

Б.П. Бахматюк, Б.Я. Венгрин, Р.Я. Швець
Національний університет “Львівська політехніка”,
Інститут прикладної математики та фундаментальних наук

ВПЛИВ МОРФОЛОГІЇ ЕЛЕКТРОДА НА ПАРАМЕТРИ ПОДВІЙНОГО ЕЛЕКТРИЧНОГО ШАРУ

© Бахматюк Б.П., Венгрин Б.Я., Швець Р.Я., 2006

B.P. Bakhmatyuk, B.Ya. Venhryn, R.Ya. Shvets

INFLUENCE OF MORPHOLOGY OF ELECTRODE ON PARAMETERS OF THE DOUBLE ELECTRICAL LAYER

© Bakhmatyuk B.P., Venhryn B.Ya., Shvets R.Ya., 2006

Досліджено вплив морфології виготовлених електродів на процеси зарядки подвійного електричного шару в суперконденсаторах. В експериментах використовували активоване вугілля з вмістом золи $\sim 0,042\%$. Електроди виготовляли заpresуванням електродної суміші (95 % – активний матеріал, 5 % – полівініліденфторид). У проведених дослідженнях змінними параметрами були розмір частинок матеріалу і тиск заpresування. За даними електрохімічної імпедансної спектроскопії, циклічної вольтамперометрії, гальваностатичного заряду – розряду знайдено оптимальні морфологічно-технологічні умови формування електродів. Комп’ютерне моделювання з використанням програми ZView2 дало змогу побудувати еквівалентні електричні схеми та визначити параметри відповідних елементів.

Influence of the morphology of the prepared electrodes on the processes of charging of the double electrical layer in the supercapacitors is investigated. The activated carbon with $\sim 0,042\%$ ashes was used in the experiments. The electrodes were made by pressing of the electrode mixture (95 % – activated material, 5 % – polyvinilidentfluoride). In these investigations the size of the material particles and the pressing pressure were the changing parameters. Using the data of the electrochemical impedance spectroscopy, the cyclic voltamperometrics, galvanostatic charge – discharge the optimal morphologic and technological conditions of the electrodes formation are found. The computer modelling with using of the programme ZView2 gave the possibility to built the equivalent circuits and to define the parameters of the corresponding elements.

Вступ

Суперконденсатори, ультраконденсатори, електрохімічні конденсатори, двошарові конденсатори – всі ці назви належать до одного і того самого класу пристроїв, які за своїми параметрами і функціональними можливостями займають проміжне положення між батареями і звичайними “електронними” (керамічними, танталовими, електролітичними, плівковими) конденсаторами. Суперконденсатори (іоністори) – це новий тип джерел струму, який динамічно розвивається за останнє десятиріччя. Префікс “супер” вони отримали завдяки своїй ємності, яка приблизно на три порядки більша, ніж у звичайних конденсаторів тих самих габаритів. Порівняно з традиційними акумуляторами вони мають вищу (до декількох порядків) питому потужність, але низьку питому енергію. Порівняно з звичайними конденсаторами – вищу питому енергію при співмірному рівні питомої потужності [1].

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; в системах енергозалежної оперативної пам'яті для зберігання даних під час відімкнення живлення, тобто як енергетичний кеш.

Важливим елементом таких суперконденсаторів є окремий електрод, на пористій поверхні якого відбувається нагромадження електричного заряду. Очевидно, що характеристики суперконденсаторів значною мірою залежатимуть не тільки від фізичної природи і структури цієї поверхні, але і від морфології електрода, насамперед від розміру зарядонагромаджувальних частинок та ступеня контакту між ними. З'ясуванню їхнього впливу на параметри подвійного електричного шару (ПЕШ), а саме: C_T – ємність шару Гельмгольца, C_M – ємність області просторового заряду в матеріалі, C_{imp} – середньостатистичне значення ємності для всього частотного інтервалу $5 \times 10^{-3} \div 10^5$ Гц, C_c – ємність на частоті 5×10^{-3} Гц і присвячена ця робота.

Методика експерименту

В експериментах використовували активоване вугілля з вмістом золи $\sim 0,042$ %. Фракціонування отриманого матеріалу здійснювали відсівом на каліброваних ситах, внаслідок чого були виготовлені електроди з таких матеріалів при двох тисках формування (P_Φ):

- 1) не розділеного на фракції при $P_\Phi=30$ бар (ВМ).
- 2) з діаметром частинок в діапазоні $40 \div 50$ мкм при $P_\Phi=30$ бар (Ф1) та $P_\Phi=100$ бар (Ф5).
- 3) з діаметром частинок в діапазоні $50 \div 60$ мкм при $P_\Phi=30$ бар (Ф2) та $P_\Phi=100$ бар (Ф6).
- 4) з діаметром частинок в діапазоні $60 \div 70$ мкм при $P_\Phi=30$ бар (Ф3) та $P_\Phi=100$ бар (Ф7).
- 5) з діаметром частинок в діапазоні $70 \div 80$ мкм при $P_\Phi=30$ бар (Ф4) та $P_\Phi=100$ бар (Ф8).

Дослідження процесів заряду ПЕШ проводили методами електрохімічної імпедансної спектроскопії (EIS), циклічної вольтамперометрії (ЦВА), гальваностатичного заряду – розрядку струмом 10^{-3} А і комп'ютерного моделювання з використанням програми ZView2. Гальваностатичні, потенціодинамічні, вольт-фарадні та імпедансні (в діапазоні частот $10^{-3} - 10^6$ Гц) залежності визначали за допомогою вимірювального комплексу "AUTOLAB" фірми "ECO CHEMIE" (Нідерланди), укомплектованого програмами FRA – 2 та GPES. Вимірювання здійснювали в дво- і трьохелектродних електрохімічних комірках у 30 %-му водному розчині КОН. Як електрод порівняння був використаний хлорсрібний електрод порівняння, а всі потенціали подані щодо стандартного водневого електрода порівняння.

Експериментальні результати та їх обговорення

Отримані дані ЦВА для ВМ із швидкістю розгортки електродного потенціалу ($v_p=0,01$ В/с) від початкового електродного потенціалу ($E_{вк}$) $-0,25$ В щодо стандартного водневого електрода порівняння в додатний (рис. 1, а) і від'ємний бік (рис. 1, б) показують робочу область циклування для конденсатора $\sim 0 \div 1$ В. При цьому розрядні ємності вираховані за формулою $C=I/v_p$ дають значення в додатній області 94 Ф/г і у від'ємній області 161 Ф/г.

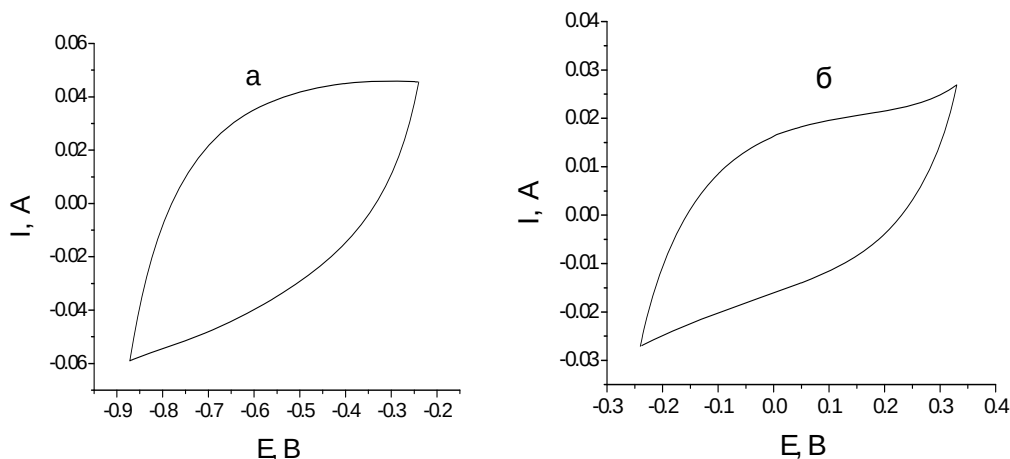


Рис. 1. ЦВА досліджуваного матеріалу ВМ

Дані ЕІС в частотній області $5 \times 10^{-3} - 10^5$ Гц в області напруг 0,23 – -0,87 В (рис. 2) мають типові для заряду ПЕШ залежності, які проілюстровані на прикладі максимально зарядженого електрода ($E = -0,77$ В). Типовість залежності $-Z''-Z'$ (Найквіст, рис. 2, а) полягає в тому, що точки в низькочастотній області лягають на пряму лінію під кутами $45^\circ < \alpha < 90^\circ$ і, як видно з рис. 2, б, зсув фаз сягає -80° на частоті 0,005 Гц [2, 3]. Загальний характер вольт-фарадної залежності (рис. 3а) має кращий вигляд, ніж для вуглецевих матеріалів, відомих з літературних даних [4, 5], внаслідок високого значення питомої ємності 93 Ф/г в її мінімумі та появи інтервалу зростання ємності до 118 Ф/г в додатній області потенціалів.

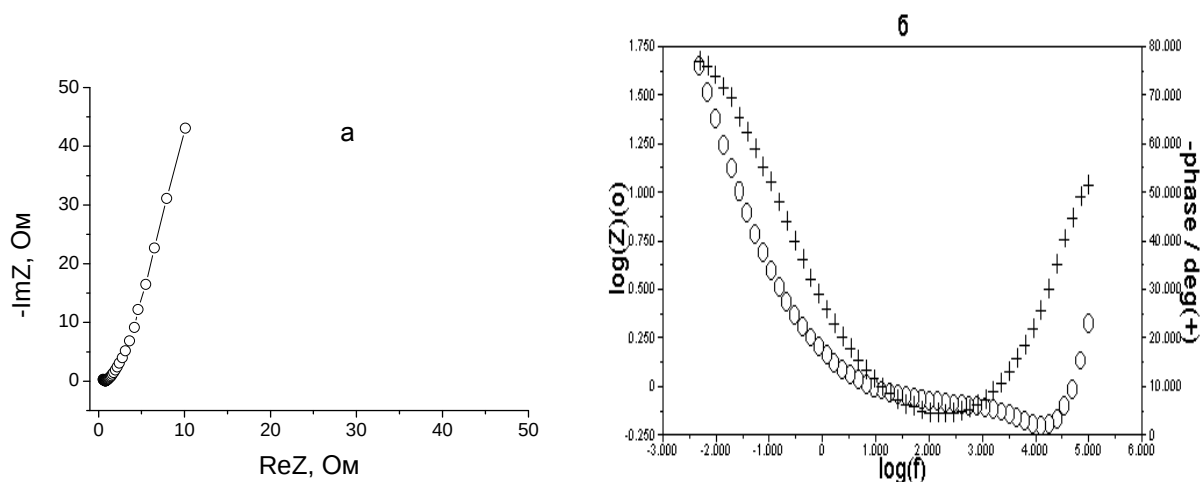


Рис. 2. Типові діаграма Найквіста (а) і залежності Боді (б) для матеріалу Ф4 при максимальному заряді $E = -0,77$ В

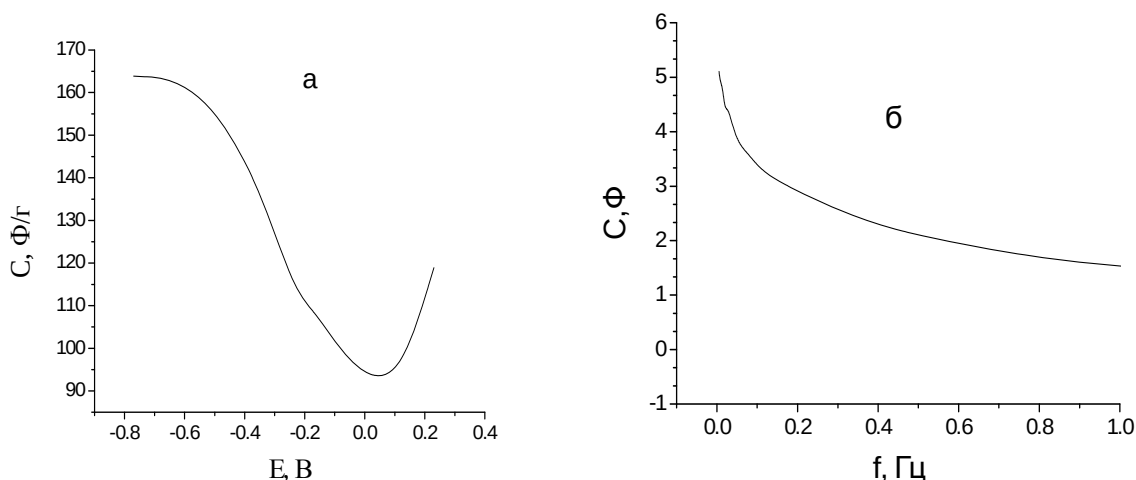


Рис. 3. Вольт-фарадна (а) і частотна (б) залежності ємності для ВМ

Більші значення питомої ємності, вираховані за даними рис. 3, б, для матеріалу ВМ забезпечуються при малих частотах, наприклад, в області 0,1 – 0,005 Гц воно зростає від 116 Ф/г до 179 Ф/г. Потрібно зазначити, що максимальний заряд електрода ВМ в 30 % КОН, визначений імпедансним методом $C_{\text{імп}} = 164$ Ф/г добре корелює з даними ЦВА (161 Ф/г). Енергоемність електрода, вирахована за формулою $P = 1/2 C E^2$, тут $C = (2\pi f Z'')^{-1}$, Z'' відповідає кутові зсуву фаз -45° , а $E = -0,77$ В. Отримане значення для електрода ВМ сягає $W \sim 13$ мВт·год/г. Комп'ютерне моделювання даних ЕІС дало можливість побудувати еквівалентну електричну схему (ЕЕС) для області потенціалів 0,23 – -0,77 В, показану на рис. 4. У ній R_1 – внутрішній опір комірки, CPE_1 – параметр елемента постійної фази, R_2 – опір електроліту в мезопорах, C_1 – ємність мезопор [6, 7], R_3 – опір електроліту в електролітичних порах, C_2 – ємність електролітичних пор, C_3 – ємність області

об'ємного заряду в матеріалі [8]. Обчислені значення питомої ємності шару Гельмгольца та області об'ємного заряду в матеріалі становлять відповідно $C_T=336$ Ф/г і $C_M=368$ Ф/г. Гальваностатичний заряд-розряд струмом 10^{-3} А дає середню розрядну ємність $C_{\text{гальв}}=144$ Ф/г (рис. 5).

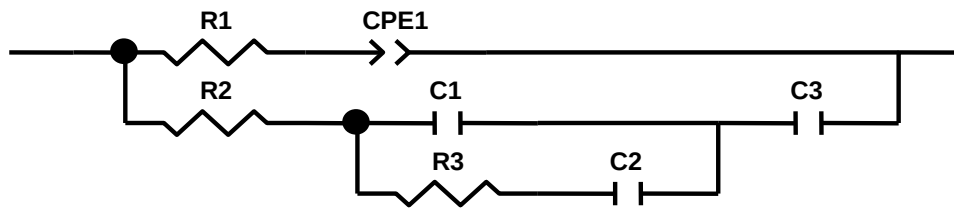


Рис. 4. EEC та її параметри для ВМ при $E=-0,77$ В

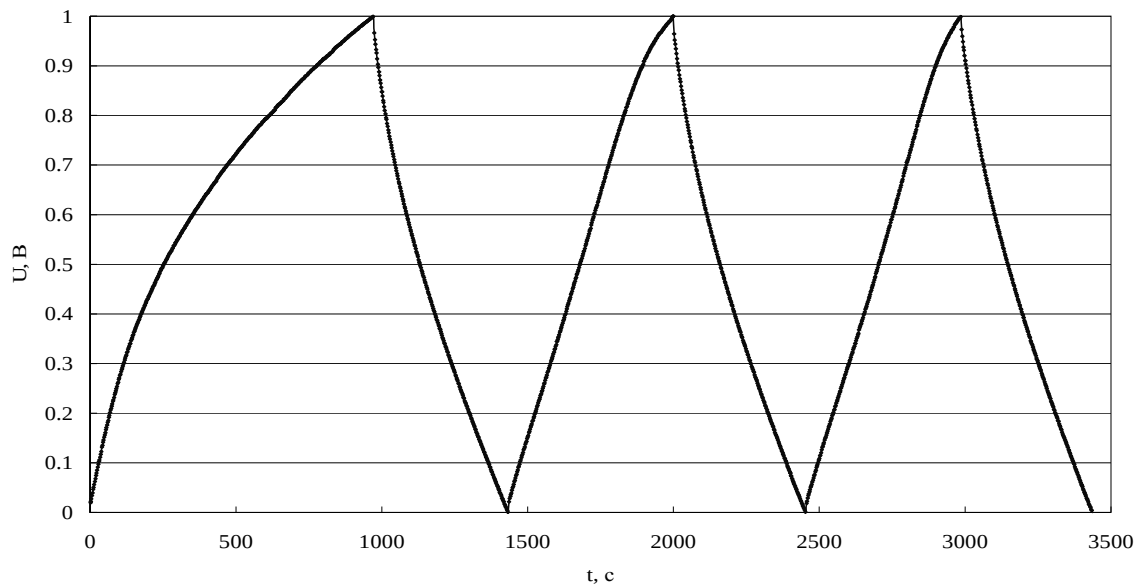


Рис. 5. Гальваностатичні зарядно-розрядні криві для ВМ

Дані імпедансних вимірювань фракції Ф1 зображені на рис. 6 для максимального заряду до $-0,77$ В. Значення ємності становило $C_{\text{імп}}=158$ Ф/г, яке визначали як середньостатистичне значення для всього частотного інтервалу $5 \times 10^{-3} \div 10^5$ Гц. Зсув фаз досягає -80° . Як видно на рис. 6 в частотному інтервалі $0,1 - 0,005$ Гц ємність C_ω , перерахована на питомі величини, зростає від 95 Ф/г до 149 Ф/г. Питома енергоємність електрода Ф1 за розглянутих умов, вирахована за вищенаведеною формулою $W \sim 10$ мВт×год/г.

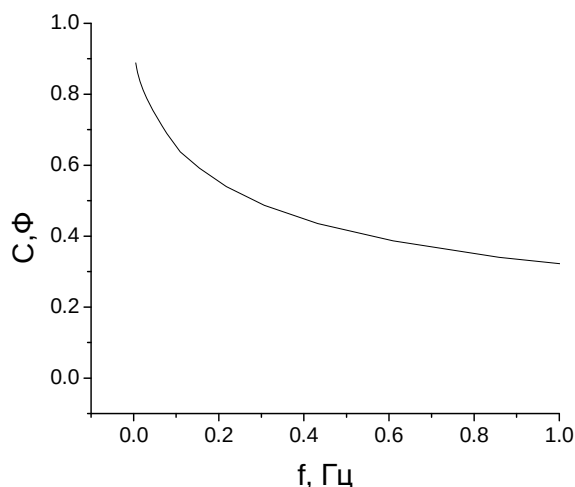


Рис. 6. Частотна залежність ємності для Ф1 при максимальному заряді $E=-0.77$ В

Гальваностатичний заряд – розряд струмом 10^{-3}A дає середню розрядну ємність $C_{\text{гальв}}=121\text{ Ф/г}$. Гальваностатичні зарядно-розрядні криві для Ф1 мають типовий вигляд.

ЕЕС, що моделює межу розділення електрода Ф1, показана на рис. 7. Визначені значення збідненого шару та шару Гельмгольца сягають відповідно $C_M=394\text{ Ф/г}$ і $C_T=228\text{ Ф/г}$.

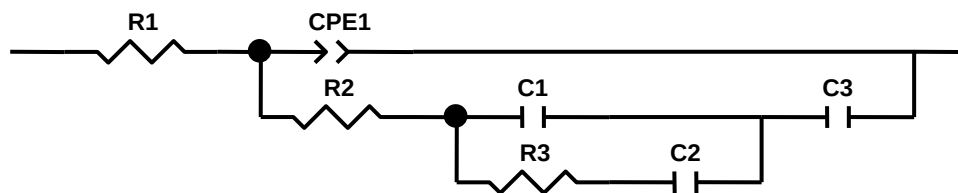


Рис. 7. ЕЕС та її параметри для Ф1 при $E=-0,77\text{ В}$

Для фракції Ф4 середньостатистичне значення максимального заряду становить $C_{\text{імп}}=151\text{ Ф/г}$.

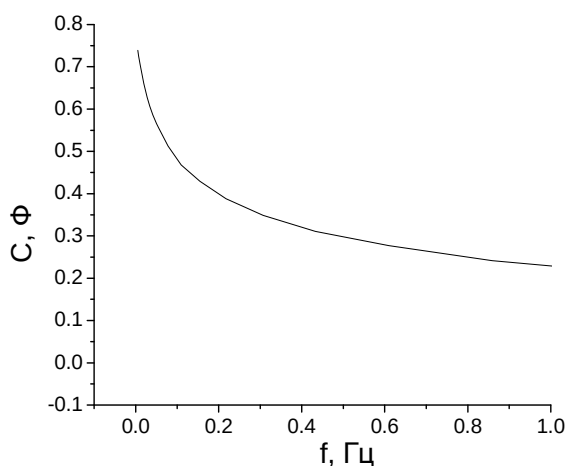


Рис. 8. Частотна залежність ємності для Ф4 при максимальному заряді $E=-0,77\text{ В}$

Як видно з рис. 8 в області $0,1 - 0,005\text{ Гц}$ ємність $C_ч$, перерахована на питомі величини, зростає від 119 Ф/г до 182 Ф/г . Питома енергоємність електрода Ф4 за розглянутих умов $W \sim 8\text{ мВт}\times\text{год/г}$. Відповідна ЕЕС показана на рис. 9. Визначені значення ємностей збідненого шару та шару Гельмгольца сягають відповідно $C_M=293\text{ Ф/г}$ і $C_T=293\text{ Ф/г}$.

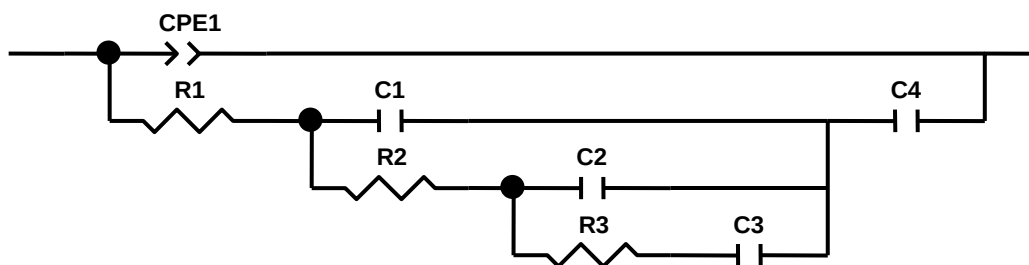


Рис. 9. ЕЕС та її параметри для Ф4 при $E=-0,77\text{ В}$.

Як видно з рис. 9 ЕЕС електрода Ф4 включає ще одну ланку $R - C$, що в цьому разі найімовірніше пов'язано з доброю морфологією виготовленого електрода. Це на ЕЕС зображено ланцюжком $R1 - C1$, тут $R1$ – опір електроліту в порах електрода, $C1$ – ємність зовнішньої поверхні зернин матеріалу, $R2$ – опір електроліту в мезопорах, $C2$ – ємність мезопор, $R3$ – опір електроліту в електролітичних порах, $C3$ – ємність електролітичних пор. Гальваностатичний заряд – розряд струмом 10^{-3}A дає середню розрядну ємність $C_{\text{гальв}}=130\text{ Ф/г}$ і має типовий вигляд для всіх досліджуваних матеріалів.

Для фракції Ф8 отримана типова діаграма Найквіста з середньостатистичною ємністю $C_{\text{імп}}=151$ Ф/г (рис. 10, а). Враховуючи частотну залежність, маємо зростання ємності $C_{\text{ч}}$ від 127 Ф/г при 0,1 Гц до 173 Ф/г при 0,005 Гц (рис. 10, б).

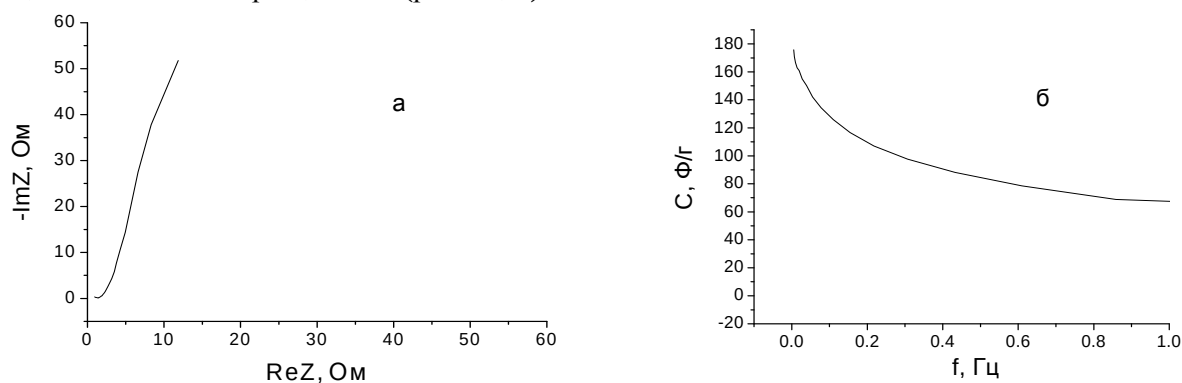


Рис. 10. Діаграма Найквіста (а), та частотна залежність ємності (б) для Ф8 при максимальному заряді $E=-0.77$ В

Гальваностатичний заряд-розряд струмом 10^{-3} А дає середню розрядну ємність $C_{\text{гальв}}=140$ Ф/г. Питома енергоємність матеріалу $W \sim 10$ мВтгод/г.

Узагальнення отриманих даних показане у вигляді залежностей, зображених на рис. 11 та наведених у таблиці.

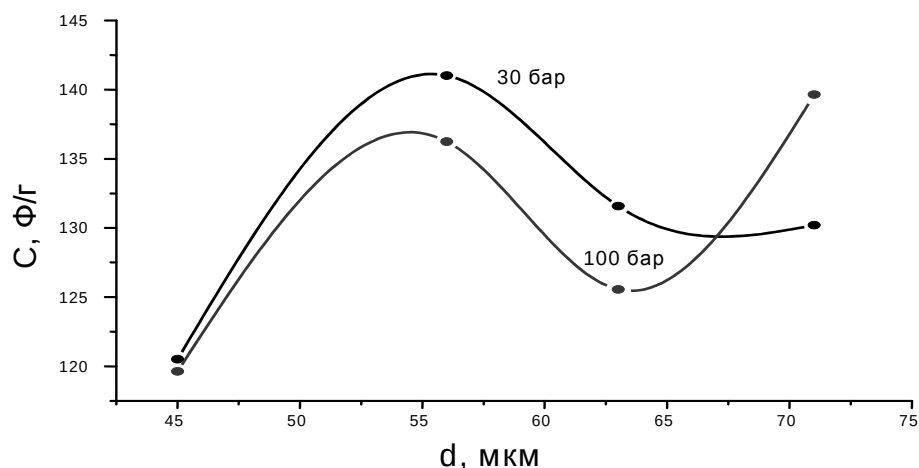


Рис. 11. Залежності питомої ємності від середнього діаметра фракціонованих зарядонагромаджувальних частинок, отримані вимірюванням гальваностатичних циклів “заряд – розряд” для електродів різної морфології

Таблиця

Ємнісні та енергетичні показники для електродів різної морфології

Назва матеріалу	$C_{\text{імп}}$ Ф/г	$C_{\text{ч}}$ Ф/г	$C_{\text{Г}}$ Ф/г	$C_{\text{М}}$ Ф/г	$C_{\text{гальв}}$ Ф/г	W мВт×год/г
ВМ	164	173	336	368	144	13
Ф1	158	149	228	314	121	10
Ф4	151	182	293	293	130	8

Такий характер залежностей, показаних на рис. 11 та даних таблиці, вказує, що пориста структура електрода, яка забезпечує добре проникнення електроліту у весь об'єм катода має важливе значення для забезпечення високої питомої ємності конденсаторів з подвійним електричним шаром.

Висновки

1. Отримані незалежними методами (електрохімічна імпедансна спектроскопія та гальваностатичний заряд-розряд) дані показують, що оптимальна морфологія для електродів конденсаторів з ПЕШ повинна включати немонодисперсні частинки, тобто електроди повинні формуватися з частинок різних розмірів.

2. Для діаметра частинок, менших 50 мкм, значення тисків в межах 30–100 бар не мають суттєвого значення. Різниця в тисках стає помітною в діапазоні діаметрів 50–70 мкм з перевагою меншим значенням тисків. Зусилля пресування тиском 100 бар під час формування електродів має тенденцію до помітного пропорційного вкладу в питому ємність тільки для зарядонагромаджувальних частинок діаметром, більшим від 70 мкм.

1. Nishino A., *Power J. Sources*, 60, 137 (1996). 2. Conway B.E., *Electrochemical Supercapacitors*, Plenum Publishing, New York, 1999. 3. Scully J.R., Silverman D.C. and Kending M.W., *Electrochemical Impedance: Analysis and Interpretation*, STP 1188 ASTM ISBN 0-8031-1861-9. 4. Beliaikov A., Brintsev A., Khodyrevskaya N., *Proc. 14-th international seminar on double layer capacitor and hybrid energy storage devices*, Deerfield Beach (USA), 2004, P.84–94. 5. Венгрин Б.Я., Бахматюк Б.П., Григорчак І.І., Бордун І.М. // *Вісник Нац. ун-ту “Львівська політехніка” Електроніка*, №513, 2004, С.8-15. 6. Shi H., *Electrochim. Acta*, 41(1996)1633-1639. 7. Salitra G., Solfer A., Eliad L., Chen Y., and Aurbach D. *J. Electrochem. Soc.* 147, 2486 (2000). 8. Kotz R., Hahn M., Barbieri O., Saufer J.-C., Gallay R., *Proc. 14-th international seminar on double layer capacitor and hybrid energy storage devices*, Deerfield Beach (USA). – 2004. – P.330–341.

УДК 621.315

І.А. Большакова, Р.Л. Голяка, О.Ю. Макідо, А.В. Марусенков
Національний університет “Львівська політехніка”
Лабораторія Магнітних Сенсорів, Центр “Кристал”

ТОНКОПЛІВКОВИЙ ГАЛЬВАНОМАГНІТНИЙ 3-D СЕНСОР

© Большакова І.А., Голяка Р.Л., Макідо О.Ю., Марусенков А.В., 2006

I. Bolshakova, R. Holyaka, O. Makido, A. Marusenkova

THIN-FILM GALVANOMAGNETIC 3-D SENSOR

© Bolshakova I, Holyaka R, Makido O, Marusenkova A., 2006

Проаналізовані проблеми створення гальваномагнітних 3-D сенсорів, які здатні вимірювати три складові B_x , B_y , B_z вектора індукції магнітного поля. Такі сенсори передбачають використання структур на основі технології кремнієвих інтегральних схем. Їх проблемою є низька радіаційна та температурна стійкість. Запропоновано нову конструкцію 3-D сенсора, який виготовляється меза-технологією на тонких плівках напівпровідників групи A^3B^5 , що забезпечує здатність його функціонування в екстремальних умовах експлуатації. Наведений аналіз параметрів експериментальних зразків тонкоплівкових 3-D сенсорів.

The problems of galvanomagnetic 3-D sensors development, which provide a possibility of three magnetic field induction components B_x , B_y , B_z measurements, are analyzed. Such sensors demand the structures on the base of silicon integrated circuits technologies. The problem is low radiation and temperature stability of such structures. New 3-D sensor construction, which is formed on the base of A^3B^5 semiconductor group thin-film technology, is proposed. Such sensor provides performance ability in extreme conditions. Parameters of 3-D sensor tentative samples are analyzed.

Вступ. Постановка задачі

У теперішній час спостерігається значна зацікавленість 3-D сенсорами магнітного поля, які дають змогу вимірювати три ортогональні проекції B_x , B_y та B_z вектора індукції магнітного поля