

МИНОБРНАУКИ РОССИИ  
Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение  
высшего образования  
«САРАТОВСКИЙ НАЦИОНАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ  
ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ ИМЕНИ Н.Г.ЧЕРНЫШЕВСКОГО»

Кафедра физической химии  
наименование кафедры

**Изучение углеродных материалов для отрицательного  
электрода гибридного суперконденсатора с водным  
электролитом**

**АВТОРЕФЕРАТ МАГИСТЕРСКОЙ РАБОТЫ**

Студентки 2 курса 251 группы

направления 04.04.01 «Химия»

код и наименование направления

Института химии

наименование факультета

Григорьевой Валерии Александровны

фамилия, имя, отчество

Научный руководитель

д.х.н., профессор

должность, уч. степень, уч. звание

\_\_\_\_\_

дата, подпись

М.М. Бурашникова

инициалы, фамилия

Зав. кафедрой:

д.х.н., профессор

должность, уч. степень, уч. звание

\_\_\_\_\_

дата, подпись

И.А. Казаринов

инициалы, фамилия

Саратов 2021

## Введение

Сокращение ископаемого топлива, растущий спрос на электронные устройства для многочисленных приложений и непостоянство возобновляемых источников энергии побуждают к созданию мощных и надежных систем хранения энергии. Суперконденсаторы (СК) предлагают многообещающий альтернативный подход к удовлетворению растущих требований в мощных системах накопления энергии в целом и портативных (цифровых) электронных устройств в частности, поскольку они характеризуются высокой плотностью мощности, высокими скоростями заряда-разряда, длительной циклической стабильностью. СК могут накапливать и отдавать большое количество энергии с относительно высокими скоростями потому, что механизм накопления энергии связан с разделением зарядов, как в обычных конденсаторах, но при этом они способны заключать значительно бóльшие ( $>10^6$ ) емкости за счет того, что обкладками СК принят двойной электрический слой (ДЭС). Таким образом, осуществляется комбинация (I) чрезвычайно малого расстояния, разделяющего противоположные заряды, и (II) очень большой площади поверхности электродов, которую можно достичь выбором высокопористого материала. Несмотря на то, что доступные сегодня суперконденсаторы демонстрируют хорошую работу, присущая традиционным суперконденсаторам изначально низкая плотность энергии побуждает исследователей разрабатывать новые типы суперконденсаторов с улучшенными характеристиками.

В связи с этим были предложены устройства, которые сочетают электрод двойнослойной емкости из СК с электродом фарадеевского типа, использующий либо быстрые окислительно-восстановительные поверхностные реакции соединений переходных металлов – «ассиметричные» СК, – либо электрод батарейного типа, заключающий энергию во всем объеме активного вещества – «гибридные» устройства.

Такой гибрид СК и батареи может объединить соответственно высокую удельную мощность с высокой плотностью энергии.

Использование водных растворов в качестве электролита задает ряд преимуществ по сравнению с суперконденсаторами с органическими электролитами. В первую очередь это высокая ионная проводимость, что может быть полезно для достижения высокой плотности мощности. Также электротермическая безопасность устройств с водными электролитами выше, чем для органических электролитов, что очень важно в производстве электрохимических конденсаторов, так как обычно требуются высокие токи и быстрое циклирование, что, возможно, приведёт к термическому, а не химическому выходу устройств из-под контроля. Помимо этого, изготовление таких устройств связано с меньшими техническими сложностями (не нужна особая атмосфера и органические растворители и т.п.) и одновременно снижаются производственные затраты, так что водные электролиты предпочтительнее органических. Недостатком водного электролита для традиционного двойнослойного (симметричного) суперконденсатора является низкое рабочее окно напряжений. Гибридное же устройство позволяет расширить это окно путем изменения перенапряжения разложения воды на фарадеевском электроде.

Ёмкость гибридной ячейки ограничивается ёмкостью двойнослойного электрода из-за его низкой плотности энергии, поэтому необходим выбор материала двойнослойного электрода, обеспечивающего наилучшие электрохимические характеристики.

В связи с этим **целью** данной работы явилось исследование электрохимических свойств электродов на основе различных углеродных порошковых и волокнистых материалов и установить возможность их использования в гибридном суперконденсаторе в водном электролите.

В связи с этим были поставлены следующие **задачи**:

- провести характеризацию исследуемых углеродных материалов, представленных порошками и тканями;

- разработать методику приготовления отрицательных углеродных электродов;
- изучить электрохимические характеристики отрицательных электродов на основе порошковых углеродных материалов и углеродного волокна различными методами;
- изготовить макет гибридного устройства с использованием лучшего из исследованных образцов.

**Объектами исследования** являлись отрицательные электроды на основе углеродных материалов, представленных в виде порошков и волокон.

В качестве порошковых материалов использовались следующие углероды:

I. углерод наноструктурированный технический активированный «Арт-нано» марки НСУ «С» (ООО «Перспективные исследования и технологии», Минск. ТУ БУ 690654933.001.-2011);

II. углерод наноструктурированный технический активированный «Арт-нано» марки НСУ «С» (ООО «Перспективные исследования и технологии», Минск. ТУ БУ 690654933.001.-2011), обработанный в течение одного часа в потоке озона;

III. углерод наноструктурированный технический активированный «Арт-нано» марки НСУ «С» (ООО «Перспективные исследования и технологии», Минск. ТУ БУ 690654933.001.-2011), обработанный в парах ДМФА;

IV. углерод технический расширенный «Арт-нано ГТ» (ООО «Перспективные исследования и технологии», Минск. ТУ БУ 691460594.004–2017);

V. углерод технический расширенный «Арт-нано ГТ» (ООО «Перспективные исследования и технологии», Минск. ТУ БУ 691460594.004–2017), обработанный в течение одного часа в потоке озона;

VI. углерод технический расширенный «Арт-нано ГТ» (ООО «Перспективные исследования и технологии», Минск. ТУ БУ 691460594.004–2017), обработанный в парах ДМФА;

VII. углерод технический К-354 (Химический завод Хазар, Туркмения. TDS-ГОСТ 7885-86);

VIII. углеродные нанотрубки (ИП Гилязов, Уфа);

IX. графеновые нанотрубки TUBALL™ (ООО «ОКСиАл.ру», Новосибирск. ТУ 20.13.21-001-91735575-2017).

В качестве волокнистых углеродных материалов были использованы следующие материалы (производитель ООО «НПЦ “Увиком”»):

I. углеродная ткань-саржа «УВИС-АК-Т» (ТУ 1916-002-18070047-07);

II. углеродный активированный войлок «УВИС-АК-В-170» (ТУ 1916-002-18070047-07);

III. углеграфитовый войлок «Карбопон-В-22»;

IV. углеродный графитированный войлок «Войлокарб-22 п.15»;

V. углеродная ткань-саржа «Бусофит».

**Первым этапом работы** было проведение характеристики исследуемых углеродных материалов – получен элементный, гранулометрический состав материалов, определена площадь поверхности, получены СЭМ-микрофотографии морфологии поверхности образцов.

**На втором этапе работы** была установлена оптимальная методика приготовления электродов из порошковых материалов на основе углерода марки «НСУ».

Было подобрано полимерное связующее, способ его введения в электродную массу и концентрация относительно углерода, которое обеспечило удовлетворительную адгезию активной массы электрода с подложкой. Также была подобрана подложка для нанесения активной пасты: ее материал (тантал или титан), вид подложки (фольга или сетка), а так же способы ее предварительной обработки. Справедливость выбора подтверждалась результатами потенциодинамических и гальваностатических

измерений, из которых были посчитаны емкости электродов. Так же методом импедансной спектроскопии были параметры, влияющие на поведение электрода. В результате сравнения полученных характеристик выбирался способ приготовления электродов, обеспечивающий наивысшие значения емкости.

Разработанная **методика приготовления электродов** заключалась в следующем.

Для приготовления отрицательной активной массы порошковых углеродных материалов навески углерода и связующего поливинилиденфторида (ПВДФ) марки Ф2М смешивались в сухом виде в соотношении 9:1 с последующим добавлением растворителя диметилформамида (ДМФА) до образования консистенции жидкой пасты. Смесь подвергали действию ультразвука частотой 22 кГц в течение 5 минут до полной гомогенизации. Токоподводом для нанесения активной массы использовалась титановая сетка (Anping County Bolin Metal Wire Mesh Co.,Ltd. Чистота Grade 1, сетка 100 mesh.), подвергнутая процедурам обезжиривания (раствор состава  $\text{Na}_3\text{PO}_4$  30-50 г/л,  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  35-40 г/л;  $t=20-25$  °С;  $\tau=10-15$  мин), травления (раствор состава  $\text{Na}_3\text{PO}_4$  30-50 г/л,  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  35-40 г/л;  $t=20-25$  °С;  $\tau = 10-15$  мин), осветления ( $\text{HNO}_3$  400-900 г/л;  $t=20$  °С;  $\tau=25-30$  с), образования гидридной пленки ( $\text{H}_2\text{SO}_4$  1360-1390 г/л;  $t=20-25$  °С;  $\tau=90$  мин) и активированию (раствор состава  $\text{NiCl}$  140-150 г/л,  $\text{HCl}$  140-150 г/л,  $\text{NH}_4\text{F}$  20-40 г/л,  $t=20-25$  °С;  $\tau=5-10$  с). Смесь равномерным слоем наносили на поверхность свежеработанной подложки, выдерживали в сушильном шкафу при  $t=60$  °С в течение часа и охлаждали. Степень высушенности образца проверяли по массе электрода после нескольких повторений сушки. В зависимости от углеродного материала масса активной массы электродов после сушки лежала в пределах 3-18 мг. Форма электрода – флажок, геометрическая рабочая площадь электрода –  $S=1 \times 2$  см<sup>2</sup>.

Электроды на основе углеродных волокнистых материалов готовились путем зажимания вымоченного в растворе электролита волокна площадью

$S = 1 \times 2 \text{ см}^2$  между двумя токоподводами из предварительно обработанной титановой сетки (см. выше) в конструкции из пластиковых трубочин с отверстиями, обеспечивающими свободный подвод электролита.

**Третьим** и основным этапом работы было изучение электрохимических характеристик исследуемых углеродных электродов методами циклической вольтамперометрии, гальваностатическим методом и импедансно-спектроскопическим методом.

Электрохимические исследования проводились в растворе серной кислоты (марка «осч»,  $d = 1,28 \text{ г/см}^3$ ) при комнатной температуре ( $22 \pm 1^\circ\text{C}$ ), с использованием негерметичной стандартной стеклянной трехэлектродной ячейки. Вспомогательным электродом служила платиновая спираль, обернутая платиновой сеткой. В качестве электрода сравнения использовался насыщенный хлоридсеребряный электрод ( $E = 0,201 \text{ В}$  относительно стандартного водородного электрода). Непосредственно перед измерением образцы выдерживались в электролите в течение 10 минут до установления стационарного потенциала. Поляризация электродов осуществлялась с использованием электрохимического комплекса AUTOLAB PGSTAT302N, контролируемого персональным компьютером.

Циклические вольтамперные кривые для каждого электрода снимались при скоростях сканирования потенциала 2, 5, 10 и 25 мВ/с в течение пяти циклов в интервале потенциалов от 0 до 1 В. Хронопотенциометрические кривые снимались для электродов на основе порошковых углеродов при скоростях тока 1, 2, 4 и 8 мА и электродов на основе волокнистых материалов при скоростях тока 5, 10, 20 и 50 мА в диапазоне потенциалов 0-1 В. Для обоих методов были посчитаны удельные емкости электродов. Импедансный спектр снимался в области частот от 40 кГц до 0,7 Гц с амплитудой потенциала 5 мВ при стационарных потенциалах. Полученные импедансные спектры обрабатывались с помощью программы ZView® 3.0a (Scribner Associates, Inc.), которая позволяет проводить подбор эквивалентных схем, а также рассчитывать значения элементов этих схем.

По результатам трех методов было получено, что наилучшей емкостью среди порошковых материалов оказались углеродные нанотрубки TUBALL – до 90 Ф/г в потенциодинамическом режиме и до 50 Ф/г в гальваностатическом, – и Арт-нано НСУ «С» – до 50 и 40 Ф/г соответственно. При этом первый материал характеризуется хорошим откликом двойнослойной емкости, отраженным на формах кривых. Импедансометрия показала большое сопротивление материала «ГТ», проявившего худшую емкость, а так же выявила тенденцию возрастания сопротивления углеродов марок НСУ и ГТ при обработке их озоном и ДМФА.

Результаты электрохимических исследований углеродных тканей продемонстрировали, что материалом с наилучшими электрохимическими характеристиками является «УВИС-АК-В-170» – емкость до 240 Ф/г в гальваностатическом режиме и до 160 в потенциодинамическом. Образец «УВИС-АК-Т», несмотря на превосходящую вдвое удельную поверхность, показал менее высокую емкость – до 110 Ф/г, что связано с высоким сопротивлением материала, подтверждаемой формой вольтамперных и гальваностатических кривых, а также результатами импедансных спектров. Худшим материалом оказался «Карбопон» с удельными емкостями менее 1 Ф.

Материал с наилучшими характеристиками был использован для создания макета гибридного устройства  $PbO_2/C$  на базе свинцово-кислотной батареи, содержащий пористый полимерный сепаратор AGM (абсорбтивно-стеклянная матрица), отрицательный поляризуемый электрод на основе углеродного волокна «УВИС-АК-В-170» ( $S = 620 \text{ м}^2 \cdot \text{г}^{-1}$ ) и положительный малополяризуемый электрод  $PbO_2$  (производитель АО «Электроисточник»). Диоксидно-свинцовый электрод на свинцовой решетке формой параллелограмма (длина сторон  $1.7 \times 3.5$  см) покрывался с двух сторон сепаратором и углеродным волокном ( $m_{C1+C2}=0,235$  г) того же размера; конструкция фиксировалась пластиковыми струбцинами. Весь электролит



(4,8 М Н<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) находился в порах сепаратора и не находился в свободном состоянии. Устройство было подвергнуто заряду-разряду током 50 мА в гальваностатическом режиме; максимальное напряжение ячейки – 2 В, минимальное – 0,5 В. Были рассчитаны его характеристики, которые совпали с емкостью отрицательного углеродного электрода:  $C_{зар} = 280$  Ф/г,  $C_{разр} = 160$  Ф/г; удельная объемная энергоемкость 10 Вт·ч/дм<sup>3</sup>; удельная объемная мощность 20 Вт/дм<sup>3</sup>.

Таким образом, **выводы** можно выделить следующие:

- В ходе работы была отработана оптимальная методика приготовления электродов: был осуществлен подбор связующего полимера, его концентрации в активной массе и способ введения; так же проведен выбор материала подложки и способов его обработки.

- Была проведена характеристика исследуемых углеродных материалов.

- Электрохимические свойства электродов на основе углеродов в виде порошков и в виде волокнистых материалов были исследованы методами циклической вольтамперометрии и гальваностатическими методами. Было показано, что среди порошков материалом с лучшими электрохимическими свойствами являются нанотрубки марки Tuball, характеризующиеся емкостями 40-50 Ф/г с сохранением этого значения при повышении скорости развертки потенциала и повышении рабочих токов. Среди волокнистых материалов лучшим является углеродный активированный войлок УВИС-АК-В-170, характеризующийся емкостями до 200 Ф/г.

- Методом импедансной спектроскопии были изучены процессы, протекающие на границе электрод-электролит. Предложены электрические эквивалентные схемы и рассчитаны значения элементов этих схем;

- На основе лучшего материала – УВИС-АК-В-170 – собран макет гибридного устройства PbO<sub>2</sub>/C и рассчитаны его характеристики.