

Вплив електрохімічного впровадження іонів кобальту на властивості пористих вуглецевих матеріалів, як електродної складової суперконденсатора

З.Д. Ковалюк¹, С.П. Юрценюк¹, І.І. Семенчук¹, Б.В. Боледзюк¹, А.Д. Шевченко²

¹ Інститут проблем матеріалознавства ім. І.М. Францевича Національної академії наук України, Чернівецьке відділення, вул. Трини Вільде, 5, 58001 Чернівці, Україна

² Інститут металофізики ім. Г. В. Курдюмова НАН України, бульвар Академіка Вернадського, 36, 03680 Київ, Україна

(Одержано 09.01.2017; в отредактированной форме – 21.01.2017; опубліковано online 30.06.2017)

В роботі досліджено нанопористий вуглецевий матеріал, отриманий з органічної сировини рослинного походження, а також проведено інтеркаляцію іонів кобальту в пористу структуру матеріалу методом «тягучого» електричного поля. Отриманий матеріал досліджено на придатність використання як електродної компоненти суперконденсатора, проведено дослідження на магнітні властивості матеріалу після інтеркаляції.

Ключові слова: Суперконденсатор, Питома ємність, Електрод, Нанопористий вуглець, Рослинна сировина, Хімічна активація, Впровадження.

DOI: [10.21272/jnep.9\(3\).03011](https://doi.org/10.21272/jnep.9(3).03011)

PACS numbers: 62.23.Pq, 63.22.Gh

1. ВСТУП

В сучасній електротехніці все більше застосування знаходить новий тип енергоємних конденсаторів – суперконденсаторів (СК), електрохімічних пристроїв, «обкладками» в яких являється подвійний електричний шар на межі розділу електрод-електроліт [1, 2]. СК розробляються для використання в електроніці, для запуску двигунів внутрішнього згорання, можуть використовуватись як імпульсні накопичувачі в електромобілях. Вони володіють цілим рядом позитивних властивостей, зокрема висока оборотність заряд-розрядних процесів (циклювання досягає сотень тисяч циклів), здатність віддавати високі потужності в межах 2-20 кВт/кг на протязі коротких проміжків часу, можливість роботи в широкому температурному інтервалі ($-50 \div +60$ °C), герметичність, екологічність, тривалий термін служби та ін. Основним електродним матеріалом для них є вуглецеві електропровідні матеріали, реальна внутрішня поверхня яких досягає сотень, а інколи і тисяч м²/г, або як їх ще називають – пористі вуглецеві матеріали (ПВМ).

Сучасні способи синтезу ПВМ ґрунтуються на використанні органічної сировини природного походження, зокрема рослинної сировини та відходів її переробки, як заміни вуглець-водневої сировини для електродів СК. Так відомі успішні спроби використання в якості електродних матеріалів отриманих з кісточок фруктових дерев [3], рилець кукурудзи [4], лущиння рису [5], бамбуку [6], кори дерев [7].

Велика площа внутрішньої поверхні і відкрита пористість вуглецевих матеріалів є основними перевагами для формування ефективного подвійного шару в СК. Ємнісні характеристики ПВМ можуть бути поліпшені за допомогою різних способів активації. Електричні властивості електродів СК можуть бути покращені за рахунок їх модифікації (осадження на внутрішню поверхню пор металічної плівки, термо-реагентного доокислення слабозв'язаного вуглецю, хімічною модифікацією вихідної сировини,

додаванням струмопровідних добавок і т. інше). Мета даної роботи – дослідження властивостей ПВМ отриманого з шкірки бананів та інтеркальованого іонами кобальту. Тут термін „інтеркаляція“ використано як введення або допущання.

2. МАТЕРІАЛИ ТА ЕКСПЕРИМЕНТ

Вибрана вихідна сировина (шкірки бананів) перед карбонізацією просушувалися в сушильній камері протягом 4 год при температурі 90 °C. Карбонізація матеріалу проводилася при температурі 600 °C при постійній відкачці з залишковим тиском $\sim 10^{-8}$ Па протягом 60 хвилин.

Карбонізований матеріал перемішували з 30 % водним розчином КОН у співвідношенні 1: 2 (маса матеріалу до маси розчину КОН), завантажували в кварцеву реторту, яку під'єднували до відкачної системи (форвакуумний насос), відкачували до залишкового тиску ~ 10 Па та поміщали в трубчасту електропіч попередньо нагріту до робочої температури 850 °C і витримували при постійній відкачці 40 хв. Після чого реторту з матеріалом герметизували, виймали з печі та залишали охолоджуватись до температури навколишнього середовища. Потім отриманий активований матеріал промивали в дистильованій воді та просушували в сушильній камері до постійної маси.

Інтеркалювання отриманого пористого матеріалу проводили електрохімічним способом методом «тягучого» електричного поля [8]. В якості робочого електроду використовували подрібнений (до ~ 75 мкм) порошок активованого ПВМ. Для цього деяку кількість вуглецевого порошку зважували та спресували в таблетки циліндричної форми діаметром 10 мм та висотою ~ 1 мм. З однієї плоскої сторони впресовували тонку мідну або нікелеву пластинку, яка служила струмопідвідним контактом. Пресування проводили тиском 50-100 кгс/см². Спресовану таблетку поміщали в скляну трубку, один кінець якої закривали нікелевою сіткою для запобігання висипання порошку в розчин. В якості електроліту

використовували насичений водний розчин CoSO_4 . Інтеркалювання проводили в гальваностатичному режимі за допомогою потенціостату П-5827М струмом 50 мкА протягом 48 годин. Потім таблетку подрібнювали, промивали дистильованою водою та висушували при кімнатній температурі до постійної маси. З отриманого матеріалу збирали діючі макети СК для досліджень їх енергоємнісних параметрів.

Оскільки кобальт належить до $3d$ -перехідних елементів, цікавим було дослідити також вплив магнітного поля на властивості інтеркальованих зразків ПВМ. Для цього частину інтеркальованого порошку ПВМ у вільному стані поміщали в постійне магнітне поле величиною 3000 ерстед на 7 діб (168 годин). Також був проведений відпал усіх досліджуваних зразків ПВМ (інтеркальованих і неінтеркальованих) при температурі 600 °С без доступу кисню.

Діючі макети СК виготовляли в розбірній комірці з видимою поверхнею кожного електроду $2,7 \text{ см}^2$ та наважкою активного вуглецевого матеріалу по 0,02 г. Електроди виготовляли насипним методом безпосередньо в комірці з механічним розподілом по поверхні нікелевого струмовідводу до можливо допустимої рівномірності. Сепаратор – два шари матеріалу «БАХИТ-48» (азбестовий папір для хімічних джерел струму товщиною $\approx 48 \text{ мкм}$). Дослідження характеристик СК на постійному струмі проводилось в процесі заряду/розряду на установці SERIES 2000 BATTERY TEST SYSTEM фірми «MACCOR» (США). Визначення розрядної ємності C_p при розряді постійним струмом проводилось згідно методики фірми NESSCAP, тобто, по ділянці розрядної кривої від $0,8 U_{\text{max}}$ до $0,4 U_{\text{max}}$, де, U_{max} – максимальна робоча напруга до якої проводиться заряд СК. У випадку водного розчину лужного електроліту $U_{\text{max}} = 1 \text{ В}$.

Магнітні характеристики інтеркальованих кобальтом та витриманих в постійному магнітному полі зразків ПВМ досліджували методом магнітометрії на вібраційному магнетрометрі «Vibrating Magnetometer 7404 VSM». Чутливість магнетрометра складає $\approx 10^{-7}$ е.м. Виміри магнітного моменту m проводили паралельно та перпендикулярно торцевим поверхням спресованих таблеток ПВМ.

3. РЕЗУЛЬТАТИ ТА ОБГОВОРЕННЯ

На рис. 1а представлено типові графіки заряду/розряду макетних зразків СК з двома ідентичними електродами виготовленими з вихідного активованого ПВМ, інтеркальованого кобальтом та інтеркальованого і відпаленого. Заряд/розряд проводився в режимі постійного струму. На рис. 1б показано аналогічні залежності для електродів з ПВМ інтеркальованого кобальтом, інтеркальованого та витриманого в постійному магнітному полі та відпаленого після витримки в магнітному полі.

Як видно з представлених на рис. 1а залежностей, інтеркалювання ПВМ дещо збільшує загальну тривалість першого циклу заряду/розряду, всі наступні цикли для СК з вихідних та інтеркальованих зразків ПВМ практично не відрізняються. Відпал інтеркальованих зразків при $T = 600 \text{ °C}$ покращує кулонівську ефективність (C_p/C_s) роботи СК, наближаючи її до 100%. Відпал «чистого» ПВМ не змінює поведінку

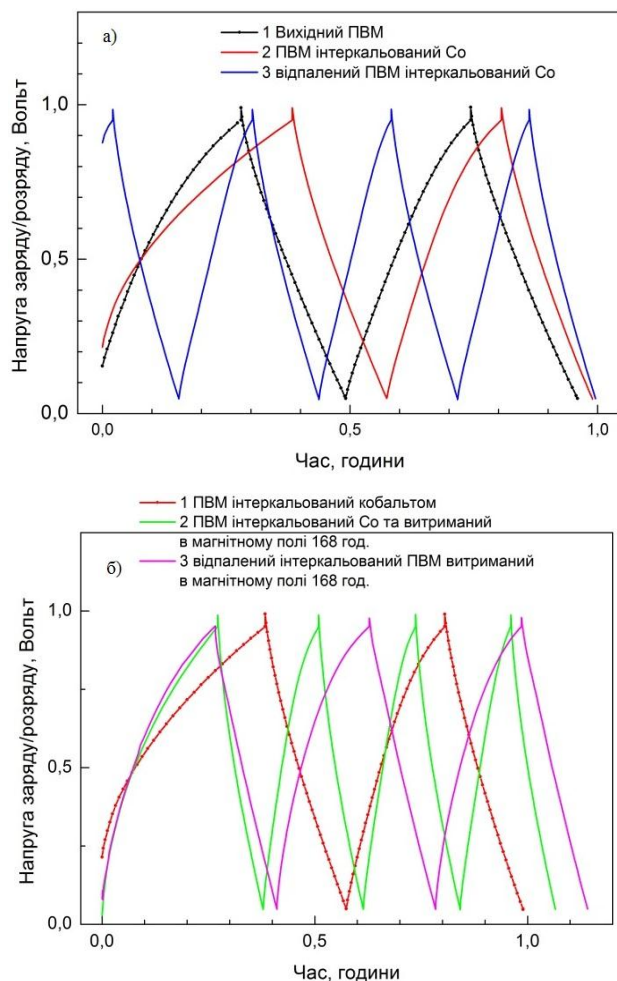


Рис. 1 – Циклограми процесу заряд/розряд досліджуваних зразків СК з електродами на основі ПВМ інтеркальованого кобальтом (а) та ПВМ підданих впливу постійного магнітного поля (б)

циклограм. Причиною такої поведінки процесів заряду/розряду є, на нашу думку те, що інтеркальований ПВМ і локалізований в його порах інтеркалянт спочатку володіють високим ступенем розупорядкованості, а відпал зразків призводить до структуризації ПВМ та упорядкування інтеркалянта в порах.

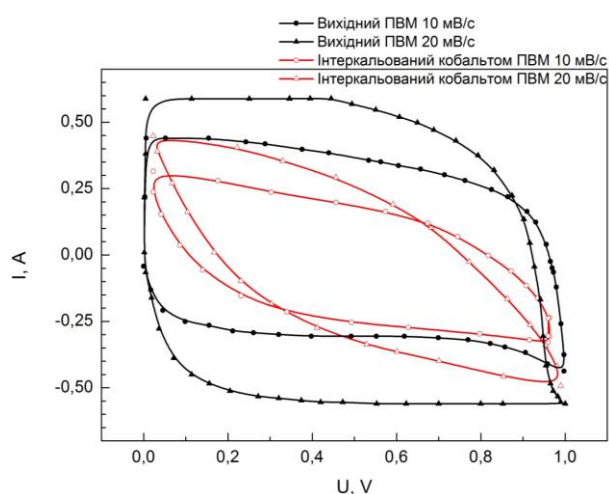
У зразках СК з ПВМ інтеркальованих кобальтом після витримки в постійному магнітному полі (рис. 1б) спостерігається зменшення загальної тривалості циклу заряду/розряду порівняно з інтеркальованими зразками. Крім того, після витримки в магнітному полі ПВМ інтеркальований кобальтом набував яскраво виражених магнітних властивостей. Аналіз ділянок циклограм на рис. 1 показує, що у всіх досліджуваних зразках при переході від заряду до розряду, при даних величинах струмів заряду та розряду, спостерігається так званий індуктивно-подібний ефект [9, 10].

Отримані значення питомої ємності всіх типів досліджуваних зразків ПВМ приведені в таблиці 1.

Як бачимо, питома ємність зразків ПВМ інтеркальованих кобальтом, в порівнянні з вихідним ПВМ, практично не змінюється, а деяке зростання величини питомої ємності відбувається після впливу на інтеркальовані зразки постійного магнітного поля та подальшого відпалу.

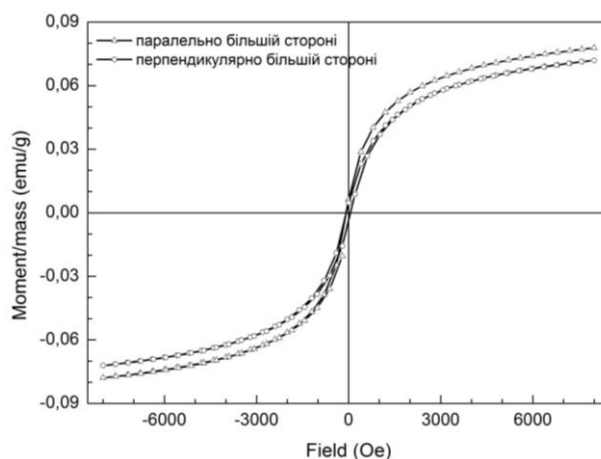
Таблиця 1 – Питома ємність ПВМ на різних етапах виродження іонного кобальту

Питома ємність вихідного активованого ПВМ, Ф/Г	130
Питома ємність ПВМ інтеркальованого кобальтом, Ф/Г	127
Питома ємність ПВМ інтеркальованого кобальтом та витриманого в магнітному полі, Ф/Г	90
Питома ємність відпаленого ПВМ інтеркальованого кобальтом, Ф/Г	123
Питома ємність відпаленого ПВМ інтеркальованого кобальтом та витриманого в магнітному полі, Ф/Г	150

**Рис. 2** – Вольт-амперні залежності вихідних та інтеркальованих зразків ПВМ при різних швидкостях розгортки

Проведені циклічні воль амперні характеристики (рис. 2) на яких видно, що хвилеподібних викидів немає, а це говорить про відсутність домішок і в заряд-розрядних процесах роботи СК немає фарадеевських процесів.

Як вже відмічалось вище, після витримки інтеркальованих кобальтом зразків ПВМ в постійному магнітному полі, вони набували магнітних властивостей та реагували на наявність магнітного поля. Даний факт був підтверджений вимірами магнітного моменту інтеркальованих зразків. На рис. 3 представлено залежності питомого магнітного моменту інтеркальованого ПВМ від напруженості магнітного поля, виміряні паралельно та перпендикулярно торцевим поверхням спресованих «таблеток» ПВМ. Слід відразу відмітити, що в зразках ПВМ інтеркальованого кобальтом які не витримувались в магнітному полі, появу магнітних властивостей не встановлено. Як бачимо, залежності $m = f(H)$ для обох напрямків вимірювання мають форму дуже вузьких гістерезисних петель, які на відміну від залежностей $m = f(H)$ для інтеркальованих кобальтом шаруватих кристалів [11, 12], практично однакові. Питомий магнітний момент насичення mS при напруженості поля $H = 8000$ Oe становить $77,902 \cdot 10^{-3}$ та $72,044 \cdot 10^{-3}$ emu/g відповідно для вимірів вздовж та поперек торцевим поверхням. Величина коерцитивної сили в даних випадках рівна

**Рис. 3** – Залежності питомого магнітного моменту від напруженості магнітного поля для ПВМ інтеркальованих кобальтом та витриманих в постійному магнітному полі

відповідно 64,854 G та 68,917 G, що характерно для магнітотвердих матеріалів.

Пористі вуглецеві матеріали представляють собою структури з високою розупорядкованістю та дефектністю. В процесі електрохімічного впровадження, іони кобальту рухаючись під дією електричного поля в пористій структурі вуглецевого матеріалу, локалізуються на поверхні пор, формуючи при цьому нановключення кобальту. Витримка інтеркальованого кобальтом ПВМ в постійному магнітному полі призводить до намагнічування цих нановключень та прояву магнітних властивостей в досліджуваному ПВМ в цілому. При витримці сполук впровадження ПВМ-кобальт в постійному магнітному полі можливе утворення упорядкованих агломератів депонованого матеріалу з магнітним порядком (домінів). Інтеркальований металами перехідної групи, зокрема кобальтом, ПВМ можна розглядати як нанокмпозитний матеріал, магнітні властивості якого обумовлені обмінною взаємодією між магнітними іонами домішки, локалізованими на поверхні пор вуглецевого матеріалу, подібно формуванню нанорозмірних кластерів інтеркальованих 3d-елементів на ван-дер-ваальсівських поверхнях шаруватих кристалів [13, 14]. Вплив температурного відпалу на магнітні властивості сполук впровадження ПВМ-кобальт проявляється в тому, що крім вирівнювання циклів заряд/розряд, спостерігається повне зникнення ферромагнітних властивостей зразків після відпалу. Такий перехід від магнітного до немагнітного стану при підвищенні температури обумовлений температурною розорієнтацією магнітних диполів системи впроваджених іонів. Крім того, слід врахувати також наявність деякої кількості кисню (повітря), зосередженого безпосередньо в порах. При нагріванні даний кисень вступає в реакцію з іонами кобальту утворюючи антиферромагнітний оксид кобальту Co_3O_4 , який при кімнатній температурі не дає внеску в намагніченість відпалених зразків.

4. ВИСНОВОК

В результаті досліджень впровадження іонів Co^{++} в активований пористий вуглецевий матеріал, отри-

маний піролізом рослинної сировини (шкірки банана), встановлено:

- 1) Впровадження іонів Co^{2+} не приводить до суттєвої зміни емнісних характеристик вуглецевого матеріалу, використаного в якості електродної компоненти в СК з водним розчином електроліту (30 % КОН).
- 2) Витримка в постійному магнітному полі інтеркальованих кобальтом зразків ПВМ призводить до появи ферромагнітних властивостей досліджуваного сполуку. Припускається, що спостережуваний

ферромагнетизм обумовлений намагнічуванням нановключень кобальту, сформованих на поверхні пор ПВМ в процесі впровадження, і як наслідок, ферромагнітною обмінною взаємодією між магнітними іонами (доменами) домішки. При відпалі зразків ПВМ інтеркальованих кобальтом відбувається перехід від магнітного до немагнітного стану; основною причиною такого переходу є, на нашу думку, температурна розорієнтація магнітної дипольної системи іонів Co^{2+} .

Effect of Electrochemical Introduction of Cobalt Ions on the Properties of Carbon-porous Materials as an Electrode Component Supercapacitor

Z.D. Kovalyuk¹, S.P. Yurcenyuk¹, I.I. Semenchuk¹, V.B. Boledzyuk¹, A.D. Shevchenko²

¹ *I.M. Frantsevich Institute of Materials Science Problems, National Academy of Sciences of Ukraine, Chernivtsi Department, 5, Iryna Vilde Str., 58001 Chernivtsi, Ukraine*

² *Kurdyumov Institute for Metal Physics, National Academy of Sciences of Ukraine, 36, Academician Vernadsky Boulevard, 03680 Kyiv, Ukraine*

In this work investigated the nano-porous carbon material obtained from prganic raw materials of plant origin and conducted intercalation of cobalt ions into the porous structure of the material “pull” of the electric field. The resulting material was investigate for suitability of use as electrode components ultracapacitor and a studied on the magnetic properties of the material after intercalation.

Keywords: Supercapacitors, The specific capacitance, Electrode, Nanoporous carbon, Feedstock, Chemical activation.

Влияние электрохимического внедрения ионов кобальта на свойства пористых углеродных материалов, как электродной составляющей суперконденсатора

З.Д. Ковалюк¹, С.П. Юрценюк¹, І.І. Семенчук¹, В.В. Боледзюк¹, А.Д. Шевченко²

¹ *Институт проблем материаловедения им. И.М. Францевича Национальной академии наук Украины, Черновицкое отделение, ул. Ирины Вильде, 5, 58001 Черновцы, Украина*

² *Институт металлофизики им. Г. В. Курдюмова НАН Украины, бульвар Академика Вернадского, 36, 03680 Киев, Украина*

В работе исследован нанопористый углеродный материал, полученный из органического сырья растительного происхождения, а также проведено интеркаляцию ионов кобальта в пористую структуру материала методом «тянущего» электрического поля. Полученный материал исследован на пригодность использования в качестве электродной компоненты суперконденсаторов, проведено исследование на магнитные свойства материала после интеркаляции.

Ключевые слова: Суперконденсатор, Едельная емкость, Электрод, Нанопористый углерод, Растительное сырье, Химическая активация, Внедрение.

СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. В.Е. Conway, *Electrochemical Supercapacitors: Scientific Fundamentals and Technological Applications* (Berlin: Springer: 1999).
2. W. Xing, S. Qiao, R.G Ding, F. Li, G.Q. Lu, Z.F. Yan, H.-M. Cheng, *Carbon* **44** No 2, 216 (2006).
3. M. Olivares-Marin, J.A. Fernandez, M.J. Lazaro, C. Fernandez-Gonzalez, A. Marcias-Garcia, V. Gomez-Serrano, *Mater. Chem. Phys.* **114**, 323 (2009).
4. З.Д. Ковалюк, В.М. Боднарашек, І.П. Микитюк, Н.С. Юрценюк, С.П. Юрценюк, *ФІЗ* **9** No 2, 176 (2011).
5. Y. Guo, J. Qi, Y. Jiang, S. Yang, Z. Wang, H. Xu, *Mater. Chem. Phys.* **80**, 704–709 (2003).
6. Y.J. Kim, B.-J. Lee, H. Suezaki, T. Chino, Y. Abe, T. Yanagiura, K.C. Park, M. Endo, *Carbon* **44**, 1581 (2006).
7. F.-C. Wu, R.-L. Tseng, C.-C. Hu, C.-C. Wang, *J. Power Sources*, **159**, 1532 (2006).
8. Yu.I. Zhirko, Z.D. Kovalyuk, M.M. Pyrlja, V.B. Boledzyuk, Application of layered InSe and GaSe crystals and powders for solid state hydrogen storage // *Hydrogen Mater. Sci. Chem. of Carbon Nanomat.* [eds. T. N. Veziroglu et al.]. — Netherlands: Springer, 2007. — P. 325–340.
9. М.Е. Компан, В.Г. Малышкин, В.П. Кузнецов, М.А. Микрюкова, *Письма в ЖТФ* **39**, No 11 (2013).
10. З.Д. Ковалюк, С.П. Юрценюк, І.І. Семенчук, *Письма в ЖТФ* **42**, No 6, (2016).

11. З.Д. Ковалюк, В.Б. Боledзюк, В.В. Шевчик, В.М. Каминский, А.Д. Шевченко. *ФТП* **46** No 8, 995 (2012).
12. В.Б. Боledзюк, З.Д. Ковалюк, З.Р. Кудринський, О.С. Литвин, А.Д. Шевченко *ЖТФ* **84** No 10, 44 (2014)
13. V.V. Slynko, A.G. Khandozhko, Z.D. Kovalyuk, V.E. Slynko, A.V. Zasloukin, M. Arciszewska, W. Dobrowolski, *Phys. Rev. B* **71** No 24,5301 (2005)
14. A.R. de Moraes, D.H. Mosca, N. Mattoso, J.L. Guimaraes, J.J. Klein, W.H. Schreiner, P.E.N. de Sousa, A.J.A de Oliveira, M.A.Z. de Vasconcellos, D. Demaille, M. Eddrief, V.H. Etgens, *J. Phys. Cond. Matt.* **18**, 1165 (2006)