

**ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ, СТРУКТУРНЫЕ
И ТЕРМОГРАВИМЕТРИЧЕСКИЕ ИССЛЕДОВАНИЯ АКТИВИРОВАННЫХ
СУПЕРКОНДЕНСАТОРНЫХ ЭЛЕКТРОДОВ НА ОСНОВЕ
КАРБЕНИЗИРОВАННОЙ ЦЕЛЛЮЛОЗНОЙ ТКАНИ**

© 2020 г. Ю. М. Вольфович^{а,*}, А. Ю. Рычагов^а, М. Р. Киселев^а,
В. Е. Сосенкин^а, А. Ф. Селиверстов^а

^аРоссийская академия наук, Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина, Москва, Россия

*e-mail: yuvolf40@mail.ru

Поступила в редакцию 27.05.2019 г.

После доработки 11.06.2019 г.

Принята к публикации 03.09.2019 г.

Методом высокотемпературной безреагентной активации карбонизированной целлюлозной ткани изготовлены суперконденсаторные (СК) электроды с разными временами t быстрой активации. Методом эталонной контактной порометрии установлено, что с увеличением t возрастает как степень гидрофиллизации электродов, так и величина площади удельной поверхности. Термогравиметрическим методом установлено, что на кривых масса–температура имеются две ступеньки в интервалах температур от 25 до 100°C и от 500 до 650°C и плато в интервале от 200 до 400°C. Потенциодинамическим методом для симметричных суперконденсаторов (СК) получены вольт-фарадные кривые, которые характерны для двойнослойных СК. С увеличением t происходит увеличение емкости электродов от 130 до 170 Ф/г в 30%-м растворе КОН, вероятно, вследствие возрастающего влияния поверхностных групп. Установлено, что ток саморазряда возрастает с увеличением t . При напряжении заряда 1.4 В можно получить максимальную удельную энергию импульсных СК. Проведены ресурсные испытания импульсного симметричного СК на основе активированных угольных электродов с $t = 60$ с. Показано, что данные СК способны выдерживать длительное циклирование (минимум несколько тысяч циклов) без заметной деградации при незначительном падении емкости.

Ключевые слова: активированный уголь, целлюлозная ткань, метод эталонной контактной порометрии, термогравиметрия, поверхностные группы, саморазряд

DOI: 10.31857/S0044453720040251

Суперконденсаторы (СК) подразделяются на двойнослойные суперконденсаторы (ДСК), основанные на перезарядке двойного электрического слоя (ДЭС), на псевдоконденсаторы (ПсК), основанные на протекании квазиравновесных фарадеевских реакций и гибридные суперконденсаторы (ГСК), в которых один из электродов является двойнослойным, а другой псевдоконденсаторным [1, 2]. В качестве псевдоконденсаторных электродов используются электропроводящие полимеры (полианилин, полипиррол, полиацетилен, поли-парафенилен, политиофен и их производные), а также некоторые оксиды (MnO_2 , RuO_2 , V_2O_5 , $LiCoO_2$, $LiNiO_2$ и др.). В качестве двойнослойных электродов обычно используются высокодисперсные углеродные электроды (ВДУЭ) с высокой площадью удельной поверхности ~ 500 – 2500 м²/г. Это обусловлено тем, что емкость ДЭС в первом приближении пропорциональна площа-

ди удельной поверхности. В качестве ВДУЭ используются активированные угли (АУ), сажи, углеродные нанотрубки, графены, карбидные угли, углеродные аэрогели и ксерогели. Чаще всего используются АУ вследствие их относительной дешевизны и высокой удельной поверхности. В качестве исходного сырья для АУ применяются природные материалы (древесина, скорлупа орехов, фруктовые косточки, смола, кокс, сахар и др.) а также синтетические материалы (полиакрилонитрил, вискоза и др.). Исходное сырье вначале карбонизируется без доступа воздуха при повышенной температуре, а затем активируется при температуре 500–1100°C в атмосфере водяного пара, диоксида углерода, кислорода и др. При этом происходит выжигание части углерода с образованием разветвленной системы мелких пор и высокой удельной поверхности. Для образования очень высокой удельной поверхности (1500–

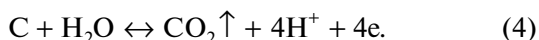
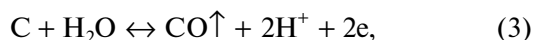
2500 м²/г) приходится удалять 70–95% углерода. Это приводит к существенному удорожанию готовых электродов. Как известно [1], удельная энергия симметричных ДСК с двумя одинаковыми электродами (симметричные ДСК) описывается выражением:

$$W = (1/2)C[(U_{\max})^2 - (U_{\min})^2], \quad (1)$$

где C – удельная емкость электрода, U_{\max} и U_{\min} – это максимальное и минимальное значения напряжения. В случае, если $U_{\min} = 0$, то

$$W_{\max} = (1/2)C(U_{\max})^2. \quad (2)$$

Вследствие такой квадратичной зависимости желательнее повышать максимальное напряжение, насколько это возможно. Однако, существенным препятствием для этого является коррозия углеродных материалов, в основном электрохимическая коррозия [3]. Ниже приведены основные электрохимические реакции коррозии, обусловленные термодинамической нестабильностью углерода:



В результате протекания реакций (3) и (4) выделяются газообразные продукты CO и CO_2 . Анодное окисление активированного угля (АУ), сажи и графита в H_2SO_4 и KOH имеет место при потенциалах >1.1 В относительно водородного потенциала в том же растворе [3]. В соответствии с кристаллохимией переходных форм углерода окислению может подвергаться неароматический углерод боковых цепей, краевые атомы боковой структуры, или может происходить внедрение кислородсодержащих частиц и компонентов электролита между ароматическими макромолекулами графитоподобных кристаллов. В зависимости от типа углеродного материала преобладающим может стать один из этих путей. Самая высокая скорость окисления наблюдалась в случае АУ. Продукты окисления – CO_2 и CO а также поверхностные оксиды углерода. Наибольшая скорость окисления активированного угля наблюдается в щелочных растворах. Это указывает на то, что в случае не слишком высоких анодных потенциалов в первую очередь реагирует неупорядоченный углерод.

При напряжении $U > 1.23$ В согласно термодинамике имеет место реакция разложения воды на газообразные водород и кислород, выделяющиеся соответственно на катоде и на аноде. Однако, эта реакция может происходить достаточно медленно вследствие высоких величин поляризации протекания соответствующих анодной и катодной реакций на углеродных материалах. Превышение напряжения выше 1 В приводит к росту са-

моразряда, снижению энергетического КПД и газовой выделению, наблюдаемому на обоих электродах. Количественно эти негативные эффекты сильно зависят от природы углеродных электродов. Графитизированные электроды с относительно низкой удельной поверхностью имеют малые скорости окислительной деградации, однако такие электроды обладают невысокими удельными емкостями. В свою очередь, микропористые угли, температура термической обработки которых не превышает $800^\circ C$, обладают высокой емкостью, но имеют низкую стойкость к окислению. Таким образом, реальный ресурс (циклируемость) положительного углеродного электрода, работающего при повышенных потенциалах (более 1.1 В) определяется его коррозионной стойкостью и временем нахождения углерода при потенциалах выше 1.15–1.2 В. Вследствие указанных коррозионных соображений в симметричных ДСК с водными щелочными и кислотными электролитами обычно задают максимальные величины напряжений 0.9–1.1 В [4–15]. Это, в частности, было вызвано относительно большими временами заряда и разряда этих ДСК.

Целью данного исследования была разработка углеродных электродов для импульсных суперконденсаторов с малыми временами заряда и разряда, не превышающими нескольких минут. Это обстоятельство дает возможность увеличить максимальную величину напряжения, поскольку при таких условиях не успевает произойти заметный саморазряд. В данной статье описывается влияние методики изготовления суперконденсаторных электродов на основе карбонизированной целлюлозной ткани на их свойства. Следует отметить, что ранее целлюлозная ткань практически не применялась в качестве прекурсора для изготовления электродов ДСК, хотя эта ткань является довольно дешевой. Другим способом удешевления таких электродов является быстрая активация в целях существенного уменьшения степени угара углерода. Кроме исследования зарядно-разрядных свойств электродов были также исследованы порометрические и термогравиметрические их свойства, а также были проведены циклические ресурсные испытания импульсных СК. Целью данной работы было также исследование и оптимизация режимов функционирования импульсных двойнослойных СК.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В работе исследовались суперконденсаторы с электродами производства ООО “Наноглеродные материалы” на основе карбонизированной целлюлозной ткани, активированной способом высокотемпературной безреагентной активации. Активированные углеродные ткани получали в следующие две стадии: 1. Низкотемпературная

карбонизация исходной хлопчатобумажной ткани в воздушной атмосфере при температуре 300°C в течение одного часа. 2. Стадия высокотемпературной быстрой активации (1050°C) в инертной атмосфере азота. Поскольку роль азота не заключалась в его химическом взаимодействии с углеродом, а только в целях разбавления кислорода воздуха, то данная активация была названа “безреагентной”. По всей видимости, роль окислительного реагента выполнял кислород, содержащийся в кислородосодержащих поверхностных группах. Получаемые структурные и поверхностные свойства АУ задавались путем использования разного времени активации t . Для разных вариантов электродов время активации t составляло: 30, 60 и 150 с (марки этих электродов соответственно: Б-12-30, Б-12-60, Б-12-150). Такая быстрая активация обеспечивала малый угар получаемых активированных углеродных тканей, а, значит, и существенную экономичность соответствующих суперконденсаторов.

Для исследования пористой структуры углеродных электродов был использован метод эталонной контактной порометрии (МЭКП) [16–20]. Этот метод позволяет не только исследовать пористую структуру любых материалов в максимально широком диапазоне радиусов пор \sim от 1 до 3×10^5 нм, но и изучать их гидрофильно-гидрофобные свойства, что особенно важно для углеродных материалов, которые имеют как гидрофильные, так и гидрофобные поры. При использовании в качестве измерительной жидкости октана измеряются порометрические кривые для всех пор, а при использовании воды – только гидрофильных пор. МЭКП был признан IUPAC в качестве корректного метода исследования пористой структуры [21].

В последние годы в исследовательской практике широко используется метод термогравиметрии [22, 23]. Термоанализатор SDT Q600 фирмы Intertech Corporation, который использовался в данной работе, позволяет одновременно регистрировать изменение во времени массы образца (термогравиметрический анализ – ТГА) и энергетические явления, сопровождающиеся выделением или поглощением тепла (дифференциальный сканирующий калориметр – ДСК). Тепловое поведение карбонизированной ткани (материал электродов) исследовали в области температур 25–950°C в воздушной среде при скорости нагрева 20°C/мин. Образцы, приготовленные вырубанием из полотна ткани в виде дисков диаметром 4 мм и весом около 10 мг помещались в Pt тигель, загружался в печь и испытывались согласно выше указанным условиям. Обработка полученных термограмм проводилась по компьютерной и приборной программе Universal Analysis. Фторопластовая ячейка для электрохимических экспериментов была подробно описана

в [24]. В качестве электролита использовался 30%-й раствор КОН марки “х. ч.”, приготовленный на дистиллированной воде. Для ресурсных испытаний были собраны ячейки симметричного электрохимического суперконденсатора (СК) с токоотводами из никелированной стальной фольги и сепаратором из двух слоев пористой полипропиленовой пленки. Пропитка электродов электролитом (с температурой около 40°C) проводилась в течение часа при постоянном перемешивании. Давление сжатия электрохимической группы – 5 кг/см². Особенностью данной двухэлектродной электрохимической ячейки являлась система высокочувствительного контроля газовыделения, установленная с тыльной стороны положительного электрода. Ресурсные испытания проводились методами гальваностатического циклирования при конечном напряжении заряда 1.4 В и методом потенциостатической выдержки ячейки при напряжении 1.3 В. Контроль ресурсной устойчивости ячейки проводился по методу циклической вольтамперометрии (ЦВА) и импедансометрии.

Метод измерения расхода выделяющихся газов основан на использовании в качестве токосяма положительного электрода трубки из нержавеющей стали, оканчивающейся тройником, один конец которого соединен со шприцом, а другой с силиконовым шлангом (внутренний диаметр 1 мм), имеющим градуировку по длине. Эксперимент по измерению расхода проводится при условии стабилизации тока при постоянном напряжении 1.3 В. При этом, создавая разрежение шприцем, в силиконовый шланг втягивается подкрашенное масло (или другая жидкость) и фиксируется время при прохождении поршнем жидкости градуировочных отметок на шланге. По величинам скорости вытеснения жидкости рассчитывается расход газовой выделению в мкл/с на грамм массы одного электрода.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Порометрические измерения

На рис. 1а, б, в приведены интегральные кривые распределения объема пор по радиусам, а на рис. 1г, д, е – соответствующие дифференциальные кривые, измеренные с использованием воды (кривые 1) и октана (кривые 2).

Порограммы измерены в максимально широком интервале радиусов пор от 1 нм до 10⁵ нм, т.е. в диапазоне 5 порядков. На оси ординат видна отсечка, обозначающая суммарный объем микропор с радиусами $r < 1$ нм. Этот объем для всех кривых находится в диапазоне от 0.1 до 0.15 см³/г. Из этих рисунков видно, что кривые для воды в области мелких пор сдвинуты по отношению соответствующих кривых для октана в сторону более

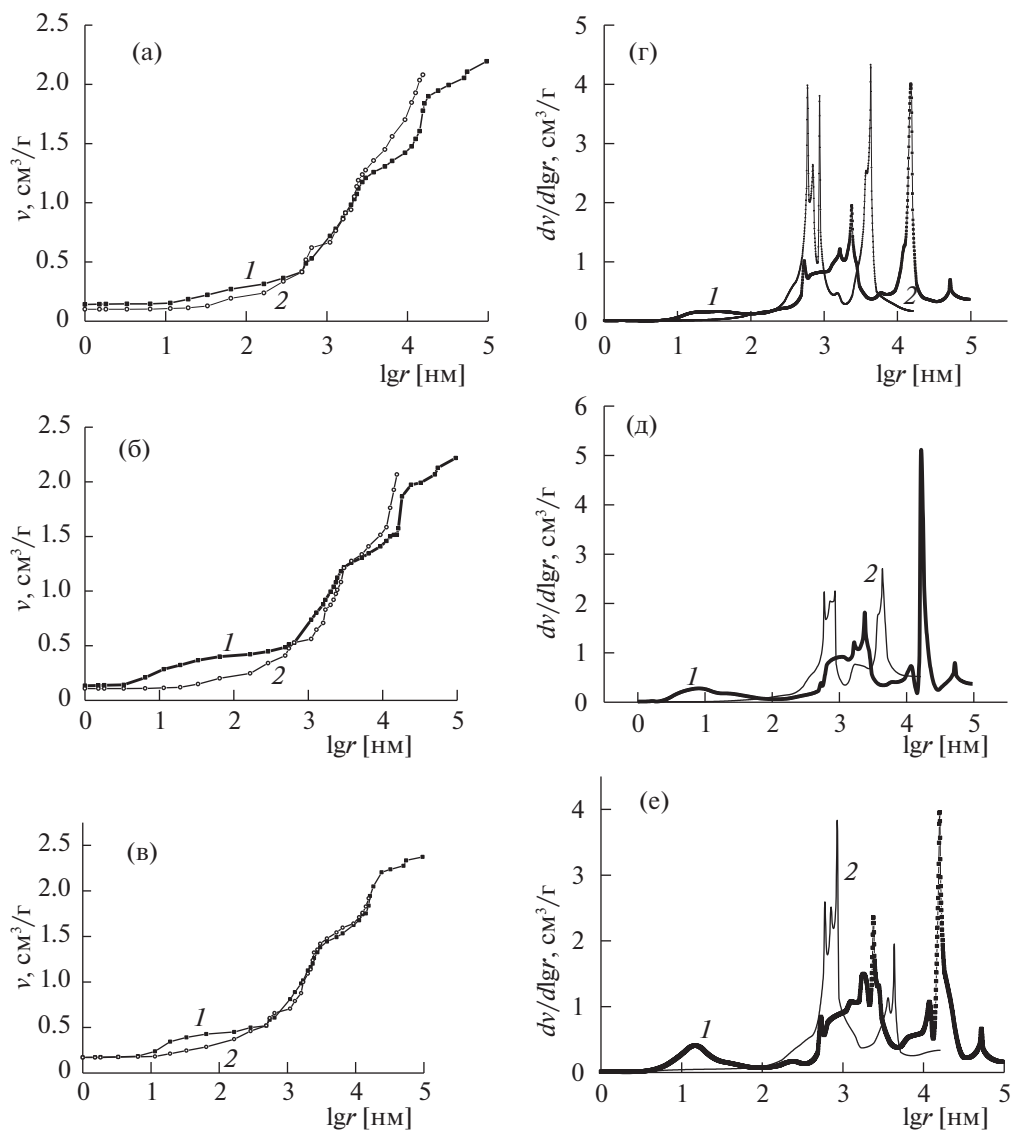


Рис. 1. Интегральные (а, б, в) и дифференциальные (г, д, е) кривые распределения объема пор по радиусам для АУ ткани с $t = 30$ (а, г), 60 (б, д) и 150 с (в, е), измеренные по воде (1) и октану (2).

мелких пор. Поскольку известно, что октан полностью смачивает практически все материалы, в том числе и углеродные [17–20], то этот сдвиг кривых для воды в сторону более мелких пор соответствует сдвигу больших величин капиллярных давлений p^c , что следует из термодинамического уравнения Лапласа [25]:

$$p^c = 2\sigma \cos \theta / r = AV_m, \quad (5)$$

где σ — это поверхностное натяжение, θ — краевой угол смачивания для воды, V_m — молярный объем жидкости, A — энергия связи жидкости с материалом. Отсюда следует, что порометрические кривые для воды сдвинуты в сторону больших величин A . Это означает, что в воде данные АУ тканевые электроды являются супергидрофильными

вследствие наличия на их внутренней поверхности кислородосодержащих поверхностных групп, которые гидратируются молекулами воды. Аналогичное явление наблюдалось для углеродной бумаги, которая используется в качестве основы для газодиффузионного слоя топливного элемента с протонообменной мембраной [26]. В табл. 1 для АУ тканей с разными временами (t) активации приведены величины максимальной пористости для воды (v_w) и октана (v_o), а также величины площади удельной поверхности для воды (S_w) и для октана (S_o). Из табл. 1 следует, что с увеличением t возрастает концентрация поверхностных групп.

Как видно из табл. 1, в воде происходит набухание, сопровождающееся увеличением пористо-

сти и удельной поверхности. С увеличением t происходит увеличение площади удельной поверхности, как в октане, так и в воде. Из рис. 1г, д, е видно, что дифференциальные кривые распределения пор по радиусам для воды имеют 3 максимума в интервалах 10–500 нм, 500–3000 нм, 10000–20000 нм. С увеличением t возрастает соотношение V_w/V_o , что свидетельствует о том, что при этом возрастает гидрофилизация электродов.

Термогравиметрические измерения

На рис. 2а, б, в для $t = 30, 60, 150$ с приведены соответствующие термогравиметрические кривые для системы АУ ткань–воздух в координатах масса–температура и тепловой поток–температура, полученные в интервале температур от 25 до 950°C. Кривые в координатах вес–температура содержат две ступеньки в интервалах температур от 25 до 100°C и от 500 до 650°C. Кривые в координатах тепловой поток–температура содержат минимум в интервале температур от 25 до 100°C и максимум в интервале от 500 до 650°C.

На каждой кривой в интервале температур от 25 до 100°C масса уменьшается, вероятно, вследствие испарения воды из пор на величину ΔG . В интервале температур от 200 до 400°C на кривых имеет место плато с небольшим наклоном (λ), а в интервале температур от 500 до 650°C масса резко уменьшается вследствие выгорания углерода. В табл. 2 для образцов с различными величинами t приведены соответствующие величины ΔG и λ .

Из табл. 2 видно, что увеличение времени активации приводит к увеличению ΔG . Это можно объяснить тем, что с увеличением t возрастает количество поверхностных групп, как следует из порометрических данных, а поскольку эти группы гидратированы, то они содержат значительное количество воды, которая удаляется при нагревании до 100°C. Как видно из табл. 2, увеличение времени активации приводит к увеличению наклона термогравиметрических кривых (λ) для интервала температур от 200 до 400°C. Уменьшение веса в этом диапазоне температур, вероятно, обусловлено удалением самих поверхностных групп, которые там есть и их концентрация возрастает, учитывая порометрические данные. Таким образом, термогравиметрические данные согласуются с порометрическими данными.

Электрохимические измерения

После сборки ячейка подвергалась первичному формовочному циклированию методом ЦВА с линейной разверткой напряжения 10 мВ/с в интервале от 0 до 1.4 В. На рис. 3 приведены вольт-фарадные циклические кривые для 11-го цикла, поскольку стабилизация формы ЦВА кри-

Таблица 1. Величины максимальной пористости для воды и октана, а также величины площади удельной поверхности для воды и для октана для АУ тканей с разными величинами времени активации при температуре 1050°C

| Параметр | $t = 30$ с | $t = 60$ с | $t = 150$ с |
|-----------------------------|------------|------------|-------------|
| $V_w, \text{см}^3/\text{г}$ | 2.19 | 2.22 | 2.37 |
| $V_o, \text{см}^3/\text{г}$ | 2.08 | 2.07 | 1.92 |
| $S_w, \text{м}^2/\text{г}$ | 400 | 430 | 505 |
| $S_o, \text{м}^2/\text{г}$ | 274 | 295 | 470 |
| V_w/V_o | 1.05 | 1.07 | 1.23 |

Таблица 2. Термогравиметрические характеристики ΔG и λ для образцов с различными величинами t

| Параметр | $t = 30$ с | $t = 60$ с | $t = 150$ с |
|----------------|------------|------------|-------------|
| $\Delta G, \%$ | 10 | 13 | 15 |
| $\lambda, \%$ | 0.1135 | 0.3523 | 0.7188 |

вых в основном происходит за первые 10 циклов, вследствие того, что в течение первых циклов происходит изменение этих кривых, связанное с протеканием процессов окисления поверхности углерода на положительном электроде и восстановлением адсорбированного кислорода на отрицательном электроде. Расчет удельной емкости (C) осуществлялся по следующей формуле: $C = I/w$, где I – удельный ток (в А/г), w – скорость развертки потенциала (в В/с).

Из рис. 3 видно, что вольт-фарадные кривые носят типичный для ДСК приблизительно прямоугольный характер [1, 2], однако для $t = 150$ с при напряжениях $U > 1$ В имеет место рост емкости, в основном, вследствие окисления положительного электрода. С увеличением t происходит увеличение удельной емкости от 130 до 170 Ф/г, вероятно, вследствие влияния поверхностных групп. Поскольку согласно табл. 1 при этом площадь удельной поверхности для воды (и водных растворов) увеличивается от 400 до 505 м²/г, то удельная емкость находится в пределах от 30 до 35 мкФ/см² истинной поверхности электрода. Интересно, что эти величины существенно больше, по сравнению с соответствующими величинами для высокодисперсных углеродных электродов других типов [27]. Это можно объяснить особым состоянием кристаллохимической поверхности исследуемых в данной работе АУ электродов, изготовленных путем быстрой активации, а возможно, и некоторой обратной интеркаляцией электролита в углерод.

На рис. 4 приведены зависимости удельного тока от времени после установления напряжения $U = 1.4$ В для СК с электродами с различными величинами t .

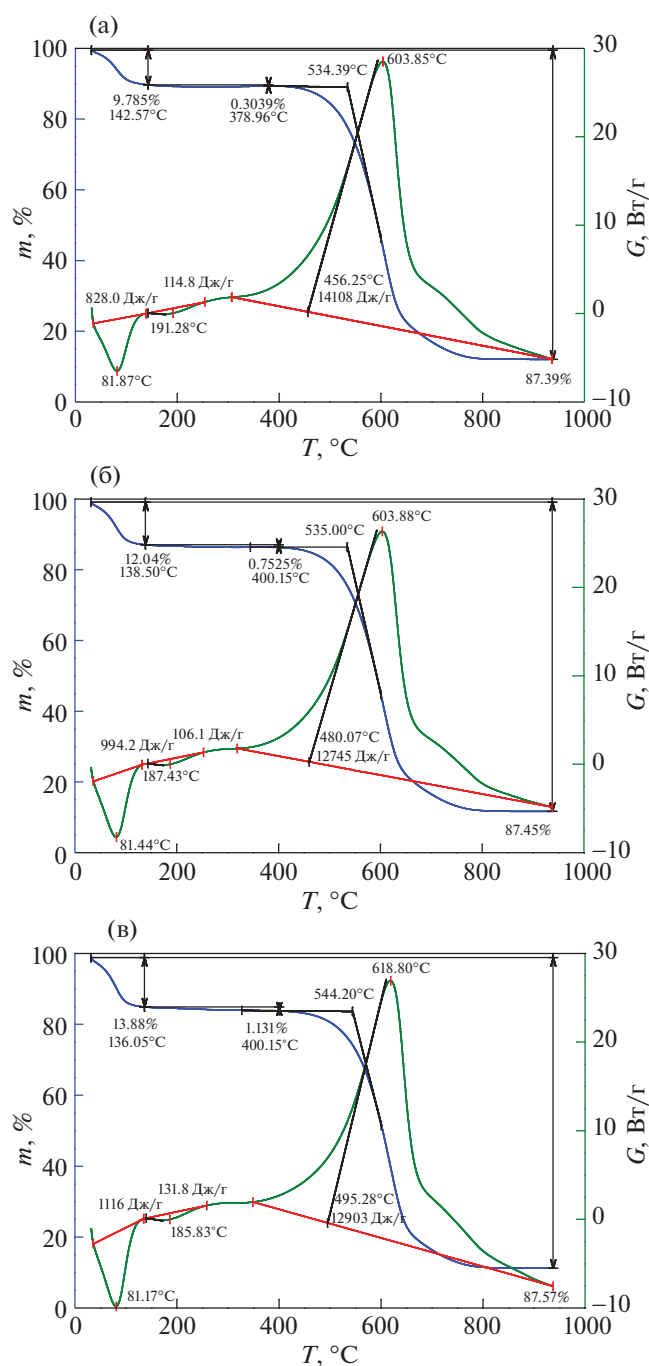


Рис. 2. Термогравиметрические кривые для АУ ткани с $t = 30$ (а), 60 (б), 150 с (в).

Как видим, все эти кривые за времена более 500 с выходят на плато. Эти величины предельных минимальных токов характеризуют саморазряд. С увеличением времени активации возрастает ток саморазряда. С другой стороны, из табл. 1 следует, что с увеличением t возрастает также величина удельной поверхности S_w . Следовательно, саморазряд возрастает с увеличением удельной поверхности АУ электродов, поскольку процессы

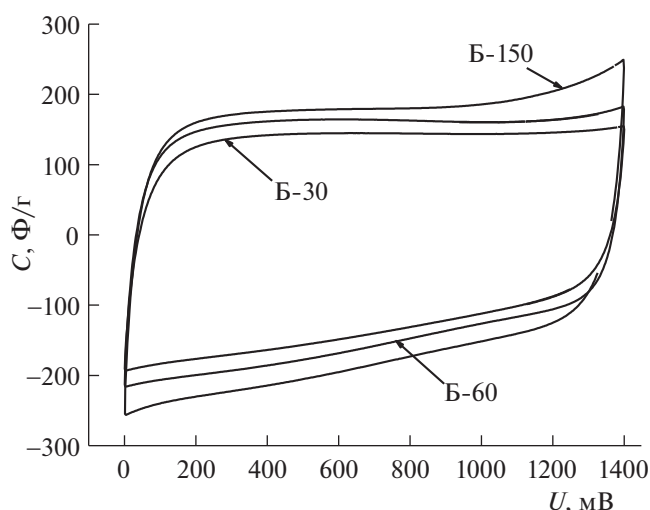


Рис. 3. Вольт-фарадные циклические кривые для суперконденсаторов с электродами Б-12-30, Б-12-60, Б-12-150 с различными величинами t при $w = 10$ мВ/с.

саморазряда протекают на межфазной поверхности. Действуют несколько механизмов саморазряда. Прежде всего, это протекание реакций типа (3), (4), обусловленных термодинамической нестабильностью углерода, а также реакция разложения воды. Кроме того, электрохимическому окислению может подвергаться неароматический углерод боковых цепей, краевые атомы боковой структуры, или может происходить внедрение кислородосодержащих частиц и компонентов электролита между ароматическими макромолекулами графитоподобных кристаллов. Еще одним механизмом саморазряда является постепенное выравнивание во времени потенциала по толщине электрода.

Таким образом, поскольку из рис. 3 и 4 следует, что с одной стороны, с увеличением t возрастает емкость электродов, но с другой стороны, возрастает и саморазряд СК, то с практической точки зрения предпочтительно использовать электроды с промежуточным временем активации, а конкретно, со временем около 60 с. Поэтому далее в этой статье рассматриваются ресурсные испытания симметричных СК с электродами, полученными при $t = 60$ с. Следует также отметить, что примененное в данной работе максимальное напряжение заряда $U = 1.4$ В значительно выше по сравнению с обычно применяемыми для водных электролитов (0.9–1.1 В), что позволяет существенно увеличить удельную энергию СК.

Как можно видеть из рис. 5, первый зарядный цикл существенно отличается от последующих, что связано с протеканием процессов окисления углерода на положительном электроде и восстановлением адсорбированного кислорода на отри-

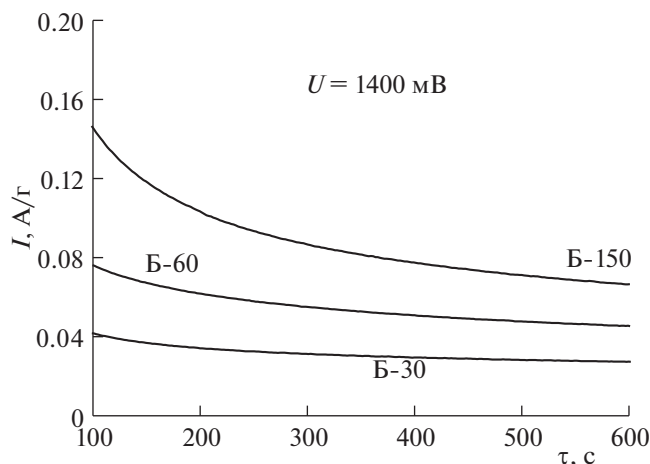


Рис. 4. Зависимости удельного тока от времени после установления напряжения $U = 1.4$ В для СК с электродами Б-12-30, Б-12-60, Б-12-150 с различными величинами t .

цательном электроде. Стабилизация формы ЦВА кривых в основном проходит за первые 10 циклов.

После прохождения формирования ячейка была переведена в режим гальваностатического циклирования в условиях заряда током 25 mA/cm^2 до напряжения $U = 1.4$ В и разряда током 100 mA/cm^2 до $U = 800$ мВ. В таком режиме ячейка была подвергнута двум стадиям непрерывного циклирования по 1000 циклов за стадию, с интервалом (отдыхом) между ними 30 ч. На рис. 6 показаны зарядные и разрядные кривые второй стадии циклирования.

На рис. 7 отдельно выделен участок разрядных кривых на второй стадии циклирования в области интересующих нас напряжений (1.35–1.0 В). Как можно видеть, при непрерывном циклировании наблюдается небольшое снижение емкости (менее 10% за 1000 циклов); в то время, как на первой стадии снижение емкости превышало 15% за 1000 циклов. При этом емкость первых циклов второй стадии превышала емкость последних циклов первой стадии, что может говорить о частичном восстановлении емкости ячейки в результате отдыха. То есть, падение емкости при непрерывном циклировании связано с недоразрядом конденсатора, что свидетельствует о не полностью необратимом процессом деградации.

После первой стадии циклирования в ячейке были сняты контрольные ЦВА кривые (рис. 8). Как можно видеть, форма кривых мало изменилась по сравнению с ЦВА кривой, полученной на стадии формирования (рис. 5). Более того, на рис. 8 наблюдается существенное снижение емкости (и тока) в конце заряда (при 1.4 В), что свидетельствует о снижении необратимости процессов перезарядки.

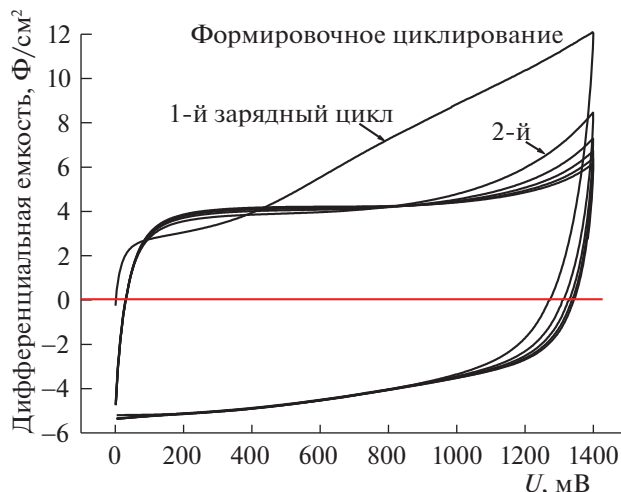


Рис. 5. Вольтфарадная кривая формовочного циклирования, полученная из данных ЦВА при скорости развертки напряжения 10 mV/s .

Из сравнения формы ЦВА кривых на рис. 8, измеренных в диапазоне от 0 до 1400 мВ, и формы соответствующих ЦВА кривых для суперконденсаторов с микропористыми АУ электродами, полученными на основе полиакрилонитрила и измеренными в электролите 6 М КОН в интервале от 0 до 900 В [7], следует, что они очень мало отличаются по форме друг от друга, т.е. от классической формы для ДСК. Следовательно, исследованные нами АУ электроды мало подверглись деградации в примененных режимах до максимального зарядного напряжения 1.4 В. В связи с этим нужно рассмотреть вопрос об оптимальном диапазоне напряжений, в котором желательно циклировать ДСК.

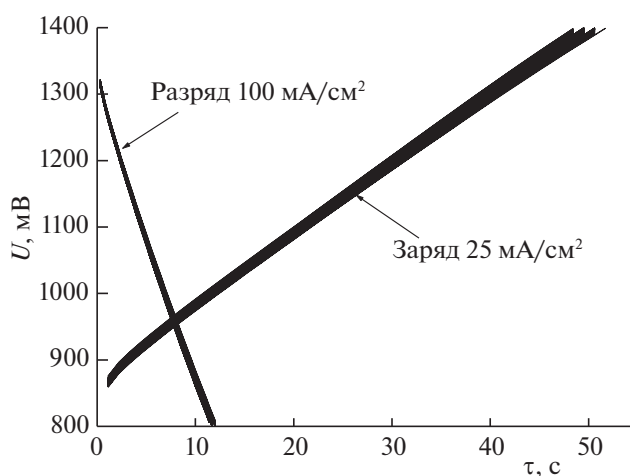


Рис. 6. Зарядно-разрядные кривые второй стадии циклических испытаний.

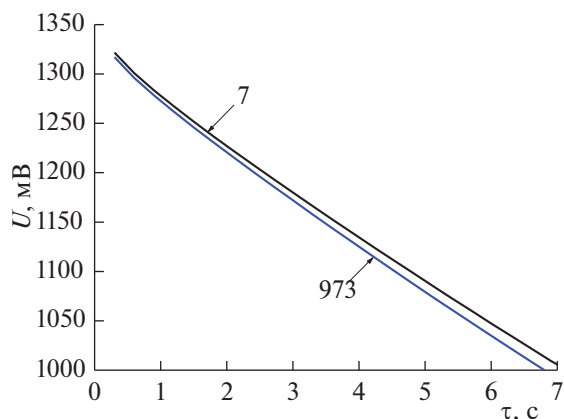


Рис. 7. Сравнение разрядных кривых в начале и в конце второй стадии циклических испытаний (число на графике соответствует номеру цикла).

Как известно [1], удельная энергия симметричных ДСК с двумя одинаковыми электродами описывается выражением (1). На основании этого выражения можно сравнить величины $2W/C = [(U_{\max})^2 - (U_{\min})^2]$ для двух вариантов интервалов величин U_{\min} и U_{\max} (см. табл. 3).

Из табл. 3 видно, что с энергетической точки зрения вариант № 2 более предпочтительный (сравните величины $2W/C$). Как видим, с практической точки зрения использования импульсных СК для различных устройств – потребителей вариант № 2 также более предпочтителен вследствие большей стабильности напряжения, поскольку интервал потенциалов ΔU почти в 3 раза меньше, чем для варианта № 1. Кроме того, важно, что среднее напряжение $U_{\text{сред}}$ для варианта № 2 в 2.6 раза больше по сравнению с вариантом № 1. Следовательно, в многоэлементных сборках по варианту № 2 требуется соответственно меньше единичных суперконденсаторов, чем сборках по варианту № 1, т.е. вариант № 2 более предпочтителен и с габаритной точки зрения. Итак, вариант № 2 более предпочтителен с энергетической, со стабилизационной и с габаритной точек зрения по сравнению с вариантом № 1. Поэтому в данной работе мы исследовали электрохимические характеристики ДСК именно для второго варианта режимов циклирования. При этом особое внимание обращалось на проблему деградации в процессе циклирования.

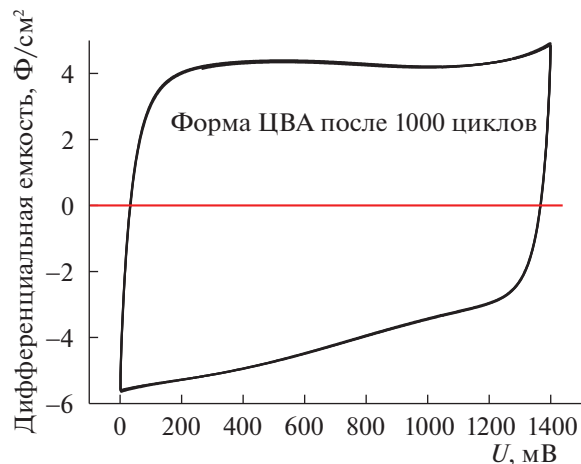


Рис. 8. Вольтфарадная кривая после первой стадии циклических испытаний, полученная из данных ЦВА при скорости развертки напряжения 10 мВ/с.

В результате проведения двух стадий циклирования было показано, что характер емкостной деградации в целом имеет обратимый характер. Наилучшим методом восстановления емкостных характеристик конденсатора является отдых в условиях глубокого разряда. В процессе циклирования было отмечено крайне незначительное газовыделение, имеющее неустойчивый характер (здесь невозможно получить численные значения).

Одним из наиболее жестких условий эксплуатации СК, работающих при повышенных напряжениях, является удержание СК при максимальном напряжении (потенциостатический режим заряда). Поэтому после проведения двух стадий циклирования был проведен ряд стадий потенциостатического заряжения длительностью по несколько часов с общим временем 20 часов удержания ячейки при 1.3 В. Одна из стадий в полулогарифмических координатах представлена на рис. 9. Исходя из предположения, что в реальных условиях циклирования импульсный СК не будет находиться при напряжении 1.3 В более чем 20 секунд за цикл, данная стадия потенциостатического заряжения (рис. 9) примерно соответствует 500 циклам. Как можно видеть из рис. 9, стабилизация тока протекает крайне медленно. Одновременно со стабилизацией тока протекает и стабилизация процесса газовыделения. Уже после

Таблица 3. Сравнение основных электрических характеристик для двух режимов циклирования ДСК

| Варианты режимов циклирования ДСК | Интервалы напряжений | $\Delta U = (U_{\max} - U_{\min}), \text{В}$ | $U_{\text{сред}}, \text{В}$ | $2W/C = (U_{\max})^2 - (U_{\min})^2, \text{В}^2$ |
|-----------------------------------|---|--|-----------------------------|--|
| № 1 | $U_{\min} = 0 \text{ В}; U_{\max} = 0.9 \text{ В}$ | 0.9 | 0.45 | 0.81 |
| № 2 | $U_{\min} = 1.0 \text{ В}; U_{\max} = 1.35 \text{ В}$ | 0.35 | 1.175 | 0.825 |

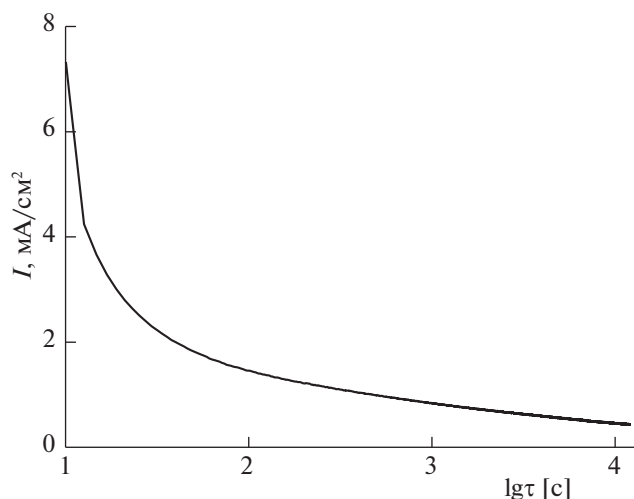


Рис. 9. Кривая стабилизации тока при потенциостатическом заряде при напряжении 1300 мВ.

1000 секунд на ячейке начинает наблюдаться стабильный характер газовыделения. Величины скорости газовыделения полученные при времени 10000 с в среднем равны 2–3 мкл в минуту с поверхности 1 см²; при этом остаточный ток близок к 0.4 мА/см². Несмотря на то, что в условиях импульсной нагрузки вероятность выхода ячейки в режим газовыделения существенно снижается, нельзя исключить возможность газовыделения ячеек при длительных циклических режимах. С этой точки зрения батареи СК, работающие при повышенных напряжениях, должны быть оборудованы клапанами, позволяющими стравливать газ.

После проведения нескольких стадий потенциостатического заряжения ячейка была подвергнута контролю методами ЦВА и импедансометрии при напряжении 1.2 В. Форма ЦВА кривых осталась без изменения при незначительном снижении токов в области высоких напряжений. Сравнение спектра импеданса, полученного сразу после формировки (кривая 1 на рис. 10) и спектра импеданса, измеренного после всех ресурсных испытаний (кривая 2 на рис. 10) показывает небольшое общее снижение обратимой емкости (около 10–15%) при сохранении величины действительных сопротивлений во всем интервале частот.

Таким образом, методом высокотемпературной безреагентной активации карбонизованной целлюлозной ткани были изготовлены электроды с разными временами *t* быстрой активации. Методом эталонной контактной порометрии было установлено, что с увеличением *t* возрастает как степень гидрофиллизации электродов, так и величина площади удельной поверхности. Термогравиметрическим методом было установлено, что

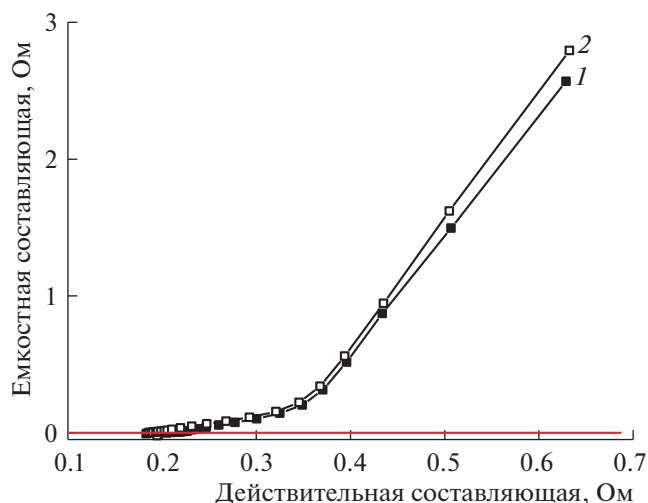


Рис. 10. Сравнение спектров импеданса (в интервале частот от 10 КГц до 10 МГц с амплитудой 20 мВ при напряжении 1200 мВ до (1) и после (2) ресурсных испытаний после 2000 циклов и 20 ч при 1300 мВ.

на кривых масса–температура имеются две ступеньки в интервалах температур от 25 до 100°С и от 500 до 650°С и плато в интервале от 200 до 400°С. Потенциодинамическим методом для симметричных суперконденсаторов (СК) были получены вольт-фарадные кривые, которые характерны для двойнослойных СК. С увеличением *t* происходит увеличение емкости электродов от 130 до 170 Ф/г в 30%-м растворе КОН, вероятно, вследствие возрастающего влияния поверхностных групп (ПГ). Установлено, что ток саморазряда возрастает с увеличением *t*, а, следовательно, с увеличением концентрации ПГ. В данной работе не ставилась цель аналитической идентификации этих групп (этому были посвящены специальные работы), однако наличие и концентрация ПГ были установлены методами эталонной контактной порометрии (МЭКП), термогравиметрии и электрохимическими измерениями. Примененное максимальное напряжение заряда 1.4 В позволяет существенно увеличить удельную энергию импульсных СК. Были проведены ресурсные испытания импульсного симметричного СК на основе АУ электродов с *t* = 60 с. Эксплуатация СК в импульсных режимах дает возможность увеличить максимальную величину напряжения, поскольку при таких условиях не успевают произойти заметные саморазряд и коррозия электродов. А это, в свою очередь, обеспечивает увеличение удельной энергии. Был проведен сравнительный анализ двух режимов циклирования СК при разных величинах минимального и максимального напряжения (U_{\min} и U_{\max}): Режим № 1 ($U_{\min} = 0$ В и $U_{\max} = 0.9$ В) и № 2 ($U_{\min} = 1.0$ В, $U_{\max} = 1.35$ В). В результате проведенного анализа было показано,

что режим № 2 более предпочтителен с энергетической, стабилизационной и с габаритной точек зрения по сравнению с вариантом № 1. Поэтому в данной работе мы исследовали электрохимические характеристики СК именно для второго режима циклирования, а также для близких к нему режимов. При этом особое внимание обращалось на проблему деградации электродов в процессе циклирования. В условиях импульсного режима циклирования СК с исследуемыми электродами способны выдерживать длительное циклирование (минимум несколько тысяч циклов) до напряжения 1.3 В без заметной деградации при незначительном падении емкости. Было показано, что в отличие от потенциостатических режимов, при импульсных режимах эксплуатации практически не наблюдается газовыделения.

Работа была выполнена в рамках Госзадания (тема № 23).

БЛАГОДАРНОСТИ

Авторы благодарят сотрудников компании ООО «Наноклеродные материалы» (г. Гусев Калининградской обл.) за предоставление образцов электродов Б-12-60.

Авторы благодарят Российский фонд фундаментальных исследований за предоставление участия в проекте № 17-03-00092.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Conway B.E. *Electrochemical Supercapacitors. Scientific Fundamentals and Technological Applications*. Kluwer Academic. New York, 1999. 698 с.
2. Bagotsky V.S., Skundin A.M., Volkovich Yu.M. *Electrochemical power sources. Batteries, fuel cells, and supercapacitors*. Wiley. Hoboken, New Jersey. 2015. 372 p.
3. Тарасевич М.П. *Электрохимия углеродных материалов*. М.: Наука, 1984. 253 с.
4. Ivanov A., Gerasimov A., Vishnevsky A. // Third International Seminar on Double Layer Capacitors and Similar Energy Storage Devices. Florida, 6–8 Dec. 1993.
5. Beliakov A., Brintsev A., Khodirevskaya N. // The 14th International Seminar on Double Layer Capacitors and Similar Energy Storage Devices. Florida, 6–8 Dec. 2004.
6. Inagaki M., Konno H., Tanaike O. // *J. Power Sources*. 2010. V. 195. P. 7880.
7. Lee J.G., Kim J.Y., Kim S.H. // *J. Power Sources*. 2006. V. 160. P. 1495.
8. Rufford T.E., Hulicova-Jurcakova D., Zhu Z., Lu G.Q. // *Electrochemistry Communications*. 2008. V. 10. P. 1594.
9. Shi H. // *Electrochim. Acta*. 1996. V. 41. P. 1633.
10. Fuertes A.B., Pico F., Rojo J.M. // *J. Power Sources*. 2004. V. 133. P. 329.
11. Xia K., Gao Q., Jiang J., Hu J. // *J. Carbon*. 2008. V. 46. P. 1718.
12. Fuhu L., Weidong C., Zengmin S. et al. // *Fuel Processing Technology*. 2010. V. 91. P. 17.
13. Xing W., Qiao S.Z., Diang R.G. et al. // *Carbon*. 2006. V. 44. P. 216.
14. Yan- See W., Cheng- yang W. // *New Carbon Materials*. 2010. V. 25. P. 376.
15. Yoon S., Oh S.M., Lee C.W., Ryu J. // *J. Electroanalytical Chemistry*. 2011. V. 650. P. 187.
16. Volkovich Yu.M., Sosenkin V.E., Bagotsky V.S. // *J. Power Sources*. 1994. V. 48. P. 339.
17. Вольфкович Ю.М., Сосенкин В.Е. // *Успехи химии*. 2012. Т. 81. С. 936.
18. Volkovich Yu.M., Filippov A.N., Bagotsky V.S. *Structural Properties of Porous Materials and Powders Used in Different Fields of Science and Technology*. London: Springer-Verlag London, 2014. 328 p.
19. Volkovich Yu.M., Sakars A.V., Volinsky A.A. // *Intern. J. Nanomaterials*. 2005. V. 2. P. 292.
20. Dzyazko Yu.S., Ponomaryova L.N., Volkovich Yu. et al. // *Sep. Sci. Technol.* 2013. V. 48. P. 2140.
21. Rouquerol J., Baron G., Denoyel R. et al. // *Pure Appl. Chem*. 2011. V. 84. P. 107.
22. Haynes B., Zhang Y., Liu F. et al. <http://www.elsevier.com/open-access/userlicense/1.0/>
23. Nguyen A.T., Visakh P.M., Nazarenko O.B. et al. // *IOP Conf. Ser.: Mater. Sci. Eng.* 2017. V. 168. P. 120.
24. Volkovich Yu.M., Bograchev D.A., Mikhailin A.A., Bagotsky V.S. // *J. Solid State Electrochem.* 2014. V. 18. P. 1351.
25. Gregg S.I., Sing K.S.W. *Adsorption, surface area and porosity*. Academic Press, New York, 1967. 310 p.
26. Вольфкович Ю.М., Сосенкин В.Е., Никольская Н.Ф., Кулова Т.Л. // *Электрохимия*. 2008. Т. 44. С. 300.
27. Вольфкович Ю.М., Рычагов А.Ю., Сосенкин В.Е. и др. // *Там же*. 2014. Т. 50. С. 1222.