

УДК 541.135.5

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ КОМПОЗИТОВ НА ОСНОВЕ УГЛЕРОДА ДЛЯ СУПЕРКОНДЕНСАТОРОВ**Чернявина В.В., Бережная А.Г., Попилешко Я.А.***ФГАОУ ВО «Южный федеральный университет», Ростов-на-Дону, e-mail: ber@sfedu.ru*

В работе исследовано влияние природы активированного угля, концентрации связующего на электрохимические параметры композитных угольных электродов. Установлено, что для композитов на основе активированного угля марки Norit DLS Supra 30, содержащих 2% поливинилиденфторида получены максимальные емкостные характеристики. При увеличении скорости развертки до 80 мВ/с композитный углеродный материал теряет 20% емкости. По результатам электрохимических исследований водные электролиты с концентрацией 0,7 М обеспечивают широкий диапазон потенциалов электрохимической стабильности и удельной емкости исследуемых композитных материалов.

Ключевые слова: суперконденсатор, активированный уголь, композитный электрод, водный электролит, удельная емкость

ELECTROCHEMICAL STUDY ON THE COMPOSITE OF CARBON BASED SUPERCAPACITORS**Chernyavina V.V., Berezhnaya A.G., Popilshko Y.A.***Southern Federal University, Rostov-on-Don, Russian Federation e-mail: ber@sfedu.ru*

The influence of the nature of the activated carbon, the concentration of the binder in the electrochemical parameters of composite carbon electrodes. It was found that for the composites based on activated carbon brand Norit DLS Supra 30 containing 2% PVDF obtained maximum capacitive characteristics. By increasing the scan rate 80 mV/s composite carbon material loses 20% of its capacity. According to the results of electrochemical studies with aqueous electrolytes at concentrations of 0,7 M provide a wide range of potentials and electrochemical stability study specific capacity of composite materials.

Keywords: supercapacitor activated carbon composite electrode, an aqueous electrolyte specific capacitance

Электрохимические конденсаторы (суперконденсаторы) являются перспективными устройствами для накопления и хранения энергии.

Свойства электрохимических конденсаторов очень сильно зависят от выбора материала электрода. В качестве материала электрода чаще всего используют углеродные материалы, благодаря их широкой распространенности, дешевизне и безопасности для окружающей среды.

В настоящее время в суперконденсаторах используются как водные, так и органические электролиты. Более высокое напряжение разложения последних (2,5-3 В против 1 В в водных растворах кислот и щелочей) позволяет создавать суперконденсаторы с высоким рабочим напряжением, тем самым увеличивая их энергоемкость [1-3]. В то же время, сопротивление большинства неводных электролитов, представляющих собой сложные органические соединения, растворенные в органических растворителях, обычно выше, чем у водных, что в большинстве случаев ведет к снижению удельной мощности устройства.

Суперконденсаторы с водными электролитами гораздо проще в изготовлении, эксплуатации, обладают меньшим удельным сопротивлением, дешевле своих аналогов с

органическим электролитом и могут работать при очень низких температурах [5].

Экспериментальная часть

В данной работе исследовали активированные угли под маркой NORIT DLC SUPRA 30, NORIT DLC SUPRA 50, NORIT SA 4 РАН. Изготовили три углеродные пасты с разным процентом связующего (PVDF): 2%, 6%, 10% от массы угля. В качестве материала подложки, выполняющей роль токового коллектора использовали фольгированную коррозионностойкую сталь.

Рабочие электроды изготавливали методом ручной мазки. Смешивали в ступке 40 вес. % материала активированных углей, тщательно перетирая с 2 вес. % связующего поливинилиденфторид (PVDF), затем добавляли 58 вес. % N-метилпирролидона до образования кашицы. Приготовленная масса наносилась на предварительно обработанную металлическую подложку. Общее количество активированного угля, нанесенного на каждую полосу, было приблизительно 0,01 г/см². Фольга с намазкой сушилась 1 час при 1000 С, далее прокатывалась на прокатном стане для упорядочения структуры поверхности.

Исследования емкостных характеристик электродов проводили в водных рас-

творах сульфата натрия при изменении концентрации от 0,5 – 1 М.

Электрохимические измерения проводились на потенциостате ELINS (P-30IM) в стандартной трехэлектродной ячейке. Электродом сравнения служит Ag/AgCl-электрод, а противоэлектродом – стеклоуглерод. Циклические вольтамперограммы записывали при потенциалах от -1000 до 600-1200 мВ при скорости развертки потенциала от 2 - 80 мВ/с.

По результатам циклической вольтамперометрии рассчитывали емкость C по формуле:

$$C = \frac{i}{v} = i \times \frac{dt}{dE}$$

где i - ток в прямоугольной области, а v - скорость развертки (изменение напряжения со временем dE/dt), при которой записана циклическая вольтамперограмма.

Результаты и их обсуждение

Электрод для суперконденсатора является углеродным материалом, состоящим из частиц активного угля, полимерного связующего.

Варьирование концентрации основных компонентов позволяет управлять емкостью, электропроводностью и механической стабильностью электродного материала с целью подбора оптимального состава.

На рис. 1 приведены вольт-фарадные циклические кривые, полученные для электродных материалов с различным содержанием связующего поливинилиденфторида (PVDF) в водном растворе 0,7М Na₂SO₄.

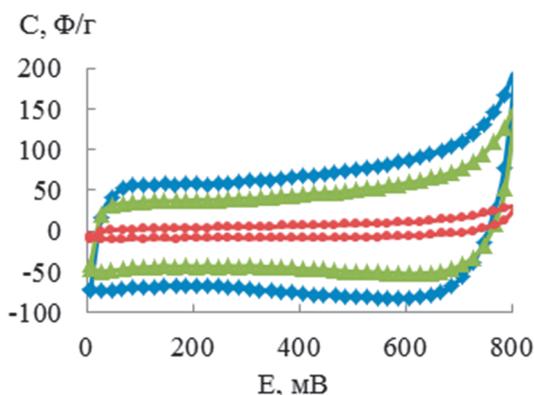


Рис. 1. Вольтамперные циклические кривые с композитными электродами на основе Norit DLS Supra 30 в 0,7 М водном растворе Na₂SO₄ при скорости развертки $v = 2$ мВ/с в зависимости от концентрации PVDF: 1- 2%, 2- 6%, 3- 10%.

Известно [8], что чем выше концентрация фибрилл, образованных полимерным

связующим, тем сильнее связываются частицы угля, образуя более плотный материал. Более высокими значениями плотности обладает электродный материал, с максимальной концентрацией полимерного связующего.

В нашем случае с увеличением содержания PVDF наблюдается уменьшение значения удельной емкости композитных углеродных электродов, рис. 1, табл. 1. Изменение удельной емкости электродного материала можно объяснить особенностями формирования структуры полимерного связующего. При высоких концентрациях полимера материал перенасыщен полимерными связями, которые обладают гидрофобным эффектом и уменьшают смачиваемость электрода рабочим электролитом.

Таблица 1

Значения удельной емкости композитных углеродных электродов в зависимости от содержания PVDF

Диапазон потенциалов, В	Суд, Ф/г		
	2%	6%	10%
0 - 0,8	117	79	11

Величина удельной электрической емкости конденсаторных систем зависит от типа электролита, вида и структурных характеристик материала электрода. Площадь поверхности материала электрода определяется его пористой структурой.

На рис. 2 представлена диаграмма зависимости удельной емкости электродных материалов на основе активированных углей с разной удельной площадью поверхности (Суд.).

Электрохимические свойства углей увеличиваются с ростом Суд., наибольшее значение удельной емкости в 0,7 М водном растворе Na₂SO₄ получены для композитов на основе Norit DLS Supra 30 (С30) у которого максимальная Суд. = 1900 м²/г. Для электродов на основе Norit DLS Super 50 (С50) Суд. = 1400 м²/г наблюдается небольшое уменьшение Суд.

Возможно уменьшение Суд связано с размерами и количеством микро- и мезопор, которые образуются в процессе изготовления активированных углей.

Для композита на основе активированного угля Norit SA 4PAH (С4PAH), рис. 2 наблюдается наименьшее значение емкости, что и следовало ожидать, поскольку у него наименьшее значения SBET = 1150 м²/г.

Как известно [6], пористая структура включает поры различного размера: макро- (> 50 нм), мезо- (от 50 до 2 нм) и микропоры (< 2 нм), что и определяет величину

удельной емкости суперконденсатора. Согласно [4], емкость активированных углей не находится в прямой зависимости от Суд., но существенно зависит от диаметра пор. Поверхность макропор практически не вносит вклада в измеряемую емкость. Внутренняя поверхность каналов микропор испытывает трудности с увлажнением электролитов, возникновение ДЭС затруднено, и процент доступной площади поверхности в активированных углях очень мал. наличие мезопор содействует улучшению емкостных характеристик активированных углей. Распределение пор по размерам является определяющим фактором для электрохимического поведения микро-/мезопористых углеродных материалов.

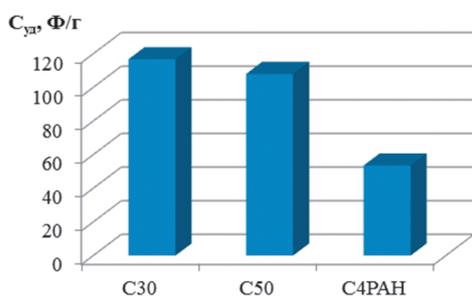


Рис. 2. Диаграмма зависимости удельной емкости углеродных материалов от марки активированного угля в составе композита.

Поскольку наилучшие электрохимические свойства были получены для углеродного материала C30 содержащего 2% PVDF в составе композита, все дальнейшие исследования проводили на электродах указанного состава.

Из графиков, представленных на рис. 3, следует, что при увеличении скорости развертки потенциала практически не меняется форма кривых, что свидетельствует о равной доступности электрохимической активной поверхности и незначительных диффузионных ограничениях процесса ионного переноса в порах углеродных материалов. Рассматривая зависимость Суд от скорости развертки потенциала, необходимо отметить, что углеродный материал теряет только 20 % емкости при увеличении скорости развертки от 2 до 80 мВ/с, табл.2. Уменьшение емкости связано с затруднением транспорта электролита к активному веществу. В этом случае ДЭС формируется на внешней активной поверхности пор, внутренняя поверхность менее доступна вследствие возрастающих диффузионных ограничений. Напротив, при низких скоростях развертки ионы электролита имеют достаточно времени для диффузии в микро-

поры углеродного материала, в то время как при высоких скоростях данный тип пор не участвует в процессе зарядки ДЭС [7].

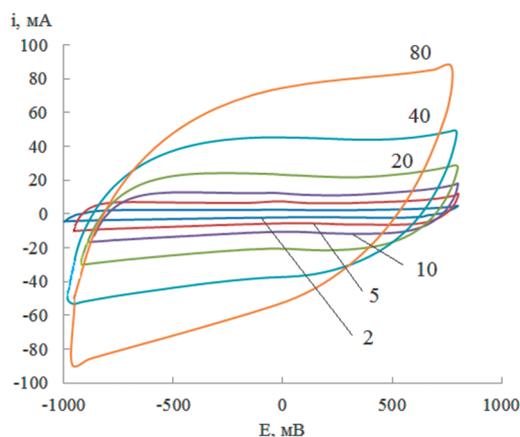


Рис. 3. Циклические вольтамперные кривые для композитного электрода C30 с различной скоростью развертки потенциала $v = 2-80$ мВ/с, полученные в 0,7 М водном растворе Na_2SO_4 .

Таблица 2

Удельная емкость композитных электродов на основе активированного угля C30 в 0,7 М водном растворе Na_2SO_4 при скорости развертки потенциала 2-80 мВ/с.

Диапазон потенциалов, В	Удельная емкость Суд, Ф/г, при скорости развертки потенциала, v мВ/с					
	2	5	10	20	40	80
-1В до 0,9 В	117,0	110,1	106,3	103,5	101,7	93,2

Основными факторами, определяющими удельную энергию и мощность в электролитических суперконденсаторах являются напряжение разложения и электропроводность электролита. Мы исследовали электрохимические свойства композитного электрода C30 в водных электролитах в области концентраций 0,5 М - 1М, чтобы выяснить какой раствор соли может быть использован при изготовлении макета суперконденсатора.

Сравнивая вольтамперные кривые представленные, на рис. 4 можно отметить, что наиболее пригодными для изготовления суперконденсатора является раствор электролита Na_2SO_4 с концентрацией 0,7 М, где получены максимальные емкостные характеристики электродов Суд = 116-117 Ф/г. Зависимость электропроводности водных растворов сильных электролитов от концентрации определяется в основном силами межмолекулярного взаимодействия. Видимо за счет снижения электропроводности раствора при увеличении концентрации до 1М происходит уменьшение Суд угольных электродов.

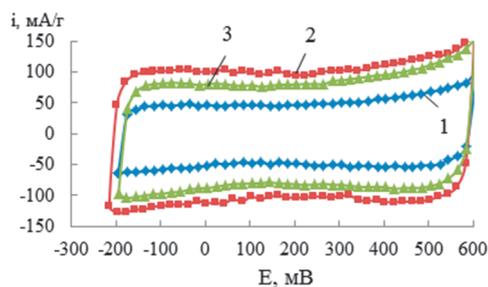


Рис. 4. Циклические вольтамперные кривые для углеродного электрода C30, полученные в водном растворе Na_2SO_4 разной концентрации: 1 – 0,5 М, 2 – 0,7 М, 3 – 1 М со скоростью развертки потенциала $v = 2$ мВ/с.

Выводы

Установлено, что материалы на основе активированных углей Norit DLS Supra 30, Norit DLS Super 50, содержащие 2% поливинилиденфторида можно использовать в качестве электродов для суперконденсаторов на водных электролитах.

Показано, что в водном электролите Na_2SO_4 с концентрацией 0,7 М, получены максимальные емкостные характеристики композитных угольных электродов Суд = 116-117 Ф/г.

Список литературы

1. Галперин, В.А. Суперконденсатор на основе УНТ с использованием псевдоемкости тонких слоев оксидов металлов / В.А. Галперин, Д.Г. Громов, Е.П. Кицюк // Нано - и микросистемная техника. – 2014, №6. – С.33-36.
2. Голубев, И.А. Обзор современных конденсаторов // Современная электроника. – 2006, №5. – С. 16-21.
3. Деспотули, А. Суперконденсаторы для электроники / А. Деспотули, А. Андреева // Современная электроника. – 2006, №6. – С. 46-51.
4. Жен Х.Я. Влияние характеристик пор на электрохимическую емкость активированных углей / Х.Я. Жен, А.М. Ю, К.А. Ма // Электрохимия. - 2012. – Том 48, №2. - С. 1294-1302.
5. Писарева, Т.А. Физические основы накопления энергии и электродные материалы электрохимических конденсаторов // Вестник Удмурдского университета. - 2014. - Выпуск 3. - С. 30-41.
6. Рачий, Б.И. Композиция «нанопористый углерод – термически расширенный графит», как эффективный электродный материал для суперконденсаторов / Б.И. Рачий, И.М. Будзуляк, Е.А. Иваненко // Электронная обработка материалов. - 2015. – Том 51, №5. - С. 90-98.
7. Соляникова, А.С. Композитные электроды электрохимических конденсаторов на основе углеродных материалов различной структуры / А.С. Соляникова, М.Ю. Чайка, А.В. Боряк // Электрохимия. - 2014. – Том 50, №5. - С. 470-479.
8. Чайка, М.Ю. Влияние состава наноструктурного электродного материала суперконденсатора на его электрохимические характеристики / М.Ю. Чайка, В.С. Норшков, Д.Е. Силютин // Вестник Воронежского государственного технического университета. - 2012. – Том 8, №7. - С. 2.