

УДК 544.65; 621.31

ИССЛЕДОВАНИЕ АКТИВИРОВАННОГО УГЛЯ СЕРИИ P2 КОМПАНИИ ENER G2 В КАЧЕСТВЕ МАТЕРИАЛА ДЛЯ СУПЕРКОНДЕНСАТОРОВ С НЕВОДНЫМ ЭЛЕКТРОЛИТОМ

Д. Ю. Грызлов, А. Ю. Рычагов ✉, **А. М. Скундин, Т. Л. Кулова**

*Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт физической химии и электрохимии им. А. Н. Фрумкина РАН
119071, Россия, Москва, Ленинский просп., 31*

✉ E-mail: rychagov69@mail.ru
Поступила в редакцию 11.11.15 г.

Изучено поведение электродов на основе активированного угля серии P2 компании Ener G2 с добавками сажи и сажи, допированной наночастицами серебра, в апротонном электролите. Установлено, что в зависимости от диапазона потенциалов циклирования и направления поляризации электроды проявляют ёмкость, близкую к двойнослойной, или псевдоёмкость.

Ключевые слова: активированный уголь, псевдоёмкость, суперконденсатор, неводный электролит.

DOI: 10.18500/1608-4039-2015-15-4-160-166

STUDY OF ACTIVATED ENER G2 P2-TYPE CARBON AS MATERIAL FOR SUPERCAPACITORS WITH NONAQUEOUS ELECTROLYTE

L. Yu. Gryzlov, A. Yu. Rychagov ✉, **A. M. Skundin, T. L. Kulova**

*Frumkin Institute of Physical Chemistry and Electrochemistry of the RAS
31, Leninskii ave., 119071 Moscow, Russia*

✉ E-mail: rychagov69@mail.ru
Received 11.11.15

Behavior of electrodes based on activated carbon P2 (Ener G2) with additions of plain carbon black, as well as carbon black doped with silver nanoparticles have been studied. Depending on potential range and polarization direction the electrodes were found to reveal a capacitance close to double-layer or pseudocapacitance.

Key words: activated carbon, pseudocapacitance, supercapacitor, non-aqueous electrolyte.

DOI: 10.18500/1608-4039-2015-15-4-160-166

ВВЕДЕНИЕ

Суперконденсаторы – это перезаряжаемые источники тока, накопление энергии в которых обусловлено процессами заряжения поляризуемых электродов [1], чаще всего основанных на высокодисперсных углеродных материалах. Наибольшее применение в технологии суперконденсаторов нашли активированные угли в виде порошков, гранул, тканей и войлоков. Использование неводных электролитов позволяет достигать высоких значений напряжения заряда (до 2.8 В для симметричных и до 4.1 В для гибридных систем). Величина напряжения определяет энергоёмкость, а сумма внутренних сопротивлений – мощность суперконденсатора.

Несмотря на огромное количество исследований, проводимых в последнее время по механизму электродных процессов в суперконденсаторах с неводными электролитами, многие вопросы в этой области остаются нерешёнными. В частности, нет достаточно полных данных о влиянии проводимости электрода на его ёмкостные характеристики и шири-

ну «электрохимического окна» (интервала допустимой поляризации). В большинстве случаев низкую электропроводность активированных углей компенсируют введением в состав электрода сажи в количествах 20–40%. Такая добавка, как правило, несколько снижает ёмкость электродов и повышает величины допустимых заряд-разрядных токов (увеличивает мощность конденсатора). Эффективное сопротивление дисперсных углеродных материалов в основном определяется сопротивлением межчастичного контакта, значение которого зависит от давления сжатия, а также количества и типа связующего в электроде. Одним из путей значительного повышения проводимости и общей модификации химических свойств поверхности углеродных электродов является допирование углей или саж нанодисперсными металлами [2, 3]. Несмотря на высокую плотность, присутствие металлов на поверхности частиц углеродных дисперсий должно приводить к существенному снижению контактного сопротивления и, как следствие, повышать удельную мощность конденсатора. Кроме

того, присутствие металлов в структуре электродов может оказывать влияние на термодинамику процессов, связанных с переносом заряда через межфазную границу (фарадеевскими реакциями).

Основными задачами данной работы являлись: допирование высокодисперсного углеродного электрода электропроводными добавками (в первую очередь металлическим нанодисперсным серебром) с целью увеличения проводимости, а также получение информации о предельных величинах анодной поляризации модифицированных углеродных электродов в карбонатном электролите.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Материалы. Основным исследуемым материалом был активированный уголь серии P2 компании Ener G2 (США) [4–6]. Активированные угли такого типа получают карбонизацией специально подобранных полимеров, что обеспечивает высокую степень чистоты и дендритную структуру отдельных частиц активированного угля. Согласно данным компании-производителя основной объём пор активированного угля P2 приходится на нанопоры диаметром 0.5–0.8 нм. Оцененная по порометрическим данным площадь удельной поверхности такого угля составляет 1600 м²/г. Активированный уголь серии P2 предназначен, в частности, для использования в суперконденсаторах. В качестве добавки применяли ацетиленовую сажу XC-72R. Для допирования активированного угля серебром использовали нитрат серебра с чистотой 99.8%.

Изготовление электродов. Изначально готовили сухую смесь углеродного материала (чистый активированный уголь или смесь 90%-ного активированного угля и 10%-ной сажи) с нитратом серебра из расчёта содержания элементарного серебра в конечном продукте 0, 5, 10 или 20 мас.%. Затем готовили густую суспензию этой смеси в дистиллированной воде и высушивали её в сушильном шкафу при температуре 50°C, так как при более высоких температурах нитрат серебра начинает по большей части выкристаллизовываться на поверхности сажи, а не в объёме. Полученный порошок отжигали в вакууме при температуре 400°C в течение 2 часов, при этом происходило разложение нитрата серебра с образованием металлических частиц на поверхности углеродных материалов. Электроды готовили по стандартной намазной технологии. Конструктивной и токоведущей основой электродов была сетка из нержавеющей стали размером 15×25 мм с приваренным к ней токоотводом. В качестве связующего использовали водный раствор смеси 97%-ной карбоксиметилцеллюлозы с 3% латекса. Густую суспен-

зию серебряного углеродного материала в растворе связующего гомогенизировали на ультразвуковой установке УЗДН-4 и затем наносили на одну сторону конструктивной основы так, чтобы навеска углеродного материала составляла от 10 до 15 мг на один электрод. После высыхания на воздухе электроды помещали в вакуумную печь и сушили при температуре 120°C. Для контрольных измерений изготавливали такие же электроды, но без введения серебра.

Электрохимические измерения. Измерения проводили в герметичных тefлоновых трёхэлектродных ячейках с одним рабочим электродом, одним противоэлектродом и одним электродом сравнения. Противоэлектрод и электрод сравнения представляли собой никелевые пластинки с накатанным на их поверхность металлическим литием. Все электроды разделялись сепаратором из нетканого полипропилена (НПП «Уфим», Москва). В качестве электролита использовали 1 М раствор LiPF₆ в эквиобъёмной смеси этиленкарбоната, диэтилкарбоната и диметилкарбоната. Гальваностатическое циклирование электродов проводили с помощью компьютеризированного зарядно-разрядного стенда (ООО «Бустер», Санкт-Петербург), циклические вольтамперные измерения проводили с использованием гальваностата фирмы «Элинс» (г. Черноголовка Московской обл.). Максимальные пределы потенциалов при циклировании составляли от 1 до 5.2 В. Токи при гальваностатических измерениях составляли от 100 до 5000 мА/г композита. Как правило, циклирование начиналось с тока 5000 мА/г, затем ток постепенно снижали до 100 мА/г и вновь повышали до 5000 мА/г. Циклические вольтамперограммы регистрировали на скорости развёртки потенциала от 2 до 100 мВ/с в диапазоне потенциалов 0.01–5.00 В относительно литиевого электрода.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 1 приведены гальваностатические кривые, полученные на образце из активированного угля без добавки сажи и без введения серебра. Кривые получены при токе 100 мА/г в диапазоне потенциалов от 1.0 до 4.8 В.

Как видно, анодная и катодная кривые явно нелинейны и не являются зеркальным отражением одна другой. Котангенс угла наклона гальваностатических кривых представляет собой дифференциальную ёмкость, которая при смещении потенциала в положительную сторону при анодном ходе и в отрицательную сторону при катодном ходе заметно увеличивается.

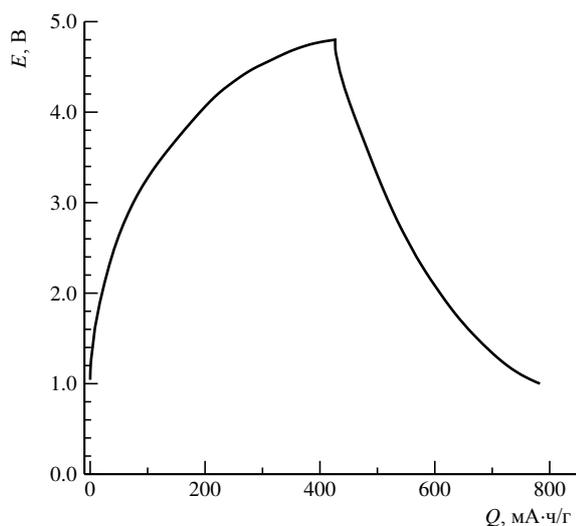


Рис. 1. Гальваностатические кривые на исходном образце активированного угля в широком диапазоне потенциалов

На рис. 2 даны зависимости дифференциальной ёмкости от потенциала, полученные дифференцированием кривых, приведённых на рис. 1, в программе «Origin». В самом начале опыта при потенциале около 1.0 В дифференциальная ёмкость на анодном ходе составляет 12 Ф/г. По мере смещения потенциала до 4.5 В дифференциальная ёмкость плавно увеличивается до 1000 Ф/г, а при дальнейшем смещении потенциала в положительную сторону резко возрастает до 4000 Ф/г. Если считать, что

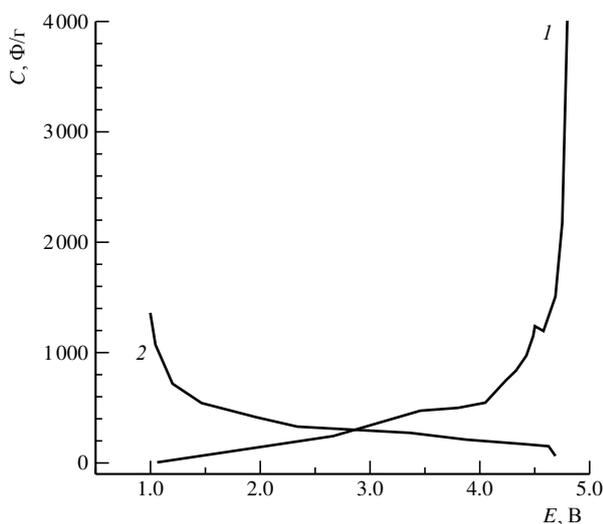


Рис. 2. Зависимость дифференциальной ёмкости электрода из исходного активированного угля при анодном (1) и катодном (2) ходе от потенциала

вся поверхность пор (включая наиболее мелкие нанопоры) смочена электролитом, и принять площадь истинной поверхности равной $1600 \text{ м}^2/\text{г}$, то начальная дифференциальная ёмкость 12 Ф/г соответствует

значению 0.8 мкФ/см^2 . Эта величина представляется заниженной даже для апротонного электролита, и это занижение может свидетельствовать о неполном выполнении принятых предположений. Так или иначе, можно предполагать, что при таких отрицательных потенциалах измеряется практически только ёмкость ионного двойного слоя. Ёмкость при потенциалах около 4.5 В в этих же предположениях составляет 64 мкФ/см^2 , а при потенциале 4.8 В – 256 мкФ/см^2 . Ясно, что при этих потенциалах на активированном угле проявляется псевдоёмкость, связанная с глубокой катодной поляризацией.

Дифференциальная ёмкость в самом начале катодной кривой (при потенциале 4.8 В) составляет 28 Ф/г или 1.8 мкФ/см^2 . В конце катодной кривой (при потенциале 1.0 В) дифференциальная ёмкость возрастает до 1360 Ф/г или 87 мкФ/см^2 .

На рис. 3 показаны гальваностатические кривые на том же образце, полученные в более узком диапазоне потенциалов (от 3.6 до 4.6 В) при том же токе (100 мА/г).

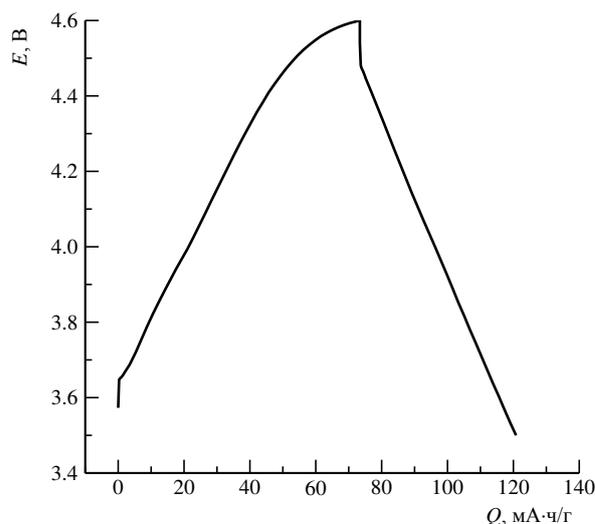


Рис. 3. Гальваностатические кривые на исходном образце активированного угля в узком диапазоне потенциалов

Как видно, гальваностатические кривые в более узком диапазоне потенциалов почти полностью прямолинейны, причём наклон анодной прямой несколько превышает наклон катодной прямой: дифференциальная ёмкость, соответствующая анодному ходу, составляет около 210 Ф/г , а ёмкость, соответствующая катодному ходу – около 175 Ф/г . Значения ёмкости на анодном ходе оказались заметно меньше, чем указано на рис. 2, где средняя ёмкость в диапазоне потенциалов 3.6–4.4 В составляла около 650 Ф/г . В то же время средняя ёмкость, измеренная на катодном ходе в том же диапазоне потенциалов, была практически такой же, как указано на рис. 2

(180 Ф/г). Таким образом, псевдоёмкость, регистрируемая на анодном ходе, зависит от предыстории электрода.

Характерно, что при регистрации гальваностатических кривых на электроде из исходного активированного угля при разных токах в одном и том же интервале потенциалов (3.6–4.6 В) ёмкость оставалась практически неизменной и при токах 500 и 1000 мА/г составила 185 и 165 Ф/г на катодном ходе и 190 и 220 Ф/г на анодном ходе.

На рис. 4 сопоставлены гальваностатические кривые, полученные при том же токе (100 мА/г) и в том же диапазоне потенциалов (3.6–4.6 В), для смеси исходного активированного угля с серебряной сажей. Содержание серебра в этих образцах составляло 5, 10 и 20% в пересчёте на массу сажи.

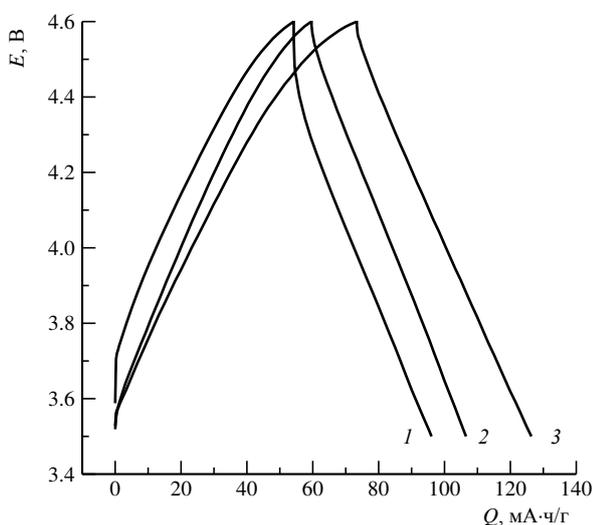


Рис. 4. Гальваностатические кривые на образцах с содержанием 5% (1), 10% (2) и 20% (3) серебра

Видно, что введение серебра способствует уменьшению омических скачков потенциала при первоначальном включении и при изменении направления тока. В результате при практически неизменной дифференциальной ёмкости общее количество электричества, протекающее как в анодном, так и в катодном процессах, увеличивается с ростом содержания серебра.

Представляло интерес проследить, как изменяются гальваностатические кривые на образце с достаточным содержанием серебра по мере увеличения диапазона потенциалов. Соответствующие кривые приведены на рис. 5. Как видно, в диапазоне потенциалов от 3.6 до 4.2 В псевдоёмкость почти не проявляется, как анодная, так и катодная ветви близки к линейным с ёмкостью около 200 Ф/г. По мере расширения диапазона потенциалов в положительную сторону псевдоёмкость на анодном ходе всё уве-

личивается, особенно при потенциалах положительнее 4.8 В, тогда как на катодном ходе псевдоёмкость вообще не проявляется (рис. 6).

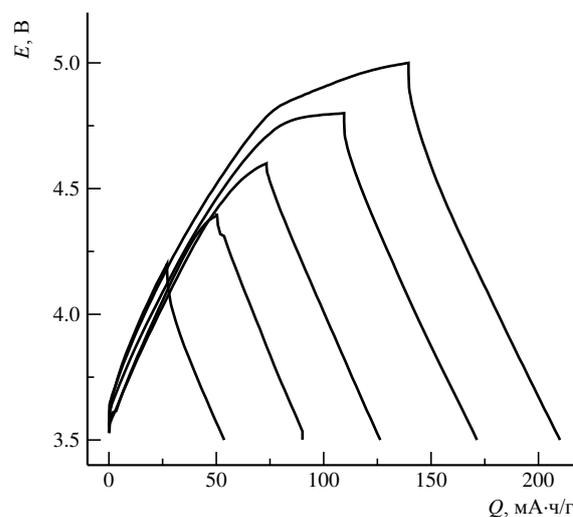


Рис. 5. Гальваностатические кривые на образце с содержанием 20% серебра в разных диапазонах потенциалов

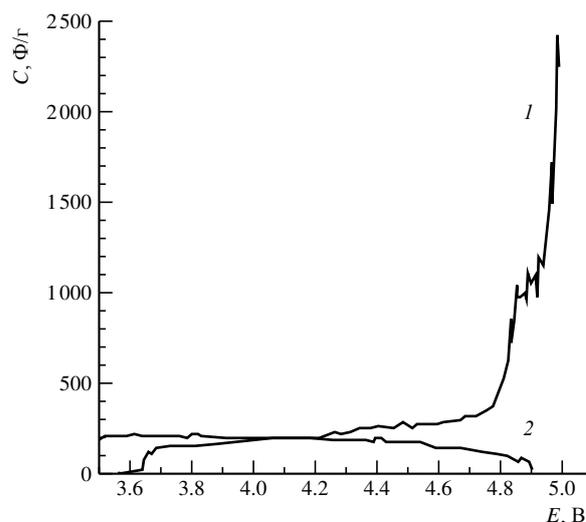


Рис. 6. Зависимость дифференциальной ёмкости образца с содержанием 20% серебра при анодном (1) и катодном (2) ходе от потенциала. Кривые получены дифференцированием кривых в диапазоне от 3.6 до 5.0 В на рис. 5

О природе анодной псевдоёмкости можно судить, анализируя гальваностатические кривые на протяжении нескольких циклов. Пример таких кривых для образца с 20% серебра при циклировании с плотностью тока 100 мА/г приведён на рис. 7. Как видно, при циклировании до 5.0 В анодное количество электричества в первом цикле существенно завышено, а в последующем снижается и составляет 388, 177, 152, 148 и 140 мА·ч/г, соответственно в 1-, 2-, 3-, 4- и 5-м циклах. Соответствующее количество электричества в катодных циклах составляет 77, 72.5, 71, 71 и 71 мА·ч/г.

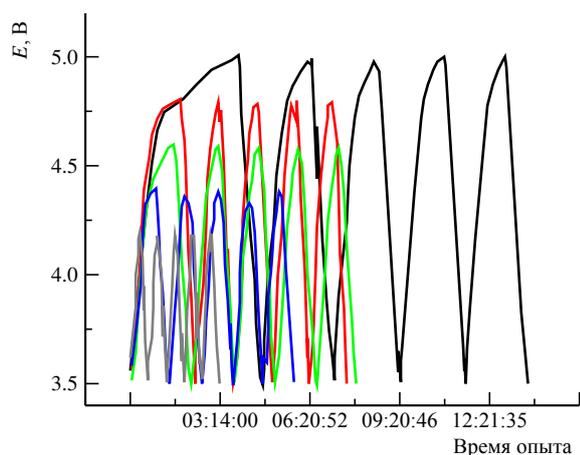


Рис. 7. Первые 5 циклов в гальваностатическом режиме с разными интервалами потенциалов циклирования для образца с содержанием 20% серебра

Такая же закономерность, но количественно намного более слабая, прослеживается и при циклировании в интервале потенциалов от 3.5 до 4.8 В. При циклировании в интервале потенциалов от 3.5 до 4.2 В псевдоёмкость практически не наблюдается и количество электричества в анодном полуцикле практически совпадает с количеством электричества в катодном полуцикле.

Рис. 8 наглядно показывает, как изменяются анодное и катодное количества электричества по мере циклирования в разных интервалах потенциалов. На первых трёх циклах при достаточно высоких потенциалах происходит необратимый окислительный процесс (изменение состава поверхностного слоя на активированном угле), а впоследствии процесс циклирования становится стационарным, и псевдоёмкость, если и проявляется, является обратимой.

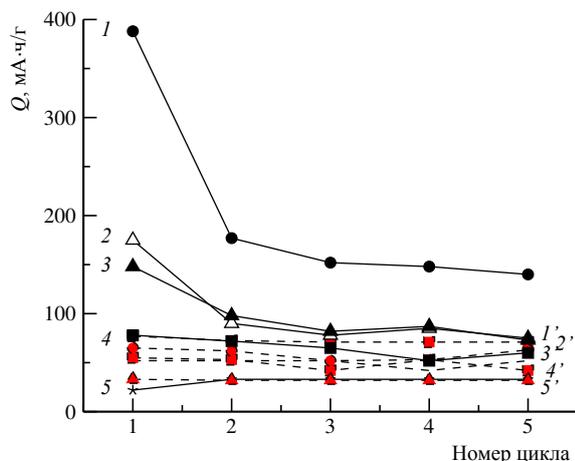


Рис. 8. Изменение количества электричества в анодных (сплошные линии) и катодных (пунктир) полуциклах при циклировании образца с содержанием 20% серебра в интервалах потенциалов 3.5–5.0 В (1 и 1'), 3.5–4.8 В (2 и 2'), 3.5–4.6 В (3 и 3'), 3.5–4.4 В (4 и 4') и 3.5–4.2 В (5 и 5')

Определённые выводы о природе псевдоёмкости можно сделать из анализа гальваностатических кривых, полученных в фиксированном интервале потенциалов с разными плотностями тока (рис. 9). С повышением плотности тока заметно уменьшается доля псевдоёмкости на анодном ходе, тогда как

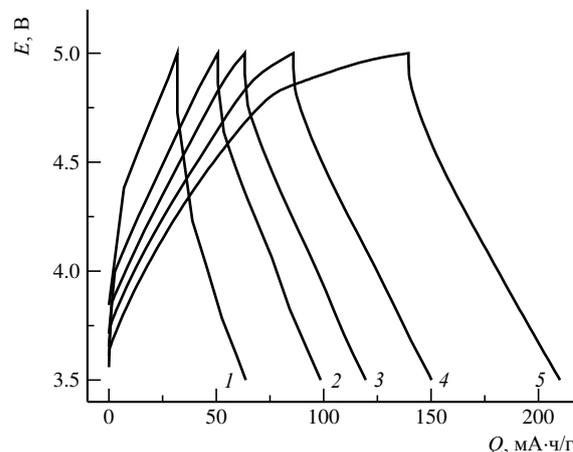


Рис. 9. Гальваностатические кривые для образца с содержанием 20% серебра при плотностях тока 2500 (1), 1000 (2), 500 (3), 250 (4) и 100 (5) мА/г

катодный ход при всех плотностях тока описывается практически параллельными прямыми, что соответствует постоянству ёмкости. Характерно, что с ростом плотности тока (т. е. уменьшением времени полного заряда и разряда) количества электричества в анодном и катодном полуциклах уменьшаются, но закономерности этого уменьшения для анодного и катодного количеств электричества разные. На рис. 10 показаны зависимости этих величин от плотности тока. Здесь же показана зависимость от плотности тока разности между анодным и катодным

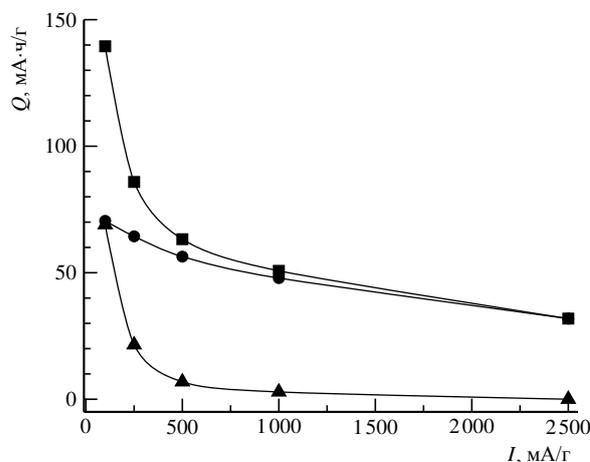


Рис. 10. Зависимость количества электричества в анодном полуцикле (■) и в катодном полуцикле (•) от плотности тока для образца с содержанием серебра 20%. ▲ – разность анодного и катодного количеств электричества

количеством электричества. Ясно, что эта разность, имеющая смысл необратимой ёмкости, проявляется только при невысоких плотностях тока.

На рис. 11 анодное и катодное количества электричества представлены в зависимости от корня квадратного из обратной плотности тока. Приме-

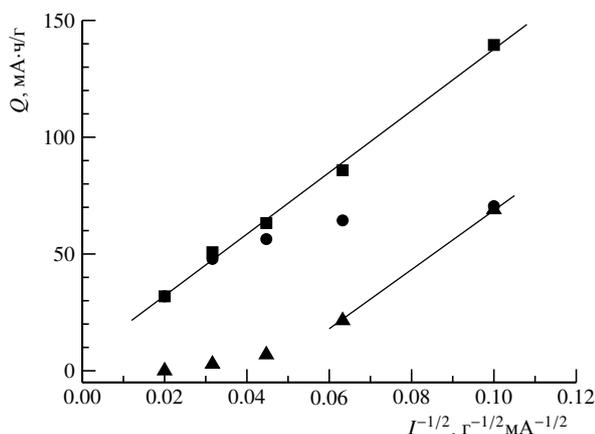


Рис. 11. Зависимость количества электричества в анодном полуцикле (■) и в катодном полуцикле (●) от корня квадратного из обратной плотности тока для образца с содержанием серебра 20%. ▲ – разность анодного и катодного количеств электричества

чительно, что данные об анодном количестве электричества линеаризуются в этих координатах. Такая закономерность в общем может быть связана как с диффузионным характером лимитирующей стадии анодного процесса, так и с влиянием системы с распределёнными параметрами, каковой является пористый электрод. Однако влияние системы с распределёнными параметрами должно было проявляться одинаково как на анодный, так и на катодный процессы. Рис. 11 показывает, что это не так. Остаётся предположить, что фарадеевский анодный процесс состоит в окислении компонентов электролита на внутренней поверхности пор активированного угля с возможным образованием нерастворимых продуктов.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Полученные в работе результаты показывают, что введение сажи, допированной серебром, в электроды на основе активированного угля серии P2 компании Ener G2 позволяет создать суперконденсатор (псевдоконденсатор) с удельной энергией до 150 Вт·ч/кг и удельной мощностью до 4 кВт·ч/кг.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Conway B. E. *Electrochemical Supercapacitors. Scientific Fundamentals and Technological Applications*. N.Y.: Kluwer Academic Plenum Publ., 1999. 698 p.
2. Fu L. J., Zhang, H. P., Wu Y. P., Wu H. Q., Holze R. Surface Active Sites: An Important Factor Affecting the Sensitivity of Carbon Anode Materials towards Humidity // *Electrochem. Solid-State Lett.* 2005. Vol. 8, № 9. P. A456–A458.
3. Модифицированные углеродные продукты и их применение: пат. 2402584 РФ, МПК C09C1/44; C09C3/08 / Хэмпден-Смит М. Дж., Каруссо Дж., Атанассова П., Кирлидис А.; заявл. 15.03.2005; опубл. 27.10.2010.
4. Garcia B. B., Feaver A. M., Champion R., Zhang Q., Fister T. T., Nagle K. P., Seidler G. T., Cao G. Effect of pore

morphology on the electrochemical properties of electric double layer carbon cryogel supercapacitors // *Materials Research Society Symposium Proceedings (Nanophase and Nanocomposite Materials V; Boston, MA; United States; 26–30 November 2007)*. Boston, 2008. Vol. 1056. P. 398–404.

5. Batalla Garcia, B., Feaver A. M., Zhang Q., Champion R. D., Cao G., Fister T. T., Nagle K. P., Seidler G. T. Effect of pore morphology on the electrochemical properties of electric double layer carbon cryogel supercapacitors // *J. Appl. Phys.* 2008. Vol. 104, iss. 1. 014305. DOI: 10.1063.1.294963.
6. Dai L., Chang D. W., Baek J.-B., Lu W. Carbon nanomaterials for advanced energy conversion and storage (Review) // *Small*. 2012. Vol. 8, iss. 8. P. 1130–1166.

REFERENCES

1. Conway B. E. *Electrochemical Supercapacitors. Scientific Fundamentals and Technological Applications*, N. Y., Kluwer Academic Plenum Publ., 1999. 698 p.
2. Fu L. J., Zhang H. P., Wu Y. P., Wu H. Q., Holze R. Surface Active Sites: An Important Factor Affecting the Sensitivity of Carbon Anode Materials towards Humidity. *Electrochem. Solid-State Lett.*, 2005, vol. 8, no. 9, pp. A456–A458.
3. Hampten-Smith M. J., Karusso J., Atanassova P., Kirlidis A. Modifitsirovannye uglerodnye produkty i ikh primeneniye [Modified carbonaceous products and their application]. Patent RF, no. 2402584, МПКC09C1/44; C09C3/08 (in Russian).
4. Garcia B. B., Feaver A. M., Champion R., Zhang Q., Fister T. T., Nagle K. P., Seidler G. T., Cao G. Effect of pore

morphology on the electrochemical properties of electric double layer carbon cryogel supercapacitors. *Materials Research Society Symposium Proceedings (Nanophase and Nanocomposite Materials V; Boston, MA; United States; 26–30 November 2007)*, Boston, 2008, vol. 1056, pp. 398–404.

5. Batalla Garcia B., Feaver A. M., Zhang Q., Champion R. D., Cao G., Fister T. T., Nagle K. P., Seidler G. T. Effect of pore morphology on the electrochemical properties of electric double layer carbon cryogel supercapacitors. *J. Appl. Phys.*, 2008, vol. 104, iss. 1. 014305. DOI: 10.1063.1.294963.
6. Dai L., Chang D. W., Baek J.-B., Lu W. Carbon nanomaterials for advanced energy conversion and storage (Review). *Small*, 2012, vol. 8, iss. 8, pp. 1130–1166.

СВЕДЕНИЯ ОБ АВТОРАХ

Грызлов Дмитрий Юрьевич – научный сотрудник, федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт физической химии и электрохимии им. А. Н. Фрумкина Российской академии наук, Москва. Служебный тел. +7(495)955–45–93, e-mail: w6u2008@yandex.ru

Рычагов Алексей Юрьевич – канд. хим. наук, федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт физической химии и электрохимии им. А. Н. Фрумкина Российской академии наук, Москва. Служебный тел. +7(495)95–545–93, e-mail: rychagov69@mail.ru

Скундин Александр Мордухаевич – д-р хим. наук, главный научный сотрудник, федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт физической химии и электрохимии им. А. Н. Фрумкина Российской академии наук, Москва. Служебный тел. +7(495)95–214–38, e-mail: askundin@mail.ru

Кулова Татьяна Львовна – д-р хим. наук, заведующая лабораторией, федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт физической химии и электрохимии им. А. Н. Фрумкина Российской академии наук, Москва. Служебный тел. +7(495)952–14–38, e-mail: tkulova@mail.ru