

## **Изучение ресурсной стабильности углей в составе электродов СК с органическим электролитом.**

М.А Журилова<sup>1,2</sup>, Е.А Киселева<sup>2</sup>, Е.И Школьников.<sup>2</sup>

<sup>1</sup> Московский физико-технический институт(государственный университет)

<sup>2</sup> Объединенный институт высоких температур РАН

Двойнослойные суперконденсаторы (СК) активно исследуются и разрабатываются во всем мире благодаря своим высоким мощностным характеристикам и потенциально высокой ресурсной стабильности (до 1 млн и более циклов заряд-разряд). Наибольшее распространение имеют СК с органическим электролитом и с электродами из активированных углей (АУ). Основные достоинства АУ: высокая химическая стабильность, достаточная электрическая проводимость, и высокая удельная поверхность (свыше 1000 м<sup>2</sup>/г). В качестве электролита часто используется тетраэтиламмония тетрафторборат в ацетонитриле, т.к. данный электролит обладает достаточно высокой проводимостью (даже при –40 °С) и имеет относительно широкое электрохимическое окно (до 2.7 В). Указанный электролит мы использовали в данной работе.

Важным для практического использования свойством угля, помимо удельных электрохимических характеристик, является его ресурсная стабильность. Свойства поверхности угля влияют на ресурсную стабильность суперконденсаторов.[1-7] Скорость деградации при ресурсных циклических (заряд-разряд), или потенциостатических (выдержка при определенной разнице потенциалов) испытаниях – одна из важнейших характеристик суперконденсатора. В данной работе в качестве стандарта углей с высокой ресурсной стабильностью использовались угли Kuraray YP-50F (Япония) и EnerG2 P2 (США). Эти угли являются одним самых популярных углей в мире для изготовления электродов суперконденсаторов именно благодаря своей высокой ресурсной стабильности.

Известно [8], что суперконденсаторы с углями, имеющими большее количество поверхностных функциональных групп (эфирных, хинонных, карбонильных, фенольных, карбоксильных и карбоксил-ангидридных и др. групп), обладают более низкой ресурсной стабильностью. Поэтому представляет интерес изучение возможности уменьшения количества поверхностных функциональных групп (ПФГ) без заметного уменьшения удельных характеристик углей. Простейший способ удаления ПФГ – термообработка угля в восстановительной или нейтральной среде [17-18].

Данная работа посвящена исследованию возможности увеличения ресурсной стабильности СК путем термообработки активированных углей и подбору оптимальных параметров активации углей.

В работе в качестве сырья при синтезе углей использовались коммерческие марки древесных углей из ольхи или березы. Особенности получения углей описаны в [3]. Содержание золы, в полученных активированных углях, составляло 0,1-0,4%. Некоторые из углей после активации и отмывки были подвергнуты термообработке при 400-800 °С в атмосфере аргона.

Для изготовления электродов применялась технология каландрирования [4]. Для получения емкостных характеристик электроды испытывались в составе модельных суперконденсаторов со следующими параметрами. Толщина электродов 150 мкм. Электроды высушивались в вакууме при 250 °С и пропитывались в 1 М растворе тетраэтиламмония тетрафторбората ( $\text{Et}_4\text{NBF}_4$ ) в ацетонитриле (содержание воды 400 ppm). В качестве межэлектродного сепаратора использовалась пористая целлюлозно-бумажная мембрана толщиной 20 мкм. Площадь электродов 9 см<sup>2</sup>. В качестве подложки-токосъема использовалась алюминиевая фольга. Электроды, разделенные пропитанным электролитом сепаратором, прижимались с обеих сторон фольгой и герметизировались запайщиком в ламинатном пакете. Все операции производили в боксе в атмосфере азота с точкой росы -75 °С.

Удельная (на единицу объема СК) емкость СК определялась на разряде по формуле:

$$C = I \cdot t / ((U_{\text{нач}} - U_{\text{конеч}}) \cdot 2 \cdot l \cdot S), \quad (1)$$

где  $I$  – ток разряда,  $t$  – время разряда,  $U_{\text{нач}}$  – начальное напряжение при разряде,  $U_{\text{конеч}}$  – конечное напряжение при разряде,  $l$  – толщина электрода,  $S$  – площадь электрода. Внутреннее сопротивление рассчитывалось по падению напряжения при скачке тока в начале разряда СК.

Как следует из рисунка 1, увеличение температуры и времени термообработки в целом увеличивает ресурсную стабильность угля. При этом обработка при 800 °С позволила добиться ресурсной стабильности угля на уровне углей Kuragay YP-50F и EnerG2 P2 (рис. 2).

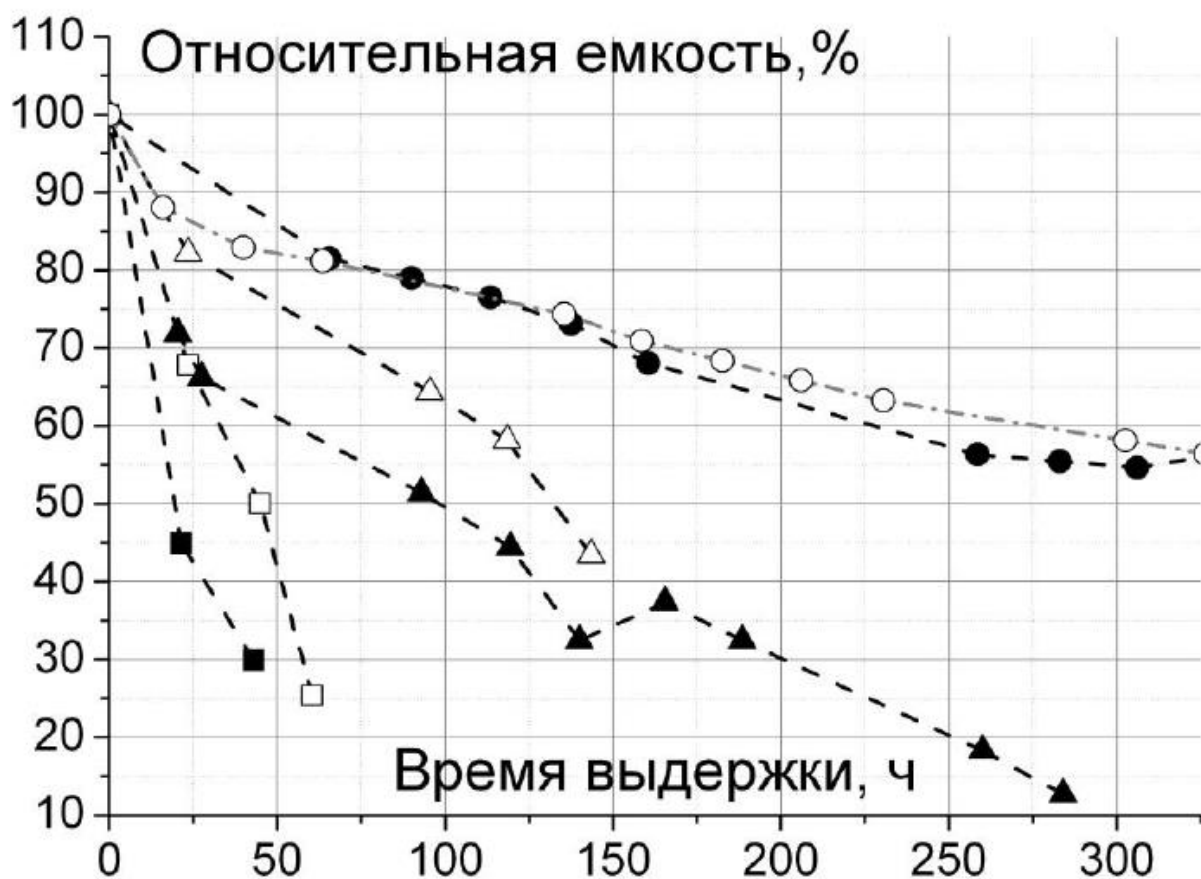


Рис. 1. Зависимость значения относительной емкости углей от времени выдержки ячейки СК при 3.1 В и температуре 60 °С для различных температуры и времени термообработки.  
 ■ – O-2-600, □ - O-2-600-400(1), ▲ - O-2-600-400(4), △ - O-2-600-600(4), ● - O-2-600-800(1), ○ - O-2-600-800(2).

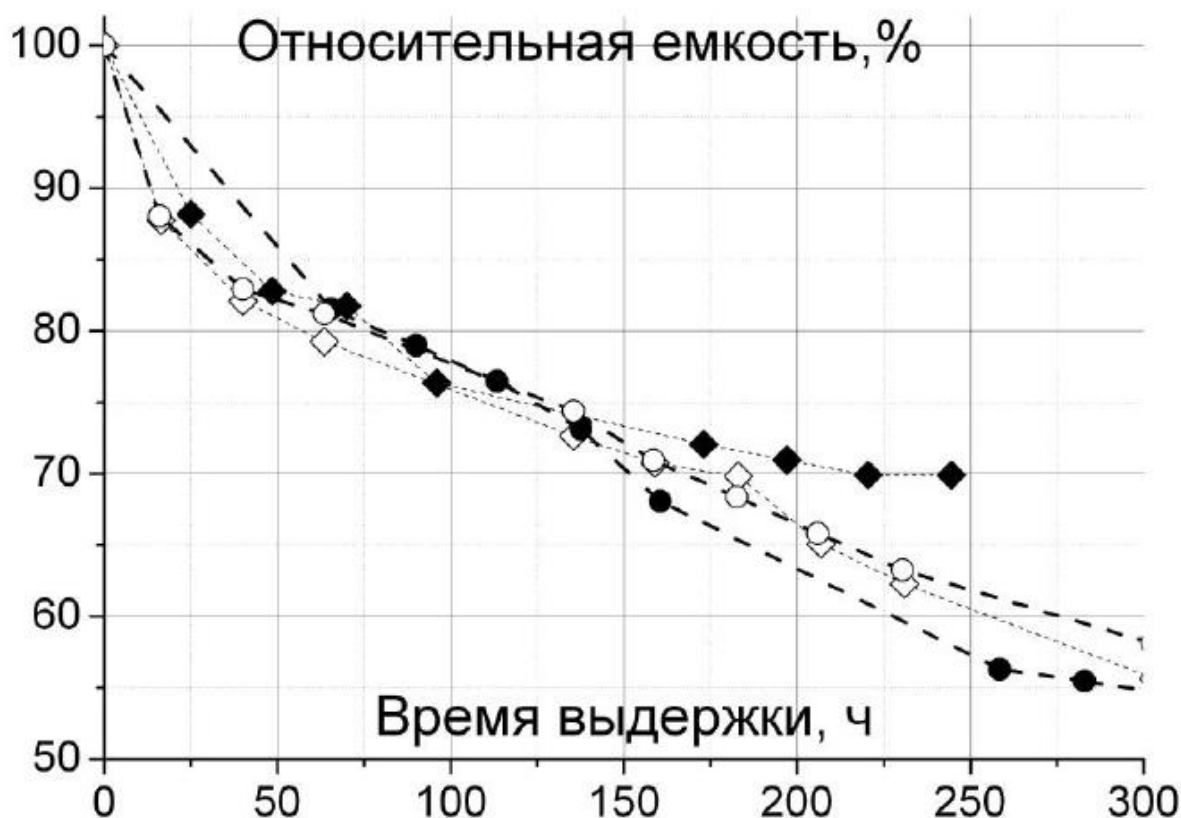


Рис. 2. Зависимость значения относительной емкости углей от времени выдержки ячейки СК при 3.1 В и температуре 60 °С. Сравнение ресурсной стабильности термообработанных углей и эталонных. ● - O-2-600-800(1), ○ - O-2-600-800(2), □ - Kuraray YP-50F, □ - EnerG2 P2.

Увеличение температуры обработки угля приводит к уменьшению количества ПФГ, что показал термогравиметрический анализ (рис. 3). Термогравиметрический анализ широко используется для анализа количества ПФГ углей. Потеря массы при нагреве связана с удалением воды, кислорода (в виде CO и CO<sub>2</sub>), азота и водорода с поверхности углей [17-18]. После обработки при 800 °С, потеря массы в угле (с учетом большего количества воды, уносимой при низкой температуре) сопоставима с потерей массы (количеством ПФГ) у угля Kuraray YP-50F (рис. 3), при этом ускоренная ресурсная деградация у обоих углей также была близкая (рис. 2). Полученные результаты указывают на корреляцию между количеством поверхностных функциональных групп угля и его ресурсной стабильностью.

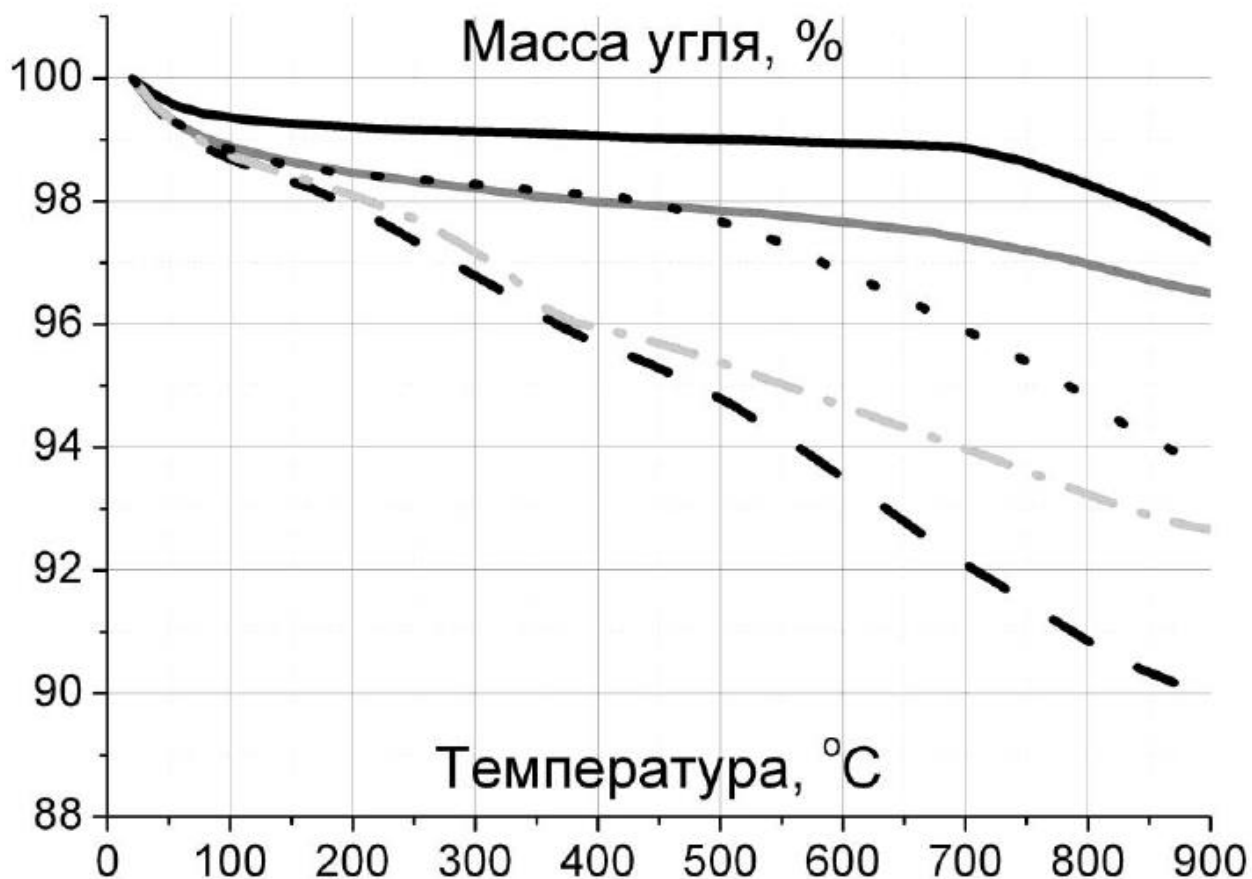


Рис. 3. Термогравиметрический анализ углей: Б-2-600 (штрих-пунктир), Б-2-600-800(1) (серая линия), Kuragaу UP-50F (черная линия), Б-2-700 (серые точки-тире), Б-2-700-400(2) (черные точки).

При циклических испытаниях подтвердилась установленная выше зависимость: повышение температуры термообработки увеличивает ресурсную стабильность угля (рис. 1, 4). Также как и при ускоренных ресурсных испытаниях было установлено (рис. 2, 4), что термообработки угля Б-2-600 или О-2-600 при 800 °С в течение одного часа достаточно для того, чтобы достигнуть ресурсной стабильности, сравнимой с выбранными аналогами. При этом увеличение времени термообработки при 800 °С до двух часов не приводит к заметному увеличению ресурсной стабильности (рис. 2, 4).

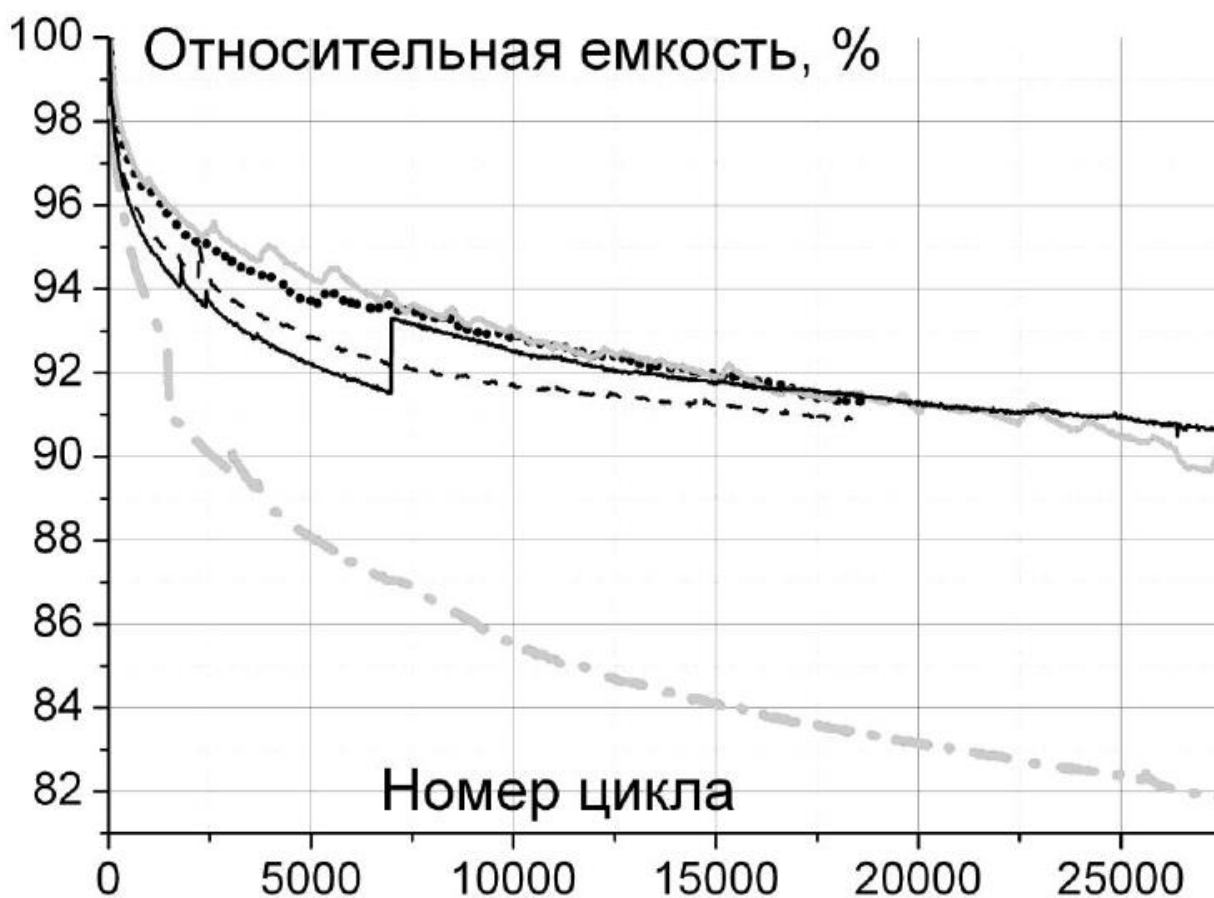


Рис. 4. Зависимость относительной емкости углей от количества циклов: О-2-600-400(1) (серые точки-тире), Б-2-600-800(1) (черные точки), Б-2-600-800(2) (серая линия), Kuraray UP-50F (черная линия), EnerG2 P2 (черный штрих-пунктир). Резкие скачки емкости СК связаны с вынужденными остановками при циклировании [19].

Как известно [18], активация при более высоких температурах позволяет производить уголь с меньшим количеством ПФГ. Это было обнаружено и на наших углях с помощью термогравиметрического анализа (рис. 3). Уголь Б-2-700 был активирован при 700 °С, и по сравнению с углем Б-2-600 имел на 3 % масс. меньше ПФГ. Поэтому ресурсная стабильность таких углей выше, и они не требуют высокой температуры термообработки (рис. 5). Угли, обработанные при 400 °С, по ресурсной стабильности практически не уступают углям, обработанным при 800 °С (сравнение углей Б-2-700-400(4) и Б-2-700-800(1) на рис. 5). Кроме того, уголь, активированный с меньшим количеством щелочи (Б-1.75-700-400(2)) показал лучшую ресурсную стабильность по сравнению с углем, активированным при более высоком отношении щелочь/уголь (рис. 5).

Вероятно, это связано с тем, что при таком соотношении активатор/уголь образуется меньшее количество ПФГ угля.

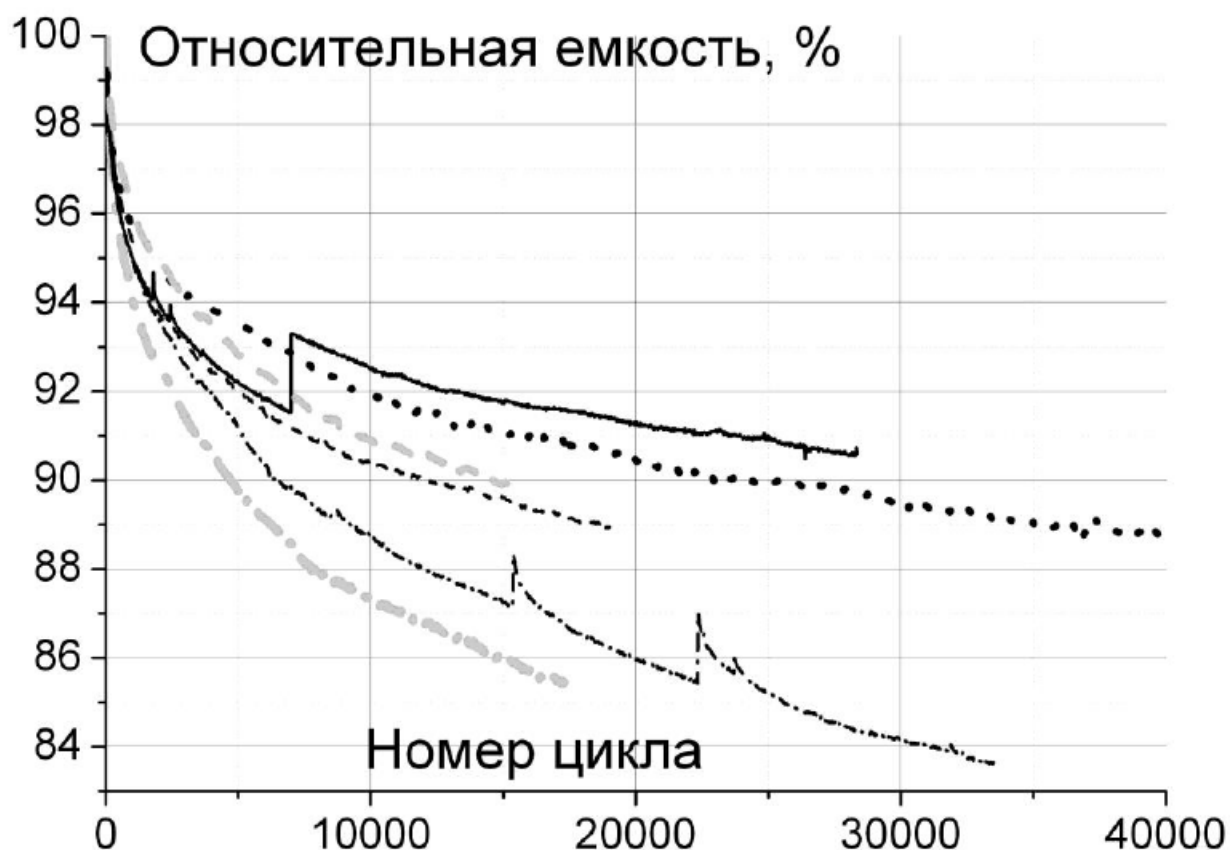


Рис. 5. Зависимость относительной емкости углей от количества циклов: Б-2-700 (серые точки-тире), О-2-700-300(1) (черные точки-тире), Б-2-700-400(4) (черный штрих-пунктир), Б-2-700-800(1) (серый штрих-пунктир), Б-1.75-700-400(2) (черные точки), Кугарай УР-50F (черная линия).

Стоит заметить, что термообработка меняет характеристики углей, особенно это сказывается на плотности электродов. Так, при повышении температуры плотность электродов сначала существенно падает, а затем увеличивается. Уменьшение плотности при температуре 400-500 С, возможно, связано с удалением ПФГ. Дальнейшее же увеличение плотности (несмотря на продолжение ухода ПФГ), по-видимому, вызвано с частичным упорядочиванием аморфной угольной структуры. Несмотря на то, что обработка при 800 С приводит к падению удельной емкости (на единицу массы угля), объемная емкость углей, обработанных при 800 С в аргоне, лишь немного меньше объемной емкости, чем у необработанных углей. Таким образом, с точки зрения объемной емкости угля, термообработка практически не ухудшает свойств угля, при этом кардинальным образом улучшая ресурсную стабильность угля (рис. 4).

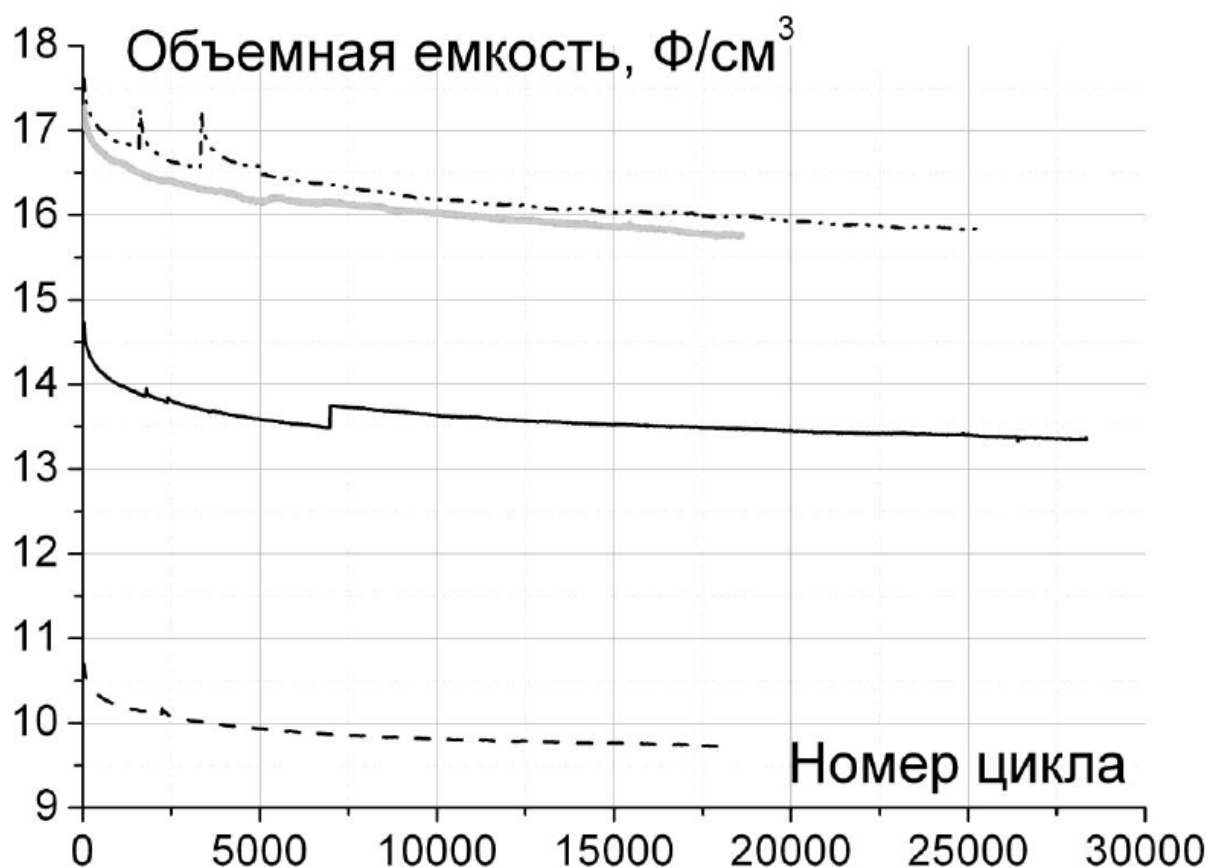


Рис. 6. Зависимость объемной емкости углей от количества циклов: Б-2-600-800(1) (серая линия), Б-1.75-700-400(4) (черные точки-тире), Kuragay YP-50F (черная линия), □ - EnerG2 P2 (черный штрих-пунктир).

#### Выводы.

Добиться высокой ресурсной стабильности и одновременно высоких объемных характеристик можно 2-мя способами:

- 1) активация при 600 С, K=2 (достижение высоких удельных характеристик, но наличие большого количества ПФГ), а затем термообработка угля при 800 С в аргоне в течение 60-70 минут (понижение удельных характеристик, но удаление ПФГ из угля).
- 2) активации при 700 С, K=1.75 (достижение более низких удельных характеристик, но и уменьшение количества ПФГ), а затем термообработка угля при 400 С в аргоне в течение 2-4 часов.

Оба способа дают близкие удельные характеристики и схожую ресурсную стабильность.



## Литература.

1. Атаманюк И.Н., Вервикишко Д.Е., Саметов А.А., Тарасенко А.Б., Школьников Е.И., Янилкин И.В. Исследование перспективных электродных материалов суперконденсаторов для применения в энергетических установках на основе возобновляемых источников энергии // *Альтернативная энергетика и экология*. 2013. № 11 (133). С. 92-98.
2. Атаманюк И.Н., Вервикишко Д.Е., Григоренко А.В., Саметов А.А., Школьников Е.И., Янилкин И.В. Изучение влияния технологических особенностей изготовления электродов на электрохимические характеристики суперконденсаторов с водным электролитом // *Электрохимическая энергетика*. 2014. Т. 1. № 1. С. 3-10.
3. Вервикишко Д.Е., Янилкин И.В., Добеле Г.В., Вольпертс А., Атаманюк И.Н., Саметов А.А., Школьников Е.И. Активированный уголь из древесины для электродов суперконденсаторов с водным // *Теплофизика высоких температур*. 2015. Т. 53. № 5. С. 799–806.
4. Yanilkin I.V., Sametov A.A., Shkolnikov E.I. Effect of the amount of F4 fluoroplastic binder in carbon electrodes on characteristics of supercapacitors // *Russian Journal of Applied Chemistry*. 2015. Vol. 88. № 2. Pp. 335-342.
5. Янилкин И.В., Саметов А.А., Атаманюк И.Н., Вольперт А., Добеле Г.В., Журилова М.А., Григоренко А.А., Колокольников В.Н., Вервикишко Д.Е., Школьников Е.И. Пористая структура и электрическая емкость углей из древесины в водном и органическом электролите // *Журнал Прикладной Химии*. 2015. Т 88. Вып. 7. С. 36-46.
6. G. Dobele, A. Volperts, G. Telysheva, A. Zhurinsh, D. Vervikishko, A. Sametov, E. Shkolnikov and J. Ozolinsh Wood-based activated carbons for supercapacitors with organic electrolyte // *Holzforschung*. 2015. Vol. 69. Issue 6. Pp. 777–784.
7. P. Kurzweil, M. Chwistek Electrochemical stability of organic electrolytes in supercapacitors: Spectroscopy and gas analysis of decomposition products // *Journal of Power Sources*. 2008. Vol. 176. Pp. 555-567.
8. P. Azais, L. Duclaux, P. Florian, D. Massiot, M.-A. Lillo-Rodenas et. al. Causes of supercapacitors ageing in organic electrolyte // *Journal of Power Sources*. 2007. Vol. 171. Pp. 1046-1053.
9. R. Kotz, M. Hahn, P. Ruch, R. Gallay Comparison of pressure evolution in supercapacitor devices using different aprotic solvents // *Electrochemistry Communications*. 2008. Vol. 10. Pp. 359-362.
10. P.W. Ruch, D. Cericola, A. Foelske, R. Kotz, A. Wokaun A comparison of the aging of electrochemical double layer capacitors with acetonitrile and propylene carbonate-based electrolytes at elevated voltages // *Electrochimica Acta*. 2010. Vol. 55. Pp. 2352-2357.

11. R. Kotz, P.W. Ruch, D. Cericola Aging and failure mode of electrochemical double layer capacitors during accelerated constant load tests // *Journal of Power Sources*. 2010. Vol. 195. Pp. 923-928.
12. O. Bohlen, J. Kowal, D.U. Sauer Ageing behavior of electrochemical double layer capacitors Part I. Experimental study and ageing model // *Journal of Power Sources*. 2007. Vol. 172. Pp. 468-475.
13. O. Bohlen, J. Kowal, D.U. Sauer Ageing behavior of electrochemical double layer capacitors Part II. Lifetime simulation model for dynamic applications // *Journal of Power Sources*. 2007. Vol. 173. Pp. 626-632.
14. H. Gualous, R. Gallay, G. Alcicek, B. Tala-Ighil, A. Oukaour, B. Boudart, Ph. Makany Supercapacitor ageing at constant temperature and constant voltage and thermal shock // *Microelectronics Reliability*. 2010. Vol. 50. Pp. 1783-1788.
15. A. Hammar, P. Venet, R. Lallemand, G. Coquery, and G. Rojat Study of accelerated aging of supercapacitors for transport applications // *IEEE Transactions on industrial electronics*. 2010. Vol. 57. № 12. Pp. 3972-3979.
16. P. Kreczanik, P. Venet, A. Hijazi, and G. Clerc *IEEE Transactions on industrial electronics*. 2014. Vol. 61. № 9. Pp. 4895-4902.
17. M.J. Bleda-Martinez, D. Lozano-Castello, E. Morallon, D. Cazorla-Amoros, A. Linares-Solano Chemical and electrochemical characterization of porous carbon materials // *Carbon*. 2006. Vol. 44. Pp. 2642-2651.
18. D. Lozano-Castello, J.M. Calo, D. Cazorla-Amoros, A. Linares-Solano Carbon activation with KOH as explored by temperature programmed techniques, and the effects of hydrogen // *Carbon*. 2007. Vol. 45. Pp. 2529-2536.
19. R. Chaari, O. Briat, J.-M. Vinassa Capacitance recovery analysis and modelling of supercapacitors during cycling ageing tests // *Energy Conversion and Management*. 2014. Vol. 82. Pp. 37-45.