

УДК 544.653.2/.3

А. Н. Воропай, Ю. В. Сурувикин, И. В. Резанов**Исследование влияния условий пробоподготовки на удельную емкость пористого углеродного материала**

Суперконденсаторы в качестве импульсных устройств накопления и хранения энергии имеют большие перспективы в альтернативной энергетике, повышении энергоэффективности объектов инфраструктуры, а также повышения качества электроэнергии. Современные разработки суперконденсаторов в области повышения удельной энергоемкости направлены на увеличение рабочего напряжения ячейки или на увеличение емкости пористого углерода по ионам электролита, где наиболее перспективным является первое направление, т.к. по второму разработки уже близки к теоретическому пределу. Повышение напряжения ячейки возможно при использовании в качестве электролита ионных жидкостей с высоким напряжением разложения. В данной работе исследуется влияние способов нанесения ионной жидкости (1-метил-3-бутилимидазолий тетрафторборат) на пористый углеродный материал (ПУМ). Продемонстрировано, что вакуумная пропитка не приводит к существенному увеличению удельной емкости ПУМ, а добавление ацетонитрила для снижения вязкости электролита приводит к появлению побочных RedOx-процессов.

Ключевые слова: суперконденсатор, пористый углеродный материал, ионные жидкости.

Об авторах

Воропай Александр Николаевич – кандидат химических наук, доцент кафедры нанотехнологий и новых материалов государственного университета «Дубна», руководитель направления в ЗАО «МППОТК «ТЕХНОКОМПЛЕКТ». E-mail: voropay@techno-com.ru. 141981, пр. Боголюбова, 23/1–38.

Сурувикин Юрий Витальевич – кандидат технических наук, профессор, заведующий лабораторией технического углерода и композиционных материалов Федерального государственного бюджетного учреждения науки Институт проблем переработки углеводородов Сибирского отделения Российской академии наук (ИППУ СО РАН). E-mail: suruv@ihcr.ru.

Резанов Илья Валерьевич – младший научный сотрудник Федерального государственного бюджетного учреждения науки Институт проблем переработки углеводородов Сибирского отделения Российской академии наук (ИППУ СО РАН). E-mail: rezanov_ilya@mail.ru.

Суперконденсаторы (СК) имеют большие перспективы в качестве устройств накопления электрической энергии [12] и потому исследования в области усовершенствования материалов для их производства не прекращаются. На сегодняшний день основной объем разработок ведется в направлении увеличения рабочего напряжения и, как следствие, увеличения удельной емкости [7; 9] производимого на их базе устройства. Также ведутся работы по увеличению удельной емкости суперконденсаторов за счет создания асимметричной конструкции электродов [1; 5], так называемые гибридные конденсаторы, где один из электродов изготовлен из материалов, на котором протекают фарадеевские процессы во время заряда и разряда. Такой фарадеевский электрод имеет на порядок большую емкость, чем классический суперконденсатор с электро-

дами с двойным электрическим слоем [8].

Для увеличения рабочего напряжения в роли электролитов для СК может рассматриваться новый класс электролитов – ионные жидкости [11], потенциальное окно которых может достигать 6 В [3]. Но ввиду сильной асимметричности размеров ионов в ионных жидкостях важно разрабатывать материал с оптимальным размером пор под определенный ион. Поэтому в данной работе исследуются ионные жидкости с углерод-углеродным композиционным материалом (УУНК) на основе технического и пиролитического углеродов [4]. Технология синтеза данного материала имеет возможность тонкой настройки размеров пор, пористости и проводимости, что делает его перспективным для суперконденсаторов нового поколения.

Экспериментальная часть

В качестве объекта исследования использовали УУНК, полученный на основе ТУ

марки N115 ($S_{уд} = 140 \text{ м}^2/\text{г}$; *ASTM D1765-04*; ОзТУ) и низкотемпературного пиролизического углерода. Синтез УУНК осуществляли по технологии матричного синтеза [4] во вращающемся кварцевом реакторе диаметром 60 мм, нагреваемым снаружи до $900 \text{ }^\circ\text{C}$ трехзонной трубчатой электропечью ПТ-1.2-70-3. Постоянный объем навески нанодисперсного технического углерода в виде гранул с гранулометрическим составом (0.63...1.0 мм) помещали в кварцевую капсулу длиной 0.2 м и диаметром 0.04 м. Процесс протекал при атмосферном давлении практически в стационарных условиях воздействия. Перепад температур в реакционной зоне в центральной части печи размером 0.25 м не превышал $\pm 2 \text{ }^\circ\text{C}$; температура в рабочем объеме печи поддерживалась с точностью $\pm 1 \text{ }^\circ\text{C}$ на протяжении всего времени воздействия. На стадии

пиролитического уплотнения армирующего каркаса происходило разложение пропан-бутановой смеси (ГОСТ Р 52087-2003). При этом степень пиролизического уплотнения оценивали как относительный прирост массы единицы объема исходной навески технического углерода (α , %). При формировании пористой структуры УУНК вместо углеводорода в реактор подавали водяной пар. Степень активации оценивали как относительную потерю массы единицы объема исходной навески (η , %).

Параметры пористой структуры УУНК представлены в таблице. Определение параметров пористой структуры проводилось методом низкотемпературной сорбции/десорбции азота на приборе *ASAP 2020* [2]. Основные параметры пористого углеродного материала оценивались по модели БЭТ и *ВЖН*.

Параметры пористой структуры УУНК

Образец	$S_{БЭТ}, \text{ м}^2/\text{г}$	$V_{\mu}, \text{ см}^3/\text{г}$	$V_{\Sigma}, \text{ см}^3/\text{г}$	$d_{БЭТ}, \text{ нм}$	$d_{дес}, \text{ нм}$	$d_{адс}, \text{ нм}$
УУНК	1728	0,70	3,56	8,7	11,2	17,0

Данный материал смешивался с ПВДФ (*Kynar HSV-900*) в соотношении 5:1 в *N*-метилпирролидоне (количество УУНК 100 мг/мл). ПВДФ предварительно растворяли в *N*-метилпирролидоне на водяной бане при температуре $60 \text{ }^\circ\text{C}$, после добавляли углеродный материал и интенсивно перемешивали в течение 3 часов.

Далее пасту наносили на алюминиевую фольгу (толщина 20 мкм) с углеродным покрытием, нагретую до $80 \text{ }^\circ\text{C}$ с помощью аэрографа, и сушили при $60 \text{ }^\circ\text{C}$ в течение 12 часов, а после вырубали таблетки 15,5 мм, сушили при температуре $120 \text{ }^\circ\text{C}$ в течение 1 часа и переносили в перчаточный бокс для сборки. Для измерений емкости в гальваностатическом режиме использовали ячейки стандарта 2032. При сборке ячеек в качестве сепаратора использовали пористый полипропилен (НПО «Уфим»).

Далее в инертной сухой атмосфере на электроды наносили электролит и помещали в вакуум (20 Па) на 30 мин. В качестве электролита использовали ионную жидкость 1-метил-3-бутилимидазолий тетрафторборат, синтезированную в ИНЭОС РАН. В качестве добавки использовали ацетонитрил (марка «осч», Криохром), который предварительно высушивали при помощи молекулярных сит 4 Å

(*Aldrich*) до влажности менее $20 \cdot 10^{-5}$ массовых долей, что контролировали при помощи титрования по Фишеру (титратор *Metrohm 831 KF Coulometr*). Также были подготовлены образцы и без вакуумной пропитки. Типовая загрузка электрода составляла $\sim 4,5 \text{ мг}/\text{см}^2$. Удельную емкость материала вычисляли по формуле:

$$C = 2I \frac{\Delta t}{\Delta U} m,$$

где Δt – время разряда; ΔU – напряжение, с которого начинается разряд; m – масса одного электрода; I – ток разряда.

Электрохимические измерения осуществляли с помощью потенцио-гальваностата *Biologic SAS SP-200*. Измерение удельной емкости проводилось в гальваностатическом режиме при относительно низких токах 0.05, 0.1 и 0.3 А на грамм активного вещества и в диапазоне напряжений 0–2 В.

Результаты и обсуждение

На рис. 1 представлен внешний вид электрода на основе материала УУНК. По оценке из микрофотографий толщина электрода составляет 220–230 мкм, что близко к толщинам промышленных электродов для суперконденсаторов.

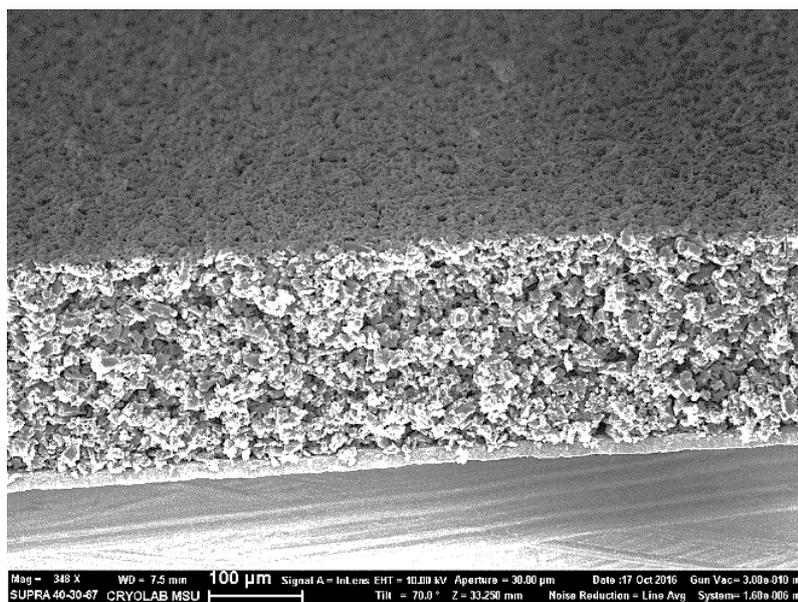


Рис. 1. Микрофотографии электрода на основе материала УУНК

На рис. 2 представлены характерные зарядно-разрядные кривые ячейки. Анализ кривых показал, что удельная емкость исследуемого материала составила 69, 66, 63 Ф/г при токах 0.05, 0.1 и 0.3 А/г соответственно. По гальваностатическим кривым при различных способах пробоподготовки и плотности тока 0.05 А/г (рис. 3) видно, что вакуумная пропит-

ка практически не влияет на емкость материала, т.к., видимо, не способствует проникновению его в поры УУНК, в то время как небольшая добавка ацетонитрила снижает вязкость электролита, позволяя ему более полно проникать в поры пористого углеродного материала, и тем самым емкость повышается на 6%, но при этом кулоновский КПД снижается.

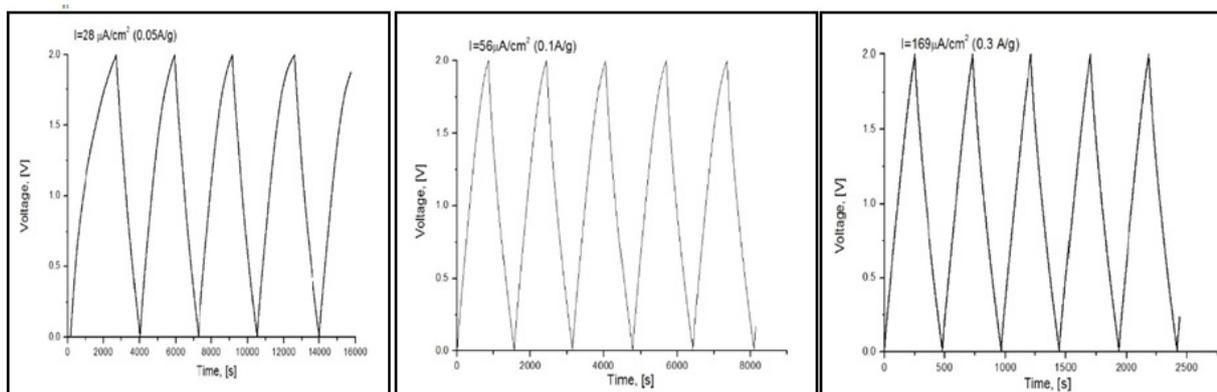


Рис. 2. Гальваностатические зарядно/разрядные кривые при разных плотностях токов

Для определения, насколько полно ионная жидкость пропитывает углеродный материал, был подготовлен образец для сравнения, в котором в качестве электролита выступал 1М раствор ионной жидкости. Емкость углеродного материала в таком варианте была

64 Ф/г при токе 0.1 А/г, что очень близко к значению для чистой ионной жидкости, следовательно, даже без отсутствия вакуумной пропитки вязкая ионная жидкость глубоко проникает в поры электрода.

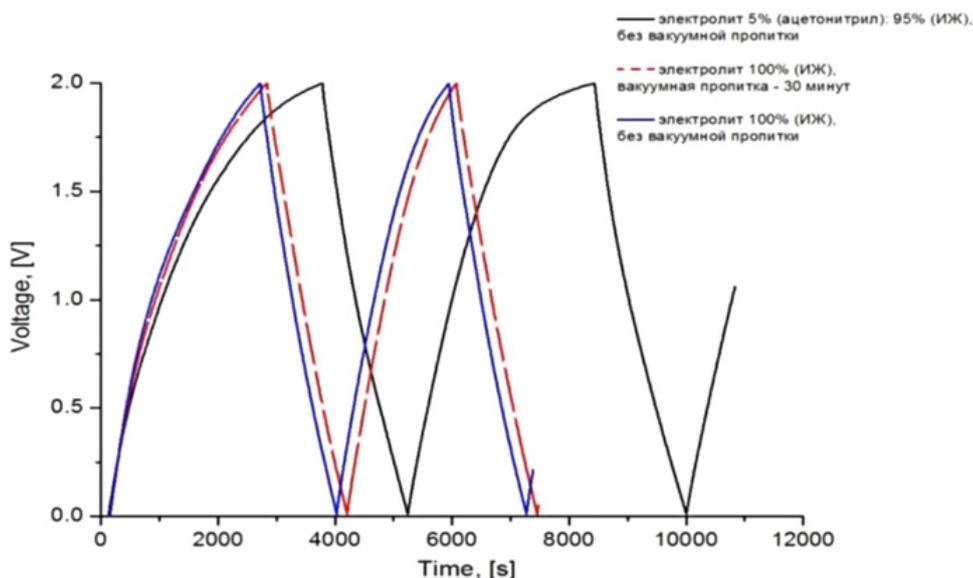


Рис. 3. Микрофотографии активного слоя из материала на алюминиевой фольге

Также следует отметить медленное снижение емкости материала в зависимости от тока разряда (рис. 4), что не характерно для

обычных электролитов, например на водной основе [5].

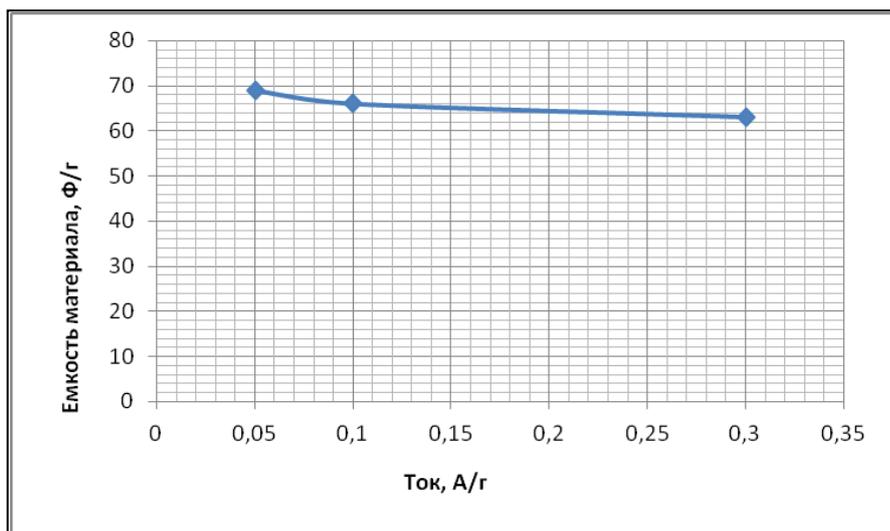


Рис. 4. Кривая зависимости емкости материала от тока разряда

Медленная тенденция к снижению емкости свидетельствует о быстром образовании двойного электрического слоя на поверхности пористого углерод-углеродного материала, что, видимо, связано с тем, что ионная жидкость целиком состоит из ионов, которые в свою очередь не имеют сольватной оболочки, и их концентрация у поверхности очень высока (каждая вторая молекула в среднем уже находится на поверхности электрода), что снимает диффузионные ограничения по

транспорту ионов в поры электродного материала. Однако ионная жидкость обладает высоким внутренним сопротивлением, что может ограничить ее применение. По оценкам сопротивление ионной жидкости в составе сепаратора около 5.3 мСм/см, что почти в 2.5 раза ниже его табличного значения [6; 10]. Это объясняется тем, что в пористом сепараторе электролит находится внутри каналов, потому его активная площадь снижена, а длина увеличена.

При повышении напряжения ячейки более 2 В в ячейке начинают протекать необратимые редокс-процессы, приводящие к ее разрушению (рис. 5). Данное явление, видимо, связано с разрушением алюминиевой фольги, которая выступает в качестве токоъемника и

носителя для УУНМ. Поэтому при разработке суперконденсаторов на основе чистых ионных жидкостей следует проводить работы по подбору материалов корпуса, которые не корродируют при контакте с ионной жидкостью во всем рабочем окне потенциала.

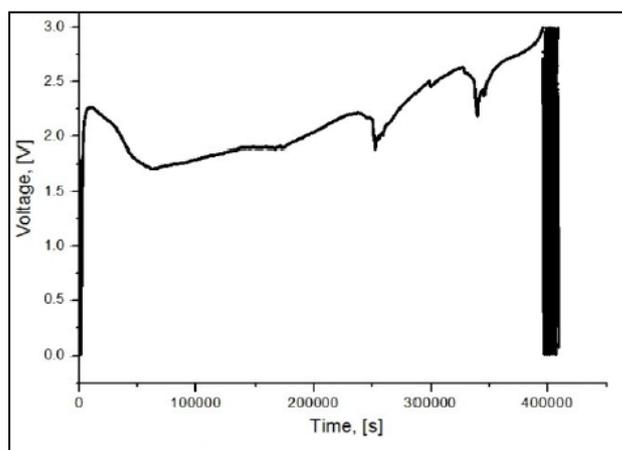


Рис. 5. Гальваностатическая кривая в диапазоне напряжений 0–3 В

Выводы

Высокое внутреннее сопротивление ионной жидкости накладывает ограничение на использование ее в чистом виде в качестве электролита суперконденсаторов, поэтому необходимо работать над подбором добавок, снижающих внутреннее сопротивление и вязкость. Однако, как показывают результаты исследования емкости материала от тока разряда, данный электродный материал с электролитом в виде чистой ионной жидкости имеет слабую тенденцию к снижению емкости с увеличением плотности тока разряда, что перспективно для их применения в производстве суперконденсаторов, используемых при переменной нагрузке.

Результаты тестирования активного материала в гальваностатическом режиме показали, что его удельная емкость составляет 69 Ф/г в чистой ионной жидкости. При этом добавление в электролит 5% ацетонитрила способствует увеличению удельной емкости до 73 Ф/г, но вызывает протекание побочных редокс-процессов на поверхности электрода.

Разработка новых суперконденсаторов на основе ионных жидкостей требует решения ряда задач, одной из которых является задача по подбору новых материалов корпуса и токоъемников, не поддающихся коррозии в процессе работы устройства.

Работа выполнена в рамках государственного задания ИППУ СО РАН в соответствии с Программой фундаментальных научных исследований государственных академий наук на 2013–2020 годы по направлению V.45, проект № V.45.2.8, этап 2 (номер госрегистрации в системе ЕГИСУ НИОКТР АААА-А17-117021450093-7).

Библиографический список

1. Использование высокопористых углеродных материалов, наполненных гидроксидом металла в качестве электродов суперконденсатора / А.В. Пузынин, А.В. Самаров, А.Н. Воропай, А.П. Козлов, Ч.Н. Барнаков, З.Р. Исмагилов // Вестник Кемеровского государственного университета. – 2014. – Т. 59. – С. 238–241.
2. Сорбционные характеристики наноструктурированных композитов «гидроксид никеля – пористый углерод» / Д.Г. Якубик, А.Н. Воропай, Т.С. Манина, В.Г. Додонов // Вестник Кемеровского государственного университета. – 2014. – Т. 3. – С. 246–250.
3. Суперконденсаторы в современной энергетике / К.К. Деньщиков, А.З. Жук, А.Ф. Герасимов, М.В. Голиков // Известия российской академии наук. Энергетика. – 2011. – Т. 5. – С. 125–131.
4. Электропроводность частиц нанокомпозита на основе технического углерода / Ю.В. Суrowикин, А.Г. Шайтанов, И.В. Резанов // Динамика

систем, механизмов и машин. – 2016. – Т. 3. – С. 296–300.

5. Highly porous carbon materials filled with nickel hydroxide nanoparticles; synthesis, study, application in electrochemistry / Yu.A. Zakharov, A.N. Voropay, N.M. Fedorova, V.M. Pugachev, A.V. Puzynin, Ch.N. Barnakov, Z.R. Ismagilov, T.S. Manina // Eurasian Chemico-Technological Journal. – 2015. – V. 17. – P. 187–191.

6. Ionic liquids as electrolytes / Maciej Galiński, Andrzej Lewandowski, Izabela Stępnik // Electrochimica Acta. – 2006. – V. 51. – P. 5567–5580.

7. Journey To The New 3-Volt Cell: A Thank You To Employees, Customers [Электронный ресурс]. – URL: <http://www.maxwell.com/blog/new-3-volt-cell> (дата обращения: 20.09.2018 г.).

8. Nanostructured composites based on porous carbon matrices filled with nickel hydroxide crystallites / Yu.A. Zakharov, Z.R. Ismagilov, A.N. Voropai, T.S. Manina, Ch.N. Barnakov, A.V. Samarov, V.M. Pugachev, R.P. Kolmykov, V.G. Dodonov // Inorganic Materials. – 2015. – V. 51. – P. 405–411.

9. Nesscap Energy Inc. Announces Industry Leading 3-Volt 3400-Farad Ultracapacitor [Электронный ресурс]. – URL: http://www.nesscap.com/investor/press_view.jsp?seq=415&pg=1&schFld=whole&schWd (дата обращения: 20.09.2018 г.).

10. New family of highly conductive and low viscous ionic liquids with asymmetric 2,2,2-trifluoromethylsulfonyl-N-cyanoamide anion / Alexander S. Shaplov, Elena I. Lozinskaya, Petr S. Vlasov and etc // Electrochimica Acta. – 2015. – V. 175. – P. 254–260.

11. Non-aqueous electrolytes for electrochemical capacitors / J. Krummacher, C. Schütter, L.H. Hess, A. Balducci // Current Opinion in Electrochemistry. – 2018. – V. 3. – P. 36.

12. Supercapacitors: Properties and applications / Jiri Libich, Josef Maca, Jiri Vondrak, Ondrej Cech, Marie Sedlariková // Journal of Energy Storage. – 2018. – V. 17. – P. 224–227.

*Поступила в редакцию
06.12.2018*