

Karakterizacija elektrodnih materijala za superkondenzatore

Zoran Stević, Mirjana Rajčić-Vujasinović

Tehnički fakultet u Boru
Univerzitet u Beogradu
Bor, Srbija
zstevic@live.com

Miloš Tripunović
Telekom Srbija A.D.
Beograd, Srbija
milostr@telekom.rs

Ilija Radovanović

Elektrotehnički fakultet u Beogradu
Inovacioni centar elektrotehničkog fakulteta u Beogradu
Beograd, Srbija
ilijaradovanovic@hotmail.com

Dragan Topisirović
Centar za talente Niš
Niš, Srbija
centar@medianis.net

Sadržaj—U ovom radu je dat kratak pregled istraživanja iz oblasti elektrodnih materijala za superkondenzatore, kojima su se autori bavili više godina. Osim već standardnih materijala (aktivni ugljenik, rutenijum) ispitivani su i drugi materijali, posebno oksidi i sulfidi bakra. Elektrohemijske karakteristike kovelina (CuS) su od velike važnosti sa tačke gledišta flotacije i metalurgije, kao i zbog svoje potencijalne primene kod solarnih ćelija i u fotokatalitičkim reakcijama. Takođe, jedinjenje CuS pojavljuje se kao posredni ili finalni proizvod u reakcijama elektrohemijske oksidacije halkozina (Cu₂S) koje ispoljava karakteristike superkondenzatora. Prirodni mineral bakra kovelin je ispitivan u neorganskim elektrolitima sumporne kiseline, kao i u jakim alkalnim elektrolitima. Korišćene su različite elektrohemijske metode (galvanostatska, potenciostatska, ciklična voltometrija i impedantna metoda).

Ključne riječi- Superkondenzatori; elektrodni materijal; elektrohemijske metode

I. UVOD

Osim standardnih elektrodskih materijala, za superkondenzatore (aktivni ugljenik, rutenijum), istražuju se i drugi materijali, posebno oksidi i sulfidi pojedinih metala. Neki od ovih materijala su i ranije istraživani, ali u poslednje vreme razvojem novih tehnologija (posebno nanotehnologije) postignut je značajan napredak. Sa druge strane, ovi materijali su prihvatljiviji i zbog svoje cene, tako da se u poslednje vreme sve intenzivnije radi na novim rešenjima širom sveta. Sve veći zahtevi za čistijim i ekonomičnijim izvorima energije dovode do intenzivnijih istraživanja.

II. ELEKTRODNI MATERIJALI ZA SUPERKONDENZATORE

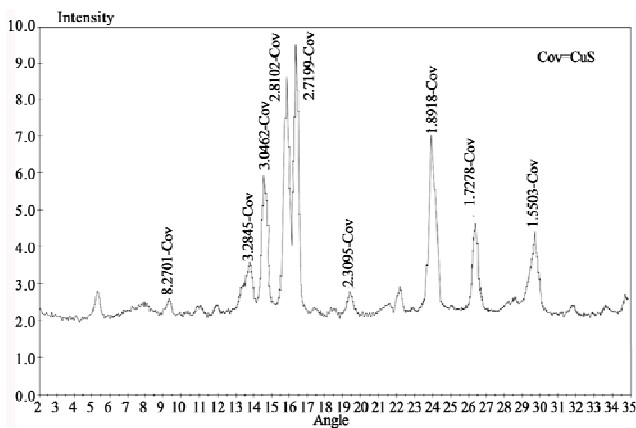
Superkondenzatori su relativno nov tip kondenzatora koje odlikuje elektrohemijski fenomen dvojnog sloja, difuzija i velika efektivna površina, koja dovodi do izuzetno velike kapacitivnosti po jedinici geometrijske površi. Oni zauzimaju mesto između olovnih akumulatora i tradicionalnih kondenzatora. U pogledu specifične energije (akumulirana

energija po jedinici mase ili zapremine) kao i specifične snage (snaga po jedinici mase ili zapremine) oni se nalaze u oblasti koja pokriva nekoliko redova veličine. Superkondenzatori popunjavaju veoma široku oblast između akumulatora i tradicionalnih kondenzatora [2, 3]. Akumulatori i gorivne ćelije su karakteristični uređaji male specifične snage, dok konvencionalni kondenzatori mogu imati specifičnu snagu veću od 1 MW/dm³, ali pri veoma maloj specifičnoj energiji. Elektrohemijski kondenzatori poboljšavaju karakteristike baterija uzimajući u obzir specifičnu snagu ili poboljšavaju karakteristike kondenzatora u pogledu specifične energije, kada se kombinuju. U poređenju sa drugim tipovima kondenzatora, superkondenzatori nude znatno veću kapacitivnost i specifičnu energiju [4-10].

Utvrđeno je da različiti prirodni minerali iz grupe sulfida, kao što su pirit (FeS₂) [11] i halkozin (Cu₂S) [4], kao i sulfidi metaladobijeni hemijskim taloženjem, kao što je kobalt sulfid [12] ili nano SnS [13] i ZnS [14], pokazuju kapacitivne karakteristike u vodenim rastvorima nekih kiselina i baza. Jedinjenje CuS pojavljuje se kao posredni ili finalni proizvod u reakcijama elektrohemijske oksidacije halkozina (Cu₂S) i ispoljava karakteristike superkondenzatora. Zajednička karakteristika svih sulfida koji pokazuju visoku kapacitivnost je ta da se osnovni metal može pojaviti u dva ili više valentnih stanja. Takođe, tokom reakcije anodne oksidacije kovelina, utvrđeno je da ekvivalentno električno kolo mora da sadrži jedan kondenzator visoke kapacitivnosti [8]. Ove činjenice su bile razlog za ispitivanje kapacitivnih karakteristika minerala kovelina.

Polazni materijal je bio uzorak prirodnog minerala bakra kovelina (CuS). Prva serija eksperimenata je izvedena u jednomolarnom vodenom rastvoru sumporne kiseline sa ili bez dodataka bakar sulfata. Eksperimenti u drugoj seriji su izvođeni u zasićenom alkalnom rastvoru (6 M KOH). Hemijski sastav materijala je određen pomoću difrakcione analize više uzoraka, od kojih je jedan predstavljen dijagramom na sl. 1.

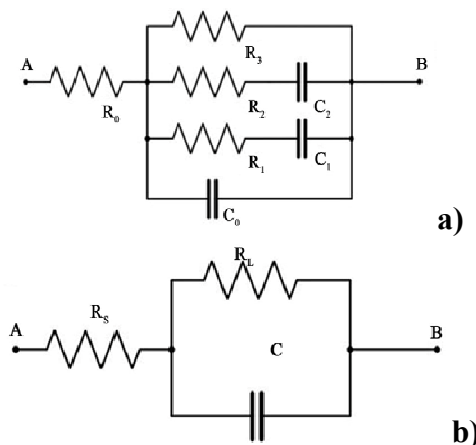
Forma pokazuje da uzorak uglavnom sadrži jedinjenje CuS [34].



Slika 1. Difrakcioni dijagram za prirodni mineral kovelin

Sledeći materijal koji je korišćen za izradu superkondenzatora je bio aktivni ugljenik (MERCK). Pripremljena je mešavina aktivnog ugljenika i polimernog veziva, polyvinilidene difluoride (PVDF), u masenom u odnosu 10:1, u automatskom mlinu 30 minuta. Mešavini je nakon toga dodat aceton kako bi se stvorila pasta.

Smesa aktivnog ugljenika (AC) i rutenijum dioksida (RuO_2) je ispitivana. Za matematičku analizu izmerenih podataka, neophodno je bilo izvesti matematički model prilagođen za ispitivane klase elektrohemijskih sistema. U opštem slučaju, ekvivalentno električno kolo je dato na sl. 2(a). R_0 odgovara otpornosti elektrolita i elektrodnog materijala, reda veličina ($m\Omega$) i ohm (Ω). Kapacitivnost C_0 odgovara dvojnomo sloju formiranom na strani elektrolita. Otpornosti R_1 i R_2 (reda veličina ohm-a do desetine ohm-a) su povezane sa sporim procesima adsorpcije i difuzije, kao i kapacitivnosti C_1 and C_2 . Grana R_1C_1 opisuje promenljivost parametara u grani R_2C_2 . R_3 je otpornost samopraznjenja, tj. reciprocitna je struji curenja.



Slika 2. Ekvivalentno električno kolo: (a) kompletno, (b) uprošćeno

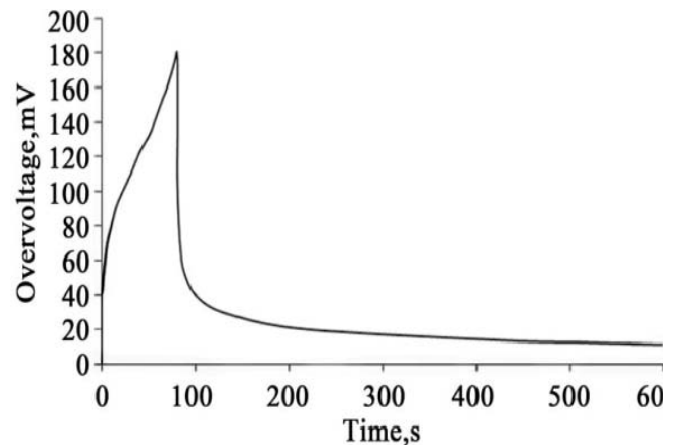
Jednačina impendanse za ekvivalentno kolo data na sl. 2(a) je složena i ne dovoljno jasna. Poznavajući prirodu procesa, tj. red veličina parametara u kolu, moguće je primentiti jednostavnije električno kola za analizu i karakterizaciju sistema koji se ispituje. Šema takvog sistema je data na sl. 2(b), R_s predstavlja ukupnu serijsku otpornost sistema, C - integralnu kapacitivnost, dok je R_L - paralelna otpornost samopraznjenja (curenja) [6-10].

Korišćene su sledeće elektrohemijske metode: galvanostatska metoda, ciklična voltametrija, potenciostatska metoda i impedantna metoda (EIS). U cilju određivanja glavnih parametara, ispitivani elektrohemijski sistem je modelovan pojednostavljenim ekvivalentnim električnim kolom koje se sastoji od integralne kapacitivnosti, serijske otpornosti i otpornosti curenja [9].

A. Galvanostatska ispitivanja

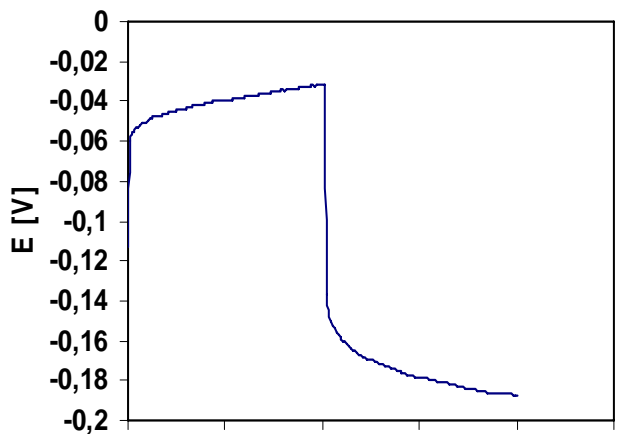
Klasična galvanostatska metoda podrazumeva da je sistem pobuđen konstantnom strujom izvedu radne i kontra elektrode. Osim klasične metode, postoji i modifikovana metoda [12, 14] sa produženim trajanjem strujnih impulsa, koja omogućava sveobuhvatnu analizu sistema.

Korišćene elektorode su prethodno ispitane u jednomolarnom rastvoru čiste sumporne kiseline (1 M H_2SO_4). Galvanostatske krive kovelinske elektrode (površine 0.38 cm^2) koja je pobuđena sa 0.1 mA u trajanju od 80s u jednomolarnom rastvoru sumporne kiseline prikazane su na sl. 3. Serijska otpornost je određena sa dijagrama, vrednosti oko $90 \Omega \text{ cm}^2$.

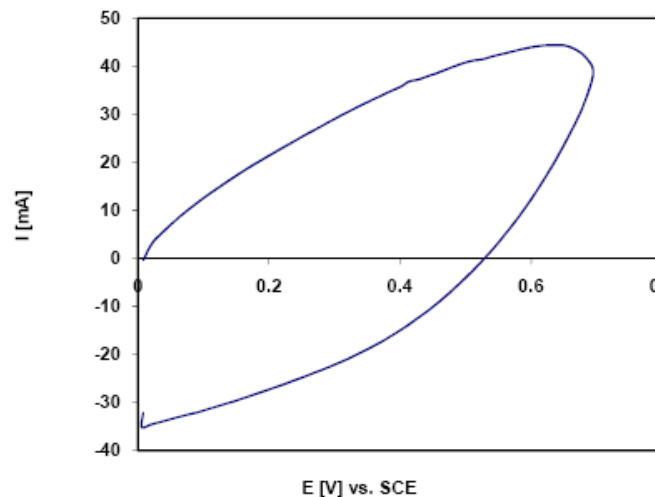


Slika 3. Galvanostatska kriva kovelina u 1 M H_2SO_4 vodenom rastvoru

Rezultati galvanostatskog merenja punjenja/praznjenja kod karbonskog kondenzatora su dati na sl. 8. i 9. Otpornost kod kondenzatora izradenog od ugljenika je vrednosti oko 4Ω (sl. 4).



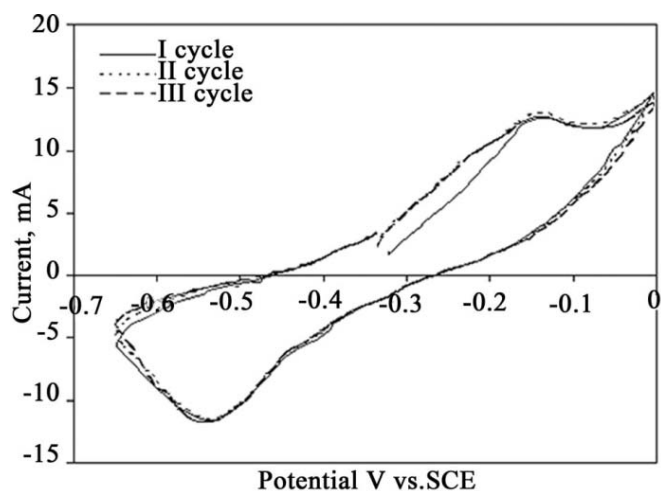
Slika 4. Galvanostatska kriva kondenzatora izrađenog od aktivnog ugljenika



Slika 6. Ciklični voltamogram kondenzatora napravljenog od mešavine AC/PVDF

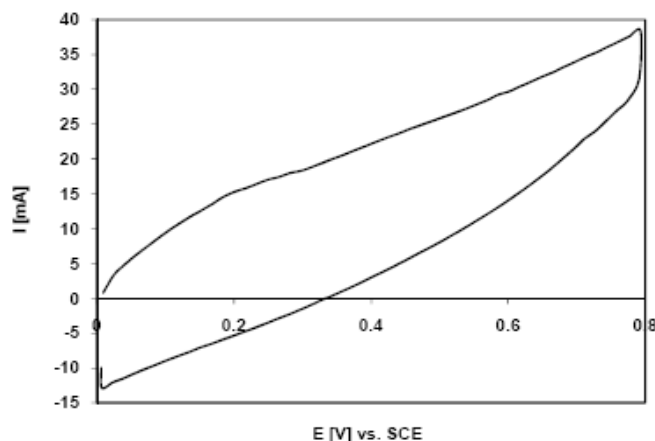
B. Ciklična voltametrij

Kako je standardna metoda ciklične voltametrije pogodna za merenje kapacitivnosti, izvršena je serija eksperimenata u raznim elektrolitima. Na sl. 5 su prikazane voltametrijske krive elektrode kovelina u 6 M KOH rastvoru dobijene pri brzini porasta od 5 mV/s. Kapacitivnost izračunata iz treće krive iznosi oko 6.7 Fcm^{-2} (aktivna površina elektrode iznosi 0.42 cm^2).



Slika 5. Ciklični voltamogrami kovelina u 6 M KOH pri 5 m V/s

Na sl. 6 je prikazan ciklični voltamogram kondenzatora napravljenog od mešavine AC/PVDF pri brzini porasta od 2 mV/s. Ciklični voltamogram RuO_2+AC smese (maseni odnos smesa: PVDF 10:1), dobijen pri brzini porasta od 5 mV/s je prikazan na sl. 7. Proračunata kapacitivnost je oko 50 F/g i sistem pokazuje bolje ciklične osobine nego drugi ispitivani materijali [5].

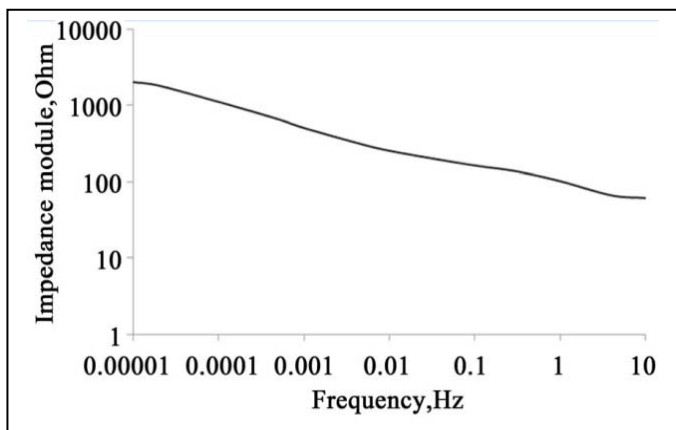


Slika 7. Ciklični voltamogram kondenzatora napravljenog od kompozita RuO_2+AC caption)

C. Elektrohemijska impedantna spektroskopija (EIS)

EIS metoda daje kompletnu sliku ispitivanog elektrohemijskog sistema, ali je istovremeno i jako zahtevna. Ako se primenjuje na sistem koji sadrži visoke vrednosti kapacitivnosti, zahteva dugo trajanje eksperimenata [14]. Ispitani su karakteristični elektrohemijski sistemi i potvrđeni rezultati dobijeni drugim metodama, ali i procenjeni drugi parametri i trendovi i utvrđeni dalji pravci istraživanja.

Sl. 8 pokazuje impedantni dijagram kovelinske elektrode u rastvoru od 1 M H_2SO_4 . Pobudni napon je vrednosti $V_{\text{DC}} = 20 \text{ mV}$, $V_{\text{ACmax}} = 5 \text{ mV}$. Sa dijagrama se dobija da je kapacitivnost vrednosti 22 Fcm^{-2} , a serijska otpornost od oko $93 \text{ } \Omega\text{cm}^2$, dok je otpornost curenja $1160 \text{ } \Omega\text{cm}^2$.



Slika 8. Impedantni dijagram kovelinske elektrode u rastvoru od 1 M H_2SO_4 (caption)

III. ZAKLJUČAK

Ispitivanje superkondenzatora korišćenjem različitim elektrohemijским metodama pokazuje da prirodni mineral bakra kovelin ima relativno visoku kapacitivnost reda veličine od $20 Fcm^{-2}$. U alkalnom rastvoru kovelin pokazuje kapacitivnost istog reda veličine, ali je struja curenja (samopražnjenja) veća. Ispitivanja kovelina u kiselim i alkalnim rastvorima su imala za cilj da omoguće optimizaciju elektrohemijских sistema radi dobijanja što boljih performansi (uobičajeno je najniža serijska i najviša paralelna otpornost istovremeno). Više halkozinskih elektroda su ispitivane u različitim elektrolitima i preliminarna optimizacija sistema sa aspekta primene elektrohemijских superkondenzatora, podrazumevajući dva ključna parametra: kapacitivnost i struju curenja. Sve upotrebljene metode ukazuju na visoke vrednosti kapacitivnosti (približno $110 Fcm^{-2}$ i $200 Fcm^{-2}$, zavisno od elektrolita) koje dalje ukazuju da je halkozin mogući novi materijal za pravljenje superkondenzatora. Prikazani rezultati su uporedivi sa rezultatima testiranja standardnih elektrodnih materijala (AC i RuO_2).

ZAHVALNICA

Ovaj rad je finansiran sredstvima sa projekata Ministarstva prosvete, nauke i tehnološkog razvoja republike Srbije OI 172060 i TR 32043.

LITERATURA

- [1] S.C. Ray, Preparation of copper oxide thin film by the sol-gel-like dip technique and study of their structural and optical properties, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* 68 (2001) 307–312.
- [2] Zoran Stević, Mirjana Rajčić-Vujasinović, Supercapacitors as a Power Source in Electrical Vehicles, Book title: Electric Vehicles – The Benefits and Barriers / Book 1, Edited by: Seref Soyly, Intech, Rijeka (2011)..
- [3] Zoran Stević, Ilija Radovanović, Energy Efficiency of Electric Vehicles, Book title: New Generation of Electric Vehicles, Edited by: Zoran Stević, Intech, Rijeka (2012)..

- [4] Z. Stević and M. Rajčić-Vujasinović, "Chalcocite as a Potential Material for Supercapacitors," *Journal of Power Sources*, Vol. 160, No. 2, 2006, pp. 1511-1517..
- [5] Zoran Stević, M. Rajčić-Vujasinović, S. Bugarinović and A. Dekanski, Construction and Characterisation of Double Layer Capacitors, *Acta Physica Polonica A*, Vol. 117 (2010)1, 228-233.
- [6] Stević, Z. Supercapacitors based on copper sulfides, Ph.D. Thesis, University of Belgrade, 2001.
- [7] Arbizzani, C.; Mastragostino, M. & Soavi, F. (2001). New trends in electrochemical supercapacitors. *Journal of Power Sources*, Vol.100, No1-2, (November 2001), pp. 164-170.
- [8] M. Rajčić-Vujasinović, Z. Stanković, Z. Stević, The consideration of the electrical circuit analogous to the copper or copper sulfide/electrolyte interfaces based on the time transient analysis, *Russian Journal of Electrochemistry* 35,3 (1999) 347- 354.
- [9] Zoran Stević, Mirjana Rajčić Vujasinović, Aleksandar Dekanski, Estimation of Parameters Obtained by Electrochemical Impedance Spectroscopy on Systems Containing High Capacities, *Sensors* 9 (2009) 7365-7373.
- [10] Zoran Stević, Zoran Andjelković, Dejan Antić, A New PC and LabVIEW Package Based System for Electrochemical Investigations, *Sensors* 8 (2008) 1819-1831.
- [11] B. E. Conway, "Electrochemical Supercapacitors," Kluwer Academic/Plenum Publishers, New York, 1999.
- [12] F. Tao, Y-Q. Zhao, G-Q. Zhang and H-L. Li, "Electrochemical Characterization on Cobalt Sulfide for Electrochemical Supercapacitors," *Electrochemistry Communications*, Vol. 9, No. 6, 2007, pp. 1282-1287.
- [13] M. Jayalakshmi, M. Mohan Rao and B. M. Choudary, "Identifying Nano SnS as a New Electrode Material for Electrochemical Capacitors in Aqueous Solutions," *Electrochemistry Communications*, Vol. 6, No. 11, 2004, pp. 1119-1122.
- [14] M. Jayalakshmi and M. Mohan Rao, "Synthesis of Zinc Sulphides Nanoparticles by Thiourea Hydrolysis and Their Characterization for Electrochemical Capacitor Applications," *Journal of Power Sources*, Vol. 157, No. 1, 2006, pp. 624-629.
- [15] M. Rajčić-Vujasinović, Z. Stević and S. Bugarinović, Electrochemical Characteristics of Natural Mineral Covellite, *Open Journal of Metal*, Vol. 2 No. 3, 2012, pp. 60-67.

ABSTRACT

In this paper a brief overview of research in the field of electrode materials for supercapacitors is presented, which the authors dealt with for years. In addition to the standard electrode material (active carbon, ruthenium), other materials were examined, particularly oxides and sulfides of copper. Electrochemical characteristics of covellite (CuS) are of importance from flotation and metallurgical point of view, as well as due to its potential application in solid state solar cells and in photocatalytic reactions. Also, the compound CuS appears as an intermediary product or a final product in electrochemical oxidation reactions of chalcocite (Cu_2S) which exhibits supercapacitor characteristics. Natural copper mineral covellite has been investigated in inorganic sulfate acid electrolytes, as well as in strong alkaline electrolyte. Different electrochemical methods (galvanostatic, potentiostatic, cyclic voltammetry and electrochemical impedance spectroscopy - EIS) have been used.

CHARACTERIZATION OF ELECTRODE MATERIALS FOR SUPERCAPACITORS

Zoran Stević, Ilija Radovanović, Mirjana Rajčić-Vujasinović, Miloš Tripunović, Dragan Topisirović