УДК 544.653

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЕ ПОВЕДЕНИЕ ДИСПЕРСНОГО УГЛЕРОДА В ЭЛЕКТРОЛИТАХ НА ОСНОВЕ ИОННОЙ ЖИДКОСТИ 1-МЕТИЛ-3-БУТИЛИМИДОЗОЛИЙ ТЕТРАФТОРБОРАТ

А. Ю. Рычагов[1] ✉, М. Ю. Измайлова[1], В. Е. Сосёнкин[1], Ю. М. Вольфкович[1], К. К. Деньщиков[2]

[1]*Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт физической химии и электрохимии им. А. Н.Фрумкина Российской академии наук, 119071, Россия, Москва, Ленинский проспект, 31, корп. 4*
[2]*Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Объединённый институт высоких температур Российской академии наук, 125412, Россия, Москва, ул. Ижорская, 13, корп. 2*

✉ E-mail: rychagov69@mail.ru
Поступила в редакцию 26.12.14 г.

Методами вольтамперометрии и импедансометрии выявлен ряд особенностей электрохимического поведения различных высокодисперсных углеродных материалов в электролите на основе ионной жидкости. Проведён сравнительный анализ влияния типа электролита и природы материала на основные электрохимические характеристики углеродных электродов, которые могут использоваться в суперконденсаторах. Показано влияние примесей воды в ионной жидкости, а также влияние кристаллических, структурных и полупроводниковых свойств углеродных материалов на их электрохимическое поведение. Предложены упрощённые эквивалентные схемы, описывающие импеданс высокодисперсных электродов в ионной жидкости. Методами эталонной контактной порометрии и рентгенофотоэмиссионного анализа получены данные, позволяющие провести системную оптимизацию выбора активированных углей. Активированный уголь – это наиболее часто использованный материал электродов суперконденсаторов.
Ключевые слова: ионная жидкость, активированный уголь, углеродные нанотрубки, суперконденсатор, импеданс.

ELECTROCHEMICAL BEHAVIOR OF SUPERFINE CARBON IN ELECTROLYTES BASED ON IONIC LIQUID 1-METHYL-3-BUTYLIMIDAZOL TETRAFLUORBORATE

A. Yu. Rychagov[1], M. Yu. Izmaylova[2], V. E. Sosenkin[1], Yu. M. Volfkovich[1], K. K. Denshchikov[2]

[1]*Federal state budgetary institution of science, A.N. Frumkin Institute of physical chemistry and electrochemistry, Russian Academy of Sciences, 31, Leninsky ave., Moscow, 119071, Russia*
[2]*Federal state budgetary institution of science, Joint Institute of High Temperatures, Russian Academy of Science, 13, block 2, Izhorskaya str., Moscow, 125412, Russia*

✉ E-mail: rychagov69@mail.ru
Received 26.12.14

A various features of the electrochemical behavior of number superfine carbon materials in electrolyte based on an ionic liquid 1-methyl-3-butilimidazolium tetrafluorineborate ($1Me3BuImBF_4$) were determined by voltammetry and impedance methods. A comparative analysis of the effect of the type and nature of the electrolyte material on the main electrochemical characteristics of carbon electrodes which may be used in supercapacitors was done. The effect of the impurities of water in the ionic liquid, as well as the influence of the crystal, semiconductor and structural properties of carbon materials to their electrochemical behavior was shown. A simplified equivalent circuit describing the impedance of superfine electrodes in ionic liquid was proposed. Data obtained by using the reference method of contact porosimetry and X-ray photoemission analysis can be used for the optimization of the activated carbon. Activated carbon is the most common used material for supercapacitors.
Key words: ionic liquid, activated carbon, carbon nanotubes, supercapacitor, impedance.

ВВЕДЕНИЕ

Одним из важнейших направлений современной электрохимической энергетики являются работы по созданию быстрозаряжаемых источников тока с высокими энергетическими характеристиками. С этой точки зрения наибольшего интереса заслуживают электрохимические суперконденсаторы (ЭХСК), принцип действия которых основан на заряжении поляризуемых электродов с высокоразвитой поверхностью [1, 2]. В большинстве случаев такие электроды изготавливаются из активированных углей и саж различных марок. В последние 15–20 лет широкое распространение получила новая группа таких высокодисперсных наноматериалов, как нанотрубки и нановолокна [3]. Наибольшей поверхностью обладают микропористые активированные угли и волокна (более 1000 $м^2/г$), при этом поверхность активированного угля отличается высокой энергетической неоднородностью и значительным разнообразием пористых структур. Для микропористых углей получены максимальные величи-

© РЫЧАГОВ А. Ю., ИЗМАЙЛОВА М. Ю., СОСЁНКИН В. Е., ВОЛЬФКОВИЧ Ю. М., ДЕНЬЩИКОВ К. К., 2015

ны обратимой ёмкости, достигающие 200–300 Ф/г и имеющие малые характерные времена заражения – разряжения порядка нескольких десятков секунд. Углеродные наноматериалы, наоборот, обладают высокой однородностью поверхности и регулярной структурой при удельных поверхностях, как правило, не превышающих 1000 $м^2$/г. Эти материалы обладают относительно низкой ёмкостью (до 100 Ф/г), но позволяют проводить процесс заряжения за доли секунды. Промежуточное положение занимают дисперсные графены (восстановленная окись графена), ёмкости которых могут приближаться к ёмкостям активированных углей [4, 5].

Одной из важнейших задач в области создания высокоэффективных ЭХСК является поиск электролитов с большим интервалом потенциалов разложения, что связано с квадратичной зависимостью энергии конденсаторов от максимального напряжения. Среди неводных электролитов можно выделить ионные жидкости (ИЖ), представляющие собой соли, состоящие из органического катиона и неорганического или органического аниона [6–8]. Повышенное внимание к ИЖ обусловлено наличием у них таких свойств, как относительно высокая электропроводность (порядка 10^{-4} $Ом^{-1}\cdot см^{-1}$), широкий интервал жидкого состояния (< 300 °C), высокое напряжения разложения (< 3 В), негорючесть, взрывобезопасность и нелетучесть (очень низкое давление паров), а также нетоксичность большинства из них.

Основными задачами данной работы являлись: исследование особенностей электрохимического поведения различных высокодисперсных углеродных материалов в электролитах на основе ИЖ, сравнение их с водными электролитами и поиск взаимосвязи характеристик ЭХСК с природой углеродного материала. Одной из задач также была оценка толерантности дисперсных углеродных электродов к примесям воды в ИЖ.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В качестве основного электролита нами была выбрана ИЖ 1-метил-3-бутилимидазолий тетрафторборат ($1Me3BuImBF_4$) и её растворы в пропиленкарбонате. Физико-химические свойства выбранной ИЖ представлены в табл. 1.

Пропиленкарбонат выбран нами в качестве добавки, повышающей электропроводность и снижающей вязкость ИЖ. Электроды, ИЖ и пропиленкарбонат проходили осушку под вакуумом при температуре 80 °C в течение часа.

В качестве рабочих электродов использовались следующие высокодисперсные углеродные материалы: однослойные углеродные нанотрубки (ОСУНТ) диаметром 1.5 нм, пиролитические многослойные углеродные нанотрубки (МСУНТ) диаметром от 9.5 до 20 нм, активированный углеродный нетканый материал (АУНМ), восстановленный оксид графена (ВОГ) с толщинами частиц от 1 до 10 графеновых слоёв [9], а также коммерческие материалы: порошковый графит (удельная площадь поверхности около 0.25 $м^2$/г) и активированные угли (АУ) марок ПФТ-310, ФАС и СКТ-6.

Основные электрохимические исследования проводились в специально сконструированной фторопластовой ячейке фильтр-прессной конструкции [10] с углеродными токоотводами, которая позволяет проводить измерения в широком интервале потенциалов и является коррозионностойкой к различным средам, включая крепкие растворы серной кислоты и щёлочи. В данной ячейке использовались сепараторы типа «Gore» (гидрофилизированный тефлон толщиной 15 мкм) и асбестовый сепаратор (толщиной 60 мкм), обладающие мезомакропористой структурой. Собранный в ячейке конденсатор представлял собой электрохимическую систему матричного типа, в которой электролит отсутствует в свободном состоянии, т. е. он находится только в порах электрохимической группы (электроды и сепаратор). Сборка ячеек проводилась на воздухе, при этом количество примеси воды не превосходило 0.5%. Измерения в растворах ИЖ проводились относительно потенциала активированного угля марки SAIT (Республика Корея) с устойчивым стационарным потенциалом, ёмкость которого примерно в 50–100 раз превосходила ёмкость рабочего электрода. Измерения в водных растворах проводились относительно ртутно-сульфатного и хлоридсеребряного электродов сравнения. Все потенциалы, приведённые в тек-

Таблица 1

Физико-химические свойства ионной жидкости $1Me3BuImBF_4$

t (плавления), °C	t (разложения), °C	Плотность, г/$см^3$ (25 °C)	Вязкость, сП (20 °C)	Электропроводность, $мОм^{-1}\cdot см^{-1}$
-83.5	305	1.180	233	4.7

сте, пересчитаны на величину обратимого водородного электрода (о. в.э.) для 0.5 M H_2SO_4. В качестве вспомогательного электрода для водных электролитов использовался активированный угольный электрод (активированная углеродная ткань марки СН-900, производство Японии) большой ёмкости. Данные, полученные на циклических вольтамперограммах (ЦВА), для более удобного сравнения ёмкостных характеристик в условиях разных скоростей развёртки потенциала представлены в виде вольтфарадных кривых. Такие кривые являются простой и наглядной формой масштабирования ЦВА, построенных в координатах дифференциальная ёмкость (C) – потенциал (E), где $C = dQ/dE = Id\tau/dE = I/w$; I – ток, Q – количество электричества; w – скорость развёртки потенциала, τ – время.

В ряде случаев исследования ёмкостных характеристик проводились в симметричных ячейках, состоящих из двух одинаковых электродов, разделённых пористым сепаратором. Измерения проводились по напряжению ячейки; при этом величина ёмкости отдельного электрода рассчитывалась как удвоенная ёмкость ячейки, отнесённая к массе одного электрода.

Основные электрохимические измерения проводились на потенциостате IPC-Pro3A. Для снятия спектров импеданса использовалась установка, включающая потенциостат Solartron 1286 с частотным анализатором Solartron 1255. Анализ циклической устойчивости проводился на циклёре Заряд 8М. Основные структурные характеристики и порометрические кривые были получены с применением метода эталонной контактной порометрии (МЭКП) [11] и данным низкотемпературной адсорбции азота, рассчитанным по методу БЕТ. Концентрация примеси воды в ИЖ определялась по методу Фишера. Количество и типы поверхностных функциональных групп активированных углей оценивались из данных рентгенофотоэмиссионного анализа (РФЭС) [12,13].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Трудности при исследовании пористых электродов в ИЖ возникают из-за высокой вязкости электролита. Данное обстоятельство требует длительного вымачивания электродов в ИЖ, проводимого при повышенных температурах. В ряде случаев полная пропитка микропор протекает только после нескольких циклов анодно-катодной поляризации, что приводит к подсушке всей электрохимической группы и росту внутреннего сопротивления ячейки. Одним из путей снижения вязкости при общем повышении проводимости электролита является разбавление ИЖ в органических растворителях. Для проведения данной работы (исходя из низкой летучести и токсичности) нами был выбран 50%-ный раствор ИЖ в пропиленкарбонате. Предварительно проведённые сравнительные эксперименты показали, что присутствие пропиленкарбоната в ИЖ практически не оказывает влияния на форму ЦВА. Влияние растворителя ограничивается небольшим ростом ёмкости (3–5%) и снижением внутреннего сопротивления ячейки.

Как видно из рис. 1, вольтфарадные кривые для различных высокодисперсных углеродных материалов существенно отличаются по форме и величине ёмкости. Наиболее вероятными процессами деструкции электролита являются процессы катодной

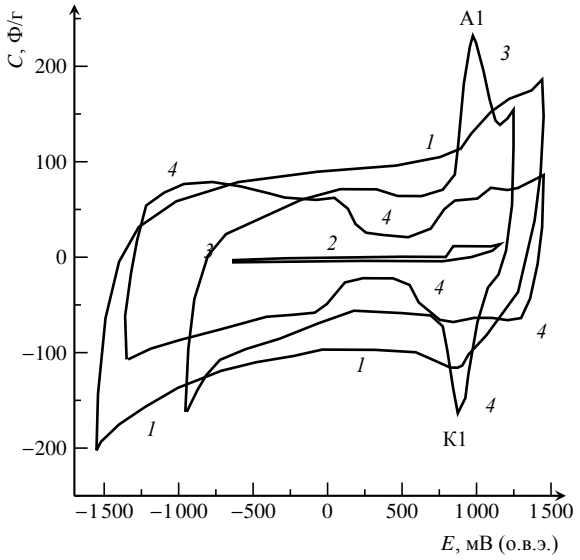


Рис. 1. Сравнение циклических вольтфарадных зависимостей для электродных материалов в 50%-ном растворе ИЖ: *1* – активированный уголь ФАС, *2* – активированный нетканый материал АУНМ (войлок), *3* – восстановленная окись графена (графены), *4* – однослойные углеродные нанотрубки (ОСУНТ)

полимеризации органического иона и анодного разложения тетрофторборат-иона до BF_3 и F_2. Из полученных данных (см. рис. 1) следует, что максимальной обратимостью процессов катодного заряжения обладают ОСУНТ. Это выражено наибольшей симметрией катодного и анодного хода вольтфарадных кривых. Присутствие воды (до 0.5%) не оказывает значительного влияния на «окно» потенциалов разложения ИЖ, но приводит к повышению саморазряда электрода за пределами интервала термодинамической устойчивости воды. Анодная деструкция ИЖ в присутствии воды может приводить к появлению в электролите плавиковой кислоты, что подтверждается коррозией металлических токовых коллекторов положительного электрода. Здесь необходимо указать, что «окна» потенциалов, приводимые в лите-

ратуре [6] для гладких электродов, как правило, оказываются завышенными по сравнению с пористыми углеродными электродами. Снижение величины «окна» в первом приближении коррелирует с ростом числа функциональных групп и открытых боковых граней на поверхности электрода. Нами было также отмечено, что для всех углеродных материалов в области положительных потенциалов наблюдается появление пары максимумов (А1 и К1 на рис. 1), величина заряда которых сильно зависит от типа материла.

Если для большинства исследуемых электродов значения обратимых ёмкостей в растворах ИЖ и в водных электролитах (в данном случае – серной кислоты) оказываются близкими, то для АУНМ величины ёмкостей расходятся более чем на два порядка (сравнение рис. 1 и рис. 2). Особенностью данного материала является высокая степень графитизации и относительно малый размер микропор (около 0.7 нм) [9]. По всей видимости, такая структура АУНМ обеспечивает сильную адсорбцию кислорода воздуха, которая приводит к появлению высокого стационарного потенциала (0.8–0.9 В) в сернокислотном электролите. Согласно данным элементного анализа АУНМ массовая доля кислорода превышает 14%. Присутствие в АУНМ адсорбированного кислорода приводит к большой необратимой ёмкости первого катодного цикла, максимум которой соответствует потенциалу восстановления кислорода до пероксида водорода. Прочность адсорбции кислорода в порах АУНМ очень высока так, что даже длительная вакуумно-термическая обработка не позволяет полностью удалить кислород из структуры АУНМ. Такие свойства поверхности определяют данный материал как специфически лиофобный по отношению к органическим электролитам, в результате чего измеряемая ёмкость АУНМ в ИЖ оказывается крайне низкой, а ёмкость АУНМ в кислоте – сильно завышенной благодаря кислородной псевдоёмкости. Кроме плохой смачиваемости, взаимодействие АУНМ с ИЖ может приводить к стерическим ограничениям, поскольку размер иона 1-метил-3-бутилимидазолия (0.9 нм) превосходит средний размер микропор.

На ёмкостных кривых ОСУНТ наблюдается ярко выраженный минимум (см. рис. 1), отличающий их от других углеродных материалов. Такой минимум может рассматриваться как область запрещённой проводимости нанотрубок полупроводникового типа [14, 15]. При этом потенциал середины области запрещённой проводимости полупроводниковых ОСУНТ должен соответствовать точке нулевого полного заряда (или уровню Ферми незаряженного электрода). Данное предположение подтверждается тем, что соотношение ёмкости в области минимума и средней ёмкости (вне минимума) совпадает с теоретически прогнозируемым соотношением нанотрубок полупроводникового и металлического типов (равным 3:1) [3]. Кроме того, подтверждением полупроводниковой природы данного минимума является равенство ширины запрещённой зоны для нанотрубок такого типа [16] и экспериментально наблюдаемого интервала минимума (около 0.5 В). Сравнение рис. 1 и рис. 2 показывает, что для серной кислоты интервал потенциалов запрещённой зоны сильно сдвинут в сторону отрицательных потенциалов, что также соответствует известным величинам потенциала нулевого заряда (ПНЗ) для кислых электролитов [17]. С практической точки зрения положение интервала потенциалов запрещённой зоны для ИЖ позволяет наиболее эффективно использовать однослойные нанотрубки как материал отрицательного электрода ЭХСК.

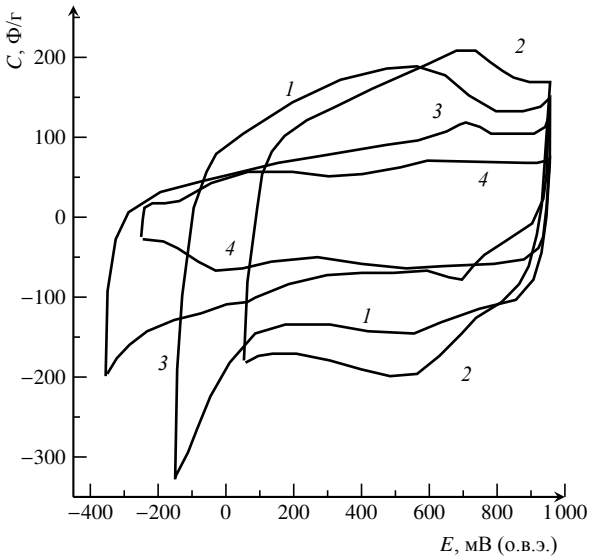


Рис. 2. Сравнение циклических вольтфарадных зависимостей для электродных материалов в 0.5 М растворе серной кислоты: *1* – активированный уголь ФАС, *2* – активированный нетканый материал АУНМ (войлок), *3* – восстановленная окись графена (графены), *4* – однослойные углеродные нанотрубки (ОСУНТ)

Согласно общепринятой классификации все дисперсные углеродные материалы могут быть разделены на губчатые (такие как активированные угли) и корпускулярные (такие как сажи). Несмотря на то что эта классификация является достаточно условной, у данных структур можно выделить ряд характерных особенностей. Для «губчатых» материалов следует ожидать более высокую адсорбционную способность, что в совокупности с диффузионным торможением может приводить к снижению скорости процессов заряжения. В свою очередь,

«корпускулярный» углерод за счёт электростатического отталкивания может создавать устойчивые суспензии, приводящие к потере контакта между частицами, что имеет существенное значение для вязких электролитов. В общем случае структура углеродных электродов ЭХСК с ИЖ должна иметь развитую мезопористую поверхность при низкой концентрации поверхностного кислорода. Этот вывод более детально будет обсуждаться ниже.

Выше было показано, что для углеродных материалов в ИЖ наблюдается пара максимумов (А1 и К1, рис. 1). Вклад псевдоёмкости (участвующей в реакции А1-К1) может быть оценён из отношения (R) количества электричества процесса К1 к ёмкости двойного электрического слоя ($R = Q_{K1}/C_Д$). Величина R показывает вклад псевдоёмкости реакции А1-К1 в суммарную величину заряда различных углеродных материалов. Наибольшее значение R (более 1000) получено на порошковом графите (рис. 3), а наименьшее значение R имеет место для ОСУНТ (менее 0.05). Величина R уменьшается в следующем ряду: графит, многослойные нанотрубки, активированные угли, однослойные нанотрубки. При этом разница R для самых активных и самых пассивных

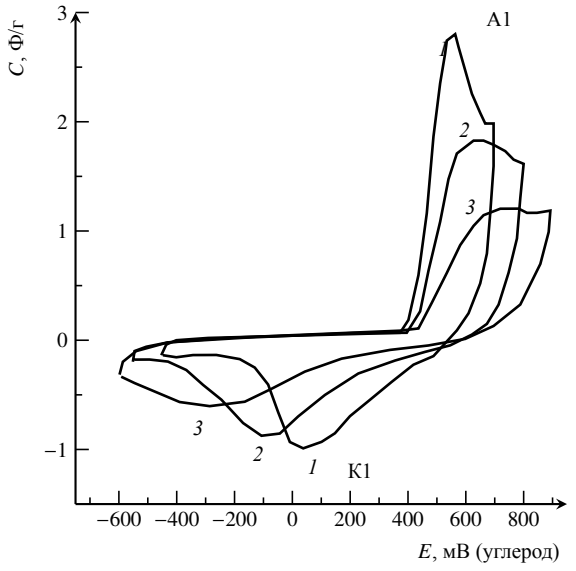


Рис. 3. Циклические вольтфарадные зависимости порошкового графита в растворе ионной жидкости при скоростях развёртки потенциала, мВ/с: *1* – 5, *2* – 20, *3* – 80

материалов достигает нескольких порядков. Отмечено, что материалы, обладающие высоким значением R, показывают существенное снижение «окна» устойчивости за счёт сокращения области катодной поляризации. То есть материалы, имеющие высокую псевдоёмкость А1-К1, легче полимеризуют ион имидозолия. Анализ зависимости R от структуры поверхности различных углеродных материалов показывает прямую связь процесса А1-К1 с присутствием на электроде открытых графитовых структур. При изучении электрохимического поведения многослойных нанотрубок различных диаметров было показано, что количество электричества процесса А1-К1 не связано с удельной поверхностью и морфологией данных материалов. Как правило, количество электричества А1-К1 несколько снижается во времени при глубоких катодных и анодных поляризациях. Проводя сравнительный анализ электрохимического поведения различных углеродных материалов в ИЖ, можно предположить, что наиболее вероятной поверхностью, отвечающей за протекание реакции А1-К1, являются боковые грани кристалла графита.

В процессе изучения природы максимумов А1-К1 нами был показан незначительный рост величины этого процесса с ростом концентрации ИЖ в электролите и снижение его величины с ростом глубины предварительной осушки электролита. Циклические испытания показали высокую устойчивость (5000 и более циклов) данного процесса при условии ограничения анодной поляризации до 1200 мВ. Наиболее высокой циклической устойчивостью отличаются многослойные нанотрубки, на которых наблюдается не один, а два обратимых максимума со средними потенциалами 950 и 1350 мВ.

Для понимания природы процесса А1-К1 показательным является сравнение гальваностатических кривых, полученных при разных температурах для порошкового графита (рис. 4). Как можно видеть, при повышении температуры в условиях быстрого заряжения (заряд 4 с при 1200 мВ, кривые *1* и *3*, см. рис. 4) наблюдается рост разрядного количества электричества, а при более глубоком заряжении (заряд 50 с при 1200 мВ, кривые *2* и *4*, см. рис. 4) его падение. В данном случае можно говорить, что рост температуры приводит к повышению обратимости процесса А1-К1 при снижении максимальной величины количества электричества. Кроме того, рост температуры приводит к значительному ограничению глубины катодной поляризации (снижает «окно» за счёт ускорения полимеризации ИЖ). Суммируя экспериментальные данные, показывающие зависимость процесса А1-К1 от влажности электролита, снижение величины заряда с ростом температуры, и учитывая, что потенциал реакции А1 близок к потенциалу окисления углерода в водных электролитах, можно рассматривать данный процесс как взаимодействие примесной воды с боковыми гранями кристаллических форм графита. Здесь необходимо указать, что вода не является самостоятельным агентом реакции А1-К1. Электрохимическая активность воды связана с наличием в ИЖ органического катиона имидозолия. Это подтверждается отсутстви-

ем подобного максимума при заряжении углеродных материалов в растворах тетрофторбората лития и других ИЖ, не содержащих ионов имидозолия. Участие органического катиона в процессе окисления примесной воды может быть объяснено с позиции высокой специфической адсорбируемости имидозолия на боковых гранях графита. Такой механизм подтверждается уменьшением катодной области «окна» (облегчённой полимеризацией адсорбированного имидозолия) для материалов, обладающих значительной псевдоёмкостью процесса А1-К1.

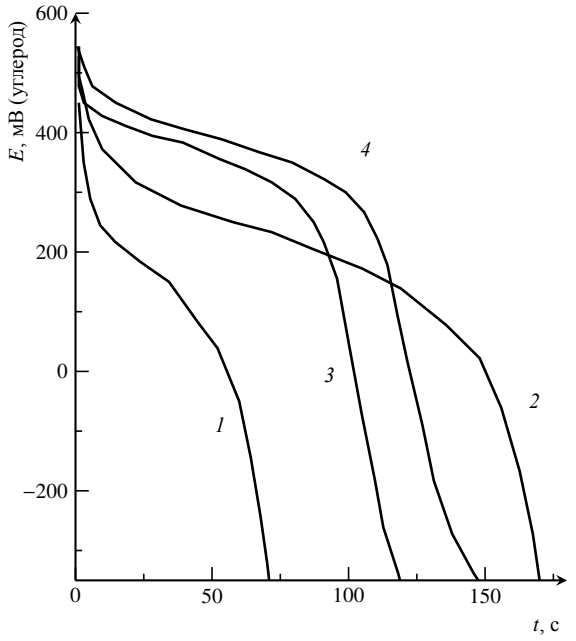


Рис. 4. Гальваностатические разрядные кривые порошкового графита током 1 мА, с массой электрода 32 мг: *1* – время заряжения 4 с при 20 °С; *2* – время заряжения 50 с при 2 °С; *3* – время заряжения 4 с при 60 °С; *4* – время заряжения 50 с при 60 °С

Исследования импеданса и сравнение заряжения двойного электрического слоя для разных электролитов проводились на многослойных нанотрубках. Выбор данных материалов был обусловлен возможностью получения ряда электродов, обладающих разными удельными поверхностями с близкой природой и морфологией. На рис. 5 показано сравнение спектров импеданса МСУНТ в области обратимого заряжения поверхности (образования двойного электрического слоя) многослойных нанотрубок в ИЖ и растворе серной кислоты. Как видно, основные отличия спектров сосредоточены в областях высоких и средних частот, импеданс которых в основном определяется подвижностями ионов электролита. Анализ полученных данных позволяет говорить, что импеданс в ИЖ для этой области частот контролируется диффузией. Данный факт нашёл своё отражение в появлении открытого импеданса Варбурга на упрощённой эквивалентной схеме (см. рис. 5), величина элемента Варбурга возрастает более чем на порядок при переходе от ИЖ к раствору серной кислоты. Полученные данные роста значения элемента Варбурга согласуются с величинами коэффициентов диффузии для этих электролитов (для ИЖ коэффициент диффузии $4 \cdot 10^{-7}$ см^2/с [7]). Дополнительным подтверждением адекватности данной схемы является близость величин ёмкости двойного электрического слоя, полученных из данных циклической вольтамперометрии и результата обсчёта спектров импеданса.

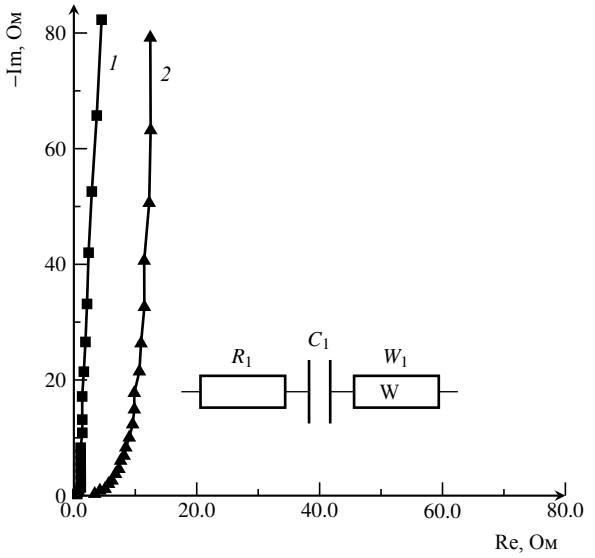


Рис. 5. Спектры импеданса (от 10 кГц до 0.1 Гц) и эквивалентная схема в области заряжения двойного электрического слоя для многослойных углеродных нанотрубок: *1* – в 0.5 М растворе серной кислоты, *2* – в 50%-ном растворе ИЖ

Более сложная картина наблюдается на спектрах импеданса в ИЖ, снятых для области потенциалов процесса А1-К1 (рис. 6). Основной вклад в форму спектра (см. рис. 6) вносит деформированный полукруг фарадеевского процесса. Деформация полукруга в области высоких частот, вероятнее всего, обусловлена диффузионными ограничениями процессов заряжения. Наиболее адекватно данный спектр описывается упрощённой эквивалентной схемой, показанной на рис. 6. За величину ёмкости двойного электрического слоя отвечает $C1$, а за величину обратимой псевдоёмкости – А1-К1 $C2$. Резистор $R2$ позволяет оценить характерное время (RC) заряжения псевдоёмкости $C2$, а $R1$ показывает внутреннее (высокочастотное) сопротивление ячейки. Необходимо отметить, что при обсчёте спектров импеданса ИЖ для обратимой и фарадеевской областей потенциалов (см. рис. 5 и рис. 6) величины элемента Варбурга оказываются достаточно близкими. Во всех случаях для ИЖ наблюдается рост ёмкости двойного электрического слоя при смещении

в положительную область потенциалов. В ряде случаев (в основном для области обратимого заряжения) с целью повышения точности расчёта ёмкости элемент Варбурга может быть заменён элементом постоянной фазы *CPE*. Это позволяет нивелировать отклонения, вызванные распределённым характером ёмкости рабочего электрода и поляризацией противоэлектрода.

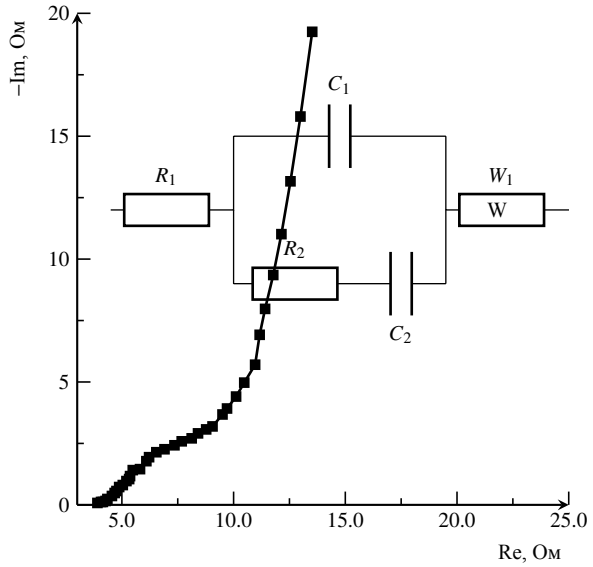


Рис. 6. Спектр импеданса (от 10 кГц до 0.01 Гц) и эквивалентная схема в области появления обратимой псевдоёмкости A1–K1 для многослойных углеродных нанотрубок в 50%-ном растворе ИЖ

Кроме импедансного метода, ёмкость двойного электрического слоя на многослойных нанотрубках измерялась с использованием циклической вольтаперометрии. При этом было показано, что величины удельной ёмкости двойного электрического слоя (рассчитанные на площадь поверхности, полученную по *BET*) имеют одинаковую величину (около 5 мкФ/см^2), как для ИЖ, так и для различных водных электролитов. Это вызывает интерес, прежде всего, потому, что ожидаемая разница в ёмкостях двойного электрического слоя, определяемая различием размеров ионов, должна быть более значительной. Данный факт пока не получил удовлетворительного объяснения. Возможно, равенство ёмкостей обусловлено участием примесей воды в процессе образования двойного электрического слоя для электролитов на основе ИЖ. Косвенным подтверждением этого является снижение ёмкости двойного электрического слоя (примерно на 5–7%) при глубокой осушке ИЖ и электродов.

С практической точки зрения для создания ЭХСК наиболее доступными высокодисперсными углеродными материалами являются активированные угли. Данные материалы при относительно низкой стоимости обладают высокой удельной поверхностью, широким спектром структурных видов и разнообразием физико-химических свойств. Как было показано выше, активированные угли обладают одним из наиболее широких интервалов рабочих потенциалов и высокими ёмкостями заряжения в ИЖ (см. рис. 1). Для проведения сравнительного анализа электрохимического поведения активированных углей в ИЖ и водных электролитах нами были выбраны коммерческие угли марок ФАС, СКТ-6 и ПФТ-310.

Наиболее важной характеристикой углеродных материалов являются величина площади удельной поверхности и распределение пор по размерам. Определение этих величин для используемых электродных материалов было проведено с использованием МЭКП [11]. Порометрические кривые выбранных активированных углей в интегральной форме представлены на рис. 7. Из анализа порометрических кривых следует, что для активированных углей удельная поверхность в основном определяется микропорами. Для всех приведённых углей доминирует микро/мезопористая структура при существенном различии средних размеров мезопор. Основные структурные характеристики приведены в табл. 2.

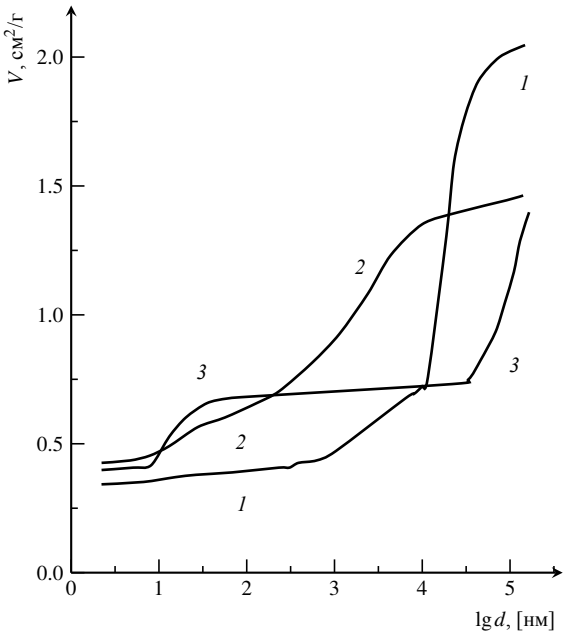


Рис. 7. Интегральные порометрические кривые (по методу МЭКП) активированных углей марок: *1* – ПФТ-310, *2* – СКТ-6, *3* – ФАС

Одним из факторов, определяющих электрохимическое поведение активированных углей, является присутствие на их поверхности адсорбированного и связанного кислорода. Наличие функциональных групп может быть оценено методом РФЭС [12,13].

Таблица 2

Основные характеристики активированных углей

Марка угля	Атомный состав O, %	Объём мезопор, $см^3/г$	Удельная поверхность мезопор, $м^2/г$	Удельная поверхность угля, $м^2/г$	Удельная ёмкость электрода в различных электролитах, Ф/г		
					30% KOH	32% H_2SO_4	ИЖ
ПФТ-300	9.21	0.39	22.6	890	70	–	50
ФАС	10.9	0.70	87.4	1040	110	130	100
СКТ-6	12.3	0.60	75.0	1090	130	160	70

Поверхностный атомный состав активированных углей типа ФАС, СКТ-6 и ПФТ-310, определённый методом РФЭС, представлен в табл. 2. При расчёте использовались величины интегральной интенсивности с учётом коэффициента элементной чувствительности. Из данных РФЭС следует, что все образцы содержат кислород (9–12%). Концентрация C–C, C–O и C=O связей на активированных углях составляла 70–78%, 17–24% и 4–6% соответственно. Наличие функциональных групп на поверхности активированных углей объясняется методом их получения. В процессе активации на поверхности углерода образуются поверхностные группы, которые, как правило, обеспечивают псевдоёмкостное поведение ЭХСК в водных электролитах [18]. Кроме того, появление поверхностного кислорода может быть обусловлено медленным воздушным окислением углерода при его хранении в контакте с кислородом воздуха.

Поскольку на величину удельной ёмкости электродов ЭХСК основное влияние оказывают площадь поверхности, размеры пор и наличие функциональных групп, нами была предпринята попытка провести сравнение данных параметров с ёмкостными характеристиками углей в различных электролитах. Химические, структурные и ёмкостные характеристики для выбранных нами активированных углей приведены в табл. 2. Ёмкости, указанные в табл. 2, получены из циклических вольтфарадных зависимостей, снятых при скорости развёртки потенциала 5 мВ/с. Пример такой зависимости, полученной для симметричного ЭХСК с ИЖ электролитом, показан на рис. 8, где величины ёмкостей пересчитаны на массу одного электрода.

Как следует из данных, приведенных в табл. 2, для водных электролитов наблюдается прямая, хотя и не пропорциональная, связь ёмкости электрода и удельной поверхности активированного угля. Однако использование в качестве электролита ИЖ приводит к потере связи ёмкости с удельной поверхностью. Так, для активированных углей типа ФАС и СКТ-6, имеющих примерно одинаковые удельные поверхности и близкие объёмы пор 1.4 $см^3/г$ и 1.46 $см^3/г$ соответственно, удельные ёмкости в ИЖ отличаются почти в 1.5 раза. Уголь ПФТ-300, имеющий очень большую разницу в средних размерах микро- и мезопор (см. рис. 7), показывает значительное снижение ёмкости электрода при переходе от водных сред к ИЖ. Это наблюдение согласуется

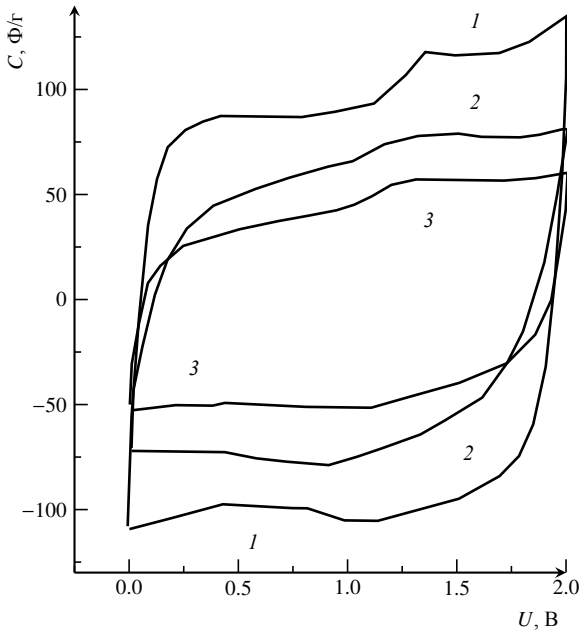


Рис. 8. Циклические вольтфарадные зависимости ячейки симметричного ЭХСК с ИЖ электролитом для активированных углей марок: *1* – ФАС, *2* – СКТ-6, *3* – ПФТ-310

с тезисом о транспортной роли мезопор в процессе заряжения высокодисперсных углеродных электродов [19]. В нашем случае радиус аниона BF_4^- составляет 0.45–0.49 нм, а радиус катиона $BuMeIm^+$ – 0.72–0.95 нм [6,20], что соизмеримо с размерами микропор и может служить причиной стерических и кинетических ограничений заряжения активированных углей. Проникновение крупных ионов в микропоры происходит с частичной или полной потерей сольватной оболочки [21]. Поэтому электросорбцию ионов в микропоре нельзя в полной мере отождествлять с образованием двойного электрического слоя, как в мезо- и макропорах. В общем случае

заряжение щелевидных пор, соизмеримых с размерами ионов (к примеру, ИЖ), можно рассматривать как процесс, сходный с интеркаляцией в межслоевое пространство графита. Такое заряжение должно тормозиться медленной диффузией (величина коэффициента диффузии здесь может оказаться существенно ниже, чем в свободной ИЖ). Данный вывод подтверждается значительной зависимостью ёмкости от температуры и скорости развёртки потенциала. К примеру, в работе [22] показана возможность заряжения микропористых углей при повышенных температурах в ИЖ с размерами ионов, превосходящими размеры пор, что указывает на сходство заряжения микропор с процессами твердофазного внедрения.

Кроме размерных факторов, при выборе оптимальных материалов для электродов необходимо учитывать концентрацию и природу поверхностных функциональных групп. Как было показано выше (см. рис. 1, 2), для углеродных материалов с высоким содержанием поверхностного кислорода величина ёмкости существенно зависит от типа электролита. Из табл. 2 следует, что уголь СКТ-6, имеющий максимальный процент поверхностного кислорода, показывает наибольшее значение удельной ёмкости для водных электролитов (11–15 мкФ/см^2). В данном случае вклад поверхностного кислорода подтверждается завышенной величиной удельной ёмкости, поскольку для большинства углеродных материалов величина истинной ёмкости двойного электрического слоя не превышает 10 мкФ/см^2 [23]. С учётом того, что поверхностные окислительно-восстановительные реакции протекают с полным переносом заряда, вклад псевдоёмкости может быть существенным, а для отдельных материалов (таких как АУНМ, см. рис. 2) определяющим. При сравнении удельных ёмкостей, близких по структуре углей, в ИЖ наблюдается обратная зависимость (снижение ёмкости с ростом поверхностного кислорода), что может объясняться блокировкой поверхности для ионов ИЖ.

Влияние поверхностного кислорода на электрохимическое поведение углей не ограничивается только псевдоёмкостным и блокирующим эффектами. Согласно полученных нами данных функциональные группы способны оказывать значительное влияние на саморазряд углеродных электродов. Кривые падения напряжения заряженного конденсатора могут быть условно разделены на участки быстрого и медленного саморазряда. Быстрый саморазряд проявляет взаимосвязь со структурными особенностями улей и может рассматриваться как релаксационный процесс перераспределения потенциала между поверхностями с разной доступностью. Медленный саморазряд проявляет прямую связь с поверхностной концентрацией кислорода и, вероятнее всего, обусловлен окислительно-восстановительными реакциями функциональных групп с участием примесей (прежде всего воды). В общем случае присутствие воды в ИЖ является одним из важнейших факторов, определяющих саморазряд углеродных электродов в условиях глубокого заряжения.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Среди наиболее важных выводов, полученных в результате проведения данной работы, можно выделить следующие.

Сравнительный анализ электрохимического поведения высокодисперсных углеродных материалов в ИЖ и водных электролитах показал, что основные различия процессов заряжения определяются наличием адсорбированного и химически-связанного кислорода. Для ИЖ кислород, находящийся в структуре углеродных материалов, приводит к блокировке поверхности и снижению «окна» устойчивости электролита.

Форма циклических вольтамперограмм для ОСУНТ определяется присутствием в их составе трубок, обладающих полупроводниковым типом проводимости.

Квазиобратимая псевдоёмкость (А1-К1), наблюдаемая для большинства углеродных материалов в электролитах на основе ИЖ, обусловлена примесью воды и протекает с участием иона имидозолия. Реакция, приводящая к появлению псевдоёмкости (А1-К1), локализована на боковых гранях графитовых структур поверхности углеродного материала. Материалы, обладающие значительной псевдоёмкостью (А1-К1), т. е. существенным вкладом в поверхность боковых граней графита, показывают снижение «окна» катодной поляризации за счёт облегчённой полимеризации ИЖ.

Показано, что наиболее эффективными отрицательными электродами для ИЖ являются материалы, поверхность которых определяется базальными гранями графита (такие как ОСУНТ), в то время как участие боковых граней графита для положительных электродов может увеличивать энергию конденсатора за счёт псевдоёмкости (А1-К1).

В результате анализа спектров импеданса были предложены упрощённые эквивалентные схемы, показывающие диффузионный контроль заряжения углеродных материалов в ИЖ и позволяющие проводить оценку ёмкости двойного электрического слоя.

Показано, что для активированных углей в ИЖ величина ёмкости и скорость заряжения во многом определяются мезопорами, а заряжение микропор

может рассматриваться как процесс внедрения органического иона, контролируемый замедленной диффузией.

Присутствие воды в ИЖ увеличивает ёмкость двойного электрического слоя, псевдоёмкость А1-К1, но приводит к росту саморазряда и гидролизу BF_4^- до плавиковой кислоты.

Благодарности

Авторы выражают благодарность А. В. Крестинину (Институт проблем химической физики РАН, Черноголовка), Л. В. Кузнецову (Сибирское отделение РАН, Новосибирск) за предоставленные образцы углеродных нанотрубок.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Conway B. E.* Electrochemical supercapacitors. Scientific fundamentals and technological applications. New York : Kluwer Academic Plenum. Publ., 1999. 698 p.

2. *Вольфкович Ю. М., Сердюк Т. М.* Электрохимические конденсаторы // Электрохимия. 2002. Т. 38, № 9. С. 1043–1068.

3. *Дьячков П. Н.* Углеродные нанотрубки. Строение, свойства, применения. М. : БИНОМ, 2006. 376 с.

4. *Zhu Y., Murali S., Stoller M. D., Ganesh K. J., Cai W., Ferreira P. J., Pirkle A., Wallace R. M., Cychosz K. A., Thommes M., Su D., Stach E. A., Ruoff R. S.* Carbon–based supercapacitors produced by activation of graphene // Science. 2011. Vol. 332. P. 1537–1541.

5. *Shulga Y. M., Baskakov S. A., Abalyaeva V. V., Efimov O. N., Shulga N. Y., Michtchenko A., Lartundo-Rojas L., Moreno L. A., Cabacas-Moreno J. G., Vasilets V. N.* Composite material for supercapacitors formed by polymerization of aniline in the presence of graphene oxide nanosheets // J. Power Sources. 2013. Vol. 224. P. 195–201.

6. *Galinski M., Lewandowskki A., Stepniak I. Ionic liquids as electrolytes* // Electrochim. Acta. 2006. Vol. 51. P. 5567–5580.

7. *Kroon M. C., Buijs W., Peters C. J., Witkamp G.-J.* Decomposition of ionic liquids in electrochemical processing // Green Chem. 2006. Vol. 8. P. 241–245.

8. *Измайлова М. Ю., Рычагов А. Ю., Деньщиков К. К., Вольфкович Ю. М., Выгодский Я. С., Лозинская Е. И.* Электрохимический конденсатор с электролитом на основе ионной жидкости // Электрохимия. 2009. Т. 45, № 8. С. 1014–1015.

9. *Рычагов А. Ю., Вольфкович Ю. М., Воротынцев М. А., Квачева Л. Д., Конев Д. В., Крестинин Н. В., Кряжев Ю. Г., Кузнецов В. Л., Кукушкина Ю. А., Мухин В. М., Соколов В. В., Червонобродов С. П.* Перспективные углеродные материалы для суперконденсаторов // Электрохим. энергетика. 2012. Т. 12, № 4. С. 167–180.

10. *Рычагов А. Ю., Вольфкович Ю. М.* Малообратимые процессы заряжения на высокодисперсных углеродных электродах // Электрохимия. 2009. Т. 45, № 3. С. 323–329.

11. *Volfkovich Yu. M., Bagotzky V. S., Sosenkin V. E., Blinov I. A.* The standard contact porosimetry // Colloids and Surfaces A : Physicochemical and Engineering Aspects. 2001. Vol. 187. P. 349–365.

12. *El-Merraoui M., Tamai H., Yasuda H., Kanata T., Monori J., Nadai K., Kaneko K.* Pore structures of activated carbon fibers from organometallics/pitch composites by nitrogen adsorption // Carbon. 1998. Vol. 36, № 12. P. 1769–1776.

13. *Samant P. V., Goncalves F., Freitas M. M. A., Pereiram M. F. R., Figueired J. L.* Preparation and modification of activated carbon fibres by microwave heating // Carbon. 2004. Vol. 42. P. 1315–1320.

14. *Ruch P. W., Hardwick L. J., Hahn M., Foelske A., Kotz R., Wokaun A.* Electrochemical doping of single-walled carbon nanotubes in double layer capacitors studied by in situ Raman spectroscopy // Carbon. 2009. Vol. 47. P. 38–52.

15. *Al-Zubaidi A., Inoue T., Matsushita T., Ishii Y., Hashimoto T., Kawasaki S.* Cyclic voltammogram profile of single-walled carbon nanotube electric double-layer capacitor electrode reveals dumbbell shape // J. Phys. Chem. C. 2012. Vol. 116. P. 7681–7686.

16. *Pichler T., Knupfer M., Golden M. S., Fink J.* Localized and delocalized electronic states in single-wall carbon nanotubes // Phys. Rev. Lett. 1998. Vol. 80, № 21. P. 4729–4732.

17. *Тарасевич М. Р.* Электрохимия углеродных материалов. М. : Наука, 1984. 251 с.

18. *Beguin F., Szostak K., Lota G., Frackowiak E.* A self-supporting electrode for supercapacitors prepared by one-step pyrolysis of carbon nanotube/polyacrylonitrile blends // Adv. Mater. 2005. Vol. 17. P. 238–2384.

19 *Vix-Guterl C., Frackowiak E., Jurewicz K., Friebe M., Parmentier J., Berguin F.* Electrochemical energy storage in ordered porous carbon materials // Carbon. 2005. Vol. 43. P. 1293–1302.

20. *Ue M., Ida K., Mori S.* Electrochemical properties of organic liquid electrolytes based on quaternary onium salts for electrical double-layer capacitors // J. Electrochem. Soc. 1994. Vol. 141. P. 2989–2996.

21. *Chmiola J., Yushin G., Gogotsi Y., Portet C., Simon P., Taberna P.* Anomalous increase in carbon capacitance at pore sizes less than 1 nanometer // Science. 2006. Vol. 313. P. 1760–1763.

22. *Balducci A., Dugasa R., Taberna P. L., Simona P., Plee D., Mastragostino M., Passerini S.* High temperature carbon–carbon supercapacitor using ionic liquid as electrolyte // J. Power Sources. 2007. Vol. 165. P. 922–927.

23. *Pandolfo A. G., Hollenkamp A. F.* Carbon properties and their role in supercapacitors // J. Power Sources. 2006. Vol. 157. P. 11–27.

REFERENCES

1. Conway B. E. *Electrochemical supercapacitors. Scientific fundamentals and technological applications.* N. Y., Kluwer Academic Plenum Publ., 1999, 698 p.

2. Vol'fkovich Yu. M., Serdyuk T. M. Electrochemical condensers. *Rus. J. Electrochem.*, 2002, vol. 38, no 9, pp. 935–959 (in Russian).

3. D'yachkov P. N. *Uglerodnye nanotrubki. Stroenie, svojstva, primeneniya* [*Carbon nanotubes Structure, properties, applications*]. Moscow, BINOM Publ., 2006, 376 p. (in Russian).

4. Zhu Y., Murali S., Stoller M. D., Ganesh K. J., Cai W., Ferreira P. J., Pirkle A., Wallace R. M., Cychosz K. A., Thommes M., Su D., Stach E. A., Ruoff R. S. Carbon–based supercapacitors produced by activation of graphene. *Science*, 2011, vol. 332, pp. 1537–1541.

5. Shulga Y. M., Baskakov S. A., Abalyaeva V. V., Efimov O. N., Shulga N. Y., Michtchenko A., Lartundo-Rojas L., Moreno L. A., Cabacas-Moreno J. G., Vasilets V. N. Composite material for supercapacitors formed by polymerization of aniline in the presence of graphene oxide nanosheets. *J. Power Sources*, 2013, vol. 224, pp. 195–201.

6. Galinski M., Lewandowskki A., Stepniak I. Ionic liquids as electrolytes. *Electrochim. Acta,* 2006, vol. 51, pp. 5567–5580.

7. Kroon M. C., Buijs W., Peters C. J., Witkamp G.-J. Decomposition of ionic liquids in electrochemical processing. *Green Chem.,* 2006, vol. 8, pp. 241–245.

8. Izmajlova M. Yu., Rychagov A. Yu., Den'shchikov K. K., Vol'fkovich Yu. M., Vygodskij Ya. S., Lozinskaya E. I. Electrochemical supercapacitor with electrolyte based on an ionic liquid. *Rus. J. Electrochem.*, 2009, vol. 45, no. 8, pp. 949–950 (in Russian).

9. Rychagov A. Yu., Vol'fkovich Yu. M., Vorotyncev M. A., Kvacheva L. D., Konev D. V., Krestinin N. V., Kryazhev Yu. G., Kuznecov V. L., Kukushkina Yu. A., Muhin V. M., Sokolov V. V., Chervonobrodov S. P. Perspektivnye uglerodnye materialy dlya superkondensatorov[Perspective carbon materials for supercapacitors]. *Elektrohimicheskaya ehnergetika* [*Electrochemical energetics*], 2012, vol. 12, no 4, pp. 167–180. (in Russian).

10. Rychagov A. Yu., Vol'fkovich Yu. M. Low–reversible charging processes on highly dispersed carbon electrodes. *Rus. J. Electrochem.*, 2009, vol. 45, no 3, pp. 304–311 (in Russian).

11. Vol'fkovich Yu. M., Bagotzky V. S., Sosenkin V. E., Blinov I. A. The standard contact porosimetry. *Colloids and Surfaces A : Physicochemical and Engineering Aspects,* 2001, vol. 187. pp. 349–365.

12. El-Merraoui M., Tamai H., Yasuda H., Kanata T., Monori J., Nadai K., Kaneko K. Pore structures of activated carbon fibers from organometallics/pitch composites by nitrogen adsorption. *Carbon,* 1998, vol. 36, no 12, pp. 1769–1776.

13. Samant P. V., Goncalves F., Freitas M. M. A., Pereiram M. F. R., Figueired J. L. Preparation and modification of activated carbon fibres by microwave heating. *Carbon*, 2004, vol. 42, pp. 1315–1320.

14. Ruch P. W., Hardwick L. J., Hahn M., Foelske A., Kotz R., Wokaun A. Electrochemical doping of single-walled carbon nanotubes in double layer capacitors studied by in situ Raman spectroscopy. *Carbon,* 2009, vol. 47, pp. 38–52.

15. Al-Zubaidi A., Inoue T., Matsushita T., Ishii Y., Hashimoto T., Kawasaki S. Cyclic voltammogram profile of single-walled carbon nanotube electric double-layer capacitor electrode reveals dumbbell shape. *J. Phys. Chem. C.,* 2012, vol. 116, pp. 7681–7686.

16. Pichler T., Knupfer M., Golden M. S., Fink J. Localized and delocalized electronic states in single-wall carbon nanotubes. *Phys. Rev. Let.*,1998, vol. 80, no. 21, pp. 4729–4732.

17. Tarasevich M. R. *Elektrohimiya uglerodnyh materialov [Electrochemistry of carbon materials]*. Moscow, Nauka Publ, 1984. 251 p.

18. Beguin F., Szostak K., Lota G, Frackowiak E. A self-supporting electrode for supercapacitors prepared by one-step pyrolysis of carbon nanotube/polyacrylonitrile blends. *Adv. Mater.*, 2005, vol. 17, pp. 238–2384.

19. Vix-Guterl C., Frackowiak E., Jurewicz K., Friebe M., Parmentier J., Berguin F. Electrochemical energy storage in ordered porous carbon materials. *Carbon*. 2005, vol. 43, pp. 1293–1302.

20. Ue M., Ida K., Mori S. Electrochemical properties of organic liquid electrolytes based on quaternary onium salts for electrical double-layer capacitors. *J. Electrochem. Soc.,* 1994, vol. 141, pp. 2989–2996.

21. Chmiola J., Yushin G., Gogotsi Y., Portet C., Simon P., Taberna P. Anomalous increase in carbon capacitance at pore sizes less than 1 nanometer. *Science*, 2006, vol. 313, pp. 1760–1763.

22. Balducci A., Dugasa R., Taberna P. L., Simona P., Plee D., Mastragostino M., Passerini S. High temperature carbon-carbon supercapacitor using ionic liquid as electrolyte. *J. Power Sources*, 2007, vol. 165, pp. 922–927.

23. Pandolfo A. G., Hollenkamp A. F. Carbon properties and their role in supercapacitors. *J. Power Sources*, 2006, vol. 157, pp. 11–27.

СВЕДЕНИЯ ОБ АВТОРАХ

Рычагов Алексей Юрьевич – канд. хим. наук, науч. сотрудник, федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт физической химии и электрохимии им. А. Н. Фрумкина Российской академии наук, Москва. Служебный телефон: (495) 955–40–19, e-mail: rychagov69@mail.ru

Измайлова Марианна Юрьевна – канд. техн. наук, младший науч. сотрудник, федеральное государственное бюджетное учреждение науки Объединенный институт высоких температур Российской академии наук, Москва. Служебный телефон: (495) 485-96-72, e-mail: maryann.izmailova@gmail.com

Вольфкович Юрий Миронович – д-р хим. наук, проф., главный научный сотрудник, федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт физической химии и электрохимии им. А. Н. Фрумкина Российской академии наук, Москва. Служебный телефон: (495) 955–40–19, e-mail: Yuvolf40@mail.ru

Сосёнкин Валентин Евсеевич – канд. техн. наук, старший науч. сотрудник, федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт физической химии и электрохимии им. А. Н. Фрумкина Российской академии наук, Москва. Служебный телефон: (495) 955–40–19, e-mail: vsosenkin@mail.ru

Деньщиков Константин Константинович – д-р техн. наук, проф., зав. сектором новых систем накопления энергии, федеральное государственное бюджетное учреждение науки Объединенный институт высоких температур Российской академии наук, Москва. Служебный телефон: (495) 485–96–72, (495) 485–99–63, e-mail: kdenshchikov@mail.ru