

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

Кузнецов Алексей Николаевич, Лебедева Марина Валерьевна

Введение

Суперконденсаторы представляют собой электрохимические устройства хранения энергии, которые могут быть использованы как отдельно, так и в дополнение к другим источникам тока, например, к аккумуляторам или топливным элементам. Условно суперконденсаторы можно разделить на два типа: конденсаторы с двойным электрическим слоем (КДЭС) и псевдоконденсаторы (ПК). В КДЭС накопление энергии происходит за счет поляризации двойного электрического слоя на границе раздела «электрод-электролит». В ПК емкость возникает за счет процессов адсорбции и окислительно-восстановительных реакций, происходящих на поверхности материала электрода. Таким образом, процессы заряжения/разряжения не ограничиваются диффузией в объем электрода, что приводит к высоким скоростям работы, давая высокую удельную мощность.

Углеродные материалы (УМ) с высокой удельной площадью поверхности являются привлекательными и перспективными материалами для электродов в КДЭС. Помимо текстурных характеристик УМ обладают рядом других достоинств, электропроводимость, стабильность в различных жидких средах и относительная дешевизна. УМ обладают собственными хорошими емкостными характеристиками (220 Ф/г для активированного древесного угля [1], 175 Ф/г для углерода, полученного из рисовой шелухи [2]), однако, возможности для увеличения емкости чистого УМ ограничены. Создание композитных материалов (КМ) (например, углерод/проводящий полимер [3, 4], углерод/оксид металла [5]) на их основе позволяет в разы увеличить емкостные характеристики.

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 высокеемкостного 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 на данном этапе выполнения проекта

Приготовление рабочего электрода

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.

Приготовление композита углерод-полианилин

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

Формирование электрода УМ-Ni пена

Никелевая пена (Новомет, Пермь) использовалась в качестве проводящей матрицы. УМ из концентрированной водной суспензии (50 мг/мл) вводился в поры Ni-пены в ультразвуковой ванне. Ni-C электрод высушивали в печи при 65°C.

Электрохимические измерения

Исследование приготовленных электродов проводилось методами циклической вольтамперометрии и хронопотенциометрии в гальваностатическом режиме. Плотности токов заряжения/разряжения варьировались от 0.2 А/г до 1 А/г; ток отнесен на массу электрода, если не указано иначе. Измерения емкостных характеристик проводили в 3х электродной ячейке в растворе 1 М серной кислоты при комнатной температуре. Также использовали сконструированную в лаборатории 2х электродную измерительную ячейку – прототип суперконденсатора. Измерения в прототипе проводили в растворе 1 М Na_2SO_4 .

Полученные за отчетный период важнейшие научные результаты и их обсуждение

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

Таблица 1. Текстульные характеристики исследованных углеродных материалов.

Образец	$A_{\text{БЭТ}}, \text{ м}^2/\text{г}$	$V_{\Sigma}, \text{ см}^3/\text{г}$	Зольность, %
ВУ348	348	0.58	–
ВУ358	358	0.48	–
ММУ544	544	0.63	15.7
ММУ888	888	1.10	30.2
ММУ991	991	0.99	8.9
ММУ1100	1100	1.11	9.4
ММУ1406	1406	1.12	14.4
ММУ2232	2232	1.60	8.2
ММУ2700	2700	1.49	6.2
ММУ3060	3060	2.30	2.8

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

Образцы ВУ348 и ВУ358 представляют собой волокнистый углерод, полученный каталитическим разложением 1,2-дихлорэтана на массивном никель-хромовом сплаве при 600°C (образцы предоставлены Стрельцовым И.А. и Бауманом Ю.И, Группа мембранно-каталитических процессов), ММУ554 – ММУ3060 – микро- мезопористые УМ, полученные термообработкой карбонизированной рисовой шелухи (образцы предоставлены Елецким П.М., Лаборатория каталитических процессов переработки

возобновляемого сырья). Зависимость удельной емкости (рассчитанной при токах разряжения 0.2 А/г и 1 А/г) от удельной площади поверхности по БЭТ исследованных образцов представлена на рисунке 1.

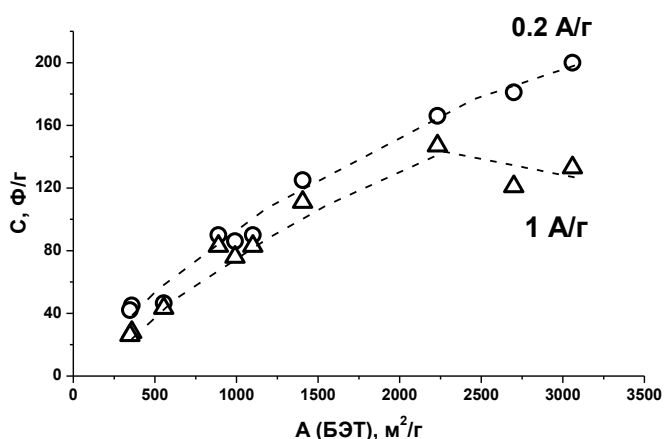


Рис. 1. Зависимость удельной емкости, рассчитанной при 0.2 А/г (O) и 1А/г (Δ) от удельной площади поверхности по БЭТ.

Полученные данные позволяют сделать вывод, что удельная емкость определяется преимущественно площадью поверхности исследуемого углеродного материала. При плотности тока разряжения 0.2 А/г наблюдается практически линейная зависимость. Однако при увеличении тока разряжения до 1 А/г наблюдается значительное отклонение для образцов ММУ2700 и ММУ3060, в то время как для остальных УМ зависимость

сохраняется. Такое поведение связано с большим количеством микропор у данных УМ, что приводит к значительным диффузионным затруднениям движения электролита в микропорах при высоких скоростях заряжения и разряжения.

Была синтезирована серия композитных материалов углерод/полианилин (УМ/ПАн). В качестве УМ были использованы образцы с удельной площадью поверхности по БЭТ 2232 и 3060 м²/г. Был синтезирован ряд образцов, для которых варьировалось массовое отношение анилина к УМ в начальной реакционной смеси: 33, 50 и 67 масс. %. Однако, элементный (CHNS) анализ показал, что для всех полученных образцов весовой процент полианилина не превышает 24%.

Исследование электрохимических свойств и емкостных характеристик синтезированных композитных материалов показало, что для образцов ММУ3060/ПАн происходит значительное увеличение внутреннего сопротивления вне зависимости от соотношения компонентов. При низких плотностях тока разряжения (0.2 А/г) наблюдается увеличение удельной емкости по сравнению с чистым УМ (310 Ф/г для ММУ3060/ПАн и 200 Ф/г для ММУ3060), однако увеличение плотности тока разряжения до 0.6 А/г приводит к ухудшению емкостных характеристик практически на 50% процентов (до 160 Ф/г). Композитные материалы из серии ММУ2232/ПАн, напротив, имеют хорошие емкостные характеристики. Падение удельной емкости с увеличением плотности тока разряжения сравнимо со значениями, полученными для чистого УМ. Сравнительные данные представлены в Таблице 2.

Таблица 2. Сравнительные данные по емкостным характеристикам представленных электродов.

Образец	Удельная емкость, Ф/г		
	0.2 А/г	0.6 А/г	1 А/г
ММУ3060	200	180	135
ММУ3060/ПАн	310	160	–
ММУ2232	165	150	145
ММУ2232/ПАн	215	215	210

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

Таким образом, была исследована зависимость емкостных свойств углеродных материалов от текстурных характеристик и показана перспективность создания

композитных материалов УМ/ПАН обладающих емкостными характеристиками в 1,5 раза превышающими характеристики чистых углеродных материалов.

В лаборатории 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, в котором, как было показано нами, можно проводить измерения в достаточно широком интервале прикладываемого напряжения ($\Delta U \sim 1.5$ В). Оба электрода изготавливались из одинакового материала и имели близкие массы. Поскольку образец ММУ2232 показывает хорошие емкостные характеристики, то в первых тестах в прототипе были исследованы как чистый углерод ММУ2232, так и композиты на его основе. Было показано, что удельная емкость, достигаемая в прототипе при использовании электродов на основе ММУ2232 (30 Ф/г), в ≈ 4 раза меньше удельной емкости, полученной на таком же образце в стандартной 3х электродной ячейке (125 Ф/г). 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.

На данном этапе были сформулированы требования и определены подходы по формированию электродов для исследования в прототипе суперконденсатора. Большое внимание при формировании электродов для прототипа было уделено снижению внутреннего сопротивления, поскольку высокие значения последнего приводят к снижению энергетических характеристик конденсатора. 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. В связи с этим был приготовлен электрод – углерод в металлической матрице – С/Ni-пена. Оказалось, что слой углерода ММУ2232 в матрице Ni-пены (применена как есть) имеет выше сопротивление, чем исходный ММУ2232 и композит на его основе. Прессование С/Ni-пена электрода ведет к значительному снижению сопротивления. Однако, необходимо отметить, что применение металлического никеля в качестве матрицы существенно снижает окно рабочего напряжения в растворе сульфата натрия, поскольку никель катализирует разложение электролита.

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.
3. Разработан и сконструирован прототип суперконденсатора. Определены и отработаны основные подходы формирования композитных электродов.

Программа исследований на следующие 3 месяца

1. Исследование емкостных характеристик как чистых многослойных углеродных нанотрубок (УНТ) так и созданных с их использованием композитных материалов ММУ/УНТ в 3х электродной стандартной ячейке и прототипе суперконденсатора.
2. Продолжить поиск способов модификации выбранных УМ с целью повышения емкости и запасаемой энергии электродов на основе таких УМ.

Литература

-
- ¹ E. Raymundo-Pinero et al. *Carbon* **44** (2006) 2498–2507
 - ² Y. Guo et al. *Materials Chemistry and Physics* **80** (2003) 704–709
 - ³ S. Zhou et al. *Synthetic Metals* **161** (2011) 1623–1628
 - ⁴ W.-C. Chen et al. *Electrochimica Acta* **48** (2003) 641–649
 - ⁵ S. Oke et al. *Chemical Engineering Journal* **146** (2009) 434–438

Отзыв на промежуточный отчет по **КМПП-2013** А. Н. Кузнецова и М. В.

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

Суперконденсаторы, рассматриваемые преимущественно в качестве дополнения к традиционным источникам тока, нашли применение в системах по обеспечению гарантированного пуска двигателей внутреннего сгорания различного транспорта и спецтехники при неблагоприятных эксплуатационных условиях, в гибридных и электрических автомобилях, в импульсном технологическом оборудовании, рентгеновских аппаратах и других приборах медицинского назначения. Актуальность работ по совершенствованию данных систем не вызывает сомнения.

Основной целью настоящей работы является исследование углеродных материалов (УМ) различной морфологии и создание на их основе композитов в качестве электродов для суперконденсаторов.

Авторами был выполнен достаточно большой объем работ. В частности, была подобрана серия синтезированных в ИК СО РАН углеродных материалов (УМ), характеризующихся развитой удельной поверхностью. С применением 3-х электродной ячейки исследована зависимость удельной емкости (рассчитанной при токах разряда 0.2 А/г и 1 А/г) от площади поверхности (БЭТ) УМ. Экспериментально показано, что емкостные характеристики тестируемых УМ увеличиваются с ростом их удельной поверхности. С использованием активных углей с наибольшей удельной поверхностью (ММУ2232, 2700 м²/г и ММУ3060, 3060 м²/г) синтезирована серия композитных материалов углерод/полианилин и исследована их удельная ёмкость. Было показано, что при низких плотностях тока разряда (0.2 А/г) наблюдается увеличение удельной емкости по сравнению с чистым УМ (310 Ф/г для ММУ3060/полианилин и 200 Ф/г для ММУ3060), однако увеличение плотности тока разряда до 0.6 А/г приводит к ухудшению емкостных характеристик практически на 50% процентов (до 160 Ф/г). Композитные материалы из серии ММУ2232/полианилин, напротив, имеют хорошие емкостные характеристики и кроме того обладают высокой стабильностью.

Авторами разработана и сконструирована 2-х электродная измерительная ячейка – прототип суперконденсатора, позволяющая тестировать приготовленные электроды в условиях приближенных к реальным. Определены и отработаны основные подходы формирования композитных электродов.

Сопоставление заявленных целей и задач проекта с данными представленными в промежуточном отчете позволяет сделать вывод об успешном выполнении всего объема запланированных исследований. Финансирование проекта рекомендуется продолжить.

Однако хотелось бы изложить несколько вопросов и рекомендаций. В частности, авторам, несмотря на предпринятые попытки, не удалось получить серию композитных материалов с различным содержанием полианилина, в чем может быть причина? Чем может объясняться столь сильное снижение удельной емкости при высоких плотностях тока разряда для образца ММУ3060/полианилин? Хотелось бы увидеть в дальнейшем сравнение ёмкостных характеристик исследуемых образцов УМ с коммерческими широкодоступными углями.

Высказанные вопросы и замечания не умаляют значимости полученных результатов и носят лишь разъяснительный и рекомендательный характер.

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.

Работа посвящена актуальной в настоящее время и бурно развивающейся теме по созданию суперконденсаторов. Суперконденсаторы являются новыми устройствами, способными запасать электрическую энергию и выделять ее в очень короткий промежуток времени с высокой удельной мощностью. По сравнению с обычными конденсаторами, суперконденсаторы характеризуются высокой удельной емкостью (около сотен Фарад на грамм), высокой стабильностью и возможностью применения в перспективных электрохимических процессах и устройствах. Данная тематика является для Института новой областью, а актуальность данной работы не вызывает сомнений.

Авторы исследовали серию углеродных материалов с разной пористой структурой и получили данные по удельной емкости суперконденсаторов на их основе. На основании полученных данных были выбраны перспективные носители для дальнейших исследований. С их использованием синтезированы композитные материалы с добавкой электропроводящего полимера полианилина. Перспективный образец имел в 1.5 раза более высокую емкость, по сравнению с углеродным материалом. Авторы разработали конструкцию и изготовили прототип суперконденсатора и сформулировали подходы к синтезу композитных электродов. Таким образом, заявленный план работ на этот год выполнен полностью, но остается ряд вопросов и замечаний к работе.

- 1) «Композитный материал углерод/полианилин (УМ/ПАН) был приготовлен методом окислительной полимеризации анилина в кислой среде в присутствии УМ.» Как авторы доказывали, что полианилин находится внутри пор углеродного материала? Из представленного метода синтеза это не очевидно.
- 2) «Такое поведение связано с большим количеством микропор у данных УМ». Необходимо привести данные по объему микропор углеродных материалов, полученные методом низкотемпературной адсорбции азота и сравнить их с удельной емкостью.
- 3) Авторы не объясняют причины, из-за которых варьирование отношения анилина к углероду не влияет на конечное содержание полианилина в образцах.
- 4) Для более полного анализа эффективности полученных материалов необходимо также приводить данные по внутреннему сопротивлению, которое определяет удельную мощность полученных композитов в составе суперконденсаторов.
- 5) «...раствор сульфата натрия, в котором, как было показано нами, можно проводить измерения в достаточно широком интервале прикладываемого напряжения ($\Delta U \sim 1.5$ В)». В литературе уже давно показано, что применение сульфата натрия позволяет расширить окно потенциалов (см. обзор Zhang et al., Int. J. Hydr. Energy 34 (2009) 4889-4899).
- 6) Почему использовался в качестве матрицы металлический никель, если уже заранее было известно, что он катализирует разложение сульфата натрия?
- 7) Интересным представляется сравнить данные по удельной емкости полученных образцов в составе реального прототипа суперконденсатора и литературные данные, полученные в близких условиях.

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