



УКРАЇНА

(19) UA

(11) 80764

(13) C2

(51) МПК (2006)

H01G 4/008

H01G 9/145

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ
І НАУКИ УКРАЇНИДЕРЖАВНИЙ ДЕПАРТАМЕНТ
ІНТЕЛЕКТУАЛЬНОЇ
ВЛАСНОСТІОПИС
ДО ПАТЕНТУ НА ВИНАХІД

(54) СУПЕРКОНДЕНСАТОР

1

2

(21) а200512368

(22) 22.12.2005

(24) 25.10.2007

(72) БУДЗУЛЯК ІВАН МИХАЙЛОВИЧ, UA,
БЕРКЕЩУК МИХАЙЛО ВАСИЛЬОВИЧ, UA,
ПОПОВИЧ ДМИТРО ІВАНОВИЧ, UA,
ОСТАФІЙЧУК БОГДАН КОСТЯНТИНОВИЧ, UA(73) ПРИКАРПАТСЬКИЙ НАЦІОНАЛЬНИЙ
УНІВЕРСИТЕТ ІМ. ВАСИЛЯ СТЕФАНИКА, UA(56) UA 45576 A 15.04.2002
Лісовський Р. П., Будзуляк І. М. та ін. Властивості
суперконденсаторів на основі активованого
вуглецю, інжектowanego хромом. ФХТТ.- Т.5.- №4.-
С. 833-835.

UA 46345 A 15.05.2002

UA 68477 A 16.08.2004

KR 20030058315 07.07.2003

KR 20030058318

07.07.2003

US 6454816

24.09.2002

US 6356432 12.03.2002

(57)

1. Суперконденсатор, що містить два розділені
сепаратором електроди із активованого
вуглецевого матеріалу в водному електроліті, який
відрізняється тим, що в активований вуглецевий
матеріал інжектують ербій.2. Суперконденсатор згідно з п. 1, який
відрізняється тим, що вміст ербію складає 0,3
ваг. %.3. Суперконденсатор згідно з пп. 1, 2, який
відрізняється тим, що активований вуглець,
інжектований ербієм, опромінювався імпульсами
лазера.

Винахід відноситься до способу модифікації активованого вуглецевого матеріалу (AB) як основи для формування суперконденсаторів що працюють за принципом заряду-розряду подвійного електричного шару (ПЕШ), а саме модифікації AB шляхом впровадження в його матрицю ербію з наступним опроміненням імпульсами лазера з метою збільшення ємності, зменшення внутрішнього опору та забезпечення високої кулонівської ефективності даних суперконденсаторів. Сучасна електроніка та електротехніка зменшує вимоги щодо робочих напруг але збільшує вимоги щодо питомих енергетичних параметрів накопичувачів енергії. Цим вимогам відповідають конденсатори що працюють за принципом заряду/розряду ПЕШ (суперконденсатори) і тому вони знаходять широке застосування для автономного живлення пристроїв електроніки та електротехніки (елементи блоків пам'яті; каскади підсилення потужності сонячних елементів та хімічних джерел живлення; згладжувачі коливань напруг на лініях електропередачі т.п.).

В The 10th Int. Seminar on Double Layer Capacitors and similar energy storage devices. — Florida р. 32 наведені значення питомих

характеристик суперконденсаторів, яких вдалося досягти у світовій практиці. Незважаючи на високі питомі енергетичні характеристики, суперконденсатори не завжди задовольняють вимоги споживачів в першу чергу через високий внутрішній опір. Вказаний недолік традиційно усувається введенням струмопровідної добавки Молекулярний накопичувач енергії. Патент № 45576А Україна МКП НОJG2/00, Н01G4/00, Н01G5/00, Н01G7/00. Заявлено 23.01.2001. Опубл. 15.04.2002. Бюлетень № 4. Григорчак І.І., Будзуляк І.М., Миронюк І.Ф., Остафійчук Б.К., проте такий крок призводить до зниження питомої ємності. Існує методика зниження внутрішнього опору суперконденсатора шляхом введення в пори АВ іонів калію при високих (~600°C-700°C) температурах Ковалюк З.Д., Будзуляк І.М., Орлецький В.Б. Дослідження впливу інжекції калію на властивості нанопористого вуглецю. Науковий вісник Чернівецького університету. Фізика. Електроніка. 2001., вип. 102, С. 76-77. Проте такий прийом хоч і зменшує внутрішній опір є непридатним через проблеми пов'язані із контролем, а отже і відтворюваністю процесу. В якості прототипу була вибрана робота Р.П. Лісовський, І.М. Будзуляк, І.І. Григорчак, Р.І.

(13) C2

(11) 80764

(19) UA

Мерена, І.Ф. Миронюк, Б.К. Остафійчук Властивості суперконденсаторів на основі активованого вуглецю, інжектowanego хромом. ФХТТ. 2004. Т. 5. № 4. С. 833. В даній роботі для зменшення внутрішнього опору та підвищення питомої ємності в матрицю АВ інжектували хром. Це дозволило підвищити питому ємність та зменшити внутрішній опір суперконденсаторів, сформованих на основі модифікованого АВ. Проте запропонований метод введення призводить до накопичення хрому на поверхні АВ і не сприяє проникненню атомів хрому в структуру АВ. Метою даного винаходу є підвищення питомих характеристик суперконденсаторів, мінімізації шкідливого впливу на навколишнє середовище при їх формуванні з одночасним здешевленням технології виготовлення.

Поставлена мета досягається тим, що електроди суперконденсатора формують із АВ, отриманого із фруктових кісточок в закритому реакторі при тиску 10-40 атм., в який впроваджено ербій в кількості 0.3 ваг. % від загальної маси матеріалу з наступним опроміненням імпульсами лазера що працював в режимі модульованої добротності ($\tau=15$ нс, $E=0,02$ Дж, $\lambda=1,06$ мкм, тривалість опромінення 3 хв., частота слідування імпульсів $f=28$ Гц). З модифікованого таким чином АВ формувалися електроди суперконденсатора під тиском 1500-3000 атм. з композиційної суміші складу:

$$\langle \text{AB} \rangle_m : \langle \text{AC} \rangle_n : \langle \text{З} \rangle_1 = 0.85 : 0.10 : 0.05$$

де, АВ - активований вуглецевий матеріал з пористою структурою, отриманий з фруктових кісточок; АС - ацетиленова сажа; З - зв'язуюча добавка, що представляла собою розчин тефлону Ф-42Л в ацетоні; $m=0,8 \pm 0,65$, $n=0,1 \pm 0,34$, $l=0,01 \pm 0,05$.

В якості електроліту використовувався 30% КОН+0.3% LiОН розчин у воді. Проведені експерименти вказують на те що активований матеріал, проінжектований ербієм і опромінений лазером, отримання якого майже в 6 разів дешевше ніж матеріалу в The 10th Int. Seminar on Double Layer Capacitors and similar energy storage devices. -Florida p. 32, сприяє формуванню стійкого подвійного електричного шару у вибраному електроліті, мінімізуючи шунтуючий вплив диференційної ємності просторового заряду електроду за рахунок підвищення рівня Фермі, викликаного інжекцією ербію. Збільшення питомих значень енергії та ємності досягнуто як за рахунок оптимального вибору пористої структури АВ так і за рахунок впровадження ербію який збільшує концентрацію вільних носіїв заряду на розвиненій поверхні АВ. Зменшення впливу фарадеївських процесів при багаторазовому циклюванні суперконденсатора ($>10^5$ раз) досягнуто за рахунок опромінення матеріалу електродів лазером, що працював в режимі модульованої добротності. Встановлено, що найбільш придатним матеріалом для виготовлення електродів є АВ з впровадженням ербієм в кількості 0.3 ваг. % і опромінений імпульсами лазера і який характеризується наступними параметрами:

$$\text{-об'єм пор - } 0,6-0,9 \text{ см}^3/\text{г};$$

-питома поверхня пор (визначена адсорбцією аргону) - 600-900 $\text{м}^2/\text{г}$

-співвідношення між ультра мікропорами ($<7 \text{ \AA}$), мікропорами (7-20 \AA), мезопорами (20-200 \AA) та макропорами ($>200 \text{ \AA}$) 3:8:3:5.

АВ отримували одночасною карбонізацією і активацією фруктових кісточок при температурі 870-910°C на протязі 40-60 хв. в камері високого тиску (10-15 атм.) в присутності водяної пари. Створений на вищезазначених засадах суперконденсатор порівняно з прототипом характеризувався:

-більш як у 1,5 рази більшим значенням питомої ємності;

-меншим значенням внутрішнього опору (на 20-30%);

-в 1,4 рази меншими витратами на виготовлення;

-зменшенням шкідливого впливу на навколишнє середовище в процесі отримання АВ та виготовлення суперконденсаторів.

Приклад конкретного виконання

Вихідною композицією для електродів суперконденсатора служила суміш складу:

$$\langle \text{AB} \rangle_{0,85} : \langle \text{AC} \rangle_{0,10} : \langle \text{Тефлон} \rangle_{0,05}$$

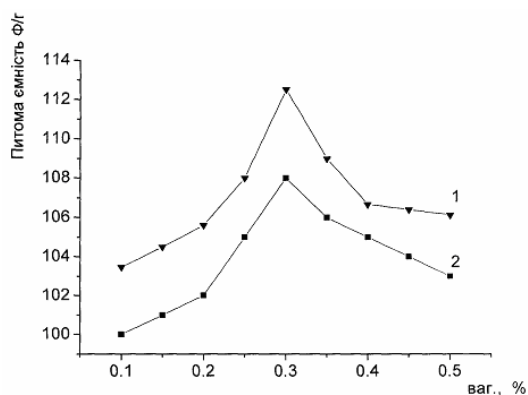
в якій розміри частинок активованого вуглецю складали 100-150 мкм. АВ отримували одночасною карбонізацією і активацією при температурі 870-910 протязом 40-60 хв. при тиску 10-15 атм. в середовищі водяної пари. Введення ербію в матрицю АВ проводили шляхом осадження на поверхню АВ з солі $\text{Er}(\text{CH}_3\text{COO})_3$ при температурі 140°C. Отриманий осад розчиняли у воді у відповідних пропорціях перемішуючи з активованим вугіллем і сушили при температурі 140°C до постійної маси. Опромінення отриманого АВ проводилось лазером що працював в режимі модульованої добротності протязом 3 хв. З даної суміші формувались електроди в нікелевій сітці у формі ламельок шляхом пресування у спеціальній пресформі під тиском 1500-3000 атм. Виготовлені електроди просочувались в електроліті на протязі 25-30 год. Електролітом служив 30% КОН+0.3% LiОН розчин у воді. Одержані два ідентичні електроди розділялись сепаратором із азбестового паперу, просмоктаного розчином електроліту.

Виміри питомої ємності і внутрішнього опору проведені на суперконденсаторах виготовлених на основі АВ, в який було впроваджено 0.1, 0.2, 0.3, 0.4, 0.5 ваг % ербію і опромінені імпульсами лазера з вказаними вище параметрами. Експериментальні дані усереднювались з 5 проб для кожного зразка. На фіг.1 та фіг.2 представлені усереднені залежності питомої ємності і внутрішнього опору відповідно від кількості впровадженого ербію для опроміненого і неопроміненого АВ. Максимум залежності проявляється в околі 0.3 ваг % ербію як для опроміненого (фіг.1, крива 1) так і неопроміненого АВ (фіг.1, крива 2). Лазер сприяє проникненню атомів ербію з поверхні в глибину АВ, збільшуючи таким чином кількість робочих пор, що призводить до незначного збільшення максимуму питомої

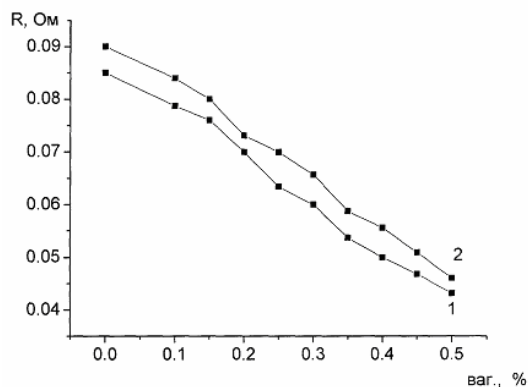
ємності (фіг.1). При цьому внутрішній опір, монотонно спадає з кількістю впровадженого ербію як для опроміненого (фіг.2, крива 1) так і неопроміненого АВ (фіг.2, крива 2).

Потенціодинамічна крива для лазерноопроміненого АВ зображена на фіг.3 вказує на відсутність фарадеївських процесів в області потенціалів від 0,1 до 1 вольт.

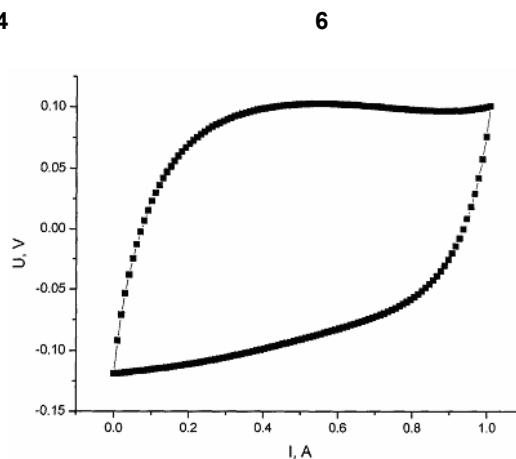
Довготривале циклювання суперконденсатора сформованого на основі АВ інжектованого ербієм показало що кулонівська ефективність опроміненого (фіг.4, крива 1), на відміну від неопроміненого зразка (фіг.4, крива 2), залишається практично рівною 1, що дозволяє застосовувати даний суперконденсатор в приладах де необхідна його багаторазова перезарядка.



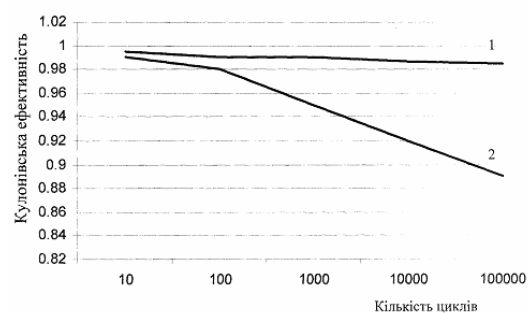
Фіг.1



Фіг.2



Фіг.3



Фіг.4