares-Solano A. // Carbon. 2001. Vol. 39. P. 741–749.
2. Стрелко В.В., Герасименко Н.В., Картель Н.Т., МIRONЮК Т.И., Николайчук А.Д. // ХТТ. 2003. Т.1. С. 77–81.
3. Бухаров В.А., Ковалюк З.Д., Нетьяга В.В., Юрценюк Н.С., Юрценюк С.П. // Электрохим. энергетика. 2008. Т. 8, № 2. С.111–114.
4. Helmholtz H. // Wied. Ann. Phys. 1879. Vol. 7. P. 337–349.
5. Цветников А.К., Попович А.А., Курявый В.Г., Онищенко Д.В. // Электронный науч. журн. «Исследовано в России». 2007. С. 248–256. URL: <http://zhurnal.apc.relarn/articles/2007/025.pdf>
6. Alamgir M., Zuo O., Abraham K.M. // J. Electrochem. Soc. 1995. Vol. 141. P.L143–L148.
7. Zheng T., Zhong O., Dahn J.R. // J. Electrochem. Soc. 1995. Vol. 142. P.L211–L215.
8. Zhenhui Kang, Enbo Wang, Baodong Mao, Zhongmiu Su, Lei Chen and Lin Xu. // Nanotechnology. 2005. Vol. 16, № 8. P.1192–1195.
9. www.nesscap.com
10. Демидова С.В., Лучинин П.Л., Образцова Е.Д., Прохин А.А., Терехов С.В. // XLV науч. конф. Моск. физ.-техн. ин-та. М., 2002.
11. Вольфович Ю.М., Сердюк Т.М. // Электрохимия. 2002. Т. 38, № 9. С. 935–940.
12. Ковалюк З.Д., Юрценюк С.П. // ВООТТ. 2003. № 1. С. 168–171.
13. Centeno T.A., Stoeckli F. // Electrochim. Acta. 2006. Vol. 52. P. 560–566.