

«Разработка и исследование композитных электродов с заданной пористой структурой на основе высокоповерхностных углеродных материалов для применения в суперконденсаторах»

Кузнецов Алексей Николаевич, Лебедева Марина Валерьевна

Цель работы

Целью данной работы является исследование углеродных материалов различной морфологии и создание на их основе композитов в качестве электродов для суперконденсаторов.

Основные задачи

1. Провести отбор перспективных углеродных материалов, синтезированных в Институте катализа, обладающих наилучшими характеристиками для создания основы высокоемкостного электрода суперконденсатора.
2. Выбрать из известных и/или синтезировать новые электропроводящие материалы, позволяющие задавать оптимальную пористую структуру и электроемкостные характеристики композитного электрода суперконденсатора.
3. Определить и разработать способ формирования композитного электрода для применения в суперконденсаторах.

Методы и подходы, использованные в ходе выполнения проекта

Углеродные материалы

В рамках выполнения Молодежного Поискового Проекта были протестированы углеродные материалы различной морфологии, синтезированные в Институте катализа. Текстурные характеристики исследованных образцов представлены в таблице 1.

Таблица 1. Текстурные характеристики исследованных углеродных материалов.

Образец	$A_{БЭТ},$ $м^2/г$	V_{Σ}/V_{μ} $см^3/г$	Зольность, %	Образец	$A_{БЭТ},$ $м^2/г$	$V_{\Sigma}/V_{\mu},$ $см^3/г$	Зольность, %
ВУ348	348	0.58/0.006	–	ММУ2700	2700	1.49/0.96	6.2
ВУ358	358	0.48/–	–	ММУ3060	3060	2.30/0.26	2.8
ММУ544	544	0.63/0.03	15.7	ММУ3150	3150	2.37/1.85	
ММУ888	888	1.10/0.07	30.2	МУНТ-1	430	-	3.2
ММУ991	991	0.99/0.21	8.9	МУНТ-2	380	-	2.4
ММУ1100	1100	1.11/0.22	9.4	МУНТ-2 окис.	360	-	-
ММУ1406	1406	1.12/0.39	14.4	МУНТ-2 окис.+размол.	360	-	-
ММУ2232	2232	1.60/0.62	8.2	МУНТ-4	339	-	-

где $A_{БЭТ}$ – удельная площадь поверхности, определенная методом БЭТ; V_{Σ} – общий удельный объем пор, V_{μ} – объем микропор.

Образцы ВУ348 и ВУ358 представляют собой волокнистый углерод, полученный каталитическим разложением 1,2-дихлорэтана на массивном никель-хромовом сплаве при 600 °С (образцы предоставлены Стрельцовым И.А. и Бауманом Ю.И, Группа мембранно-каталитических процессов), ММУ544 – ММУ3150 – микро- мезопористые УМ, полученные термообработкой карбонизированной рисовой шелухи (образцы предоставлены Елецким П.М., Лаборатория каталитических процессов переработки возобновляемого сырья), МУНТ – многостенные углеродные нанотрубки, полученные каталитическим разложением этилена при 680 °С (образцы предоставлены Кузнецовым В.Л., Группа синтеза поверхностных соединений).

Приготовление рабочего электрода для трех-электродной ячейки

Формирование электрода проводили путем прессования смеси состоящей из активного компонента (исследуемый материал), связующей (политетрафторэтилен, ПТФЭ) и проводящей (сажа Вулкан, $A_{БЭТ} = 230 \text{ м}^2/\text{г}$) добавок с массовым отношением компонентов 80:10:10, соответственно. В случае углеродных нанотрубок проводящие добавки не использовались.

Приготовление электродов для двух-электродной ячейки (прототип)

Определенная навеска углеродного материала помещалась в каждую часть прототипа супер конденсатора при отжатых коллекторах. Затем прикапывали несколько миллилитров электролита и тщательно перемешивали до получения однородной массы. После сборки конденсатора через специальные отверстия первое и второе электродные пространства заполнялись избытком электролита. Коллекторами, выполненными в виде поршней, попеременно и последовательно сжимали каждое электродное отделение, вытесняя излишек электролита из ячейки. Максимально сближенные коллекторы плотно зажимают два сформированных слоя УМ (электроды), смоченных электролитом. Электроды разделены диэлектриком – фильтровальная бумага.

Приготовление композита углерод-полианилин

Композитный материал углерод/полианилин (УМ/ПАн) был приготовлен методом окислительной полимеризации анилина в кислой среде в присутствии УМ.

Приготовление композита ММУ-МУНТ

Определенные навески ММУ и МУНТ смешивали в заданном объеме смеси изопропанол:вода (3:2 об.), концентрация суспензии 12 мг/мл. Бюкс со смесью помещали в ультразвуковую ванну на 15 минут, затем перемешивали получившуюся массу шпателем. Озвучивание и перемешивание повторяли 3 раза. Затем углеродную массу сушили в печи при 120 °С в течение 2 часов. Высушенный образец измельчали в ступке.

Электрохимические измерения

Исследование электрохимических свойств и емкостных характеристик проводилось методами циклической вольтамперометрии и хронопотенциометрии в гальваностатическом режиме. Плотности токов заряжения/разряжения варьировались от 0.2 А/г до 2 А/г. Электрохимические измерения проводились в 3х электродной стеклянной ячейке и специально сконструированной в лаборатории 2х электродной ячейке, прототипе суперконденсатора. В качестве электролитов использовались водные 1М растворы серной кислоты и сульфата натрия и синтезированные в группе каталитических процессов синтеза элементоорганических соединений Института катализа гидрофобные ионные жидкости общего состава $[RMIM^+][C_6F_5BF_3^-]$, где $[RMIM^+]$ – алкил замещенный метил-имидазольный катион; $[C_6F_5BF_3^-]$ – полностью фторированное бензольное кольцо с BF_3 заместителем.

Емкость рассчитывалась из кривых разряжения по следующей формуле:

$$C = \frac{i \cdot dt}{d\varphi \cdot x} \quad (1)$$

где C (Ф) – емкость; i (А) – ток разряжения; t (с) – время разряжения; φ (В) – потенциал; x (г или м^2) – либо масса электрода либо площадь поверхности.

Энергия рассчитывалась по следующей формуле:

$$E = \frac{1}{2} \cdot C \cdot V^2 \quad (2)$$

где V (В) – диапазон рабочего напряжения.

Важнейшие научные результаты и их обсуждение

Исследование чистых углеродных материалов

В ходе выполнения проекта были исследованы емкостные характеристики углеродных материалов различных текстурных характеристик. На рисунке 1 представлены зависимости удельной (Ф/г) и поверхностной ($\text{мкФ}/\text{см}^2$) емкости от удельной площади поверхности исследованных углеродных материалов.

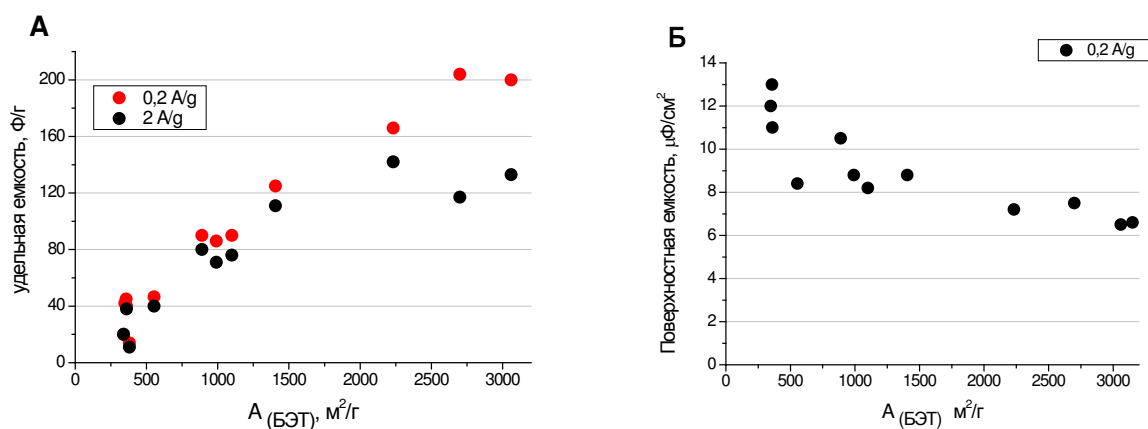


Рис. 1. Зависимость удельной (А) и поверхностной (Б) емкости от удельной площади поверхности УМ по БЭТ. 1М H₂SO₄, 3х электродная ячейка.

Величина удельной емкости возрастает с увеличением удельной площади поверхности УМ по БЭТ (Рис. 1А). Практически линейная зависимость при маленьких плотностях тока указывает на тот факт, что одним из ключевых параметров, определяющих удельную емкость, является доступная площадь поверхности.

Однако общая площадь поверхности является не единственным фактором, влияющим на емкостные характеристики материала. Пористая структура – параметр, в значительной степени определяющий доступность поверхности для молекул электролита и влияющий на скорость заряжения/разряжения при больших плотностях тока. На рисунке 1А приведены данные для двух плотностей тока разряжения, 0.2 и 2 А/г. При увеличении плотности тока разряжения для образцов с площадью поверхности более 2000 м²/г наблюдается уменьшение емкости и отклонение от линейной зависимости. На рисунке 1Б представлена зависимость поверхностной емкости от удельной площади поверхности УМ, в этом случае с увеличением последней емкость имеет тенденцию к снижению. Оба эти факта можно связать с тем, что с ростом поверхности происходит увеличение общей пористости и доли микропор (Таблица 1), что делает поверхность материала менее доступной для электролита и приводит к диффузионным затруднениям движения электролита в микропорах при высоких скоростях заряжения и разряжения.

Помимо текстурных характеристик, на величину емкости значительное влияние оказывают химическое состояние поверхности УМ. Так окисление УМ, увеличивающее количество кислородсодержащих групп на поверхности углерода, приводит к увеличению емкости за счет значительного вклада псевдоемкостной составляющей. На рисунке 2 представлены вольтамперные кривые и зависимость удельной емкости от плотности тока разряжения для образцов МУНТ-2 и МУНТ-2-окисленные.

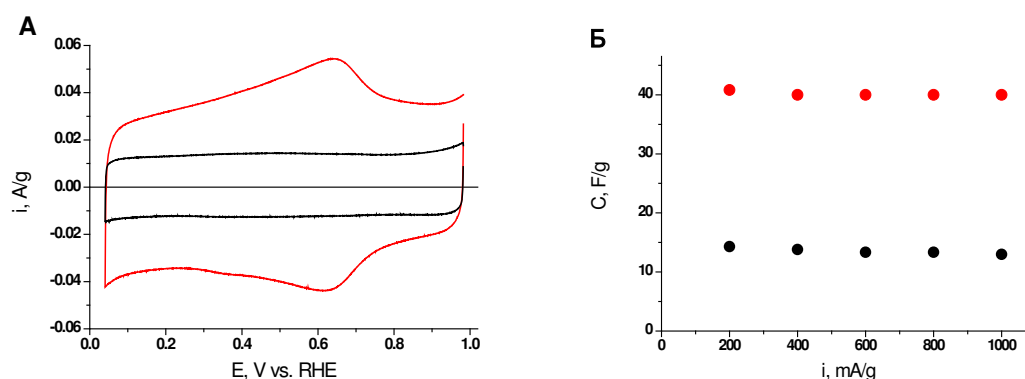


Рис. 2. (А) – вольтамперные кривые МУНТ-2 (черная линия) и МУНТ-2-окисленные (красная линия). (Б) – зависимость удельной емкости от плотности тока разряжения, (●) - МУНТ-2 и (●) – МУНТ-2-окисленные. Скорость развертки – 1мВ/с, 1М H₂SO₄, 3х электродная ячейка.

Кривые обоих образцов симметричны, форма кривой МУНТ-2 близка к прямоугольной, что характерно для заряжения двойного электрического слоя. На кривой МУНТ-2-окисленные присутствует пара обратимых пиков в области 0.65 В, которые для УМ связывают с парой хинон/гидрохинон на поверхности материала. Методом титрования было определено, что плотность кислородсодержащих групп на поверхности окисленного образца МУНТ-2 составляет 0.8 групп/нм², а у исходного МУНТ-2 0.1 групп/нм². Удельная емкость окисленного образца превышает емкость исходного: 40 Ф/г против 14 Ф/г. Такое значительное увеличение удельной емкости при прочих равных параметрах (например, площадь поверхности у окисленного образца даже меньше, чем у неокисленного, Таблица 1) объясняется существенным вкладом псевдоемкости.

Исследование композитных материалов Углерод/Полианилин.

В таблице 2 приведены удельные емкости, рассчитанные при разных плотностях тока разряжения, чистых углеродных и композитных материалов. Данные о количестве полианилина получены из элементного анализа. Эксперименты проводились в 1М серной кислоте.

Таблица 2. Емкостные характеристики композитных материалов углерод/полианилин.

Образец	Удельная емкость, Ф/г		Образец	Удельная емкость, Ф/г	
	0.2 А/г	1 А/г		0.2 А/г	1 А/г
ММУ3060	200	135	ММУ3060/ПАн (37 вес. %)	310	–
ММУ2232	165	145	ММУ2232/ПАн (22 вес. %)	215	210
			ММУ2232/ПАн (34 вес. %)	322	123
ММУ1406	125	111	ММУ1406/ПАн (21 вес. %)	287	270
			ММУ1406/ПАн (35 вес. %)	354	256
ММУ888	90	83	ММУ888/ПАн (20 вес. %)	250	243
			ММУ888/ПАн (32 вес. %)	303	200

Для всех приготовленных композитных материалов наблюдаются более высокие значения удельной емкости в сравнении с чистыми УМ. Емкость образцов с количеством полианилина ~ 20 вес. % меняется незначительно при увеличении плотности тока разряжения с 0.2 А/г до 1 А/г. Для образцов с большим количеством полимера (~ 30 вес. %) наблюдаются еще более высокие значения емкости при низких, 0.2 А/г, плотностях тока разряжения, однако увеличение плотности тока разряжения приводит к значительному падению емкостных характеристик. Такое поведение в значительной степени связано с худшей по сравнению с чистым углеродом проводимостью полимера.

Образец ММУ2232/ПАн был исследован методами просвечивающей и сканирующей микроскопии, однако на полученных снимках невозможно достоверно различить углерод и полианилин. Вопрос визуализации остался не решенным и требует дополнительной проработки. Текстуальные характеристики данного образца были исследованы методом низкотемпературной адсорбции азота и представлены в Таблице 3 вместе с данными исходного ММУ2232.

Таблица 3. Текстурные характеристики ММУ 2232 и ММУ2232/ПАн.

Образец	$A_{БЭТ}, \text{м}^2/\text{г}$	$V_{\Sigma}, \text{см}^3/\text{г}$	$V_{\mu}, \text{см}^3/\text{г}$	Доля микропор, об. %
ММУ2232	2230	1,60	0,62	39
ММУ2232/ПАн	1090	0,76	0,081	10

Обнаружено, что площадь поверхности композитного материала ММУ2232/ПАн в два раза меньше площади исходного УМ, при этом значительно меняется объем микропор (и доля микропор). На основании этого можно сделать вывод, что при нанесении полимера уменьшение поверхности происходит преимущественно за счет блокировки микропор.

Исследование стабильности образцов ММУ2232, ММУ2232/ПАн (до 100 циклов заряжения/разряжения) показало, что значительных изменений емкости не происходит в отличие от чистого полианилина, для которого наблюдается падение удельной емкости на 10 %, связанной с деградацией полимера.

Таким образом, показано, что величина удельной емкости чистых УМ связана в основном с формированием двойного электрического слоя, однако в композитных материалах углерод/полианилин значительный вклад вносит «псевдоемкостная» составляющая полимера, что приводит к существенному увеличению удельной емкости. Помимо улучшения емкостных характеристик создание композитного материала позволяет повысить стабильность полимера, достаточно быстро деградирующего в чистом виде при циклировании потенциала электрода.

Исследование электродов в прототипе суперконденсатора

Водный нейтральный электролит

В ходе выполнения проекта была разработана и сконструирована 2х электродная измерительная ячейка – прототип суперконденсатора, позволяющая тестировать приготовленные электроды в условиях приближенных к реальным. Опытный прототип изготовлен из нержавеющей стали, поэтому в качестве водного электролита использовали раствор сульфата натрия, позволяющий также проводить измерения в достаточно широком интервале прикладываемого напряжения ($\Delta U \sim 1.5 \text{ В}$). Оба электрода изготавливались из одинакового материала и имели близкие массы (симметричная конструкция). Необходимо отметить, что значение удельной емкости электрода, измеренной в прототипе, в 4 раза меньше емкости, полученной на таком же образце в стандартной 3х электродной ячейке. Этот факт известен и обусловлен устройством реального суперконденсатора. Два электрода, смоченные электролитом и разделенные диэлектрической мембраной, составляют систему из двух последовательно соединенных конденсаторов. Необходимо отметить, что измерения в прототипе напрямую дают характеристики реального суперконденсатора с приготовленными электродами. Удельные емкости, измеренные в прототипе и 3х электродной ячейке, могут различаться более чем в 4 раза, когда имеется существенный вклад псевдоемкости, наблюдаемый, например, от модифицирующей добавки (полианилин) или кислородсодержащих групп на поверхности УМ в кислой среде.

В ходе выполнения проекта были сформулированы требования и определены подходы по формированию электродов для исследования в прототипе суперконденсатора. Было показано, что объем электролита должен быть оптимален, достаточен для полного смачивания электрода. Электрод на основе углерода должен быть сформован достаточно плотно, чтобы достигался хороший контакт между углеродными гранулами. Основные емкостные характеристики исследованных УМ в 1 М Na_2SO_4 представлены в сводной Таблице 4.

Одними из перспективных углеродных материалов для использования в суперконденсаторах, получаемых в Институте катализа, являются микро- мезопористые УМ, полученные термообработкой карбонизированной рисовой шелухи. На основании данных полученных в 3х электродной ячейке были отобраны три материала с удельной площадью поверхности 888, 2232 и 3060 м²/г. Сформированные из данных материалов электроды были протестированы в 1 М Na₂SO₄ электролите в прототипе суперконденсатора. Получен следующий ряд по величине удельной емкости образцов: ММУ888 (12 Ф/г) < ММУ2232 (36 Ф/г) < ММУ3060 (60 Ф/г). Полученные данные хорошо коррелируют с данными полученными в 3х электродной ячейке в аналогичном электролите: ММУ888 (71 Ф/г) < ММУ2232 (153 Ф/г) < ММУ3060 (181 Ф/г).

Помимо значения удельной электрической емкости, важными характеристиками, влияющими на перспективность использования в реальных электрохимических устройствах, являются величина падения напряжения после зарядки конденсатора и значение запасаемой энергии, выражаемое в удельных единицах, Вт·ч/кг. При переходе от процесса зарядки к разрядке и наоборот наблюдается падение напряжения, связанное с последовательным сопротивлением, эта величина линейно зависит от тока зарядки/разрядки и определяется природой электролита и материала электрода. Данная характеристика представлена величиной наклона, выраженной в В·г/А, и для исследованных образцов ММУ888, ММУ2232 и ММУ3060 составляет 0.33, 0.16 и 0.32 В·г/А, соответственно. Таким образом, ММУ3060 обладает наилучшими емкостными характеристиками в нейтральном электролите, хотя и дает не самое низкое падение напряжения на электродах при разрядке в начальный момент времени.

Таблица 4. Основные емкостные характеристики исследованных УМ в 1 М Na₂SO₄ электролите.

Материал	Удельная площадь поверхности, м ² /г	Удельная емкость, Ф/г	Удельная энергия, Вт·ч/кг	Падение напряжение (наклон), В·г/А
ММУ888	888	12	3.8	0.33
ММУ2232	2232	36	11.3	0.16
ММУ3060	3060	60	18.8	0.32
МУНТ-4	339	4.7	1.5	0.24
ММУ3060/МУНТ-4 (1:1)	1700 (расч.)	31	9.7	0.20
ММУ3060/МУНТ-4 (3:1)	2380 (расч.)	43	13.4	0.23
МУНТ-1	430	6.8	2.1	0.25
МУНТ-2	380	5.2	1.6	0.22
МУНТ-2 окис.	360	7.4	2.3	0.23
МУНТ-2 окис.+размол.	360	7.5	2.3	0.25

Среди структурированных углеродных материалов, получаемых в Институте катализа, была выбрана серия многостенных углеродных нанотрубок (МУНТ), различающихся по величине удельной площади поверхности и наличию функциональных групп. Основные емкостные характеристики представлены в Таблице 4. Величина удельной емкости для исследованных МУНТ, как и для остальных исследованных материалов, хорошо коррелирует с их удельной площадью поверхности. Однако, необходимо отметить некоторые отличительные особенности данных материалов от ММУ. Первое, величина падения напряжения достаточно низкая и слабо меняется в ряду данных образцов. Второе, одними из важных характеристик МУНТ является высокая

электрическая проводимость и отсутствие диффузионных затруднений перемещения ионов электролита, что отчетливо наблюдается при измерении емкостных характеристик. Так, для ММУ значение удельной емкости существенно снижается (ММУ3060, от 60 до 43 Ф/г) при увеличении плотности тока зарядки (от 0.2 до 2 А/г), а в случае МУНТ значение емкости остается практически на постоянном (максимальном) уровне во всем исследованном диапазоне токов зарядки/разрядки (МУНТ-4, от 4.7 до 4.3 при плотности тока от 0.2 до 2 А/г, соответственно). Эта характеристика дает возможность, несмотря на не высокие значения емкости, очень быстро проводить зарядку суперконденсаторов, изготовленных на основе МУНТ, и выделяет нанотрубки среди других материалов.

Поскольку ММУ материалы, в частности высокоповерхностный ММУ3060, обладают высокими значениями удельной емкости и запасаемой энергией, но данные характеристики существенно снижаются при увеличении тока (скорости) зарядки, было предложено сформировать композитный ММУ/МУНТ электрод. Были приготовлены два образца с различным весовым отношением материалов ММУ3060:МУНТ-4 = 1:1 и 3:1. Обнаружено, что величина удельной емкости композитных электродов снижается пропорционально снижению доли высокоповерхностного ММУ3060: ММУ3060 исходный (60 Ф/г) > ММУ3060:МУНТ-4 = 3:1 (43 Ф/г) > ММУ3060:МУНТ-4 = 1:1 (31 Ф/г) (см. Таблица 4). Однако, стабильность значения емкости при увеличении тока зарядки существенно возрастает при увеличении количества МУНТ в композите (Рис. 3). При этом снижается падение напряжения (Таблица 4).

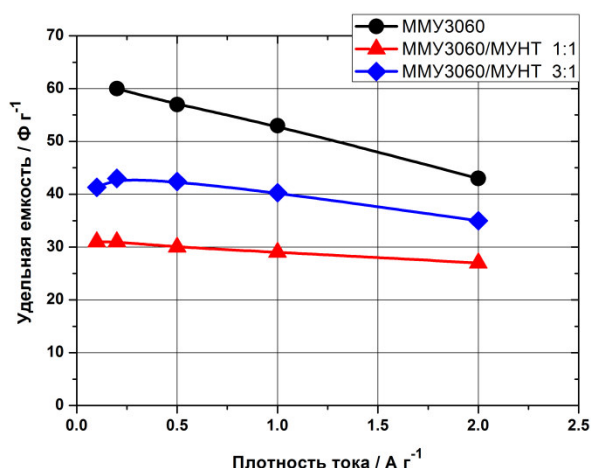


Рисунок 3. Зависимость удельной емкости электродов различного состава от плотности тока разрядки. 1 М Na₂SO₄, 2х электродная ячейка.

Таким образом, простым механическим (при помощи ультразвука) смешением двух материалов можно получить композитный электрод, который будет проявлять лучшие качества обоих материалов. Но, необходимо отметить, что МУНТ представлены скоплениями (собраны в жгуты) и подбор условий, при которых нанотрубки будут хорошо разделены, позволит снизить количество МУНТ в композите ММУ/МУНТ и существенно повысить его емкостные характеристики.

В группе синтеза поверхностных соединений Института катализа помимо исходных образцов МУНТ-1, -2 и -4 были приготовлены МУНТ-2 окисленные и МУНТ-2 окисленные+размолотые. В таблице 4 представлены некоторые характеристики данных образцов. Представленная серия МУНТ-2 была исследована в прототипе суперконденсатора и выявлены основные закономерности изменения емкостных характеристик приготовленных электродов на их основе. Было обнаружено, что окисление поверхности МУНТ-2 приводит к небольшому росту удельной емкости (Ф/г) даже в нейтральном электролите в следующем ряду: МУНТ-2 (5.2 Ф/г) < МУНТ-2 окис. (7.4 Ф/г)

≤ МУНТ-2 окис.+размол. (7.5 Ф/г). Окисление поверхности и изменение морфологии МУНТ-2 в небольшой степени ведет к возрастанию падения напряжения (Таблица 4).

Таким образом, проведенные исследования показали, что ММУ материалы, вследствие развитой большой удельной поверхности, обладают высокими емкостными характеристиками. Однако, в отличие от ММУ, МУНТ обладают высокой стабильностью емкостных характеристик в широком интервале величин тока зарядки, что позволяет значительно быстрее заряжать электроды на их основе. Сочетание таких благоприятных свойств путем создания композитных электродов на основе ММУ и МУНТ раскрывает возможность достижения высоких показателей работы суперконденсатора.

Органические электролиты (ионные жидкости)

Суперконденсаторы на основе водных электролитов имеют определенные недостатки, такие как узкое окно рабочих потенциалов (~ 1.5 В) и соответственно низкую плотность запасаемой энергии и ограниченный диапазон рабочих температур. С точки зрения улучшения энергетических характеристик наиболее перспективными являются органические электролиты: либо раствор солей в органическом растворителе либо ионные жидкости. Использование органического электролита существенно расширяет диапазон окна рабочего напряжения, что в свою очередь ведет к многократному увеличению плотности запасаемой энергии (квадратичная зависимость, уравнение (2)), а также позволяет существенно расширить диапазон рабочей температуры (-40 – +60 °С). В группе каталитических процессов синтеза элементоорганических соединений Института катализа ведется работа по синтезу и исследованию ионных жидкостей различного состава. Особенный интерес представляют перфторированные гидрофобные ионные жидкости. Гидрофобные свойства таких электролитов позволяют проводить измерения (использование) без дополнительного оборудования – не требуется дополнительная чистка и защита от воды. Также, есть предпосылки на то, что насыщенные фтором органические соединения будут проявлять высокую стабильность и инертность по отношению к напряжению на электродах и условиям эксплуатации суперконденсатора.

В данном направлении была начата работа и выбраны гидрофобные жидкости представляющие собой соединение общего состава $[RMIM^+][C_6F_5BF_3^-]$, где $[RMIM^+]$ – алкил замещенный метил-имидазольный катион; $[C_6F_5BF_3^-]$ – полностью фторированное бензольное кольцо с BF_3 заместителем.

Измерения емкостных характеристик проводили в прототипе суперконденсатора, сводные данные по электродам представлены в Таблице 5. Поскольку, в отличие от водного электролита, ионные жидкости содержат переносчики заряда большего размера, то для первого теста был выбран мезопористый ММУ888. Данный образец показал удельную емкость в гидрофобной ионной жидкости $[BMIM^+][C_6F_5BF_3^-]$ ($BMIM^+$ – бутил замещенный метил-имидазольный катион) выше, чем в водном электролите 1 М Na_2SO_4 , 16 и 12 Ф/г, соответственно. Также было показано, что интервал рабочего напряжения в этом электролите составляет 3 В. Для данного образца в ионной жидкости $[BMIM^+][C_6F_5BF_3^-]$ была достигнута величина плотности энергии 20 Вт·ч/кг, против 3.8 Вт·ч/кг в водном электролите. Однако, было обнаружено большое падение напряжения, около 26 В·г/А, что может быть связано с развитой поверхностью ММУ888 (высокая доля пор) и большим радиусом ионов используемой жидкости. Последние два фактора оказывают сильное влияние на подвижность ионов и, следовательно, на скорость формирования двойного электрического слоя.

Для того, чтобы понизить диффузионные затруднения движения ионов органической жидкости, в качестве материала для электрода был выбран структурированный УМ, МУНТ-4. Было показано, что удельная емкость снизилась пропорционально удельной поверхности, до 6.2 Ф/г, что также отразилось и на плотности запасаемой энергии (7.8 Вт·ч/кг). Однако, скачок напряжения в начальный момент при разрядке/зарядке существенно снизился и составил 7.8 В·г/А. Таким образом, подбор

оптимальной текстуры УМ позволяет значительно повысить емкостные характеристики электродов на основе таких УМ.

Повысить подвижность ионов органической жидкости можно путем уменьшения размеров самих ионов. Образец МУНТ-4 был протестирован в $[EMIM^+][C_6F_5BF_3^-]$, где бутильный «хвост» был заменен на этильный. Оказалось, что уменьшение длины алкильного радикала, а следовательно и размера катиона, приводит к снижению падения напряжения до 4.5 В·г/А при сохранении удельной емкости. Таким образом, подвижность ионов органического электролита значительно влияет на формирование двойного слоя, но не сказывается на величине удельной емкости.

Таблица 5. Основные емкостные характеристики исследованных УМ в ионных жидкостях.

Материал - Электролит	Удельная площадь поверхности, м ² /г	Удельная емкость, Ф/г	Удельная энергия, Вт·ч/кг	Падение напряжения (наклон), В·г/А
ММУ888 $[BMIM^+][C_6F_5BF_3^-]$	888	16	20	25.7
МУНТ-4 $[BMIM^+][C_6F_5BF_3^-]$	339	6.2	7.8	7.8
МУНТ-4 $[EMIM^+][C_6F_5BF_3^-]$	339	6.1	7.6	4.5

Направления дальнейших фундаментальных или прикладных исследований.

Дальнейшие исследования по тематике данного проекта будут продолжены в двух основных направлениях: разработка композитных электродов и подбор и исследование органических электролитов. Композитные материалы, например углерод/полианилин, позволяют существенно повысить емкостные характеристики электродов суперконденсаторов на их основе. Перспективными электролитами для применения в суперконденсаторах представляются гидрофобные ионные жидкости, благодаря возможности достижения высоких емкостных и расширению эксплуатационных характеристик. Дальнейшее развитие данных направлений позволит занять уверенную позицию Института катализа в области разработки и исследования электрохимических устройств хранения энергии. Так, например, оценочное сравнение емкостных характеристик электродов на основе МУНТ-4 в ионной жидкости типа $[RMIM^+][C_6F_5BF_3^-]$ и характеристик коммерческих устройств российского производства указывает на то, что исследованные электроды не уступают по величине запасаемой энергии и емкости.

Степень выполнения поставленных задач

За отчетный период были решены следующие поставленные задачи.

1. Из достаточно большого числа УМ, синтезированных в Институте катализа, проведен отбор группы УМ, обладающей наилучшими емкостными характеристиками.
2. На примере полученного композита углерод-полианилин была показана возможность использования синтезированных в ИК УМ для получения электродов с высокой емкостью. Также показано, что получение углерод-углеродного композита на основе ММУ и МУНТ, открывает возможности по оптимизации емкостных характеристик электродов.
3. Разработан и сконструирован прототип суперконденсатора. Определены и отработаны основные подходы формирования композитных электродов.
4. Начата работа по исследованию электродов на основе УМ в ионных жидкостях, синтезируемых в Институте катализа.

Список публикаций в открытой печати.

По результатам работы готовиться в печать статья:

Marina V. Lebedeva, Aleksey N. Kusnetsov, Petr M. Yeletsky, Vadim A. Yakovlev, Valentin N. Parmon. Micro-mesoporous carbons from rice husk carbonized in fluidized catalyst bed reactor as active materials for supercapacitors.

Часть данных была представлена в устном докладе «High surface area carbon materials as electrodes for electric double layer capacitors» Lebedeva M. V., Kuznetsov A.N., Yeletsky P.M., Yakovlev V.A., Parmon V.N. на 3ем Российско-Германском семинаре по Катализу «Связь между модельным и реальным катализом. Катализ для энергетики» (24 – 28 июня, Поселок Бурдугуз, Озеро Байкал, Россия).

Рецензия на финальный отчет по проекту КМПП-2013 **«Разработка и исследование композитных электродов с заданной пористой структурой на основе высокоповерхностных углеродных материалов для применения в суперконденсаторах»**
Кузнецов Алексей Николаевич, Лебедева Марина Валерьевна.

Работа посвящена актуальной в настоящее время проблеме создания суперконденсаторов. Суперконденсаторы являются новыми устройствами, способными запасать электрическую энергию и выделять ее в очень короткий промежуток времени с высокими удельными мощностью, емкостью и стабильностью.

Целью данной работы является исследование углеродных материалов различной морфологии и создание на их основе композитов в качестве электродов для суперконденсаторов.

Авторы исследовали серию углеродных материалов различных текстурных характеристик. Из исследованных материалов были выбраны наиболее перспективные и использованы для дальнейшего увеличения емкости путем модификации полианилином. По полученным данным авторы сделали вывод, что в композитных материалах углерод/полианилин значительный вклад вносит «псевдоемкостная» составляющая полимера, что приводит к существенному увеличению удельной емкости.

В ходе дальнейшей работы авторы сконструировали прототип суперконденсатора и сформулировали требования и подходы к формированию электродов для исследования различных электродов. По полученным результатам авторы предложили подход к приготовлению оптимального электрода, состоящий в использовании смеси материалов, обладающих наиболее высокими емкостными характеристиками стабильностью.

В качестве развития работы авторы, дополнительно к заявленным целям, исследовали емкостные характеристики электродов при использовании в качестве электролита ионных жидкостей, обладающих более высоким «окном рабочих потенциалов» (до 3 В). Авторам удалось повысить удельную энергию в несколько раз при сохранении удельной емкости электродов, что показывает перспективность данного подхода.

Между тем, возник ряд вопросов и замечаний. За счет чего, по мнению авторов, повышается стабильность полианилина при нанесении его на углеродный носитель? Почему емкостные характеристики углеродных материалов падают в несколько раз при их использовании в прототипе суперконденсатора, по сравнению с электрохимической ячейкой?

В целом, авторами проделан большой объем работы, а полученные результаты по проекту полностью соответствуют целям и задачам, поставленным в заявке. Сконструирован прототип суперконденсатора, а полученные новые электроды не уступают по характеристикам российским коммерческим образцам. Все поставленные в проекте задачи полностью выполнены.

Несмотря на высказанные замечания, работа представляет большой интерес и рекомендуется для продолжения финансирования.

Рецензия на работу

«Разработка и исследование композитных электродов с заданной пористой структурой на основе высокоповерхностных углеродных материалов для применения в суперконденсаторах»

Кузнецов Алексей Николаевич, Лебедева Марина Валерьевна

для Конкурса Молодежных Поисковых Проектов ИК СО РАН 2013-2014г

Исходя из поставленных в проекте задач и полученных результатов следует заключить, что авторы проекта с ними справились и работа по формальным требованиям отвечает всем пунктам положения о конкурсе молодежных поисковых проектов ИК СО РАН.

Тем не менее, рецензент счел необходимым отметить некоторые недостатки данной работы:

1) Остался непонятным выбор объектов исследования. Так, для фундаментальных исследований имеет смысл варьировать для одних и тех же систем удельную поверхность, состав поверхности и т.д. Если же образцы с высокой удельной поверхностью ($S_{уд} > 2000 \text{ м}^2/\text{г}$) представляют интерес, то почему их так мало (всего 4, причем однотипных на основе рисовой шелухи) было рассмотрено в работе?

2) Авторы пишут в отчете: *“Образец ММУ2232/ПАН был исследован методами просвечивающей и сканирующей микроскопии, однако на полученных снимках невозможно достоверно различить углерод и полианилин. Вопрос визуализации остался не решенным и требует дополнительной проработки.”*

Неудивительно, что для такого достаточно сложного по структуре образца этого не удалось сделать. В данном случае полезно использовать модельный образец, например углеродный аналог МСМ. Наличие системы упорядоченных пор, значительно повышает контрастность и позволило бы однозначно ответить на данный вопрос. Кроме того можно было бы решить и другие ранее возникавшие вопросы, как например, присутствует ли полианилин в порах, важна ли его упорядоченность и т.д.

3) Почему в данной работе ограничились рассмотрением только полианилина? Известно большое количество электропроводящих полимеров