

УДК 541.136; 541.135.27

## ХАРАКТЕРИСТИКИ АКТИВНЫХ УГЛЕРОДНЫХ МАТЕРИАЛОВ ДВОЙНОСЛОЙНЫХ СУПЕРКОНДЕНСАТОРОВ В ЭЛЕКТРОЛИТЕ АЦЕТОНИТРИЛ – ТЕТРАМЕТИЛАММОНИЙ БИС(ОКСАЛАТО)БОРАТ

В. Д. Присяжный<sup>1</sup>, Н. И. Глоба<sup>1</sup>, О. Б. Пушик<sup>1</sup>, А. В. Потапенко<sup>1</sup>,  
М. Ю. Чайка<sup>2</sup>, В. В. Агупов<sup>2</sup>, В. С. Горшков<sup>2</sup>

<sup>1</sup>МВЭЭ НАН Украины, Киев, Украина

<sup>2</sup>ОАО ВСКБ «Рикон», Воронеж, Россия

E-mail: gnl-n@ukr.net

Поступила в редакцию 02.05.12 г.

Показана эффективность использования электролита на основе смеси ацетонитрил – тетраметиламмоний бис(оксалато)борат концентрацией 0.7 моль/кг в двойнослойных суперконденсаторах. Электрохимические характеристики активированных углеродных материалов марок Norit DLC Supra 30 и Каусорб-212 были определены в макетных образцах дисковой конструкции в габаритах 2016 методами гальваностатического и потенциодинамического циклирования.

*Ключевые слова:* электрохимический конденсатор, суперконденсатор, неводный электролит.

The efficiency of the electrolyte based on the mixture of acetonitrile – tetramethylammonium bis(oxalate)borate with the concentration of the latter 0.7 mol/kg in double layer supercapacitors has been shown. Electrochemical properties of active carbon materials Norit DLC Supra 30 and Kausorb-212 have been investigated in supercapacitor samples of disk construction in 2016 dimensions using potentiodynamic and galvanostatic methods.

*Key words:* electrochemical capacitor, supercapacitor, nonaqueous electrolyte.

### ВВЕДЕНИЕ

Двойнослойные суперконденсаторы (ДСК) относятся к перспективным электрохимическим системам, способным обеспечивать достаточно высокую мощность по сравнению с традиционными источниками тока. Однако при этом они характеризуются относительно низкими удельными характеристиками. Принцип работы ДСК основывается на заряде-разряде двойного электрического слоя, величина ёмкости которого зависит не только от свойств электродного материала, но и электролита, поскольку последний является непосредственным участником электрохимического процесса.

Широкое применение в качестве электролитов для современных ДСК нашли смеси на основе тетраалкиламмониевых солей тетрафтороборатов, гексафторфосфатов с общей формулой  $R_4NBF_4$ ,  $R_4NPF_6$ , где  $R_4N$  – катион тетраалкиламмониевой соли (метил (Me), этил (Et), бутил (Bu)) с ацетонитрилом или пропиленкарбонатом [1]. Вторым и наиболее исследуемым классом электролитов для ДСК являются так называемые ионные жидкости

с катионом на основе имидазолия или пиридиния. Однако такие электролиты имеют относительно низкую электропроводность, особенно в области комнатных и низких температур. В работе [2] рассмотрены электрохимические и физико-химические свойства ряда солей бис(оксалато)бората в растворах с пропиленкарбонатом. Установлено, что исследуемые соли хорошо растворимы в пропиленкарбонате и обеспечивают относительно высокий уровень электропроводности. Перспективность использования в электролитах для ДСК солей бис(оксалато)бората показана также авторами [3], поскольку электролиты, содержащие такие соли, могут проявлять протекторные свойства для защиты от коррозии [4]. Однако значения электропроводности таких растворов существенно меньше, чем в аналогичных растворах тетраалкиламмониевых солей в ацетонитриле.

В настоящей работе приведены результаты исследований электрохимических характеристик электродов на основе активных углей Norit DLC Supra 30 и Каусорб-212 в составе макетных образцов ДСК дисковой конструкции с использованием электролита на основе раствора тетраметилам-

моний бис(оксалато)бората в ацетонитриле. Для сравнения приведены результаты, полученные также в неводном электролите с тетраэтиламмоний тетрафторборатом.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Макетные образцы ДСК дисковой конструкции были изготовлены в габаритах 2016 и 2012. Толщина электродов составила: для габаритных размеров 2016 – 400 мкм, а для габаритных размеров 2012 – 100 мкм. Для изготовления электродов использовали два типа активных углей марок: Norit DLC Supra 30 (Голландия) и Каусорб-212 (Россия). Кроме основного углеродного материала, в состав электродной массы входили: электропроводящий наполнитель – технический углерод П-267Э и полимерное связующее – фторопластовая суспензия Ф-4Д в соотношении компонентов 83:10:7 (% мас.). Для получения эффективного распределения компонентов в составе смеси обработку последней проводили в шаровой вибрационной мельнице СВМ-04 с использованием шаров диаметром 7 мм, изготовленных из оксида циркония. Полученную сухую углеродную смесь вводили в предварительно разбавленную водно-спиртовую фторопластовую суспензию. Электроды толщиной  $400 \pm 20$  мкм и  $100 \pm 10$  мкм получали многоступенчатым каландрированием из сформированной углеродной массы. Из листов углеродного материала изготавливали диски диаметром 1.4 мм, которые наносили на поверхность корпуса и крышки прессованием. В табл. 1 представлены основные физико-химические характеристики используемых углеродных материалов.

Бис(оксалато)борат тетраметиламмония  $\text{Me}_4\text{NBOB}$  был синтезирован из смеси его гидроксида (25%-ный водный раствор, Синбиаз, Украина) с борной и щавелевой кислотами. Исходные реактивы были взяты исходя из соотношения 1:1:2 соответственно. Полученную смесь тщательно перемешивали и подвергали термической обработке при температуре 130–170°C, так что общая затрата энергии составляла примерно 300–350 кДж/моль. При этом основной процесс удаления воды наблюдался при температуре 120–160°C, при которой практически все химические процессы, связанные с синтезом соли, заканчивались. Полученный промежуточный продукт очищали путем его перекристаллизации из насыщенного раствора ацетонитрила, который удаляли методом отгонки: первоначально при комнатной температуре, затем, после удаления большей части ацетонитрила, температуру повышали до  $80 \pm 5^\circ\text{C}$  и сушили до получения белого кристаллического порошка. Окончательную сушку проводили при температуре  $120 \pm 5^\circ\text{C}$  в вакууме в течение 6–8 часов. Выход конечного продукта колебался от 60 до 70%, а полученная соль представляла собой белый мелкокристаллический порошок, хорошо растворимый в ацетонитриле и пропиленкарбонате.

Все операции по изготовлению электролитов и сборке макетных образцов ДСК проводили в сухом перчаточном боксе. Удельная электропроводность 0.7 моль/кг раствора  $\text{Me}_4\text{NBOB}$  в ацетонитриле при температуре 25°C была определена на основе кондуктометрических измерений с использованием импедансметра Z2000 (Elins, Россия) и оставляла 30 мСм/см. Для потенциодинамических измерений использовали потенциостат P-30 (Elins,

Таблица 1

Физико-химические свойства углеродных компонентов электродов суперконденсаторов

Наименование показателя	Norit DLC Supra 30	Каусорб-212	П267-Э
Удельная площадь поверхности, м <sup>2</sup> /г	1900	1450	160÷180
Размер частиц, мкм	13÷20	15÷20	10÷20
Объём микропор, см <sup>3</sup> /г	0.61	0.55	–
Объём мезопор, см <sup>3</sup> /г	0.25	0.20	–
Площадь поверхности мезопор, м <sup>2</sup> /г	90	–	–
Массовая доля золы, %	2	5	0.4
Влажность, %	3	5	-
Удельное объемное электрическое сопротивление, Ом·м	–	–	0.002

Россия). Исследования проводили в 3-электродной ячейке, содержащей платиновый рабочий электрод и электрод сравнения, а также вспомогательный углеродный электрод. Скорость развёртки потенциала – 5 мВ/с. Исследования проводили с использованием макетных образцов ДСК, что позволяло определить потенциалы окна электрохимической стабильности.

Для гальваностатических измерений были использованы блоки, изготовленные компанией TIONIT (Украина), снабженные специальной компьютерной программой задачи режимов циклирования и обработки результатов.

В табл. 2 приведены основные характеристики электродов ДСК, используемых при изготовлении макетных образцов.

Таблица 2

Основные характеристики электродов ДСК

Номер ДСК	Масса электродного материала, мг	Тип углеродного материала	Толщина электрода	Сепаратор
1	92.4	Каусорб-212	400	Нетканый полипропилен 100 мкм
2	93.0	То же	400	То же
3	91.3	»	400	»
4	–	Norit DLC Supra 30	390	»
5	46.5	То же	100	Celgard-2400
6	87.0	»	390	Целлюлозно-бумажный NKK TF 4030
7	87.0	»	390	То же

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Диапазон электрохимической устойчивости неводного электролита на основе  $\text{Me}_4\text{NBOB}$ , определенный из потенциодинамических зависимостей, полученных на платиновом электроде, составил примерно 2.7 В и находился в пределах  $-0.8 \div 1.9$  В (рис.1). Для сравнения на рис. 1 показана зависимость, полученная в растворе  $\text{Et}_4\text{NBF}_4$ . Анализ полученных зависимостей показывает, что диапазон потенциалов электрохимической стабильности электролита на основе смеси ацетонитрил –  $\text{Me}_4\text{NBOB}$  больше, чем для аналогичного раствора ацетонитрил –  $\text{Et}_4\text{NBF}_4$  (см. рис. 1).

Более существенно влияние природы аниона тетраалкиламмониевой соли проявляется на углеродном электроде. Так, при использовании электродов на основе углеродного материала Norit DLC Supra 30 потенциал электрохимической стабильности в макетном образце ДСК с электролитом ацетонитрил –  $\text{Me}_4\text{NBOB}$  достигает 2.8 В, а стабильность заряд-разрядной ёмкости при циклировании ДСК увеличивается. В ДСК с электролитом состава ацетонитрил –  $\text{Et}_4\text{NBF}_4$  область электрохимической стабильности меньше и снижается в процессе циклирования (рис. 2).

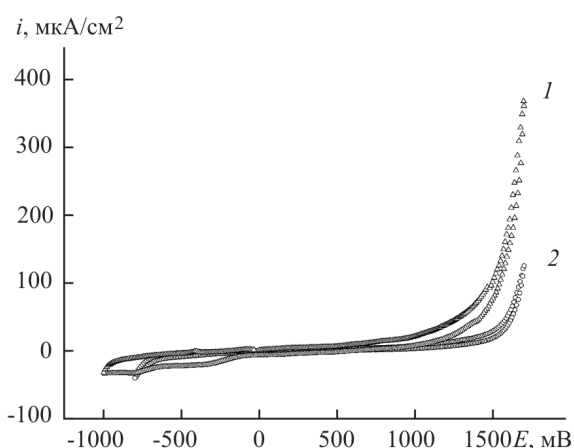


Рис. 1. Потенциодинамические характеристики, полученные на платиновом электроде в электролитах: 1 – ацетонитрил –  $\text{Et}_4\text{NBF}_4$  (концентрация соли 0.7 моль/кг); 2 – ацетонитрил –  $\text{Me}_4\text{NBOB}$ . Скорость развёртки потенциала – 5 мВ/с. Электрод сравнения – Pt, вспомогательный – углерод

Характер вольтамперных кривых определяется не только составом электролита, но и типом электродного материала. Так, для электродов, изготовленных на основе активного угля Каусорб-212, диапазон потенциалов электрохимической стабильности ниже, чем для электродов на основе Norit DLC Supra 30, и не превышает 2.5 В (см. рис. 2).

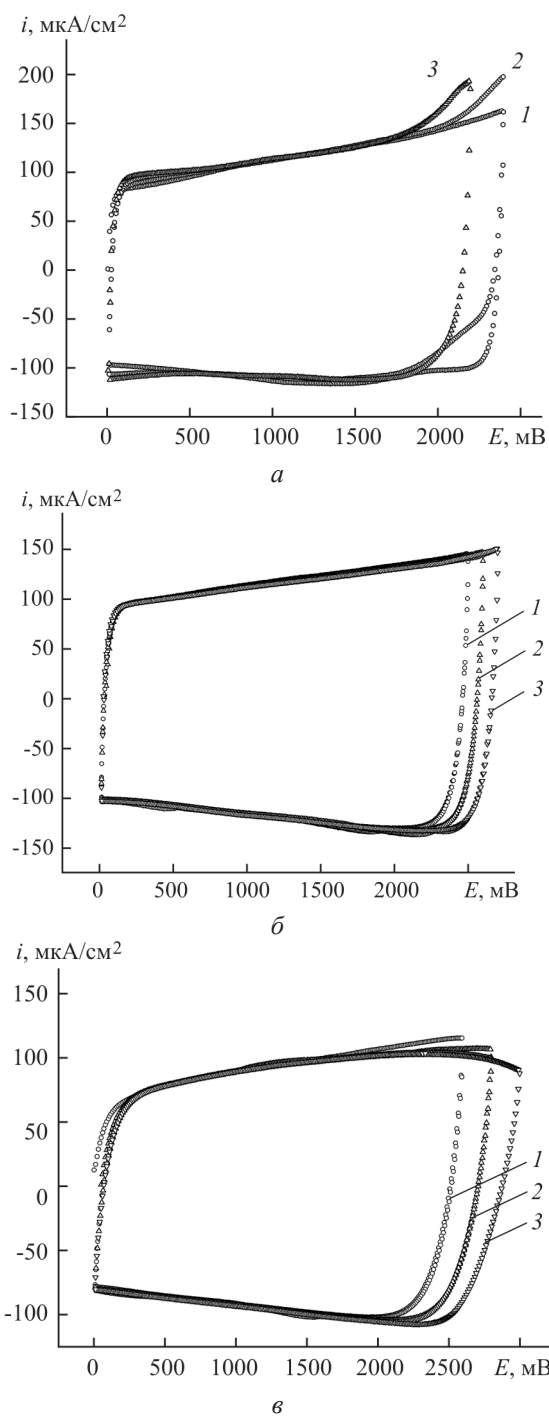


Рис. 2. Потенциодинамические характеристики, полученные на углеродном материале Norit DLC Supra 30 в электролитах: *а* – ацетонитрил –Et<sub>4</sub>NBF<sub>4</sub>; *б* – ацетонитрил – Me<sub>4</sub>NBOB. *в* – Каусорб-212 (410 мкм) в электролите ацетонитрил – Me<sub>4</sub>NBOB (0.7 моль/кг). Скорость развёртки потенциала – 5 мВ/с. 1, 2, 3 - номера кривых, полученных при развёртке до различных значений потенциалов

Увеличение напряжения с 2.8 до 3.0 В приводит к снижению тока на потенциодинамической кривой, что может быть вызвано увеличением

сопротивления, возникающим на электродной поверхности вследствие образования твердофазной плёнки как результата разложения оксалатоборатного аниона. Поскольку активный углеродный материал Norit DLC Supra 30 характеризуется более высокой удельной поверхностью, чем Каусорб-212, образование твёрдоэлектролитной пленки на его поверхности в меньшей степени влияет на общее сопротивление электрода.

Определение ёмкости ДСК в процессе циклирования проводили с использованием электродов из активного угля марки Norit DLC Supra 30 с толщиной 390 и 100 мкм. Для расчёта ёмкости использовали известное уравнение

$$C = \frac{Q}{E \cdot m}, \quad (1)$$

где  $Q$  – ёмкость, А·с;  $E$  – диапазон потенциалов циклирования, В;  $m$  – масса активного углеродного материала, г.

В неводном электролите на основе смеси ацетонитрил – Me<sub>4</sub>NBOB циклирование выполняли в интервалах напряжений 10–2600 мВ и 10–2200 мВ. Расчитанные по гальваностатическим зависимостям значения удельной ёмкости, которые устанавливались после нескольких первых циклов, составляли 42–43 Ф/г. Удельная ёмкость, полученная в электролите ацетонитрил – Me<sub>4</sub>NBOB при циклировании в интервале напряжений 10÷2200 мВ, составила 40.8 Ф/г, что примерно на 2 Ф/г ниже, чем при тех же условиях в электролите ацетонитрил – Et<sub>4</sub>NBF<sub>4</sub> (рис. 3). В целом полученные результаты показали, что электролиты на основе Me<sub>4</sub>NBOB имеют более широкий диапазон электрохимической стабильности, а электроды в макетах ДСК на основе активированного углеродного материала Norit DLC Supra 30 имеют удельную ёмкость 43 Ф/г при ёмкости макетного образца ДСК в габаритах дисковой конструкции 2016 – 1.8 Ф.

Важным фактором, определяющим мощность ДСК, является зависимость ёмкости от плотности тока заряда-разряда. На рис. 4 показана зависимость ёмкости электродов на основе Norit DLC Supra 30 и Каусорб-212 от плотности тока заряда-разряда. Увеличение плотности тока в 30 раз с 0.5 до 15 мА/см<sup>2</sup> приводит к снижению ёмкости примерно на 25 Ф/г для электродов на основе Каусорб-212 (рис.4).

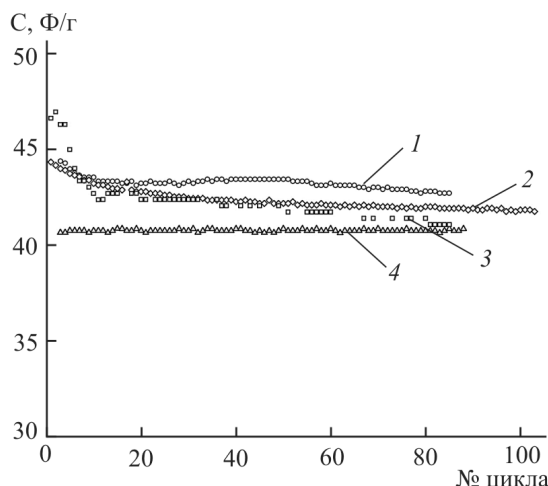


Рис. 3. Зависимость ёмкости электрода на основе Norit DLC Supra 30 с электролитом: ацетонитрил –  $\text{Et}_4\text{NBF}_4$  при циклировании до напряжения 2.2 В (кривая 2); ацетонитрил –  $\text{Me}_4\text{NBOB}$  при циклировании до 2.2 В (кривая 4) и 2.6 В (кривые 1 и 3 для габаритов ДСК 2016 и 2012 соответственно)

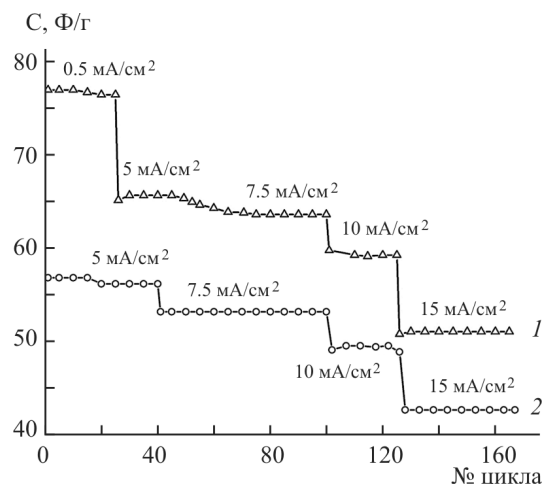


Рис. 4. Зависимость ёмкости электрода от плотности тока циклирования: 1 – Каусорб-212; 2 – Norit DLC Supra 30

Значение ёмкости ДСК в габаритах дисковой конструкции 2016 и 2012 представлены в табл. 3.

Таблица 3

Удельные характеристики электродов и макетов ДСК, полученные в процессе циклирования при 25 °С при плотности тока 5 мА/см<sup>2</sup>

№	Тип углерода и толщина электрода	Ёмкость ДСК, Ф	Удельная ёмкость, Ф/г	Диапазон потенциалов, мВ
1	Каусорб-212 (410 мкм)	1.89	42.6	10÷2600
2	Norit DLC Supra 30 (390 мкм)	1.89	43.0	10÷2600
3	Norit DLC Supra 30 (100 мкм)	0.55	42.0	10÷2600
4	Norit DLC Supra 30 (390 мкм)	1.80	40.8	10÷2200
5	Norit DLC Supra 30 (390 мкм)	1.89	42.6	10÷2200

Примечание. В ДСК № 1–4 электролит ацетонитрил –  $\text{Me}_4\text{NBOB}$ , в №5 ацетонитрил –  $\text{Et}_4\text{NBF}_4$ .

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В работе представлены результаты электрохимических исследований активных углеродных материалов Norit DLC Supra 30 и Каусорб-212 в электролите на основе растворов бис(оксалато)бората тетраалкиламмония в ацетонитриле. Исследования проведены в ДСК дисковой конструкции в габаритах 2012 и 2016. Показано, что электролиты, содержащие в качестве электропроводной добавки  $\text{Me}_4\text{NBOB}$ , характеризуются приемлемым значением удельной электропроводности и обеспечивают широкий диапазон потенциалов электрохимической стабильности и удельной ёмкости исследуемых углеродных материалов. Это позволяет считать их использование эффективным с углеродными материалами, имеющими высокую удельную поверхность.

*Работа выполнена при финансовой поддержке НАН Украины.*

*Работа выполнена при финансовой поддержке Минобрнауки России на оборудовании ЦКП «Наноэлектроника и нанотехнологические приборы» (контракт № 16.552.11.7048).*

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Conway B. Electrochemical Supercapacitors : Scientific Fundamentals and Technological Applications. New York : Kluwer-Plenum, 1999.
2. Nanbu N., Ebina T., Uno H., Ishizawa S., Sasaki Y. // Electrochim. Acta. 2006. Vol. 52, № 4. P.1763–1770.
3. Waldvogel S. R., Malkowsky I. M., Grisbach U., Pütter H., Fischer A., Hahn M., Kötz R. // Electrochem. Commun. 2009. Vol. 11. P. 1237–1241.
4. Xu K., Zhang S., Jow T. R., Xu W., Angell C. A. // Electrochem. and Solid-State Lett. 2002. Vol. 5, № 1. P. A26–A29.