

Elektrody pro superkondenzátory

J. Vondrák, M. Sedlaříková

Ústav elektrotechnologie, Fakulta elektrotechniky a komunikačních technologií, Vysoké učení technické v Brně, Technická 3048/10, Brno
E-mail : vondrak123@seznam.cz

Anotace:

Superkondenzátory jsou navrhovány nebo užívány pro krátkodobé uskladnění elektrické energie. Od baterií nebo článků se liší tím, že energii uskladňují v pochodech probíhajících na fázovém rozhraní mezi pevnou elektrodou a elektrolytem a vyžadují proto velmi členitý povrch elektrody. Tento článek přináší příklady na technologii výroby těchto elektrod pro superkondenzátory, a to zejména na bázi nanotechnologií.

Supercapacitors are designed and used for temporary storage of electric energy. On contrary to batteries, the process of charge accumulations occurs at the boundary between solid electrode and electrolyte. Hence, the physical surface of the electrode must be fairly high. The aim of this contribution is the description of electrodes with highly developed surface and consisting of nanosized particles.

ZÁKLADY TEORIE

Pojem dvojvrstva

- Na rozhraní mezi elektrodou (elektronovým vodičem) a elektrolytem (kapalným iontovým vodičem) mohou nastat dvě hlavní skupiny jevů:
- Elektrochemická reakce provázená výměnou hmoty mezi elektrodou a elektrolytem je možná, probíhá a je podstatou činnosti elektrochemických zdrojů proudu
- Elektrochemická reakce není možná. Celý rozdíl napětí (potenciálů v elektrochemické terminologii) sídlí na rozhraní obou fází. V jeho důsledku se hromadí pohyblivé nosiče náboje, a to elektrony v elektrodě a ionty v elektrolytu a vzniká prostorový náboj nesvázaný s žádnou chemickou změnou.

Elektrochemické superkondenzátory zmiňované v této studii využívají právě jevy prostorového náboje ve dvojvrstvě. Měrný náboj určuje i její kapacitu. Ta je zpravidla nelineární a její velikost bývá v mezích $10 - 100 \mu\text{F cm}^{-2}$. Činnost superkondenzátorů je tak neoddelitelně spjata se získáváním elektrodových materiálů s velkým měrným povrchem. V teorii elektrodových materiálů se často uvádí poměrný povrch σ neboli faktor drsnosti (*roughness factor*). Z geometrických úvah plyne, že pouhým mechanickým zdrsněním nemůžeme získat materiál s tímto faktorem výrazně převyšujícím hodnotu $\sigma > 3$. V počátcích intenzivního výzkumu v oblasti elektrochemických palivových článků se proto začaly používat různé porézní systémy. Jejich teorii studovali například autoři Ksenžek a Stenděr [1]. Obdobných modelů ovšem vznikla celá řada; z českých prací připomeňme práce Mickovy [2].

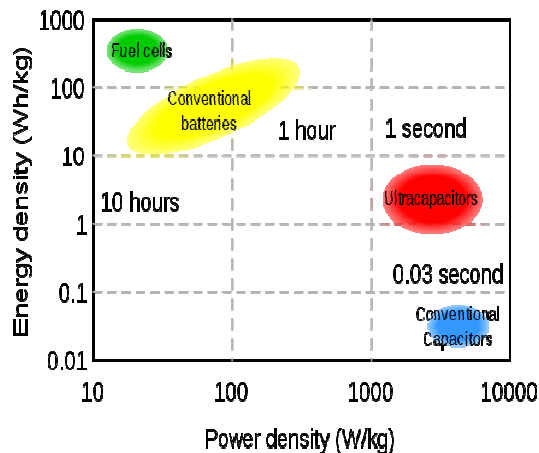
V nejhrubším modelu lze porézní elektrodu popsat jako nekonečné nebo na konci otevřené vedení s podélným odporem R a příčnou kapacitou C , obojí vztaženo na jednotku délky póru či tloušťku vrstvy porézní hmoty. Pokud je tloušťka této vrstvy dostatečná, chová se vrstva alespoň při vyšších kmitočtech jako impedance s kapacitním fázovým posunem 45° a modulem (absolutní hodnotou) úměrnou $\omega^{1/2}$.

Pokud nějak vyjádříme výkonnost materiálu rychlostí elektrochemické reakce nebo kapacitou 1 cm^2 , tak všechny modely potvrzují závěr: čím *výkonnější materiál* užíváme, tím *menší je hloubka vniku* pro elektrodový proces (a tedy tím menší množství materiálu vstupuje do reakce).

Správná morfologie materiálu je proto klíčová. V současné době se rozšiřuje pro podobné materiály a elektrody označení „3 d materiál“.

Z mnoha důvodů není morfologie materiálů pro superkondenzátory a moderní elektrochemické zdroje principiálně odlišná.

Měrný výkon a měrná energie



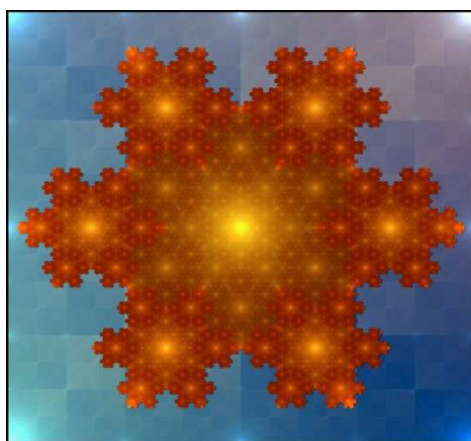
Obr. 1: Měrná hustota energie a výkonu pro různé koncepce zdrojů proudu (známé jako Ragoneův graf)

Tento vztah popisuje chvalně známý Ragoneův graf (viz. Obr. 1):

Obecné pravidlo tak ukazuje, že například olovené baterie pro startování spalovacích motorů musí být optimalizovány na dodávku velkých proudových nárazů, kdežto zálohovací baterie vyžadují větší nábojovou kapacitu pro menší odevzdávané výkony.

Teorie fraktálů

Tato teorie byla pro popis 3d elektrodových materiálů zkoušena v osmdesátých letech. Její podstatou je představa samopodobnosti (neboli *self-similarity*) materiálů složených z mnoha postupně se zmenšujících generací, které jsou navzájem obdobné. Klasickým příkladem je růst sněhových vloček jako sublimátů z vodní páry pod bodem mrazu. Opakování motivu je dáno krystalovou strukturou ledu, která nutí další generaci krystalů růst pod úhlem 120 °C a souměrně navzájem (viz. idealizovaný pohled v Obr. 2). Podstatou modelu bylo přisoudit každé „generaci“ měrný povrch a příslušné množství odvozovat z granulometrie a rozložení velikosti částic.



Obr. 2: Sněhová vločka jako příklad na fraktálovou geometrii

Velkého rozšíření tato teorie nedosáhla.

Elektrody z práškových materiálů

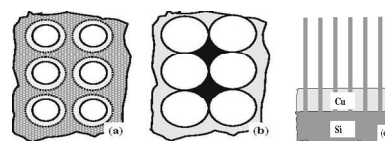
Od šedesátých let se běžně používají plastem pojené elektrody (*plasticbondedelectrodes*) tvořené z práškových hmot a vhodného pojidla. Pro elektrody palivových článků k ostatním požadavkům přistupuje nutná částečná propustnost pro plyny a pro elektrolyt, aby se umožnil současný kontakt těchto složen s elektrokatalyzátorem odvádějícím náboje. V tomto případě se jako pojídlo osvědčily perfluorované polymery. U ostatních aplikací obvykle vyžadujeme, aby podíl pojidla nepřesáhl 10 – 12% a nedošlo tak k „zalepení“ povrchu aktivních částic.

Jako zajímavý materiál se ukazují saze vyráběné v Chemopetrolu Litvínov pod názvem „Chezacarb“. Některé jeho varianty se vyznačují měrným povrchem větším než 1000 m²/g. Z uhlíků podobného

typu se běžně vyrábějí komerčně dostupné superkondenzátory.

Jiným zajímavým materiálem vyráběným v ČR je *expandovaný grafit* (Bochemie Bohumín). Vyrábí se působením koncentrované kyseliny sírové na grafit a následným tepelným rozkladem vzniklého sulfátu grafitu.

Jednoduché 3D materiály lze vytvářet v zásadě několika způsoby (viz. Obr. 3). V úvahu přicházejí porézní tělesa, vhodně pojené práškové materiály anebo vrstevnaté či vláknité struktury. Tato poslední možnost pak implikuje zavedení nanostrukturovaných materiálů pro tyto účely. Příprava materiálů pomocí elektrospinningu.



Obr. 3: Jednoduché modely 3D struktur

Nanostrukturované elektrody

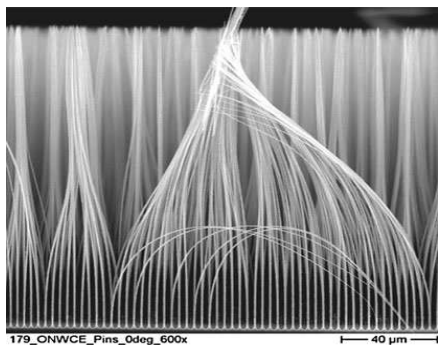
V posledním desetiletí se věnovala značná pozornost výzkumu *nanočástic*. Obecně se pod tím rozumí částice s alespoň jedním rozměrem pod 1 μm. Po počáteční euforii se nyní věda věnuje spíše různým praktickým aspektům.

Jedním z prvních autorů, kteří se začali zajímat výzkumem nanočástic pro elektrochemické zdroje proudu, je R.A.Huggins a jeho škola [3]. Podle jejich publikace by použití nanodrátů z křemíku umožnilo použití křemíky jako interkalačního materiálu, který vzhledem ke své textuře může kompenzovat neobvykle velkou objemovou změnou vyvolanou interkalací. Dle osobního sdělení zmíněného autora však naděje na komerčně úspěšnou průmyslovou aplikaci téměř není.

Pro přípravu nanostrukturovaných elektrod jsou kromě jiných možné tyto metody:

1. Vytahování nanovláken z kapalin pomocí *elektrospinningu*.
2. Tvorba z plynné fáze – Chemical Vapor Depositon CVD.
3. Elektrochemické vylučování s použitím šablony (*template*).
4. Použití nanotrubic nebo fullerenu z uhlíku.

Elektrospinning je založen na vytahování vláken viskózní kapaliny elektrickým polem silně nabitého hrotu (viz. Obr. 4).

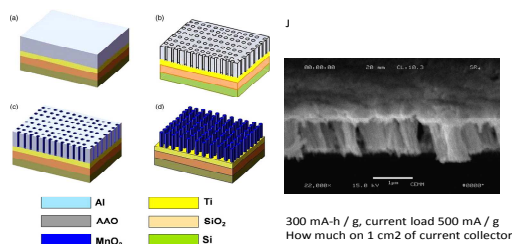


Obr. 4: Příprava materiálů pomocí elektrospinningu

Reakce CVD je obdobou tvorby sněhových vloček. Metodou CVD připravovali Huggins a spol. tenká vlákna („nanodrátý“) z atmosféry obsahující silan vedené do trubkové pece. Substrát byl kovový a na něm nanokapky tekutého zlata.

Nejzajímavější je metoda (3) založená na použití šablony s jemnými otvory, ve kterých se elektrodepozicí tvoří nový materiál – například kov – a pak se šablona odstraní leptáním

Použití šablony pak umožňuje připravovat nanodrátý (*nanorods*, *nanowires*) z řady zajímavých sloučenin (viz. Obr. 5).



Obr. 5: Schéma elektrochemické přípravy nanodrátů na pevné podložce

PRAKTICKÝ VÝZNAM ELEKTROD POKRYTÝCH NANOVĚTRKY

Nanostrukturované elektrodové materiály jsou v podstatě vodivé substráty potažené povlakem nanočástic. Pokud vztahujeme vlastnosti takové sestavy na jednotku hmoty nanočástic, jsou parametry velmi zajímavé. Díky velkému měrnému povrchu (m^2/g) se jejich použití jeví velmi zajímavé.

Nesmíme ovšem zapomenout na praktické hledisko, kterým je např. měrný povrch na jednotku povrchu substrátu. Vzhledem k délce nanovláken (typicky ne více než 1 – 2 μm) je podobná i tloušťka aktivní vrstvy a pro praktická hlediska není použití těchto materiálů zatím příliš zajímavé.

Jistou výjimku představuje práce [4]. Ta využívá vrstvy nanočástic nanosené dovnitř porézní struktury, například porézního MnO_2 . Technologické vlastnosti takové vrstvy elektrodového materiálu by mohly být velmi zajímavé, zatím však nebylo v tomto směru nic publikováno. Jako zajímavost uvádíme mezní kmitočty zjištěné měřením impedančních spekter. Zatímco obvyklé hodnoty mezního kmitočtu

nanovláknových elektrod v superkondenzátorech nepřevyšují 1 až 3 Hz, v uvedené publikaci se znižuje mezní frekvence a tím i zachování kapacitních vlastností do kmitočtu řádu kHz.

ZÁVĚR

Elektrochemické pochody obecně probíhají na fázovém rozhraní mezi pevnou elektrodou a elektrolytem. Mají proto charakter procesu plošného (ve dnešní triviální terminologii procesu „2D“). V mnoha technologiích proto přechod na kvalitní „3D“ technologii může přinést podstatné výhody a zvětšit či vůbec umožnit technologickou aplikaci myšlenky.

V oblasti elektrochemických zdrojů to byly nejprve elektrochemické palivové články kyslík – vodík, které jsou bez 3D elektrod nemyslitelné. Ale i ostatní elektrochemické zdroje mohou tento princip využívat. Především to jsou zdroje pracující na principu elektrochemických interkalačních procesů, u nichž se při nabíjení a vybíjení nemění morfologie částic a povrchu materiálu. V tom případě se s výhodou využije vysoký poměr aktivního povrchu a vnitřního objemu částic a z toho plynoucího vyššího měrného výkonu baterie.

Ještě výraznější výhodou mimořádně vysokého měrného povrchu by použití nanomateriálů přineslo pro elektrochemické superkondenzátory.

Překonat se však musí jednak nízká měrná energie vztážená na geometrickou plochu hotové elektrody, jednak vyřešit korozní odolnost substrátů pro superkondenzátory s aprotickými elektrolyty a potenciálovým oknem až $\pm 3\text{V}$.

PODĚKOVÁNÍ

Výzkum byl podporován projektem CVVOZE „Centrum výzkumu a využití obnovitelných zdrojů energie“ Cz.1.05/2.1.00/01.0014 a interním projektem FEKT-S-11-7.

LITERATURA:

- [1] Ksenžek O.S., Ž. Fiz. Chim. 36(1962) 631; 36(1962) 243; J. Electrochem. Soc. 113 (1962) C67.
- [2] K. Micka, Collection of Czechoslovak Chem. Commun. 31 (1966) 3623.
- [3] Candance, Huggins et al. Journal of Power Sources 189 (2009) 34–39.
- [4] Shaijumon M. et al, Adv. Mater. 22(2010) 4978.