

## НАНОРОЗМІРНІ МАТЕРІАЛИ ДЛЯ СУЧАСНИХ НАКОПИЧУВАЧІВ ЕНЕРГІЇ

*В роботі досліджено вуглецеві нанотрубки як катодні матеріали суперконденсаторів. Для визначення ефективності енергонакопичення використано сучасні методи дослідження: імпедансна спектроскопія, котра підтвердила ємнісне накопичення енергії в подвійному електричному шарі (ПЕШ) межі розділу досліджуваних матеріалів з 30% водним розчином КОН та гальваностатичний заряд-розряд, на основі якого визначено величину питомої ємності. Запропоновано метод модифікування нанотрубок.*

*In our paper the carbon nanotubes are studied as cathode materials of supercapacitors. For determination of energy accumulation we use the modern methods of investigation such as impedance spectroscopy for confirming of capacity accumulation in double electric layer the interface between investigated materials with 30 % water solution of KOH and galvanostatic charge-discharge, on their base the volume of capacity are determinate. In paper the method of modification of carbon nanotubes are proposed.*

### 1. ВСТУП

Конденсатори з ПЕШ [1] в останні роки є одними з найважливіших пристроїв в області накопичення і зберігання енергії. На відміну від джерел струму, в яких перетворення енергії відбувається електрохімічними окисно-відновними реакціями, конденсатори з ПЕШ базуються на електростатичних взаємодіях, тобто весь електричний заряд накопичується в ПЕШ. Основна перевага цих пристроїв - це їхня оборотність.

Оскільки електростатичні взаємодії є менш руйнівні для електродів і електроліту, ніж електрохімічні редокс-процеси, то конденсатори з ПЕШ можуть витримувати тисячі зарядно-розрядних циклів. Однак, головний їхній недолік - це відносно низька густина енергії у порівнянні з акумуляторами. Для того, щоб отримати високу

---

<sup>5</sup> Львівський національний медичний університет імені Данила Галицького

<sup>6</sup> Національний університет „Львівська політехніка”

<sup>7</sup> Львівська комерційна академія

густину енергії конденсаторів з ПЕШ, площа поверхні електроду і робоча напруга повинні бути якомога більшими [2].

Для виконання цих умов, використовують високопористі вуглецеві матеріали [3]. Останніми [4] можуть слугувати нанотрубки [5-7] – циліндричні структури діаметром від одного до декількох десятків нанометрів, що складаються з однієї або декількох згорнутих в трубку гексагональних графітових площин і закінчуються зазвичай напівсферичною голівкою, діаметром  $1\div 2$  нм. Вуглецеві нанотрубки – це штучно отримана структура, що являє собою сукупність атомів у вигляді трубок з порожниною всередині.

Властивості нанотрубок обумовлені високою міцністю вуглець-вуглецевих зв'язків, сітчастою гексагональною будовою і відсутністю дефектів, а також тим, що довжина нанотрубок в десятки разів перевищує діаметр. В залежності від діаметра і кута хіральності нанотрубки малого діаметру проявляють металічні властивості, в той час як інші є прямозонними напівпровідниками. Тому можна вважати, що вуглецеві нанотрубки є металами і напівпровідниками одночасно.

Електронні властивості [8] нанотрубок пов'язані з тим, що атоми вуглецю мають потрібну координацію, а тому нанотрубки – це ароматичні системи, у яких три із чотирьох валентних електронів беруть участь в утворенні  $\sigma$ -зв'язків, а четвертий утворює  $\pi$ -зв'язок. Саме  $\pi$ -електрони завдяки слабким зв'язкам переносять заряд. Це пояснює електричні властивості нанотрубок. Завдяки великому відношенню довжини трубок до їх діаметру, нанотрубки мають перколяційні властивості. Введення навіть невеликої кількості провідникових трубок в діелектричні матеріали значно змінює їхні властивості. Якщо нанотрубку помістити вздовж ліній електричного поля, то на її кінці напруга буде прямопропорційно залежати від товщини нанотрубки. Загалом нанотрубки характеризуються вираженою чутливістю до механічної напруги (різке зменшення провідності при невеликому згинанні нанотрубки), тобто, з одного боку маємо справу з перетворювачем механічних коливань в електричний сигнал, а з іншого – датчик найменших деформацій.

Мета наших досліджень – збільшення питомих енергоємнісних характеристик суперконденсаторів за допомогою використання вищеописаних матеріалів в якості катодних. У зв'язку з цим особлива увага приділяється вивченню вуглецевих матеріалів як основних, що використовуються при виготовленні поляризаційної складової електродів суперконденсаторів. У зв'язку з високою питомою поверхнею нанотрубки є основою, що дає можливість нагромаджувати, а потім віддавати значну енергію. Оскільки в літературі відомі покращення характеристик суперконденсаторів після

використанням *KOH* модифікування вугільних матеріалів [9], тому нами додатково проведено нижче описане експериментальне дослідження.

## 2. ПІДГОТОВКА МАТЕРІАЛІВ, МЕТОДИ ЇХ ДОСЛІДЖЕННЯ

В даній роботі досліджувалися вуглецеві матеріали – нанотрубки, визначалися їх фізико-хімічні властивості, вивчалася поведінка матеріалів у електрохімічних системах конденсаторного типу та можливість використання в якості електродного матеріалу для суперконденсаторів.

Для *KOH* модифікування нанотрубки механічно перемішували з *KOH* у масовому співвідношенні 1:5. Після цього суміш піддавали активаційній модифікації в потоці аргону при температурі 800 °C. Завершальним етапом було промивання дистильованою водою допоки  $pH = 5,5$ .

З синтезованим, таким чином, матеріалом було проведено серію досліджень по визначенню його питомих структурних та енергонакопичувальних характеристик.

Електрохімічні дослідження проводили в симетричній комірці, котра складалася з двох електродів. Активні маси електродів були ідентичними і становили 3,7 мг. Імпедансні вимірювання виконували в частотному діапазоні ( $10^{-2} - 10^5$  Гц) за допомогою вимірювального комплексу Autolab. Побудову імпедансних моделей здійснювали в середовищі програмного пакету ZView 2.3. Циклічні вольтамперограми електрохімічних комірок записували зі швидкістю розгортки напруги 0,01 В/с. Гальваностатичні цикли заряду-розряду забезпечували електронним гальваностатуючим пристроєм у інтервалі напруг від 0 до 1 В.

## 3. РЕЗУЛЬТАТИ ДОСЛІДЖЕНЬ

*Гальваностатичні дослідження.* Аналізуючи дані гальваностатичних циклів заряду-розряду (рис. 1), отримано значення питомої ємності (розрахунки проводили для всіх матеріалів на шостому циклі) подані в табл. 1.

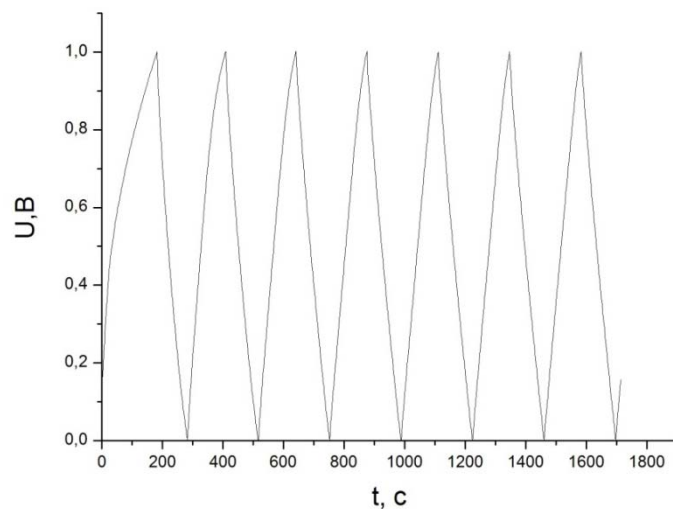


Рис.1. Характерний вигляд гальваностатичних циклів заряду-розряду для усіх досліджених матеріалів

Для вихідного та обробленого матеріалу криві „заряд-розряд” мають лінійний вигляд.

Таблиця 1

Питома ємність межі розділу досліджуваних матеріалів з водним розчином КОН

Матеріал	Ємність, Ф/г
Нанотрубки	91,71
Нанотрубки, модифіковані КОН	7,98

Це свідчить про відсутність хімічних реакцій і високу кулонівську ефективність (99,96%). Проте зміна величини питомої ємності після КОН модифікування є різною.

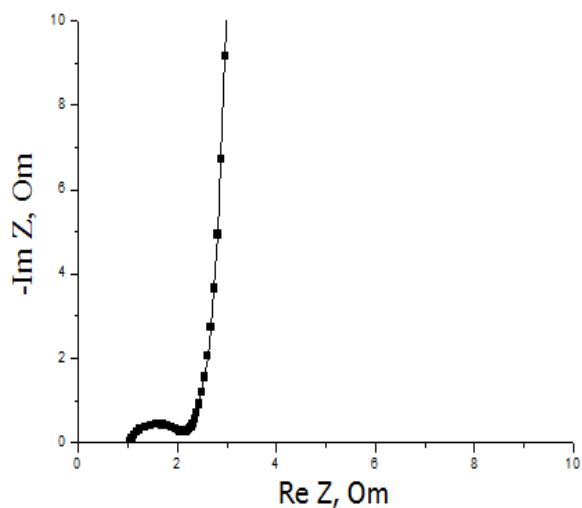


Рис. 2. Типова діаграма Найквіста для нанотрубок

Імпедансні дослідження електродних матеріалів. Діаграми Найквіста нанотрубок (рис. 2) до і після *KOH* модифікування мають характерний для емнісного накопичення енергії в ПЕШ вигляд, і моделюються однаковою електричною схемою (рис. 3).

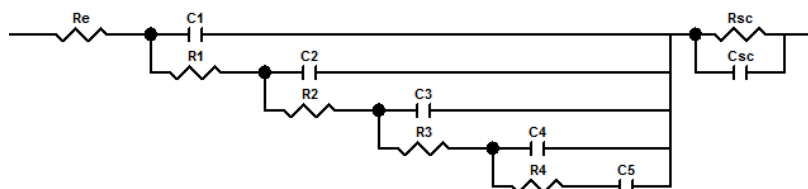


Рис. 3. Характерна електрична схема

Вона складається із:  $R_e$  - опору електроліту, послідовно приєднаних драбинчастої схеми де Леві [10], та, згідно підходу Войта, ланки  $R_{SC} C_{SC}$ , що відображає процеси в області просторового заряду у твердому тілі. Підтвердженням правильності вибору схеми для моделювання є похибки моделювань кожного матеріалу (величини похибок не перевищують 12 %). Результати моделювання електричної схеми досліджених матеріалів подано в табл. 2. Вони показують, що

питомі величини відповідних параметрів вихідних та оброблених зразків істотно відрізняються.

Таблиця 2

Параметри еквівалентної електричної схеми

Матеріал	$R_e$ , Ом	$\sum_i R_b$ , Ом	$\sum_i C_b$ , Ф	$C_{SC}$ , Ф	$R_{SC}$ , Ом
Нанотрубки	0,99	4,65	0,087	0,011	10761
Нанотрубки, модифіковані <i>KOH</i>	0,59	449	0,075	0,021	0,36

Як видно з табличних даних, величина диференційної ємності  $C_{SC}$  області просторового заряду і шунтуючий її опір  $R_{SC}$  змінюються в результаті модифікування *KOH*: якщо перший з параметрів зростає вдвічі, то другий зменшується на декілька порядків. Поведінка параметрів еквівалентної електричної схеми може бути обумовлена особливостями електронної будови матеріалів, а також зміною дефектної підсистеми після *KOH* модифікування.

Отримані результати стануть основою подальших досліджень в цьому напрямку, пошуку різних видів модифікування нанотрубок з метою збільшення їх енергонакопичувальних властивостей.

#### 4. ВИСНОВКИ

Дослідження вуглецевих нанотрубок становить значний фундаментальний і прикладний інтерес. Фундаментальний інтерес до цих об'єктів обумовлений, в першу чергу, їх незвичайною структурою і широким діапазоном зміни фізико-хімічних властивостей. Прикладний інтерес полягає у їх застосуванні в сучасних пристроях накопичення енергії – суперконденсаторах. Отримана питома ємність дослідженого вихідного матеріалу нанотрубок становить  $\approx 92$  Ф/г. Запропоноване *KOH* модифікування є дешевим, зручним, проте не достатньо ефективним способом покращення ємнісних характеристик суперконденсаторів.

1. Endo, M. High power electric double layer capacitor (EDLC's); from operating principle to pore size control in advanced activated carbons / M. Endo, T. Takeda, Y.J. Kim, K. Koshiba, K. Ishii // Carbon Science. – 2001. – V. 1. –

P. 117-128. 2. Feng-Chin Wu, Ru-Ling Tseng, Chi-Chang Hu, Chen-Ching Wang. *Effects of pore structure and electrolyte on the capacitive characteristics of steam- and KOH-activated carbons for supercapacitors*. *J. Power Sources* 2005; 144:302–9. 3. Xinga W, Huang CC, Zhuoa SP, Yuan X, Wanga GQ, Hulicova-Jurcakova D, et al. *Hierarchical porous carbons with high performance for supercapacitor electrodes*. *Carbon* 2009; 47:1715–22. 4. Gao, Y. *High-performance flexible solid-state supercapacitors based on MnO<sub>2</sub>-decorated nanocarbon electrodes* / Y. Gao, Y. S. Zhou, M. Qian, H. M. Li, J. Redepenning, L. S. Fan, X. N. He, W. Xiong, X. Huang, M. Majhour-Samani, L. Jiang and Y. F. Lu // *RSC Adv.* – 2013. – V. 3. – P. 20613–20618. 5. *Laboratory Grows World Record Length Carbon Nanotube* - [www.sciencedaily.com/releases/2004/09/040917091336.htm](http://www.sciencedaily.com/releases/2004/09/040917091336.htm). 6. Вуглецеві нанотрубки: будова, властивості, застосування / П.М. Дьячков. – М.: Біном– 2006. – 293 с. 7. Pierre-Louis Taberna, Geoffroy Chevallier, Patrice Simon, Dominique Plée, Thierry Aubert. *Activated carbon-carbon nanotube composite porous film for supercapacitor applications*. *Materials Research Bulletin* 2006; 41(3):478–84. 8. S. Frank, *Carbon Nanotube Quantum Resistors* P. Poncharal, Z. L. Wang, and W. A. de Heer, *Science* 280, 1744-1746 (1998). 9. Kierzek K., Frackowiak E., Lota G., Gryglewicz G, Machnikowski J. *Electrochemical capacitors based on highly porous carbons prepared by KOH*. *Electrochim. Acta* 2004; 49:515–23. 10. Stoynov Z.B., Grafov B.M., Savova-Stoynova B.S., Elkin V.V., *Electrochemical impedance [in Russian]*. - Moskva: Nauka. 1991.