ЭЛЕКТРОХИМИЯ, 2021, том 57, № 11, с. 703–706

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

УДК 621.355

ВЛИЯНИЕ МОЛЯРНОСТИ ВОДНОГО ЭЛЕКТРОЛИТА НА ХАРАКТЕРИСТИКИ СУПЕРКОНДЕНСАТОРА С ЭЛЕКТРОДАМИ НА ОСНОВЕ УГЛЕРОДНЫХ МАТЕРИАЛОВ

© 2021 г. Л. В. Табулина[a, *, **], В. А. Лабунов[a], Д. В. Грапов[a, *], Ю. М. Кукуть[a], К. В. Иванов[a], А. В. Бильдюкевич[b], А. А. Шустиков[b]**

[a] *Учреждение образования "Белорусский государственный университет информатики и радиоэлектроники", Минск, Беларусь*

[b] *Институт физико-органической химии НАН Беларуси, Минск, Беларусь*

**e-mail: tabulina_ludmila@rambler.ru*

***e-mail: l.tabulina@bsuir.by*

****e-mail: dzmitry_hrapau@bsuir.by*

Поступила в редакцию 30.11.2020 г.
После доработки 11.02.2021 г.
Принята к публикации 16.03.2021 г.

Исследовано влияние молярной концентрации водных электролитов на емкостные характеристики суперконденсаторов (СК), в которых в качестве электродных материалов использованы аморфный углерод или углеродные нанотрубки. В качестве электролитов использованы водные растворы серной кислоты с концентрацией 1–6 М. Показано, что удельная емкость СК существенно зависит от концентрации электролита, свойств электродного материала, методов обработки углеродных материалов для увеличения их смачиваемости водными электролитами.

Ключевые слова: суперконденсатор, углеродные электроды, водные электролиты

DOI: 10.31857/S0424857021110086

ВВЕДЕНИЕ

Суперконденсаторы (**СК**) – это устройства для хранения энергии, принцип функционирования которых основан на зарядке емкости двойного электрического слоя, формирующегося на границе электрод/электролит. Эксплуатационные характеристики СК обусловлены отсутствием в них электролитических реакций в процессах заряда–разряда, т.е. критическим при их эксплуатации является омическое сопротивление [1]. В большой степени мощность и энергия устройств СК определяются электрическими свойствами материалов электродов, поэтому многочисленные исследования и разработки устройств СК направлены на поиск новых электродных материалов с улучшенными характеристиками. Важную роль в функционировании СК имеют и свойства электролитов, от которых зависит их внутреннее сопротивление [2]. Вследствие этого влияние физико-химических свойств электродных материалов и электролитов на энергетические характеристики устройств СК необходимо рассматривать комплексно. Результаты, представленные в научных публикациях, не всегда однозначны из-за разных способов изготовления электродов и использования отличающихся по физико-химическим свойствам электролитов.

Цель настоящей работы состоит в исследовании комплексного воздействия электродных составляющих СК из разных углеродных материалов и молярной концентрации водных электролитов на энергетические свойства этих изделий. В работе изучено влияние концентрации электролита на удельную емкость СК и эффект смачивания, который определяет степень контакта водного электролита с поверхностью электродного материала [3].

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для формирования устройств СК в работе использованы: аморфный углерод (марка П-803) и многостенные углеродные нанотрубки (**УНТ**) фирмы "Fibermax" (Китай). Модельная конструкция СК представлена на рис. 1. Обкладки корпуса с токопроводящими контактными площадками изготовлены из фольгированного стеклотекстолита. Графитовые прокладки выполнены из графитовой бумаги (прессованные хлопья пиролитического графита) толщиной 0.8 мм. Они

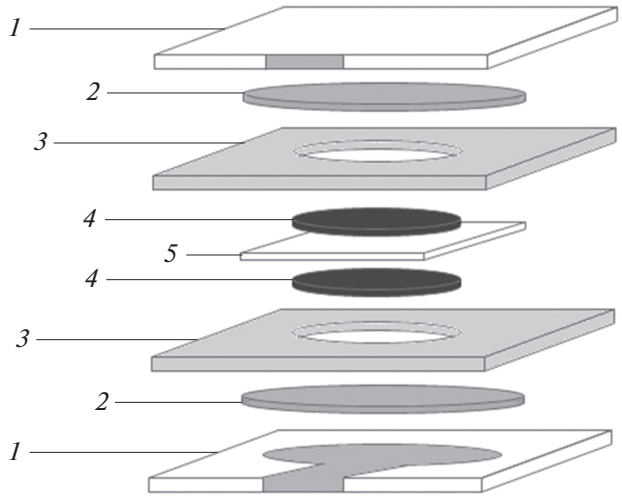

Рис. 1. Модельная конструкция суперконденсатора: *1* – обкладка корпуса с контактной площадкой; *2* – графитовые прокладки; *3* – трафаретный слой; *4* – электродный материал; *5* –мембрана-сепаратор.

использованы для защиты токопроводящей системы обкладок от коррозии при измерениях емкостных характеристик СК. В отверстия площадью 1 см^2 трафаретного слоя, изготовленного из полиимидной пленки толщиной 100 мкм, размещали электродный материал. В качестве мембраны-сепаратора в СК использована полисульфоновая пленка толщиной 80 мкм со сквозными порами размером 50–100 нм (ТУ BY 100185198.091-2008). Герметизацию электродного материала и электролита осуществляли зажимами из нержавеющей стали. В качестве электролитов в СК использованы растворы серной кислоты (H_2SO_4) с концентрацией 1–6 М. Для повышения смачиваемости углеродных материалов водными электролитами использованы: 1 – обработка электродного материала в парах изопропилового спирта (C_3H_7OH) до сборки СК; 2 – электролит с добавкой C_3H_7OH в соотношении электролит : спирт – 9 : 1 (объемно) [3]. Обработку углеродных материалов в парах C_3H_7OH осуществляли в емкости с притертой крышкой, на дне которой находился спирт, над поверхностью которого на подставке размещали углеродный материал. Длительность обработки составляла ~8 ч. Исследование влияния C_3H_7OH на удельную емкость СК проводили с использованием аморфного углерода и 1 М водного раствора H_2SO_4. Использованные в работе H_2SO_4 и C_3H_7OH имели классификацию “х. ч.”.

Для определения поверхностных свойств использованных электродных материалов измерены значения их удельной поверхности по адсорбции азота на приборе NOVA 2200 (Quantachrome Corp. США). Структурные характеристики УНТ исследованы методами просвечивающей электронной микроскопии (**ПЭМ**) и спектроскопии комбинационного рассеяния света (спектры КР), элементный состав изучен рентгеновской энергодисперсионной спектроскопией (**РЭДС**). Данные ПЭМ получены на микроскопе JEOL 100 CX (Япония), спектры КР – на конфокальном микроскопе Confotee NR (Беларусь) при длине лазерного излучения 473 нм, спектры РЭДС – на приборе Bruker (Япония). Энергетические характеристики СК изучали на потенциогальваностате METROHM AUTOLAB PGStat 302N (Нидерланды) методом циклической вольтамперометрии (**ЦВА**), используя симметричную двухэлектродную схему измерения при параметрах: окно потенциала ±1 В, скорость развертки потенциала 0.1 В/с, 10 циклов развертки. Значения удельной емкости рассчитывали по формуле:

$$C_{\text{уд}} = \frac{Q}{\Delta V m}, \qquad (3)$$

где Q – заряд (Кл), в СК, ΔV – диапазон развертки потенциала (В), m – масса электродного материала (г).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

По данным адсорбционных исследований, значения удельной поверхности аморфного углерода и УНТ соответственно равны 620 и 286 м^2/г. Снимок ПЭМ и спектр КР УНТ представлены на рис. 2. Снимок ПЭМ показывает, что основную часть массива УНТ составляют различающиеся по диаметру УНТ, объединенные в жгуты. Материал содержит примеси в виде бесформенных конгломератов (рис. 2а). На спектре КР УНТ (рис. 2б) зарегистрированы полосы в областях 1300–1400 см$^{-1}$ (D-полоса) и 1500–1600 см$^{-1}$ (G-полоса). D-полоса соответствует колебаниям связей С–С в аморфном углероде, либо в дефектных участках стенок УНТ, G-полоса – графеновой структуре УНТ.

Анализ элементного состава массива УНТ (данные РЭДС) показывает, что он содержит углерод, кислород, алюминий, железо, соответственно, мас. %: 96.50, 1.38, 0.70, 1.33. Высокое содержание углерода в этом материале указывает на принадлежность основной доли примесей в массиве УНТ аморфному углероду, что является одной из причин появления D-полосы на спектре КР массива УНТ. Элементный состав УНТ также показал, что содержание кислородсодержащих групп в структуре компонентов его массива является незначительным. Это указывает на гидрофобные свойства этого материала. Кроме того, низкое содержание ионов железа (металла с переменной валентностью) в массиве УНТ снижает вероятность появления фарадеевских эффектов

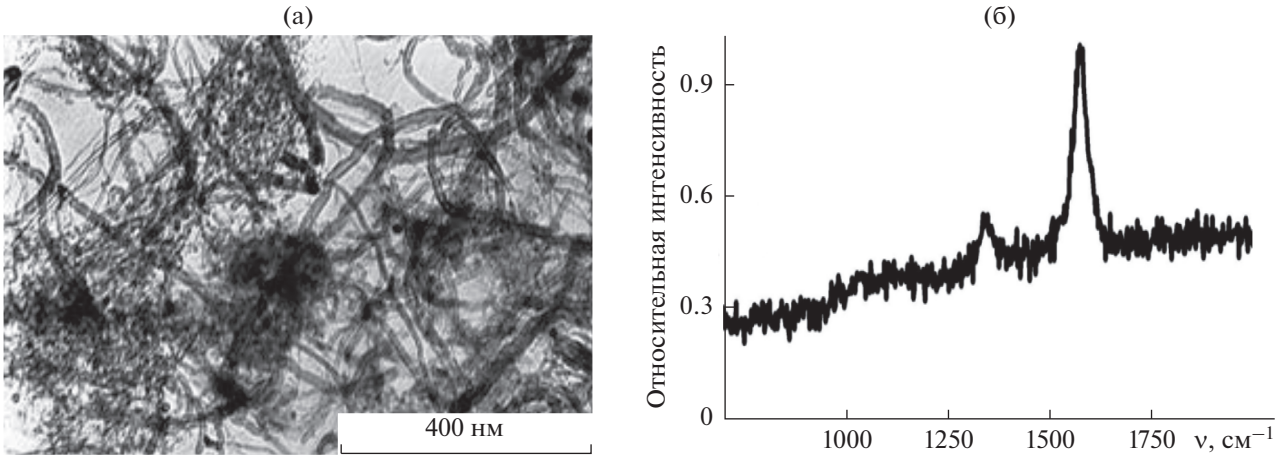

Рис. 2. Снимок ПЭМ (а) и спектр КР (б) УНТ.

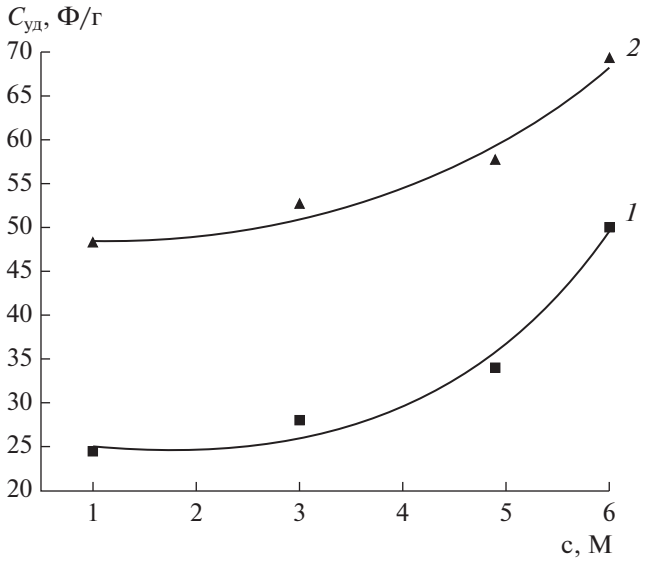

Рис. 3. Зависимости $C_{уд}$ СК от концентрации H_2SO_4. Электродные материалы: *1* – активированный уголь; *2* – УНТ.

[1] при исследовании емкостных характеристик конструкций СК с этим материалом.

Сопоставление значений $C_{уд}$ СК, в которых были использованы разные варианты воздействия C_3H_7OH на аморфный углерод: в парах, либо при введении C_3H_7OH в электролит, показало, что 1-й вариант эффективнее. Значение $C_{уд}$ СК для 1-го варианта равно 30 Ф/г, для 2-го – 5 Ф/г. Вследствие этого, последующие исследования влияния молярной концентрации электролита на емкостные характеристики СК проводили для конструкций, в которых использованы электродные материалы, подвергнутые обработке в парах C_3H_7OH.

Влияние молярной концентрации электролитов на емкостные характеристики исследованных СК иллюстрируют данные рис. 3. Их анализ указывает на последовательное возрастание значений $C_{уд}$ СК при увеличении молярной концентрации электролита. Достигаемые значения $C_{уд}$ СК при одинаковых молярных концентрациях H_2SO_4 выше для СК с электродами из УНТ, несмотря на то, что значение удельной поверхности УНТ по сравнению с аморфным углеродом примерно в 2 раза ниже (рис. 3, кривые *1*, *2*).

На рис. 4 представлены графики ЦВА СК, в конструкциях которых были использованы массивы УНТ и электролиты с разной молярной концентрацией H_2SO_4. Они совпадают с приведен-

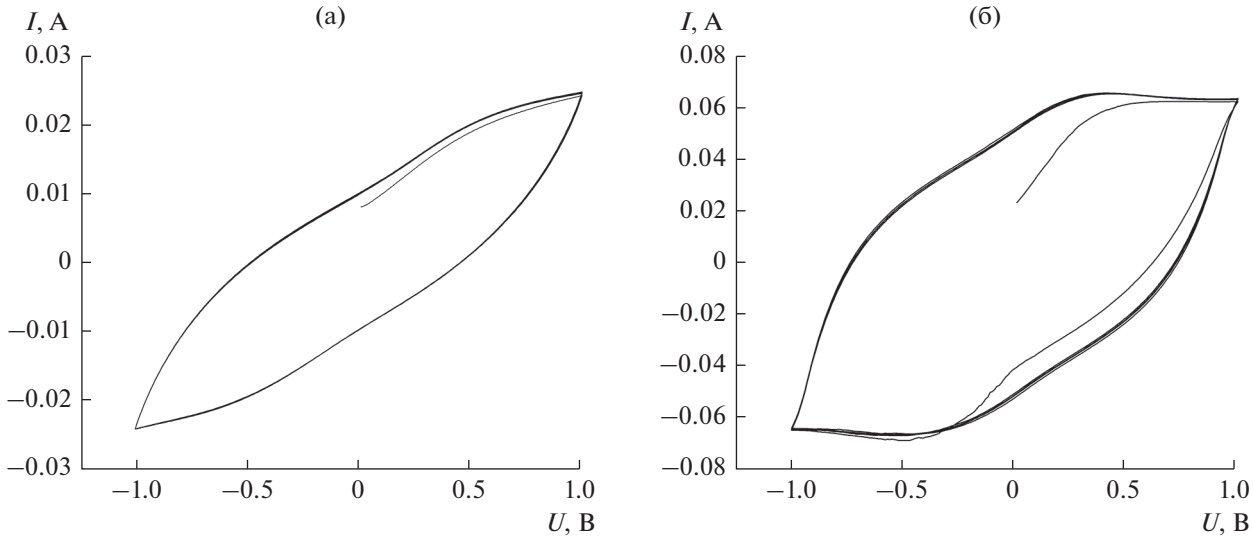

Рис. 4. Графики ЦВА СК с электролитами: а – 1 М, б – 6 М H_2SO_4.

ными в работе [4]. На рис. 4 графики ЦВА показывают, что увеличение молярной концентрации H_2SO_4 в электролитах способствует не только увеличению значений $C_{уд}$ СК, но приближает форму кривой ЦВА к прямоугольной (рис. 4б). Это свидетельствует о снижении внутреннего сопротивления СК и повышении их КПД [1].

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Проведенные исследования позволили установить:

– увеличение молярной концентрации электролита способствует повышению удельной емкости СК и приближает форму графика ЦВА к прямоугольной;

– достигаемые значения удельной емкости СК зависят от свойств электродных материалов, но величина их удельной поверхности не гарантирует пропорционального увеличения емкости СК;

– достигаемые значения удельной емкости СК существенно зависят от методов, направленных на улучшение смачивания электродного материала электролитом.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Conway, B.E., *Electrochemical Supercapacitors. Scientific Fundamentals and Technological Applications*, N.Y.: Kluwer Academic. Plenum Pullishers, 1999, 366 p.

2. Conzalez, A., Goikolea, E., Barrena, J.A., and Mysyk, R., Review on supercapacitors: Technologies and materials, *Renewable and Sustainable Energy Reiews*, 2016, vol. 58, p. 1189.

3. Gromadskyi, D.G., Chae, Ju.H., Norman, S.A., and Chen, G.Z., Correlation of energy storage performance of supercapacitor with iso-propanol improved wettability of aqueus electrolyte on activated carbon electrodes of various densities, *Appl.Energy*, 2015, vol. 159, p. 39.

4. Zhang, X., Wang, X., Jiang, L., Wu, H., Wu, Ch., and Su, Ji, Effect of aqueous electrolytes on the electrochemical behaviors of supercapacitors based on hierarchically porous carbons, *J. Power Sources*, 2012, vol. 216, p. 290.