

І.М. Будзуляк, М.О. Николюк, Б.І. Рачій, В.М. Ващинський,
Н.Я. Іванічок, А.В. Луцась

Електрична стимуляція зарядно-розрядних процесів електрохімічних конденсаторів

*Прикарпатський національний університет імені Василя Стефаника,
вул. Шевченка, 57, Івано-Франківськ, 76018, Україна, E-mail: marik.mbudov@yandex.ru*

Дослідження присвячено вивченню впливу електричної стимуляції зарядно-розрядних процесів електрохімічних конденсаторів (ЕК). У якості електродного матеріалу використовували нанопористий вуглецевий матеріал (НВМ), отриманий шляхом карбонізації фруктових сировини. Обрано модель суперконденсатора та основні параметри режиму експлуатації для даного експерименту. Отримано експериментальні дані, з яких можна зробити висновок, що витримка при робочій напрузі стимуляції покращує ємнісні характеристики ЕК.

Ключові слова: електрохімічний конденсатор, нанопористий вуглецевий матеріал, електрична стимуляція, зарядно-розрядні процеси.

Вступ

Конденсатори відомі своєю вкрай високою питомою густиною енергії і тривалим терміном служби в циклах навантаження, що надає їм велику перевагу у світі аналогової та цифрової електроніки. Для отримання кращих енергетичних властивостей у цілому світі широко досліджуються електрохімічні системи конденсаторного типу – суперконденсатори. Їхні ємнісні характеристики в сотні раз кращі чим у класичних конденсаторах. А також з економічного аспекту, суперконденсатори є вигідними для впровадження у нові пристрої, які є енергетично залежними.

Електрохімічні конденсатори – це конденсатори з органічним або неорганічним електролітом, заряд в яких накопичується в подвійному електричному шарі (ПЕШ) на межі розділу електрод/електроліт, та відрізняються від традиційних конденсаторів тим, що вони мають високу питому густина енергії та заряду і різні матеріальні конфігурації [1].

Нанопористі вуглецеві матеріали (НВМ), виготовлені з прекурсорів кам'яновугільної смоли є промисловим стандартом для ЕК у якості електродного матеріалу. Вони широко використовуються із-за низької вартості і простого способу отримання. НВМ можуть бути отримані шляхом карбонізації і високотемпературного відпалу в інертній атмосфері біомаси. Змінюючи режими карбонізації вихідної сировини, можна впливати на морфологію та структуру отриманого НВМ [2]. Збільшення питомої поверхні матеріалу електрода відіграє велику роль в продуктивності, а саме велика

поверхня електрода та відповідний розподіл пор дозволяє накопичувати більше іонів електроліту. Великі пори і канали в НВМ збільшують доступність і швидкість, з якою іони можуть переміщатися у порах електрода НВМ отримані з біомаси натуральних вихідних матеріалів (деревина, кісточка сливи, абрикоси, сливи, шкарлупа кокоса) володіють великою пористістю, що є властивим природній структурі матеріалу.

Характеристики ЕК значною мірою залежатимуть від розміру частинок НВМ та ступеня контакту між ними [3-7]. У роботі [8] було вивчено вплив структури активованого кісточкового вугілля на електрохімічні властивості ПЕШ у водних розчинах та були отримані високі питомі енергетичні характеристики дослідженого матеріалу в системі прототипу гібридного ЕК. Експериментально встановлено [9], що одним із оптимальних способів отримання вуглецевого електродного матеріалу є карбонізація вихідної сировини рослинного походження у закритій печі в інтервалі температур 320...520 °С і наступна активація гідроксидом калію при температурі 850...920 °С, що дало змогу отримати вуглецевий матеріал з величиною питомої ємності 150...195 Ф/г при величині розрядного струму 50 мА. Тому за основу була використана дана методика виготовлення електродного матеріалу.

Метою роботи було виявити вплив електричної стимуляції на зарядно-розрядні процеси шляхом витримки при постійній номінальній напрузі протягом певного часу та виявити покращення ємнісних характеристик ЕК.

I. Методика експерименту

Електродний матеріал ЕК, отримали із сировини рослинного походження шляхом карбонізації та активації калій гідроксидом. У якості вихідної сировини були сухі абрикосові кісточки, подрібнені до фракції 0,25-1мм, які карбонізували при температурі 400 °С, швидкість нагріву становила 10 °С/хв. Отриманий карбонізований вуглецевий матеріал механічно подрібнювали до фракції 200-250 мкм і змішували з гідроксидом калію та водою у ваговому відношенні 1:1. Дану суміш ретельно перемішували впродовж 1 години, після чого її висушували у термостаті до постійної маси при температурі 90 °С.

Отриманий матеріал поміщали у піч та нагрівали в аргоновій атмосфері до 850-920 °С при швидкості нагріву 10 °С/хв і витримували при такій температурі впродовж 20 хв. Після ізотермічної обробки та охолодження до кімнатної температури, відмивали від лугу в 5 % водному розчині НСІ та дистильованій воді до нейтрального рН. Отримане активоване вугілля сушили при температурі 100 °С до постійної маси. З отриманого матеріалу формувались електроди ЕК, які поміщались у нікелеву сітку та спресовувались у формі ламельок із суміші складом: НВМ:СД=3:1, де НВМ – нанопористий вуглецевий матеріал, СД – струмопровідна добавка (графіт KS-15 фірми Lonza). Отримані симетричні електроди просочували електролітом 30 % розчином КОН, розділяли сепаратором та поміщали в двохелектродну комірку типорозміру “2525”, після чого герметизували. Номінальне значення напруги ЕК рівне $U=1В$.

Експеримент для дослідження питомих ємнісних характеристик досліджуваних ЕК проводився на модифікованому стандартному блоці живлення при постійних струмах заряду/розряду (20, 50, 100 мА). Електрична стимуляція проводилася шляхом витримки при постійній номінальній напрузі, яка становила максимальну напругу заряду протягом 1, 3, 5 та 10 хв. Отримані експериментальні дані фіксувалися за допомогою універсального багатофункціонального індикатора ІТМ-11 фірми МІКРОЛ та програмного забезпечення МІК-Регістратор. Для визначення питомої ємності на розрядній кривій виділялась лінійна ділянка і розрахунок здійснювався за формулою: $C = 2I\Delta t_p / mU$, де I – заряд/розрядний струм, Δt_p – час розряду, U – різниця потенціалів на кінцях виокремленої ділянки, m – маса НВМ.

II. Результати та їх аналіз

З отриманих експериментальних даних було побудовано заряд-розрядні криві, з яких визначені значення питомої ємності НВМ. На рис. 1. представлено зарядно-розрядні криві ЕК при постійному значенні струму $I = 20мА$.

Зарядно-розрядні криві демонструють лінійну залежність напруги від зарядно-розрядного струму, що характеризує ємнісну поведінку ЕК. Визначено питому ємність при даному значенні постійного

струму розряду, яка становить 110 Ф/г. ЕК володіє достатніми ємнісними характеристиками і є ідеальним для подальших експериментальних досліджень.

Із метою встановленого збільшення ємнісних характеристик ЕК у подальших зарядно-розрядних процесах проводили електричну стимуляцію з витримкою 1, 3, 5 та 10 хв і отримали зарядно-розрядні криві, які представлені на рис. 2.

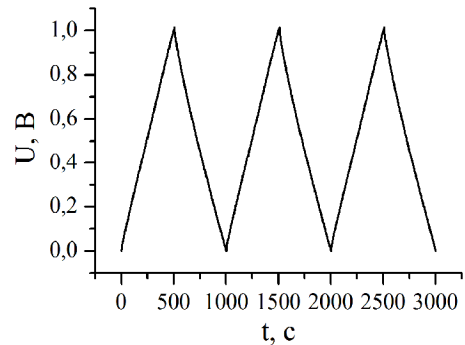


Рис. 1. Зарядно-розрядні криві ЕК при постійному значенні струму $I = 20мА$.

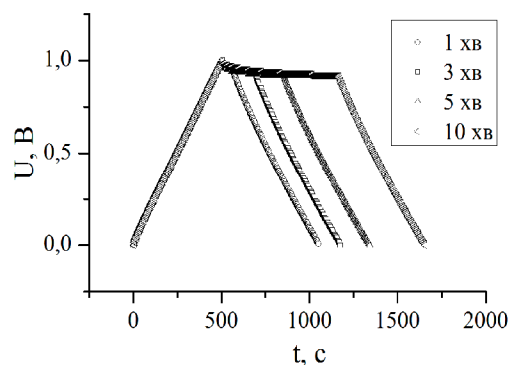


Рис. 2. Зарядно-розрядні криві ЕК при постійному значенні струму $I = 20мА$ та процесі електричної стимуляції з витримкою: $t = 1$ хв; $t = 3$ хв; $t = 5$ хв; $t = 10$ хв.

З отриманих кривих явно видно стрімкий спад напруги при електричній стимуляції, що пов'язане з внутрішнім опором ЕК. Електрична стимуляція представляє собою своєрідну «полічку» на кривій.

З отриманих результатів було встановлено, що при витримці протягом 1, 3 хв. є явне погіршення ємнісних характеристик ЕК. Ймовірно, що при початковій електричній стимуляції іони покидають пористу структуру електродів. А при 5 та 10 хв. відбувається покращення ємнісних характеристик у порівнянні з вихідними процесами заряду/розряду без витримки. Це ймовірно пояснюється тим, що при тривалій витримці під дією електричного поля іони заповнюють вільні та важкодоступні пори на електродах. Таким чином вони заповнюють більшу питому площу поверхні і відповідно зростає питома ємність ЕК.

Після чого було проведено багатократне циклювання заряду/розряду того самого ЕК при постійному струмі $I = 50$ мА. З отриманих заряд/розрядних залежностей вираховували питому ємність ЕК, яка становить 96 Ф/г. Процес електричної

стимуляції для даного значення постійного струму заряду/розряду дає подібні результати з покращенням ємнісних характеристик ЕК, як і у попередньому випадку.

На рис. 3. представлені зарядно-розрядні залежності ЕК при постійному значенні струму $I=50$ мА.

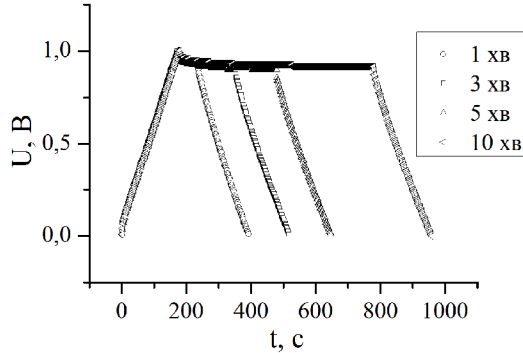


Рис. 3. Зарядно-розрядні криві ЕК при постійному значенні струму $I = 50$ мА та процесі електричної стимуляції з витримкою: $t = 1$ хв; $t = 3$ хв; $t = 5$ хв; $t = 10$ хв.

На рис. 4. представлені зарядно-розрядні криві ЕК при постійному значенні струму $I=100$ мА, де так само є подібність у покращенні ємнісних характеристик, як у попередніх двох випадках.

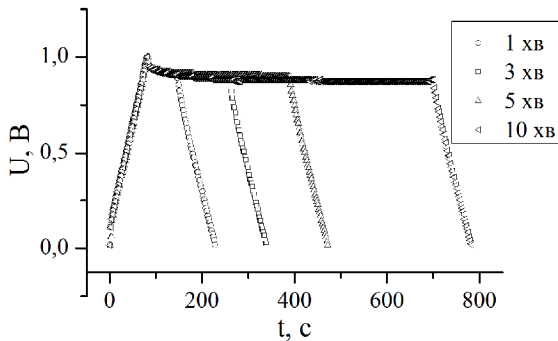


Рис. 4. Зарядно-розрядні криві ЕК при постійному значенні струму $I = 100$ мА при процесі електричної стимуляції з витримкою: $t = 1$ хв; $t = 3$ хв; $t = 5$ хв; $t = 10$ хв.

З отриманих кривих для різних процесів заряду/розряду було визначено час розряду ЕК та за робочою формулою вираховано питому ємність для різних випадків електричної стимуляції. Отримані дані представлено в таблиці 1.

Експериментальні дані показали, що витримка при напрузі $U=1$ В протягом 1-3 хв. призводить до погіршення ємнісних характеристик ЕК, чим при циклічних процесах без витримки. Це було показано при різних значеннях постійного струму заряду/розряду, а отже можна зробити висновок, що є своєрідна закономірність у даних результатах.

Витримка ЕК при напрузі $U=1$ В протягом 5-10 хв. призводить до покращення його енергетичних характеристик, а саме зростання питомої ємності ЕС на 10% при $I=20$ мА; на 7% при $I=50$ мА; на 27% при $I=100$ мА.

Таблиця 1

Час витримки	t_p, c (при $I=20$ мА)	$C, \Phi/g$	t_p, c (при $I=50$ мА)	$C, \Phi/g$	t_p, c (при $I=100$ мА)	$C, \Phi/g$
0	504	110	168	96	81	95
1 хв	488	106	150	86	78	92
3 хв	492	107	166	95	80	94
5 хв	549	120	172	99	91	107
10 хв	550	120	180	103	103	121

Висновки

На основі аналізу отриманих результатів встановлено, що електрична стимуляція зарядно-розрядних процесів впливає на ємнісні характеристики електрохімічних конденсаторів.

Згідно експериментальних даних показано зростання питомої ємності до 30% під дією електричної стимуляції у порівнянні з стандартними зарядно-розрядними процесами.

Даний експеримент показав актуальність дослідження методу електричної стимуляції для електрохімічних конденсаторів та дає змогу покращувати їх енергетичні характеристики при процесі експлуатації. Також відкриває нові можливості для експериментальних досліджень у галузі накопичення і зберігання електричної енергії.

Будзуляк І.М. – доктор фізико-математичних наук, професор кафедри матеріалознавства і новітніх технологій;

Николюк М.О. – аспірант кафедри матеріалознавства і новітніх технологій;

Рачій Б.І. – кандидат фізико-математичних наук, ст. науковий співробітник кафедри матеріалознавства і новітніх технологій;

Ващинський В.М. – аспірант кафедри матеріалознавства і новітніх технологій;

Іванічок Н.Я. – провідний інженер навчально-наукової лабораторії вуглецевих наноматеріалів для суперконденсаторів;

Луцась А.В. – доцент кафедри неорганічної та фізичної хімії.

- [1] B. E Conway. Electrochemical supercapacitors. Scientific fundamentals and technological applications (Kluwer Academic / Plenum Publ., N. Y. 698 p., 1999).
- [2] B.K. Ostafiychuk, I.M. Budzulyak, M.M. Kuzyshyn, B.I. Rachiy, R.A. Zatorskyi, R.P. Lisovskyi, V.I. Mandziuk. Zhurnal nano- ta electronnoyi fiziku, 5(3), 3049 (2013).
- [3] Shi H. // Electrochim. Acta. – 1996. – Vol. 41. – P. 1633.
- [4] Gryglewicz G., Machnikowski J., Lorenc-Grabowska E., Lota G., Frackowiak E. // Electrochim. Acta. –2005. – Vol. 50. – P. 1197.
- [5] Endo M., Takeda T., Kim Y.J., Koshiba K., Ishii K. // Carbon Science. – 2001. – Vol. 1. – P. 117.
- [6] 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.
- [7] Bahmatyuk B.P., Venhrnyy B.Ya., Shvec R.Ya. // Visnuk nacionalnogo universitetu “Lvivska politechnika”. – 2006. – № 558: Elektronika. – С. 29–35.
- [8] Bakhmatyuk B.P., Venhrnyy B.Ya., Grygorchak I.I., Micov M.M. // J. of Power Sources, 180 (2008) 890–895.
- [9] B.I. Rachiy, B.K. Ostafiychuk, I.M. Budzulyak, V.M. Vashchynsky, R.P. Lisovskyi, V.I. Mandziuk. Zhurnal nano- ta electronnoyi fiziku, 6(4), 04031(6cc) (2014).

I.M. Budzulyak, M.O. Nykoliuk, B.I. Rachiy, V.M. Vashchynsky,
N.Ya. Ivanichok, A.V. Lutsas

Electric Stimulation of Charge-Discharge Processes of Electrochemical Capacitors

*Vasyl Stefanyk Precarpathian National University,
57, Shevchenko Str., Ivano-Frankivsk, 76018, Ukraine, E-mail: marik.mbudoy@yandex.ua*

The research is devoted to study the impact of charge-discharge processes in electrochemical capacitors. Nanoporous carbon material was used like electrode material, which was gotten through carbonization of raw plant material. The supercapacitor model and main mode parameters of operation were chosen for this experiment. Experimental data were gotten, where we make the conclusion, that the long-term processing of electric stimulation enhances capacity properties of electrochemical capacitors.

Keywords: electrochemical capacitor, nanoporous carbon material, electric stimulations, charge-discharge processes, capacity.