

УДК 541.135.5

Б.П. Бахматюк, А.С. Курепа

Національний університет "Львівська політехніка",
кафедра інженерного матеріалознавства і прикладної фізики

ЄМНІСНІ І КІНЕТИЧНІ ВЛАСТИВОСТІ СУПЕРКОНДЕНСАТОРА НА ОСНОВІ НАНОПОРИСТОГО ВУГЛЕЦЕВОГО МАТЕРІАЛУ В СЕРЕДОВИЩІ АПРОТОННОГО ЕЛЕКТРОЛІТУ.

© Бахматюк Б.П., Курепа А.С., 2010

B.P. Bakhmatyuk, A.S. Kurepa

CAPACITIVE AND KINETIC PROPERTIES OF SUPERCAPACITORS BASED ON NANOPOROUS CARBON MATERIAL IN THE MEDIUM OF APROTIC ELECTROLYTE

© Bakhmatyuk B.P., Kurepa A.S., 2010

Досліджено ємнісні та кінетичні властивості суперконденсатора на основі нанопористих вуглецевих матеріалів, які відрізняються за питомою поверхнею до двох разів, в 1М $(C_2H_5)_4NBF_4$ в ацетонітрилі. Використання даних потенціодинамічного і гальваностатичного циклювання суперконденсаторів дозволило визначити максимальні ємнісно-енергетичні та потужнісні характеристики комерційного матеріалу норітсупра та отриманого з фруктових кісточок. Отримані дані електрохімічної імпедансної спектроскопії показують здатність пористих структур до максимального заряду для норітсупра $C = 93$ Ф/г і $C = 81$ Ф/г для вуглецевого матеріалу, модифікованого марганцем. На основі вимірних імпедансних даних та їх моделювання до еквівалентних електричних схем побудовані вольт-фарадні залежності диференційної ємності та ємності області об'ємного заряду матеріалу. За даними моделювання визначено розподіл часу релаксації за розмірами пор і наведений потенціал нульового заряду 0.35 В нанопористого вуглецевого матеріалу модифікованого марганцем в 1М $(C_2H_5)_4NBF_4$ в ацетонітрилі. Показано, що досягнення значення ємності області об'ємного заряду матеріалу до $92 \mu F/cm^2$ зводить до мінімуму його шунтуючий вплив на диференційну ємність подвійного електричного шару.

Ключові слова: суперконденсатор, нанопористі матеріали, електроліти.

In this paper it is investigated capacitive and kinetic properties of supercapacitors based on nanoporous carbon materials that differ in specific surface up to two times in 1M $(C_2H_5)_4NBF_4$ in acetonitril. Use of data cyclic voltammetry and galvanostatic cyclic supercapacitors has allowed to define maximum capacitive-energy and power characteristics commercial material noritsupra and received of fruit stones. The obtained data of electrochemical impedance spectroscopy show ability of porous structures to the maximum charge for material noritsupra $C = 93$ F/g and $C = 81$ F/g for a carbon material modified by manganese. Basing on the measured impedance data and modeling to their equivalent electrical circuits constructed the volt-farad dependences of differential capacity and separately capacitance of spatial charge region in material. Through simulations we determined the relaxation time by the size of pores and the potential of zero charge 0.35 V for a carbon material modified by manganese in 1M $(C_2H_5)_4NBF_4$ in acetonitril is defined. And also it is shown, that achievement of value of capacity of spatial charge region in carbon

material modified by manganese to $92 \mu\text{F}/\text{sm}^2$ reduces to a minimum its shunting influence on differential capacity of a double electric layer.

Keywords: *supercapacitor, nanoporous materials, electrolyte.*

Вступ

Згідно з Конвеем [1], електрохімічними конденсаторами є електрохімічні прилади, в яких відбуваються квазіоборотні електрохімічні заряд-розрядні процеси і форма гальваностатичних зарядних і розрядних кривих яких близька до лінійної, тобто близька до форми відповідних залежностей для звичайних електростатичних конденсаторів. Електрохімічні конденсатори можуть бути розділені на плівкові (діелектричні), електролітичні і суперконденсатори. Суперконденсатори своєю чергою поділяються на: конденсатори з подвійним електричним шаром (КПЕШ), псевдоконденсатори і гібридні конденсатори [2]. Усі ці назви належать до одного і того самого класу пристроїв, які за своїми параметрами і функціональними можливостями займають проміжне положення між батареями та звичайними “діелектричними” і електролітичними конденсаторами. Префікс “супер” вони отримали завдяки своїй ємності, яка щонайменше на три порядки більша, ніж у звичайних конденсаторів тих самих габаритів. Порівняно з традиційними акумуляторами вони мають вищу (більше ніж на порядок) питому потужність, але нижчу питому енергію. Порівняно зі звичайними конденсаторами – вищу питому енергію при співмірному рівні питомої потужності [3]. Основними сферами застосування суперконденсаторів є: гібридні автомобільні енергетичні пристрої; блоки ввімкнення потужних реле; системи покращання якості електроенергії (компенсація провалів струму і напруги, підтримання потужності на навантаженні в перехідні періоди); запуск двигунів внутрішнього згоряння від легкових автомашин до спеціальної важкої техніки в будь-яких погодних умовах; зварювальні апарати; у системах енергозалежної оперативної пам’яті комп’ютерів. КПЕШ працює на заряді/розряді подвійного електричного шару (ПЕШ) межі розділу блокуючого електрода з електролітом [4], тому будова, ємнісні та кінетичні показники процесів заряду-розряду ПЕШ є найважливішими для досліджень у цій галузі. Важливим елементом суперконденсаторів є окремий електрод, на пористій поверхні якого відбувається накопичення електричного заряду. Очевидно, що характеристики суперконденсаторів значною мірою залежать від фізичної природи і структури цієї поверхні, так і від морфології електрода, насамперед від розміру частинок у зарядонакопичувальному середовищі та ступеня контакту між ними [5–9]. У роботі [10] було досліджено вплив електронної і пористої будови активованого кісточкового вугілля на електрохімічні властивості КПЕШ у водних розчинах. А в [11] вивчено вплив хімічної модифікації поверхні активованого кісточкового вугілля на його електронну будову. Як відомо робоча напруга суперконденсатора обмежена розкладом електроліту та для водних розчинів не перевищує 1.0 В. Перехід до апротонного електроліту 1М $(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{NBF}_4$ в ацетонітрилі (АН) дає змогу підвищити робочу напругу суперконденсатора до 2.7 В [12]. Незважаючи на вдвічі меншу питому ємність [13–15], зумовлену гіршою здатністю до електростатичної абсорбції іонів неводного електроліту, він забезпечує вищі максимальні питомі енергії, внаслідок значно вищої максимальної робочої напруги. А також дозволяє не значно втратити максимальні потужнісні характеристики, внаслідок меншої майже на порядок електричної провідності 1М $(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{NBF}_4$ в АН ($c = 5 \text{ Ом}^{-1}\cdot\text{м}^{-1}$). Ця робота присвячена дослідженню ємнісних і кінетичних властивостей КПЕШ на основі нанопористих вуглецевих матеріалів в 1М $(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{NBF}_4$ в ацетонітрилі, а також впливу модифікування марганцем поверхні активованого вуглецевого матеріалу отриманого з фруктових кісточок на ємнісні та кінетичні властивості КПЕШ в 1М $(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{NBF}_4$ в ацетонітрилі.

Методика експерименту

Методика модифікування марганцем нанопористого вуглецевого матеріалу (ВМ), отриманого з фруктових кісточок була проаналізована в роботі [11]. Результати досліджень пористої структури та електронних властивостей нанопористого вуглецевого матеріалу (ВМ), отриманого з фруктових

кісточок, та ВМ отриманого модифікуванням його поверхні марганцем (ВММn), наведені в [10, 11]. Комерційне вугілля "Norit DLC Supra 30" (НС) виробник фірма "Norit" Нідерланди за сертифікатом виробника має загальну питому поверхню 1900 м²/г, з них 1810 м²/г припадає на мікропори і 90 м²/г на мезопори. Технологія приготування електродів для дослідження описана в [11]. Дослідження електрохімічних властивостей проводилися за методами електрохімічної імпедансної спектроскопії, циклічної вольтамперометрії, гальваностатичного заряду-розряду густиною струму 1.0 А/г і комп'ютерного моделювання з використанням програми ZView2. Визначення параметрів еквівалентних електричних схем (ЕЕС), під час комп'ютерного моделювання, проводилось з точністю не меншою 10 %. Густина струму розраховувалась на активну масу електрода. Гальваностатичні, потенціодинамічні, вольт-фарадні та імпедансні (в діапазоні частот 10⁻³ – 8·10³ Гц) залежності визначалися за допомогою вимірювального комплексу "AUTOLAB" фірми "ECO CHEMIE" (Голландія), укомплектованого програмами FRA – 2 та GPES. Вимірювання здійснювалися в двох- і трьох-електродних електрохімічних комірках в 1М (С₂Н₅)₄NBF₄ в АН. У якості електрода порівняння був використаний хлорсрібний електрод, приготовлений на насиченому LiCl в 1М (С₄Н₉)₄NBF₄ у пропіленкарбонаті. Всі електродні потенціали перераховувались відносно стандартного водневого електрода. Максимальні енергетичні та потужні характеристики КПЕШ визначались за даними гальваностатичного заряду-розряду двохелектродних електрохімічних комірок за відомими співвідношеннями:

$$W = C \cdot U^2 / 2, \quad (1)$$

$$P = U^2 / (4 \cdot R_{ECO}), \quad (2)$$

де C – електрична ємність, U – максимальна робоча напруга, R_{ECO} – еквівалентний серійний опір.

Ємності за даними гальваностатичного, потенціодинамічного циклювання та імпедансних вимірювань перераховувались за відомими співвідношеннями:

$$C = DQ / DU, \quad (3)$$

$$C = i / v_{poz}, \quad (4)$$

$$C = -1 / 2 \cdot p \cdot f \cdot ImZ, \quad (5)$$

де i – густина струму, v_{poz} – лінійна розгортка електродного потенціалу, f – частота, ImZ – уявна складова імпедансу, DQ – зміна кількості електрики, DU – зміна величини напруги.

Відповідно до робіт [16, 17] диференційна ємність подвійного електричного шару (ПЕШ) межі розділу активованого вугілля з електролітом дорівнює

$$C = (C_H \cdot C_{sc}) / (C_H + C_{sc}), \quad (6)$$

де C_H – ємність густої частини ПЕШ в електроліті (шар Гельмгольца), C_{sc} – ємність області об'ємного заряду в твердому тілі. Використання одномолярного розчину електроліту дозволяє запобігти вкладу дифузійної частини ПЕШ в електроліті (шар Гуї-Чапмена) до диференційної ємності ПЕШ, оскільки значення її питомої ємності не менше ніж 100 мкФ/см².

Результати та обговорення

Загальний характер потенціодинамічних залежностей з лінійною розгорткою електродного потенціалу ($v_{poz} = 0.001 - 0.1$ В/с) заряду-розряду суперконденсатора на основі досліджених нанопористих матеріалів НС і матеріалу ВММn в їх максимально можливому діапазоні робочих напруг 0–2.7 В (рис. 1, 2), є типовими для цього класу приладів. Подані на рис. 1а потенціодинамічні залежності НС записані з середніми швидкостями розгортки 0.01–0.02 В/с добре відповідають квазіоборотному характеру заряду-розряду 90 Ф/г електростатичної ємності, а перебіг цих процесів з меншою швидкістю 0.002 В/с спричиняє доволі значний вклад фарадеївських процесів з участю поверхневих функціональних груп матеріалу. Подані на рис. 1а залежності, які виміряні за двохелектродною системою, якісно і кількісно майже збігаються з даними роботи [18] для мезопористого вуглецевого матеріалу, отриманого за темплейт-технологією з такою самою питомою поверхнею 1900 м²/г, що може слугувати доказом вдалого вибору нашої експериментальної мето-

дики вимірювання та однакової здатності різної пористої структури (мезопористої і мікропористої) до заряду-розряду питомої ємності ПЕШ.

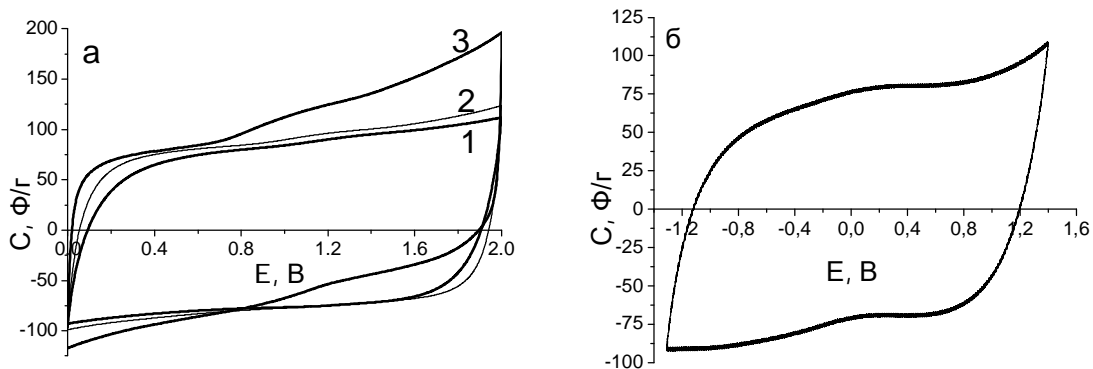


Рис. 1. Потенціодинамічні залежності матеріалу НС в 1М ТЕАТФБ в АН записані з різними швидкостями лінійної розгортки потенціалу: а – 0.01 В/с (1), 0.02 В/с (2), 0.002 В/с (3); б – 0.1 В/с

Швидкий заряд-розряд 0.1 В/с електрода НС записаний за трьохелектродною схемою на 220 циклі (рис. 1, б) в області електродних потенціалів $-1,3$ – $1,4$ В, що відповідає різниці потенціалів 2,7 В, характеризується досягненням розрядної ємності до 90 Ф/г, яка відповідає розрядному струмові з густиною 9.0 А/г.

Потенціодинамічні залежності наведені на рис. 2 для ВММп, що є також типовими для КПЕШ з такими самими загальними характеристикам, які характерні для НС. Ці дані вимірювань порівняно з НС показують дещо менші ємності для швидкого процесу ($v_{роз} = 0.1$ В/с) – 55 Ф/г і 80 Ф/г – для середньої швидкості розгортки потенціалу ($v_{роз} = 0.01$ В/с), що пов'язано насамперед з меншою в два рази питомою поверхню ВММп.

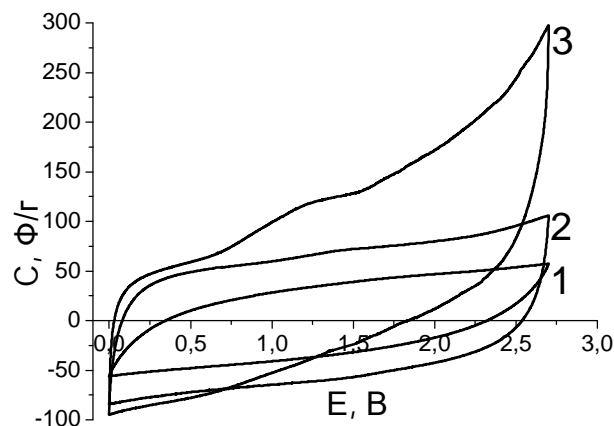


Рис. 2. Потенціодинамічні залежності матеріалу ВММп в 1М ТЕАТФБ в АН, записані з різними швидкостями лінійної розгортки потенціалу: 0.1 В/с (1), 0.01 В/с (2), 0.001 В/с (3).

Наведені вище характеристики суперконденсатора підтвержені й гальваностатичними даними за двохелектродною схемою вимірювання з густинами зарядного та розрядного струму, що дорівнюють 1 А/г. Гальваностатичний цикл суперконденсатора на основі НС (рис. 3, а) характеризується такими параметрами конденсатора: $C = 93$ Ф/г, $W = 20$ Вт·год/кг, $P = 2563$ Вт/кг.

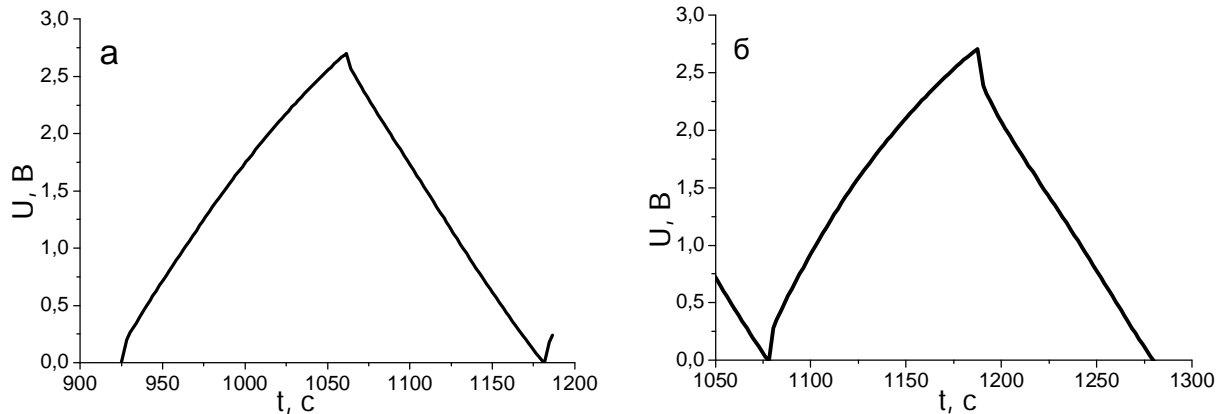


Рис. 3. Гальваностатичне циклювання суперконденсаторів на основі НС (а) і ВММп (б) в ІМ ТЕАТФБ в АН ($i_s = i_p = 1.0 \text{ A/g}$), записана на 10 циклі

Дещо менші значення питомих параметрів, отриманих для суперконденсатора на основі ВММп (рис. 3, б): $C = 73.6 \text{ Ф/г}$, $W = 14.6 \text{ Вт-год/кг}$, $P = 2385 \text{ Вт/кг}$; що пов'язано з його меншою питомою поверхню, яка становить близько $1000 \text{ м}^2/\text{г}$ [11]. Виконане порівняння питомих ємностей двох КПЕШ дає можливість зробити простий висновок про те, що майже вдвічі більша питома поверхня матеріалу НС не забезпечує майже вдвічі більші питомі ємності. Це може бути викликано двома головними причинами. Перша з них пов'язана з непропорційним збільшенням поверхні робочих мікро- і мезопор, а друга – з більшою шунтуючою дією на експериментально вимірювану диференційну ємність, за формулою (6), меншої для НС ємності області об'ємного заряду в твердому тілі (C_{sc}). У той же час C_{sc} зв'язана з густиною станів на рівні Фермі відомим співвідношенням [19]:

$$C_{sc} = e \{ \varepsilon \cdot \varepsilon_0 \cdot D(E_F) \}^{1/2}, \quad (7)$$

де e – елементарний заряд, ε – відносна діелектрична проникливість, ε_0 – діелектрична стала, $D(E_F)$ – густина станів на рівні Фермі.

Як відомо, електрохімічна імпедансна спектроскопія дає істотну інформації про будову ПЕШ межі розділу електрода з електролітом і механізми його формування. Типові для нанопористих вуглецевих матеріалів залежності Бодє подані на рис. 4, а для ВММп при його стаціонарному електродному потенціалі. Типовий хід частотної залежності при малих частотах (10^{-3} -3 Гц) має ємнісний характер, що відзначається різким зростанням модуля імпедансу (рис. 4, а, кр. 1) і досягнення фазового кута близько 85° при найменшій частоті (рис. 4, а, кр.2). Відповідно до рис. 4, а, б ємнісна область включає проміжок $C > 10 \text{ Ф/г}$ при частотах (10^{-3} -3 Гц) з максимальною ємністю 58 Ф/г з тангенсом кута діелектричних втрат $\tan \delta = \tan(90^\circ - 85^\circ) = 0,087$ і коефіцієнтом потужності $\cos 85^\circ = 0,087$ на частоті 10^{-3} Гц.

Для порівняння здатності пористої структури до заряду на рис. 5 наведені частотні залежності ємності поляризованих електродів. Поляризація досліджених електродів НС і ВММп від їхніх стаціонарних потенціалів $0,35 \text{ В}$ і $0,65 \text{ В}$, відповідно, на $0,85 \text{ В}$ в додатну сторону приводить до максимального заряду пористої структури до 81 Ф/г для ВММп (рис. 5, а) і до 90 Ф/г для НС на найменшій частоті 10^{-3} Гц (рис. 5, б). Стаціонарні потенціали відповідають електродним потенціалам неполяризованих електродів. Їхні значення залежать від електронної, пористої будови матеріалу електрода і природи електроліту. Частотна залежність ємності як відомо є також кінетичною характеристикою процесу заряду-розряду ПЕШ. Як видно на рис. 5 при дуже близькому загальному характері залежності швидшу кінетику має матеріал ВММп, так, наприклад, 60 Ф/г він має на частоті $0,076 \text{ Гц}$, тоді як 60 Ф/г НС має на значно меншій частоті $0,02 \text{ Гц}$.

Тут необхідно відзначити, що значення електродного потенціалу $E = 1.5 \text{ В}$ є максимальним для апротонних електролітів, оскільки підвищення напруги веде до розкладу електроліту.

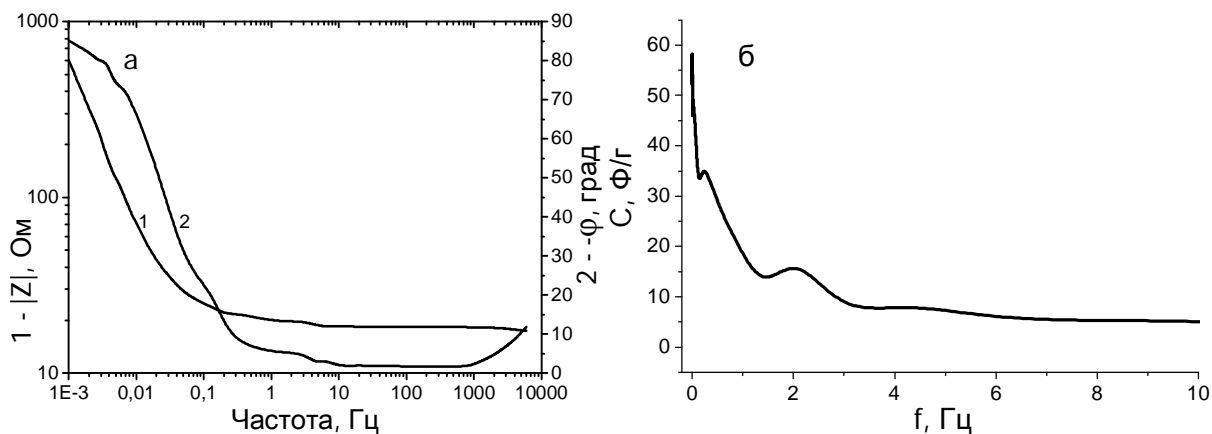


Рис. 4. Бодє-залежність (а) і частотна залежність (б) ємності ПЕШ ВММп при $E_{стат.} = 0,65$ В в 1М ТЕАТФБ в АН

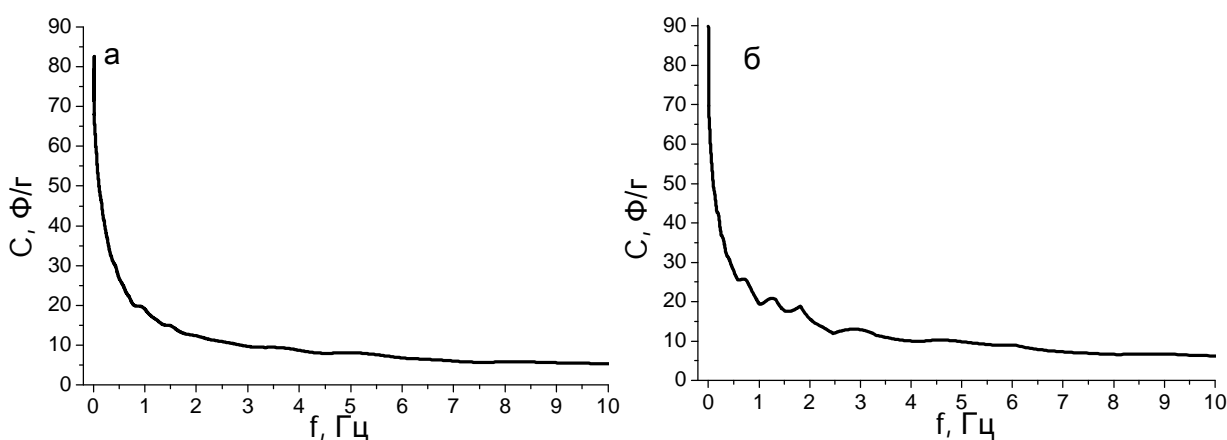


Рис. 5. Частотні залежності ємності ПЕШ ВММп (а) при $E = 1.5$ В і (б) НС при $E = 1.2$ В в 1М ТЕАТФБ в АН

Добре відомо, що ємність ПЕШ залежить від величини електродного потенціалу, внаслідок зміни величини вільного заряду поверхні при її поляризації в додатний і від’ємний бік. Точка, де на поверхні не має вільних зарядів і в якій відбувається зміна знака заряду, називається потенціалом нульового заряду [20]. Вольт-фарадні залежності вуглецевих матеріалів в апротонних електролітах мають мінімум у точці зміни напрямку поляризації внаслідок додатної електростатичної адсорбції додатного або від’ємного іона електроліту [21–23]. Зростання диференційної ємності ПЕШ ВММп порівняно з немодифікованим ВМ матеріалом в області електродних потенціалів $-0.45-1.5$ В добре видно на побудованих вольт-фарадних залежностях (рис. 6а), на яких спостерігається підвищення диференційної ємності модифікованого матеріалу в п’ять разів порівняно з потенціалом неполяризованого електрода. Як було показано в попередній роботі [11] модифікація кісточкового вугілля марганцем приводить до зсуву положення рівня Фермі до від’ємного на 0.12 В і до зростання густини станів матеріалу на рівні Фермі. Вольт-фарадна залежність для ємності області об’ємного заряду (ООЗ) ВММп (рис. 6, б) була побудована за визначеними параметрами ЕЕС (рис. 7, а) за допомогою комп’ютерної програми ZView2, яка була апробована раніше в роботі [24]. А також за цією самою методикою були визначені значення C_{sc} для матеріалу НС і вихідного вуглецевого кісточкового матеріалу (ВМ). Мінімум на вольт-фарадній залежності для C_{sc} (рис. 6б) при 0.35 В (відносно стандартного водневого електрода) пов’язаний із утворенням подвійного електричного шару внаслідок орієнтаційної адсорбції полярних органічних молекул ацетонітрилу на незарядженій поверхні ВММп.

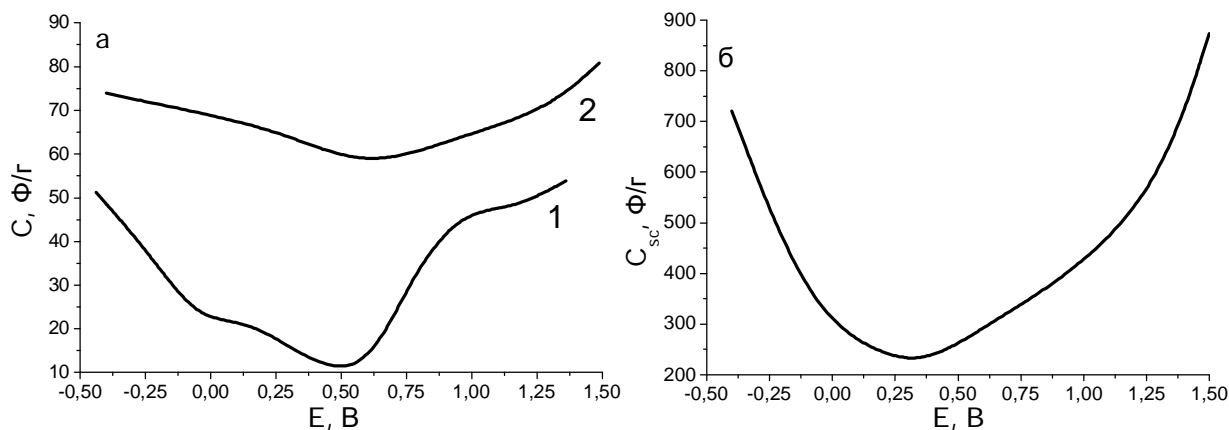


Рис. 6. Вольт-фарадні залежності:
 а – для диференційної ємності ВМ (1) і ВММп (2);
 б – для області об'ємного заряду матеріалу ВММп в ІМ ТЕАТФБ в АН

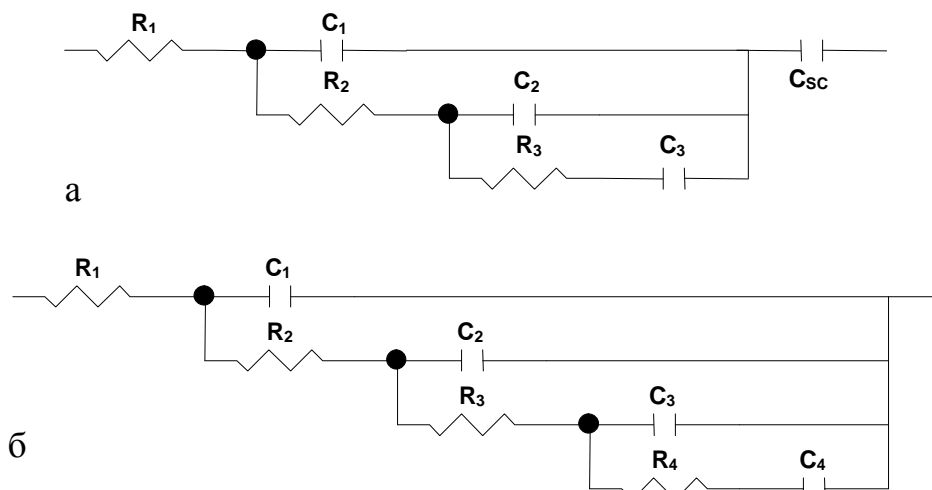


Рис. 7. ЕЕС ВММп при 1.5 В в ІМ ТЕАТФБ в АН:
 а – за моделлю Де Леві; б – з врахуванням ємності об'ємного просторового заряду

Зсув електродного потенціалу незарядженої поверхні, що становить за даними попередньої роботи [11] $-0,34$ В (відносно стандартного водневого електрода), у додатний бік до $0,35$ В, пов'язаний з орієнтацією додатного полюса полярних молекул ацетонітрилу до незарядженої поверхні матеріалу. Відповідно до цього можна зробити висновок про те, що шар Гельмгольца ПЕШ при потенціалі неполяризованого електрода $0,64$ В, сформований полярними молекулами ацетонітрилу та іонами електроліту. Порівняння значень C_{sc} при потенціалі неполяризованого електрода (для трьох досліджених матеріалів) показує в три рази більше значення 300 F/g ВММп порівняно з 100 F/g для ВМ і НС, а також значне зростання цього параметра до 870 F/g або 92 $\mu\text{F/cm}^2$, розраховане на загальну питому поверхню, у разі додатної поляризації ВММп до $1,5$ В, тоді як цей параметр для ВМ досягає 171 F/g , а для НС – 135 F/g . Досягнене значення ємності ООЗ ВММп 92 $\mu\text{F/cm}^2$ при максимальній додатній поляризації електрода (рис. 6, б) робить мінімальний внесок до виміряної диференційної ємності, що виражається рівнянням (6). Моделювання імпедансних даних за допомогою ZView2 до стандартної лінійної трансмісійної моделі Де Леві (рис. 7, б) для пористого електрода [25, 26], що використовувалась у нашій попередній роботі [11], дає можливість визначити час релаксації процесу заряду-розряду пористої структури з різним розподілом діаметрів пор, в яких утворюється ПЕШ. Час релаксації процесу заряду-розряду виражається таким співвідношенням [12]:

$$\tau = CR, \quad (8)$$

де C – електрична ємність, R – опір.

Внаслідок добре відомого розмірного ефекту іонів електроліту, доступними для формування ПЕШ можуть бути мікропори, мезопори і макропори вуглецевого матеріалу. Тому на ЕЕС (рис. 7, а) ланка $R_1 - C_1$ відповідає опору електроліту і ємності ПЕШ макропор з діаметром ($d \geq 500 \text{ \AA}$) і відповідно $R_2 - C_2$ для мезопор ($20 \text{ \AA} \leq d \leq 500 \text{ \AA}$), $R_3 - C_3$ – для мікропор більшого діаметра ($10 \text{ \AA} \leq d \leq 20 \text{ \AA}$), $R_4 - C_4$ – для мікропор меншого діаметра ($5 \text{ \AA} \leq d < 10 \text{ \AA}$). Визначені параметри ЕЕС, наведені в таблиці, показують, що основний внесок до заряду електрода роблять мікропори з діаметром ($10 \text{ \AA} \leq d \leq 20 \text{ \AA}$) і мезопори. Макропори і мезопори характеризуються дуже малим значенням часу $\tau < 1$ с на всій дослідженій області електродних потенціалів (рис. 8, кр. 1, 2). Діапазон більших мікропор $10 \text{ \AA} \leq d \leq 20 \text{ \AA}$ характеризуються повільнішою кінетикою з $\tau = 2 - 7$ с (рис. 8, кр. 3). І найдрібніші мікропори ($5 \text{ \AA} \leq d \leq 10 \text{ \AA}$), що доступні для іонів електроліту, характеризуються часом встановлення стаціонарного стану в межах $\tau = 23-155$ с (рис. 8, кр.4). Аналіз даних (таблиця) дослідженого матеріалу ВММп для максимальної додатної поляризації електрода 1.5 В показує, що приблизно 50 % ємності ($7.3 + 35$) Ф/г заряджається-розряджається доволі швидко за час $2\tau = 2,44$ с, це може бути використано для швидких режимів експлуатації суперконденсатора. Це стосується мезопор і макропор, як видно з таблиці.

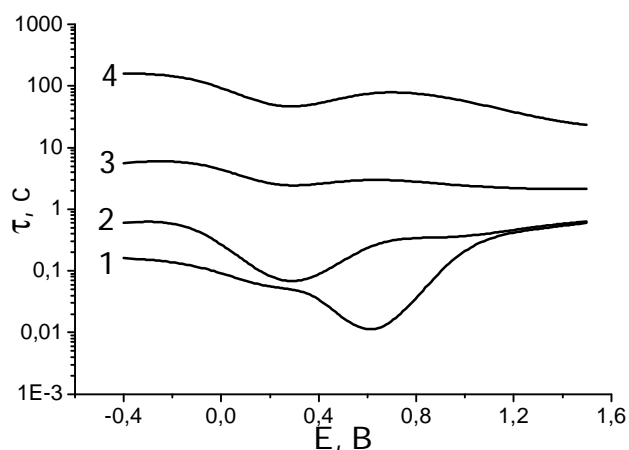


Рис. 8. Залежності τ від електродного потенціалу ВММп в ІМ ТЕАТФБ в АН:
1 – для макропор з діаметром ($d \geq 500 \text{ \AA}$); 2 – для мезопор ($20 \text{ \AA} \leq d \leq 500 \text{ \AA}$);
3 – для мікропор ($10 \text{ \AA} \leq d \leq 20 \text{ \AA}$); 4 – для мікропор ($5 \text{ \AA} \leq d < 10 \text{ \AA}$)

Кінетика заряду-розряду мікропор, що становить близько 50 % ($29.4 + 14.4$) Ф/г всієї диференційної ємності (таблиця) визначається більшим часом заряду-розряду – 2.14–23.28 с. Отже, показує здатність до повного заряду пористої структури за 26.64 с, що відповідає часу одного циклу заряду-розряду $2\tau = 53,28$ с.

Ємнісно-кінетичні параметри пористої структури ВММп при $E = 1.5$ В

Діапазон пор	C , Ф/г	τ , с
$d > 500 \text{ \AA}$	7.3	0.59
$20 \text{ \AA} \leq d \leq 500 \text{ \AA}$	35	0.63
$10 \text{ \AA} \leq d \leq 20 \text{ \AA}$	29.4	2.14
$5 \text{ \AA} \leq d < 10 \text{ \AA}$	14.4	23.28
Разом	86.1	26.64

Необхідно відзначити, що додатна поляризація електрода спричиняє електростатичну адсорбцію аніонів BF_4^- ($d = 4,9 \text{ \AA}$), а від'ємна – адсорбцію дещо більших за розміром катіонів $(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{N}^+$ ($d = 7,4 \text{ \AA}$). Дещо менший максимальний електричний заряд пористої структури матеріалу за

від'ємної поляризації, приблизно на 10 Ф/г (рис.ба), добре корелює з даними таблиці. З неї видно, що пори діапазону $5 \text{ \AA} \leq d \leq 10 \text{ \AA}$ будуть майже недоступні для катіонів з $d = 7,4 \text{ \AA}$, проте доступними для аніонів з $d = 4,9 \text{ \AA}$. Мінімум на кривих залежностей τ від електродного потенціалу 0.31 В близький до значення потенціалу нульового заряду, що підтверджує механізм утворення ПЕШ шляхом орієнтаційної абсорбції полярних молекул розчинника на поверхні макропор. Збільшення τ при додатній і від'ємній поляризації може бути пов'язано із зарядом внутрішніх поверхонь пор за довжиною під дією зростаючої напруженості електричного поля і збільшення величини вільного заряду поверхні. Спостерігаються дещо більші значення часу τ при від'ємній поляризації, що може бути зумовлено більшими розмірами катіона. Значно різкіший мінімум на кривій τ - E (рис.8, кр.1,2) свідчить про більшу довжину макро- і мезопор порівняно з мікропорами. Зсув мінімуму на кривій залежності τ - E для макропор (рис.8, кр1) до значення стаціонарного електродного потенціалу може слугувати доказом найкращої доступності їх поверхні до заряду іонами.

Висновки

1. Виміряні за трьома різними методами питомі характеристики конденсаторів з подвійним електричним шаром дають приблизно однакові результати. Питомі характеристики гальвано-статистичного циклювання досліджених матеріалів норітсупра та нанопористого вуглецевого матеріалу, отриманого з фруктових кісточок та модифікованого марганцем, в 1М $(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{NBF}_4$ в ацетонітрилі показують типові для суперконденсатора залежності з дещо більшими показниками для норітсупра. Доведено, що питомі характеристики активованого вуглецевого матеріалу, лише на 30% менші, ніж у комерційного активованого матеріалу норітсупра, незважаючи на вдвічі більшу питому поверхню норітсупра.

2. За допомогою результатів імпедансної спектроскопії і моделювання до еквівалентних електричних схем, встановлено будову подвійного електричного шару на межі розділу електрод-електроліт і визначено часи релаксації заряду-розряду макропор, мезопор і мікропор.

3. Модифікація поверхні нанопористого вуглецевого матеріалу марганцем приводить до зростання питомої диференційної ємності подвійного електричного шару порівняно з вихідним матеріалом, внаслідок значного зростання ємності області об'ємного заряду в твердому тілі.

1. Conway B.E. *Electrochemical Supercapacitors*. N.Y.: Plenum Publishing, 1999. 698 p. 2. Вольфкович Ю.М., Сердюк Т.М. // *Електрохімія*. – 2002. – Т. 38. – С. 1043. 3. Kötz R., Carlen M. // *Electrochim. Acta*. – 2000. – Vol. 45. – P. 2483. 4. Shukla A.K., Sampath S. and Vijayamohan K. // *Current Science*. – 2000. – Vol. 79. – P. 1656. 5. Shi H. // *Electrochim. Acta*. – 1996. – Vol. 41. – P. 1633. 6. Gryglewicz G., Machnikowski J., Lorenc-Grabowska E., Lota G., Frackowiak E. // *Electrochim. Acta*. – 2005. – Vol. 50. – P. 1197. 7. Endo M., Takeda T., Kim Y.J., Koshiba K., Ishii K. // *Carbon Science*. – 2001. – Vol. 1. – P. 117. 8. Belyakov A.I., Brintsev A.M., Khodyrevskaya N. // *Proc. 14-th International Seminar on Double Layer Capacitors and Hybrid Energy Storage Devices*. Deerfield Beach (USA). – 2004. – P. 84. 9. Бахматюк Б.П., Венгрин Б.Я., Швець Р.Я. // *Вісн. Нац. ун-ту "Львівська політехніка"*. – 2006. – № 558: *Електроніка*. – С. 29–35. 10. Bakhmatyuk B.P., Venhryn V.Ya., Grygorchak I.I., Micov M.M., Kulyk Yu.O. // *Electrochim. Acta*, 52 (2007) 6604–6610. 11. Bakhmatyuk B.P., Venhryn V.Ya., Grygorchak I.I., Micov M.M. // *J. of Power Sources*, 180 (2008) 890–895. 12. Frackowiak E., Beguin F. *Carbon* 39 (2001) 937–950. 13. Венгрин Б.Я., Бахматюк Б.П., Григорчак І.І., Бордун І.М. // *Вісн. Нац. ун-ту "Львівська політехніка"*. – 2004. – № 513: *Електроніка*. – С. 8–15. 14. Pandolfo A.G., Hollenkamp A.F. *J. Power Sources* 157 (2006) 11. 15. Centeno T.A., Beguin M., Fernandes J.A., Kotz R., Stoeckli F. *Electrochem. Commun.* 9 (2007) 1242. 16. Fernandes J.A., Arulepp M., Leis J., Stoeckli F., Centeno T.A. *Electrochim. Acta* 53 (2008) 7111 – 7116. 17. Hahn M., Baertschi M., Barbieri O., Sauter J.-C., Kotz R., Gallay R. *Electrochem. Solid St.*, A33 (2004) 7. 18. Gerischer H., Mcintyer R., Scherson D., Storck W. *J. Phys. Chem.*, 91 (1987) 1930. 19. Fuertes A.B., Lota G., Centeno T.A., Frackowiak E. // *Electrochimica Acta*, Volume 50 (2005). – P. 2799–2805. 20. Kötz R., Hahn M., Barbieri O., Sauter J.-C., Gallay R. *Proceedings of the 13th International Seminar on Double Layer Capacitors and Hybrid Energy*

Storage Devices, Deerfield Beach, USA, 2003. – P. 12. 21. Дамаскин Б.Б., Петрий О.А. Электрохимия. – М.: Высш. шк., 1987. – 295 с. 22. Randin J.P., Yeager E. // J. Electrochem. Soc., 118 (1971) 711. 23. Randin J.P., Yeager E. // J. Electroanal. Chem., 36 (1972) 257. 24. Gerischer H., Phys J. Chem., 89 (1985) 4249. 25. Bakhmatyuk B.P., Venhryn B.Ya., Grygorchak I.I., Micov M. , Mudry S.I. // Rev. Adv. Mater. Sci. – 2007. - Vol. 14. – № 2. – P. 151–56. 26. Hyun-Kon Song, Hee-Young Hwang, Kung-Hong Lee, H. Le Dao, Electrochim. Acta 45 (2000) 2241–2257.

УДК 621.315.592

М.М. Берченко, С.В. Фадєєв, О.Ю. Нікіфоров
Національний університет “Львівська політехніка”,
кафедра напівпровідникової електроніки

ЗАКОНОМІРНОСТІ ОКИСНЕННЯ ТВЕРДОГО РОЗЧИНУ $Pb_{0,8}Sn_{0,2}Te$

© Берченко М.М., Фадєєв С.В., Нікіфоров О.Ю., 2010

N.N. Berchenko, S.V. Fadeyev, A.Yu. Nikiforov.

OXIDATION SPECIFICS SOLID SOLUTION $Pb_{0,8}Sn_{0,2}Te$

© Berchenko N.N., Fadeyev S.V., Nikiforov A.Yu., 2010

Для оцінки хімічного складу власного оксиду твердого розчину на основі халькогенідів $Pb_{1-x}Sn_xTe$ ($x=0;0,2;1$) застосовано метод діаграм фазових рівноваг. Дослідження проводили за методом рентгеноструктурного аналізу термічно окиснених зразків. Результати досліджень добре узгоджуються з діаграмами фазових рівноваг. Основними сполуками, що утворюються під час окиснення твердого розчину $Pb_{0,8}Sn_{0,2}Te$ є $PbTeO_3$, SnO_2 , $PbSnO_3$ та Pb_2SnO_4 .

Ключові слова: IV–VI напівпровідникові сполуки, діаграми фазової рівноваги, окиснення, межа розділу власний діелектрик – напівпровідник, рентгенівська дифракція.

To evaluate the chemical composition of its own oxide solid solution based on chalcogenides $Pb_{1-x}Sn_xTe$ ($x= 0; 0,2;1$) applied the method of phase equilibrium diagrams. Research conducted by X-ray analysis of samples that were thermal oxidation. Research results agree well with the predicted phase equilibrium diagram. The main compounds formed during oxidation of solid solution $Pb_{0,8}Sn_{0,2}Te$ is $PbTeO_3$, SnO_2 , $PbSnO_3$ and Pb_2SnO_4 .

Keywords: IV–VI semiconductor compounds, Equilibrium phase diagrams, Oxidation, Native dielectric–compound semiconductor interface, X-ray diffraction.

Вступ

Зацікавленість твердими розчинами (ТР) на основі халькогенідів зв'язана з тим, що вони знайшли широке застосування в різних галузях електроніки, зокрема в різних типах фотоелектричних приладів тощо. Але прилади, які виготовляють на основі ТР халькогенідів, змінюють свої параметри під час їх зберігання та експлуатації. Істотна зміна параметрів відбувається в приладах, „активні елементи” яких контактують з повітрям. Однією з причин цього, на наш погляд, є процеси окиснення, що відбуваються на поверхні ТР. Тому дослідження процесів окиснення ТР і встановлення фазового складу межі розділу власний оксид – ТР актуальні та необхідні для створення пасиваційного покриття поверхні напівпровідникового ТР.