

І.І. Григорчак¹, В.З. Каліцінський¹, Є.Й. Ріпецький¹, М.М. Міцов²¹Національний університет “Львівська політехніка”,
кафедра інженерного матеріалознавства і прикладної фізики²Концерн “Nefra”, Братислава, Словаччина.

ЕФЕКТИ БЛОКУВАННЯ ЛІМІТУЮЧОЇ НЕГЕЛЬМГОЛЬЦЕВОЇ ЄМНОСТІ В НАНОПОРИСТИХ І НАНОКОМПОЗИТНИХ СТРУКТУРАХ ТА ЇХ ЗАСТОСУВАННЯ ДЛЯ СТВОРЕННЯ ЗМІННОСТРУМОВИХ СУПЕРКОНДЕНСАТОРІВ

© Григорчак І.І., Каліцінський В.З., Ріпецький Є.Й., Міцов М.М., 2007

I.I. Grygorchak, V.Z. Kalitsinskyj, E.J. Ripetskyj, ¹M.M. Micov

EFFECTS OF DEBLOCKING OF LIMITING NONHELMHOLTZ'S CAPACITANCE IN NANOPOROUS AND NANOCOMPOSITE STRUCNURES AND THEIR APPLICATION FOR CREATION AN ALTERNATING CURRENT SUPERCAPACITORS

© Grygorchak I.I., Kalitsinskyj V.Z., Ripetskyj E.J., Micov M.M., 2007

Запропоновано підхід до вирішення задачі зниження тангенса кута втрат конденсаторів з подвійним електричним шаром (ПЕШ). Для цього як електродні матеріали використовують активований вуглецевий матеріал з фрактальною графітовою сіткою, нанодисперсний вуглець та вуглець-кремнеземовий наноккомпозит з внутрішньоагрегованою С-ізоляцією. Електролітами слугують 32% водний розчин гідроксиду калію та одномолярний розчин тетраетиламонію тетрафторборату в γ -бутиролактоні. Імпедансні виміри та дослідження циклічної вольтамперометрії свідчать про високе значення питомої ємності при тангенсі кута втрат, меншому від 1 в низькочастотному інтервалі. В роботі пропонується теоретична модель, яка розкриває механізм розблокування гельмгольцевої ємності.

In this work an approach to the task solution of the decrease in dissipation factor of capacitor with double electric layer (DEL) is offered. For this propose activated carbon with fractal graphite grid, nanoscale carbon and SiO₂-C nanocomposite with internal aggregated C-isolation are used as a basis for electrode materials. 32% aqueous solution of KOH and 1 M solution of Tetraethyl-Ammonium-Tetrafluoro-Borate in γ -butyrolactone serve as electrolytes. Impedance measurements and cyclic volt-amperometric studies are evidence of high profile of permittivity when dissipation factor is less than 1 in low-frequency slot. A theoretical model that exposes the mechanism of deblocking of the Helmholtz's capacitance is offered in our work.

Вступ

Останнім часом все поширеними стають суперконденсатори – накопичувальні елементи, що володіють надвеликою питомою ємністю, яка може сягати ~ 200 Ф/г (в перерахунку на масу активного матеріалу) [1]. Однак сфера їх використання обмежена лише колами постійного струму, оскільки вони характеризуються дуже великими значеннями тангенса кута втрат (~ 10) навіть на

інфранизьких частотах ($50 \div 100$ Гц) і тому не можуть бути ефективно використані в колах змінного струму через надзвичайно низьку добротність. Зменшення тангенса кута втрат до величини, меншої від 1, для вищезазначеного частотного інтервалу знаменувало би собою важливий крок до перебудови технології конденсаторобудування для фільтруючих каскадів зі значно меншою шкодою для довкілля. Однак, за нашими даними, поодинокі спроби як теоретичного характеру [2], так і експериментальні дослідження [3] поки що не дали чіткого уявлення, як вирішувати зазначену проблему.

У цій роботі, опираючись на дивовижні прояви електронно-іонних процесів в наномасштабі (порівняно з масивними твердими тілами змінюються параметри кристалічної ґратки, атомна динаміка, теплові та електричні характеристики; магнітні властивості зазнають аномальних перетворень [4,5]) запропоновано два підходи до розв'язання окресленої задачі.

Концептуальні положення та методика експерименту

Як добре відомо [6], принцип роботи суперконденсаторів (іоністорів) ґрунтується на явищах, які відбуваються на межі розділу блокуючого електрода з електролітом. Як матеріал блокуючого (ідеально поляризованого – коли відсутні фарадеєвські процеси через межу розділу) електрода переважно використовують активовані вуглецеві матеріали, а електролітами можуть слугувати як водні розчини лугів або кислот, так і розчини солі перхлоратів, тетрафторборатів, гексафторфосфатів і т. п., елементів I та II підгруп періодичної системи або ж тетраетиламонійгексафторфосфату $(C_2H_5)_4NPF_6$, чи тетраетиламонійтетрафторборату $(C_2H_5)_4NBF_4$ в апротонних органічних розчинниках, таких як пропіленкарбонат, тетрагідрофуран, γ -бутиролактон, ацетонітрил та інші.

Міжфазна границя електрод||електроліт – це контакт двох середовищ з різним характером провідності: електронним та іонним, а тому вирівнювання хімпотенціалів при встановленні рівноважного стану супроводжується накопиченням зарядів протилежного знаку і різної природи в приконтактних областях кожної фази: іонів в електроліті та електронів (дірок) у твердому тілі. Іншими словами, утворення фізичного контакту між названими середовищами приводить до формування подвійного електричного шару. Як правило, заряди в ньому локалізуються на дуже малій відстані: товщина (d) ПЕШ у більшості випадків у межах $3 \div 5$ Å [7]. Оскільки d – величина мала (порядку міжатомних відстаней), то, в принципі, забезпечується дуже висока ємність одиниці поверхні, яка може сягати $20 \div 50$ мкФ/см² [8], що значно перевищує відповідну величину у традиційних конденсаторах, де діелектрик має товщину $5 - 7$ сотень міжатомних відстаней. На рис. 1 показано “поведінку” іонів електроліту в порах ідеально поляризованого матеріалу під дією електричного поля (а) та за його відсутності (б).

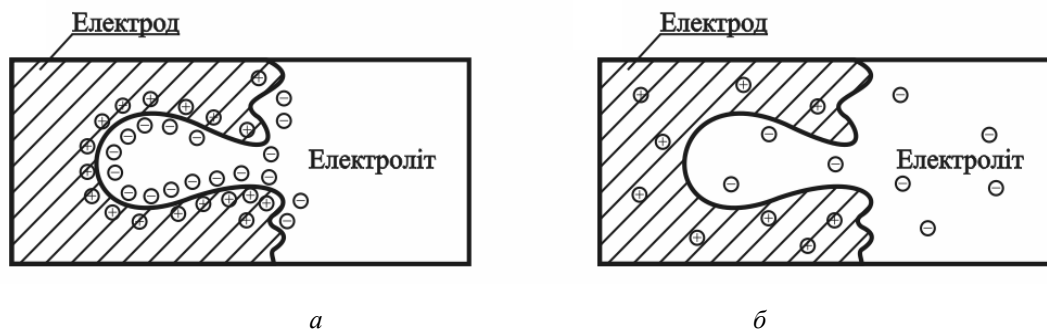


Рис. 1. Структура подвійного електричного шару за наявності поляризуючого електричного поля (а) та без нього (б)

Моделі подвійного електричного шару добре описані в [9, 10]. Для неметалевих електродів таку модель можна подати у вигляді, зображеному на рис. 2, а.

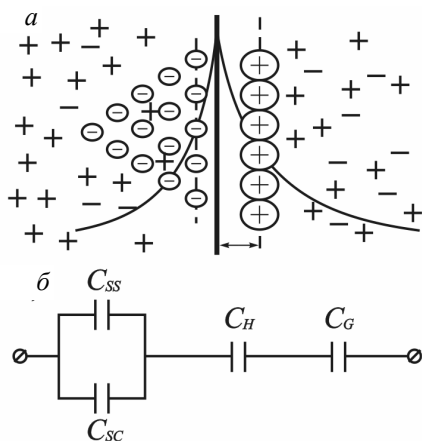


Рис. 2. Модель подвійного електричного шару для неметалічних електродів (а) та відповідна їй еквівалентна електрична схема (б)

У загальному випадку межу розділу неметалевого електрод/електроліт можна подати еквівалентною схемою із послідовно з'єднаних трьох ємностей: ємність просторового заряду в твердому тілі – $C_{ПЗ}$; ємність щільної частини ПЕШ (шару Гельмгольца) – C_H ; і ємність дифузійної частини ПЕШ (шару Гуї–Чепмена) – C_G . $C_{ПЗ}$, своєю чергою, складається із паралельно з'єднаних ємностей об'ємного заряду – C_{SC} і заряду поверхневих станів – C_{SS} (рис. 2, б). Беручи до уваги, що в концентрованих ($n > 10^{20} \text{ см}^{-3}$) електролітах $C_G \gg C_H$ [11], стає очевидною можливість блокування ємності C_H ємністю $C_{ПЗ}$, котра залежить не тільки від властивостей активного матеріалу та структури електрода, але і від його потенціалу. Такої проблеми практично немає у випадку металевих електродів, проте вона є актуальною для вуглеграфітових, оскільки в останніх радіус екранування Томаса–Фермі може набувати достатньо високого значення. Для дуже низьких рівнів концентрації вільних носіїв ємність просторового заряду у збідненій області набагато менша від гелмгольцівської, визначаючи тим самим ємність послідовно з'єднаних конденсаторів відповідно до наведеної еквівалентної електричної схеми. Можна припустити, що задача зниження тангенса кута втрат конденсаторів з ПЕШ насамперед зводиться до знаходження вуглецевого матеріалу, який би, володіючи високорозвинутою поверхнею, мав і високу концентрацію вільних носіїв заряду, тобто до блокування лімітуючої негелмгольцевої ємності $C_{ПЗ}$.

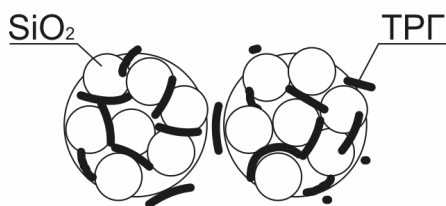


Рис. 3. Схематичний фрагмент вуглець–кремнеземового нанокompозиту з внутрішньоагрегатованою С-ізоляцією. (TPG – високопровідний терморозчеплений графіт)

З метою розв'язання цієї задачі в експериментах застосовувався об'ємний активований вуглецевий матеріал з фрактальною графітеною сіткою з максимумом в розподілі пор за їхнім діаметром в околі 5 нм, його нанорозмірні форми та вуглець–кремнеземові нанокompозити з внутрішньоагрегатованою С-ізоляцією (рис. 3), відповідно до задекларованого першого і другого підходів.

Для виготовлення конденсаторів на основі графітнофракталізованого вуглецевого матеріалу одну з поверхонь електродів металізували нікелем електрохімічним способом (товщина покриття становила $1 \div 10$ мкм). Металізовані електроди поміщалися в корпус із нікелю або нікельованого металу так, щоб забезпечити надійний електричний контакт між корпусом і нікельованою поверхнею електродів. Між електродами розміщали сепаратор марки "Celgard – 3401" товщиною 50 мкм з діаметром більшим від діаметра електродів на $2 \div 3$ мм, просочений розчином електроліту.

Електрохімічні дослідження нанодисперсного активованого вугілля і вуглець-кремнеземових нанокompatитів проводилися в триелектродній комірці з хлорсрібним електродом порівняння. Імпедансні виміри здійснювалися за допомогою вимірювального комплексу “AUTOLAB” фірми “ECO CHEMIE” (Нідерланди), укомплектованого програмами FRA-2 та GPES. Гальваностатичні цикли “заряд – розряд” забезпечувалися стандартною електронною схемою.

Обговорення результатів та висновки

Для досліджуваного об’ємного активованого вугілля з фрактальною графітовою сіткою на діаграмах Найквіста не знайдено високочастотного півкола, що свідчить про практично безмежний опір стадії перенесення заряду через межу розділу з 32% водним розчином гідроксиду калію. Як випливає з результатів, що ілюструються рис. 4 та рис. 5, із зростанням частоти від 1 до 10^4 Гц ємність конденсатора плавно зменшується для всіх значень температури. При цьому тангенс кута втрат із ростом частоти змінюється незначно, набуваючи мінімального значення в діапазоні частот

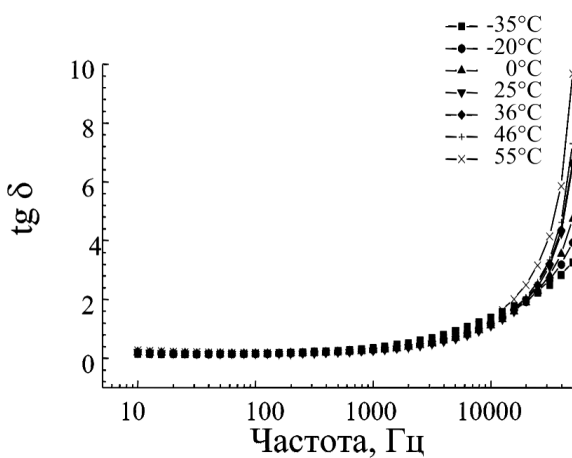


Рис. 4. Частотні залежності тангенса кута втрат конденсаторів з ПЕШ при різних температурах

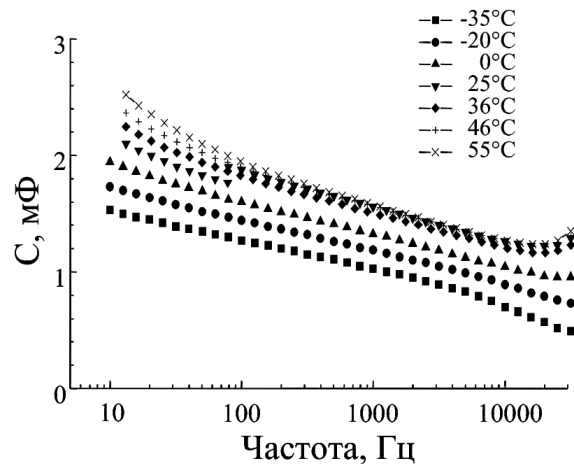


Рис. 5. Частотні залежності ємності конденсаторів з ПЕШ при різних температурах

від 1 до $2 \cdot 10^2$ Гц. Прикладена напруга поляризації з інтервалу $0 \div 1,2$ В не змінює частотних залежностей ємності і $\text{tg} \delta$ ні при 20°C , ні при 40°C . Порівнянням отриманих даних з результатами дослідження активованих вуглецевих матеріалів без фрактальної графітної сітки можна дійти висновку, що остання забезпечує зростання концентрації вільних носіїв заряду по всьому об’єму твердої фази. В таблиці наведено порівняльні характеристики розробленого суперконденсатора для кіл змінного струму та відомих сьогодні традиційних систем низьковольтного класу [12, 13].

Порівняльні характеристики електричних зміннострумових конденсаторів низьковольтного класу

Конденсатори	Напруга, В	Загальна питома ємність, мФ/см ³	Питома ємність активної системи, мФ/см ³	$\text{tg} \delta$ (100 Гц)
Оксидно-напівпровідникові полярні К 53-16	1,6	0,54	~ 0,6	> 0,12
Оксидно-напівпровідникові танталові К 53-20	1,6	0,125	~ 0,14	< 0,12
Оксидно-алюмінієві К 53-30	3	0,66	~ 0,72	< 1,2
Танталові оксидні, об’ємно-пористі К 52-1	3	0,34	~ 0,38	0,15
Запропонований конденсатор	1,6	32	60	0,08

Для подальших експериментів седиментаційним аналізом було відібрано фракції нановуглецю з середнім розміром частинок 80 нм та взято одношарові нанотрубки з кутом хіральності 25° [14]. Останні, володіючи високою провідністю, повинні були забезпечити ефективне розблокування визначального вкладу гелмгольцевої ємності в загальну ємність ПЕШ. І дійсно, як впливає з рис. 6, в інфранизькому інтервалі частот для значення тангенса кута втрат меншого від 1 питома ємність сягала ~ 4 Ф/г при напрузі поляризації 0,9 В. Активованій нанодисперсний вуглець також показує більшу питому ємність, ніж макроскопічний (рис.7) В перерахунку на активну масу отримано значення 150 мФ/г на “промисловій” частоті 50 Гц.

У дослідях з C-SiO₂ – нанокompозитами як електроліт вибирали одномолярний розчин тетрафторборату літію в γ -бутиролактоні. Застосований апротонний органічний розчинник дає змогу підвищити робочу напругу понад удвічі. Напруга розімкнутого кола досліджуваної системи становила 2,94 В. При розряді постійним струмом ~ 10 мА/г до напруги 1,7 В забезпечується високе значення питомої ємності – 415 А·год/кг. При цьому структура розрядної кривої мала монотонний нелінійний спадний характер із зростанням тривалості розряду. Відомо [15], що відсутність

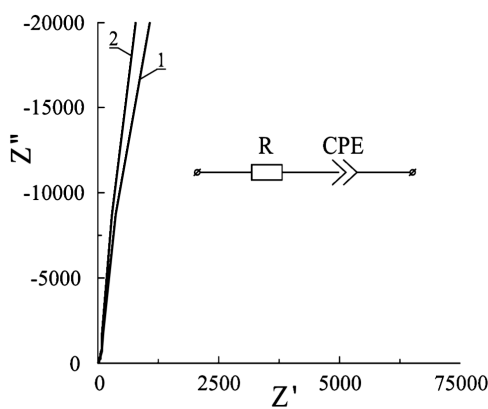


Рис. 8. Діаграми Найквіста для C-SiO₂ – нанокompозиту катодно поляризованого кількістю електрики : 359 мА·год/г (1) і 415 мА·год/г (2)

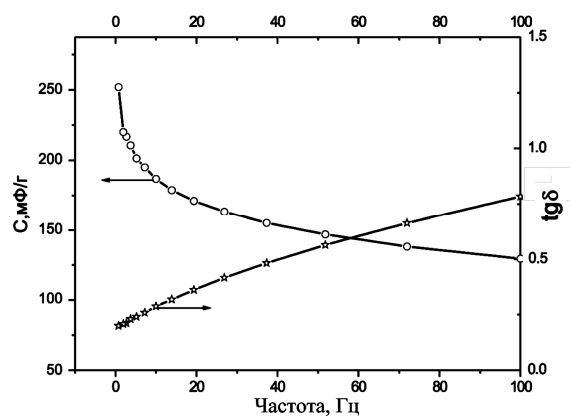


Рис. 7. Частотні залежності тангенса кута втрат та ємності активованого вугілля з середнім розміром частинок 80 нм

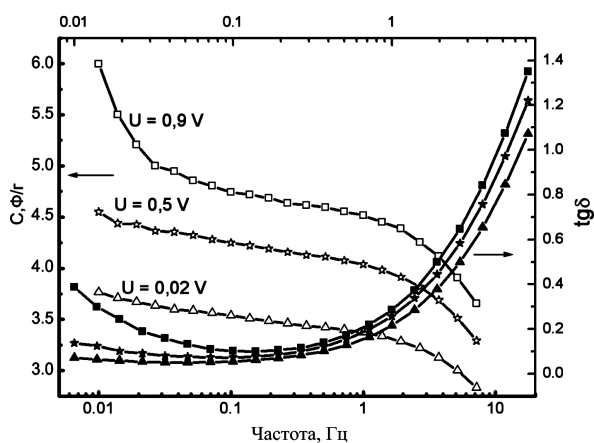


Рис. 6. Частотні залежності тангенса кута втрат та ємності хіральных вуглецевих нанотрубок з кутом хіральності 25°

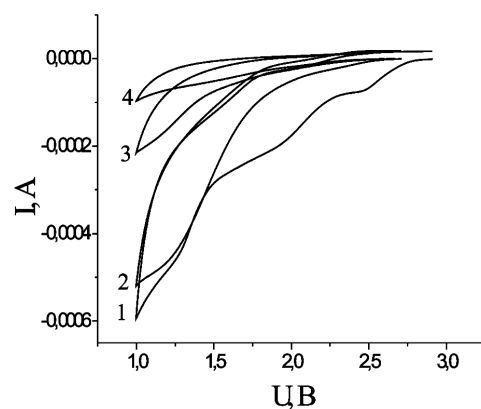


Рис. 9. Потенціодинамічні криві для вихідного C-SiO₂ – нанокompозиту (1) та катодно поляризованого кількістю електрики: 202 мА·год/г (2), 359 мА·год/г (3) і 415 мА·год/г (4)

горизонтальних ділянок на вольтажно-часовій осі свідчить про проходження процесу без фазових переходів I роду. При спробі визначити значення струмів обміну на межі розділу катоду з електролітом за допомогою імпедансної спектроскопії було виявлено, що залежність $-\text{Im}Z = f(\text{Re}Z)$ не містить високочастотної дуги, яка би відображала фарадеевські процеси. Діаграми Найквіста в площині комплексного імпедансу з високою точністю (похибка не перевищувала 2 – 5 %) моделюються послідовно з'єднаними резистором та елементом постійної фази CPE (рис. 8). Останній характеризує імпеданс розподіленого ємнісного елемента $Z_{\text{CPE}} = A^{-1}(j\omega)^{-n}$, для якого фазове відхилення $n = 1 - \epsilon$ ($0 \leq \epsilon < 0,1 \div 0,5$). Додатковим аргументом на користь того, що спостережувані закономірності зумовлені не переважанням дифузійного контролю над кінетичним є результати потенціодинамічних вимірів, подані на рис. 9.

Добре видно, що принаймні у діапазоні напруг 2,94 – 1,7 В є область практично “ідеальної” поляризованості. Визначене значення питомої ємності для конденсаторного режиму при неперервному розряді з цієї вольтажної області з врахуванням 10% струмових втрат становить ~ 104 Ф/г. Знаючи площу активної поверхні (~ 420 м²/г), знаходимо, що диференціальна ємність становить рекордну величину, близьку до 258 мкФ/см², яка перевищує у понад 5 разів типові значення для звичайних макроскопічних об'єктів [6].

З іншого боку, ємність таких систем є частотонезалежною в інтервалі 0,01 ÷ 1000 Гц (рис. 10).

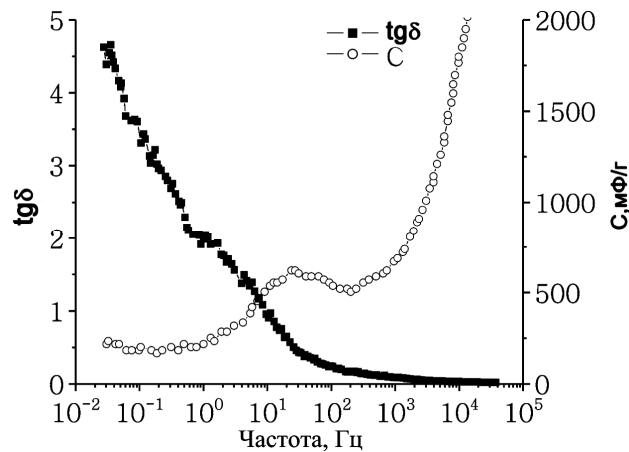


Рис. 10. Частотні залежності ємності та тангенса кута втрат межі розділу нанокompозиту C-SiO₂ з одномолярним розчином LiBF₄ в γ -бутиролактоні

Розглянемо механізм розблокування гелмгольцевої ємності. Запишемо рівняння Пуассона з урахуванням екранування Томаса–Фермі:

$$\nabla^2 \varphi = 4\pi A \left[(\mu - e\varphi)^{\frac{3}{2}} - \mu^{\frac{3}{2}} \right] \quad (1)$$

Лінеаризацією його отримаємо:

$$\nabla^2 \varphi = \lambda_{\text{T.Ф.}}^{-2} \varphi \quad (2)$$

Використовуючи красві умови для сфери в діелектрику з діелектричною провідністю ϵ , матимемо:

$$\varphi(R) = \frac{Q}{\epsilon R} \quad (3)$$

Тоді:

$$\Delta \varphi(Q) = \frac{Q}{2\epsilon R} \left(\frac{R + \lambda}{R} \right) \left(1 - e^{-\frac{R}{\lambda}} \right) \quad (4)$$

З рівняння (5) отримуємо таке значення для ємності $C_{П.З.}$:

$$C_{П.З.} = C_0 \left[\frac{R}{R + \lambda_{Т.Ф.}} \left(1 - e^{-\frac{R}{\lambda_{Т.Ф.}}} \right)^{-1} \right] \quad (5)$$

де C_0 – ємність еквірозмірної металевої сфери, μ – хімпотенціал електрона, λ_M – довжина Томаса–Фермі (довжина екранізації), R – радіус кульки. Результати комп’ютерного розрахунку наведено на рис. 11.

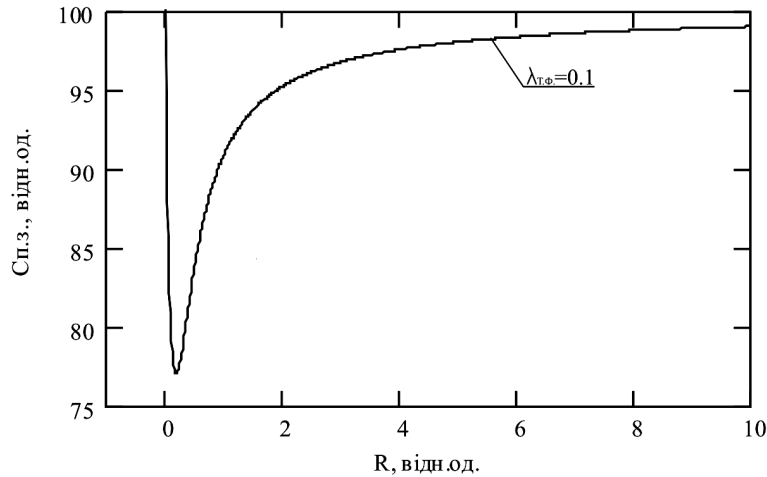


Рис.11. Залежність ємності області просторового заряду в об’ємі порошинки ($C_{П.З.}$, згідно зі схемою 2.б: $C_{П.З.}=C_{SS}+C_{SC}$) від її радіуса

Як видно з рис. 11, при значеннях

$$R \ll \lambda_{Т.Ф.} \quad (6)$$

ємність просторового заряду в твердому тілі ($C_{П.З.}$) значно зростає і може сягати таких значень, що

$$C_{П.З.} \gg C_H \quad (7)$$

У результаті цього поведінку межі розділу такого нанокompозитного матеріалу з електролітом у змінному електричному полі можна звести до поведінки гельмгольцевої ємності, колекторами струму для якої є сам електроліт та високопровідний вуглець (рис. 3), а діелектрична проникливість відповідає розчиннику (рис. 1). Якщо такий механізм існує, то розраховане значення питомої ємності за формулою плоского конденсатора повинно збігатися з вимірним. Однак, обчислене максимальне (на нульовій частоті) значення питомої ємності становило величину 312,2 Ф/г, тобто є значно нижчим порівняно з отриманим експериментальним результатом. Для збігу розрахункових та експериментальних даних, а, отже, і адекватності запропонованої моделі необхідно допустити втричі вище значення діелектричної проникливості гельмгольцівського прошарку. Воно може існувати, якщо врахувати ефект зростання діелектричної проникливості в нанометровому діапазоні, яке може сягати 6–8-кратного значення [16, 17], а також особливості максвелл-вагнерівської релаксації в системах з обмеженою наногеоμεтрією [18]. Це і дає підстави запропонований механізм вважати достатньо імовірним.

При ненульовій частоті необхідно враховувати як частотну дисперсію діелектричної проникливості, так і збільшення крутизни спаду напруги із збільшенням кількості наданого заряду. Тоді розраховане значення питомої ємності на частоті 50 Гц для катодно-поляризованої системи кількістю електрики 415 мА·год/г становить ~ 130 мФ/г на частоті 50 Гц.

1. Патент № 77786. Україна, МКП(2006) H01G 2/00, 9/00. Молекулярний накопичувач енергії та спосіб виготовлення електродів для нього / Б.Я. Венгрин, І.І. Григорчак., Г.В. Понеділок, Ю.К. Рудавський, В.М. Сівєрс, Р.Я. Швець (Україна), Національний університет “Львівська політехніка”.

Заявлено 01.11.2004.; Опубл. 15.01.2007, Бюл. № 1. – 3 с. 2. Ivanova A., Gerasimov A., Vishnevsky A., Leu F. Development of new high frequency load leveling supercapacitor // Proc. 6-th international seminar on double layer capacitor and similar energy storage devices. – Deerfield Beach (USA). – 1996. – 8 p. 3. Niu C., Scichel E. K., Hoch R., May D., Tennet H. Ultra high power electrochemical capacitor, based on carbon nanotube electrodes // Proc. 6-th international seminar on double layer capacitor and similar energy storage devices. – Deerfield Beach (USA). – 1996. – 7 p. 4. Гусев А.И. Эффекты нанокристаллического состояния в компактных металлах и соединениях / Успехи физ. наук. Т. 168. – 1998. – № 1. – С. 55–83 5. Суздаев И.П. Нанотехнология: физика-химия нанокластеров, наноструктур и наноматериалов / Серия: Синергетика от прошлого к будущему. – М., 2006. – 592 с. 6. Conway B.E. Electrochemical Supercapacitors. – New York: Plenum Publishing, 1999. – 698 P. 7. Conway B.E. Kinetic and ohmic polarization limitations to supercapacitor power output and performance // Proc. Third international seminar on double layer capacitor and similar energy storage devices. – Deerfield Beach (USA). – 1993. – 28 p. 8. Conway B.E. Some basic electrochemical principles involved in supercapacitor operation and development // Proc. 4 -th international seminar on double layer capacitor and similar energy storage devices. – Deerfield Beach (USA). – 1994. – 26 p. 9. Далахей П. Двойной слой и кинетика электродных процессов : Пер. с англ. – М. : Мир, 1967. – 351 с. 10. Введение в молекулярную электронику // Под ред. Н. С. Лидоренко. – М.: Энергоатомиздат, 1984. – 320 с. 11. Гуревич Ю.Я. Твердые электролиты. – М.: Наука, 1986. – 174 с. 12. Электрические конденсаторы и конденсаторные установки. Справочник / Под. ред. Г.С. Кучинского. – М.: Энергоиздат, 1987. – 656 с. 13. Mallory Electronic Components. General Catalogue. – Emhart Mallory, 1998. – 158 p. 14. Пул Ч., Оуэнс Ф. Нанотехнологии. – М.: Техносфера, 2004. – 328с. 15. Thompson A.G. Electrochemical studies of lithium intercalation in titanium and tantalum dichalcogenides // Phys. B + C. – 1980. – Vol. 99B. – № 1–4. – P. 100 – 105. 16. Глинчук М.Д., Морозовская А.Н. Радиоспектроскопия и диэлектрические свойства наноматериалов // Физ. тверд. тела. – 2003. – Т. 45. вып. 8. – С. 1510 – 1518. 17. Григорчак О.І. Розмірні ефекти в діелектричних спектрах нанодисперсного діоксиду кремнію. // Тези допов. Міжнар. наук. конф. студентів і молодих вчених з теоретичної та експериментальної фізики “Еврика-2005”, Львів. – 2005. – С. 78. 18. Барышников С.В., Стукова Е.В., Чарная Е.В., Cheng Tien, Lee M.K., Böhlmann, Michel D. Диэлектрические и ЯМР-исследования нанопористых матриц, заполненных нитритом натрия // Физика твердого тела. – 2006. – Т. 48, Вып. 3. – С. 551–557.