

УДК 541.136; 544.636

## КОНЦЕНТРАЦИОННЫЕ ЭФФЕКТЫ ЭЛЕКТРОПРОВОДЯЩИХ НАПОЛНИТЕЛЕЙ В УГЛЕРОД-УГЛЕРОДНЫХ ЭЛЕКТРОДАХ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОГО КОНДЕНСАТОРА

М. Ю. Чайка<sup>1</sup>, В. В. Агупов<sup>1</sup>, В. С. Горшков<sup>1</sup>, А. В. Глотов<sup>1</sup>,  
А. Н. Ермаков<sup>2</sup>, Т. А. Кравченко<sup>2</sup>

<sup>1</sup>ОАО ВСКБ «Рикон», Воронеж, Россия

<sup>2</sup>Воронежский государственный университет, Россия

E-mail: чайка@ricon.ru

Поступила в редакцию 02.05.12 г.

В работе исследованы электрические и электрохимические свойства углерод-углеродных электродов электрохимических конденсаторов (суперконденсаторов). Выявлена зависимость электронной проводимости, удельной ёмкости и эквивалентного последовательного сопротивления от концентрации и природы электропроводящего наполнителя: технический углерод УМ-76, выращенные в вакууме углеродные волокна VGCF. Установлено, что ёмкость двойного электрического слоя, сформированного на высокоразвитой поверхности углерод-углеродного электродного материала электрохимического конденсатора, имеет максимальное значение 115 Ф/г при концентрации электропроводящего наполнителя 15%. Эквивалентное последовательное сопротивление не зависит от концентрации и природы электропроводящего наполнителя и определяется электрическим контактом на границе электродный материал/токоподвод.

*Ключевые слова:* электрохимический конденсатор, суперконденсатор, двойной электрический слой, композитный углеродный электрод.

Recent experimental results on the electrical and electrochemical properties of carbon-carbon electrodes of electrochemical capacitors (supercapacitors) are discussed. The dependence of electronic conductivity, specific capacity and the equivalent series resistance on the concentration and nature of the conductive filler is revealed: carbon black PA-76, carbon fibers VGCF grown in vacuum. It is established that the capacity of the electrical double layer formed on the high extended surface area of carbon-carbon electrode material of electrochemical capacitor obtain a maximum value of 115 F / g at a concentration of conductive filler 15%. The equivalent series resistance does not depend on the concentration and nature of the conductive filler and electrical contact is defined on the boundary of the electrode material / current collector.

*Key words:* electrochemical capacitor, supercapacitor, electrical double layer, carbon composite electrode.

### ВВЕДЕНИЕ

Использование углеродных материалов в электродах электрохимических конденсаторов обусловлено уникальной комбинацией химических и физических свойств: высокая проводимость, высокая площадь поверхности (до 3000 м<sup>2</sup>/г), коррозионная устойчивость в растворах водных и неводных электролитов, температурная стабильность, контролируемая пористая структура [1–3]. Электрическая проводимость является одной из основных характеристик углеродного материала, определяемая его структурой [4, 5]. Ёмкость двойного электрического слоя зависит от площади поверхности углеродного материала и доступности его пор для ионов электролита. Поэтому наиболее широко используемым в качестве электродов электрохимических конденсаторов является порошкообразный активный уголь с размером частиц 5–20 мкм [6]. Перспективными материалами являются углеродные аэрогели с контролируемым размером пор и структурой [7, 8]. Большое внимание уделяется изучению свойств

электродов суперконденсаторов, изготовленных на основе графенов [9–11].

Для снижения эквивалентного последовательного сопротивления  $R$ , определяющего мощность  $P$  электрохимического конденсатора с рабочим напряжением  $U$

$$P = \frac{U^2}{4R}, \quad (1)$$

в композитные электродные материалы на основе порошкообразного активного угля вводят электропроводящие допанты (технический углерод, графит, углеродные нанотрубки, нановолокна и другие). Кроме того, электропроводящий кластер допантов, обладающий высокой проводимостью, обеспечивает электронную доступность отдельных частиц активного угля, увеличивая электрохимически активную площадь поверхности, на которой происходит формирование двойного электрического слоя. В результате происходит увеличение удельной ёмкости композитного углерод-углеродного материала.

Однако электропроводящие допанты обладают более низкой площадью поверхности, что обуславливает необходимость поиска и исследования оптимального состава композитного углерод-углеродного электрода электрохимического конденсатора, обеспечивающего минимальное электрическое и эквивалентное последовательное сопротивление, а также максимальную удельную ёмкость двойного электрического слоя.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для приготовления образцов композитных углерод-углеродных электродов электрохимического конденсатора использовали порошкообразный активный уголь марки Norit DLC SUPRA 30 (Norit Nederland BV). Исходный активный уголь измельчали до размера частиц  $5 \div 20$  мкм (90%), смешивался с электропроводящим наполнителем и раствором полимерного связующего – фторопластовой суспензией Ф-4Д (ОАО «Галоген»). В качестве электропроводящих наполнителей использовали технический электрод марки УМ-76 (ООО «Омсктехуглерод») и выращенные в вакууме углеродные волокна (VGCF) (Showa Denka Co Ltd, Japan).

Из углеродных композитов, содержащих полимерное связующее, формировали листовые электроды методом многоступенчатого каландрирования до толщины  $200 \pm 20$  мкм. Из листовых электродов готовили образцы площадью  $2 \text{ см}^2$ , которые подвергались вакуумной сушке при температуре  $150^\circ\text{C}$  в течение 24 часов.

Микрофотографии углерод-углеродных электродов получены с помощью сканирующего электронного микроскопа JSM-6380LV при увеличении 1700 и ускоряющем напряжении 30 кВ. Измерение электрического сопротивления образцов выполнено четырехзондовым методом. Для измерений использовали мультиметр Mastech M9508, вольтметр В7- 22А и источник тока НУ 505V.

Электрохимические исследования углерод-углеродных электродов выполнены в трехэлектродной ячейке, подключенной к потенциостату IPC Compact. В качестве рабочего использовался графитовый электрод, механически соединенный с образцом. Вспомогательный электрод – графитовый, электрод сравнения – хлорид-серебряный. В качестве рабочего электролита использовали 30%-ный раствор  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . Образцы электродного материала подвергали вакуумной пропитке в растворе рабочего электролита. Измерение эквивалентного последовательного сопротивления выполняли в двухэлектродной ячейке типа Swagelock с помощью измерителя импеданса ИИК-4 на частоте 1 кГц. Для измерения два электрода разделялись сепаратором на основе асбестовой бумаги БАХИТ-60 (ОАО «Волжский НИИ целлюлозно-бумажной промышленности») толщиной 60 мкм.

### РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Использование различных типов электропроводящих наполнителей в углерод-углеродных электродах электрохимических конденсаторов обуславливает зависимость электрических и электрохимических свойств электродов от природы и структуры допантов. Основные физико-химические характеристики компонентов углерод-углеродных электродов представлены в таблице.

Микрофотографии электродов электрохимического конденсатора, полученных на основе активного угля Norit DLC SUPRA 30 и электропроводящих наполнителей УМ-76 (а) и VGCF (б), представлены на рис. 1. Для сравнения представлена микрофотография электродного материала на основе активного угля Norit DLC SUPRA 30 без использования электропроводящих наполнителей (рис. 1, в). Углеродные композиты характеризуются равномерным распределением электропроводящего допанта по объёму электродного материала.

Свойства углеродных компонентов электродов электрохимических конденсаторов

Параметр	Углеродные компоненты		
	Активный уголь Norit DLC SUPRA 30	Технический углерод УМ-76	Углеродные волокна VGCF
Площадь поверхности $S_{\text{уд}}$ , $\text{м}^2/\text{г}$	1550–1600	250–270	10–15
Размер частиц $d$ , мкм	10–20	0.05–0.1	Диаметр 0.15–0.16 Длина 10–20
Объём пор $V$ , $\text{см}^3/\text{г}$	1.45–1.50	0.7–0.8	–
Зольность $\omega$ , %	1.6–2.0	0.8–1.0	0.8–1.0
Удельное объёмное электрическое сопротивление, Ом·м	–	0.00065	0.01

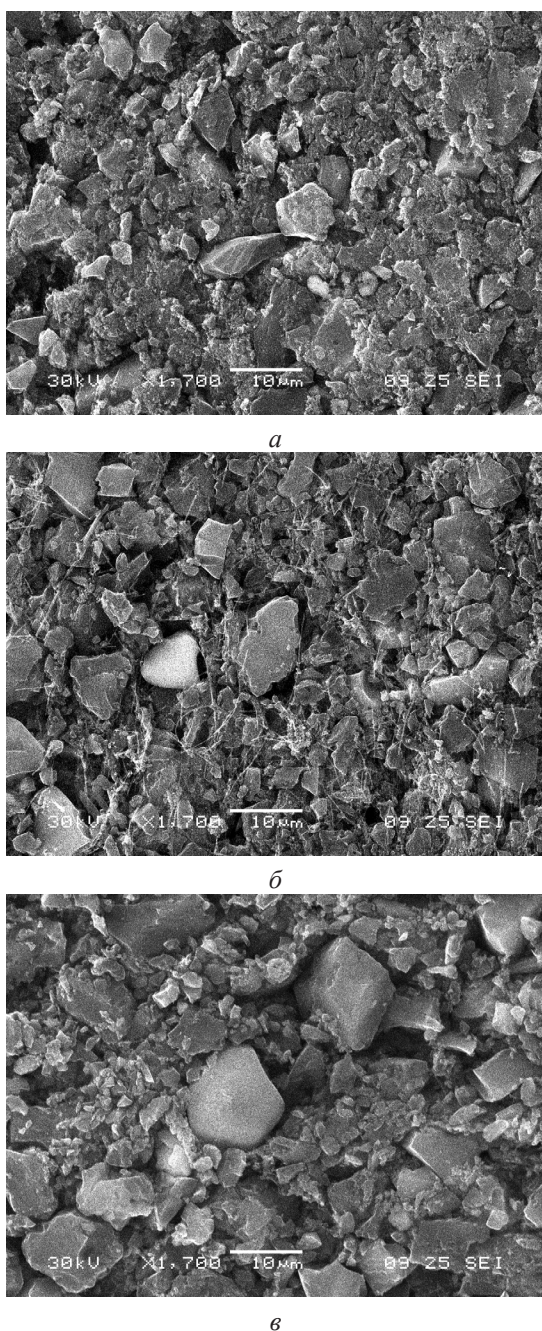


Рис. 1. Электронные микрофотографии углерод-углеродных электродов электрохимических конденсаторов с различными электропроводящими наполнителями,  $\omega = \text{мас.10\%}$ : *a* – выращенные в вакууме углеродные волокна VGCF, *б* – технический углерод УМ-76; *в* – электродный материал на основе активного угля Norit DLC SUPRA 30 без электропроводящих наполнителей

Равномерное распределение электропроводящего допанта по объёму композита обеспечивает однородность электрического сопротивления и удельной площади поверхности электродного материала. Измерение электрического сопротивления электродов четырехзондовым методом с различными электропроводящими наполнителями

указывает на отсутствие ярко выраженного порога перколяции проводимости, связанного с формированием проводящего кластера частиц допанта (рис. 2). Данный факт, вероятно, обусловлен незначительным различием проводимости основы углерод-углеродных электродов – активного угля Norit DLC SUPRA 30 и проводимости электропроводящих наполнителей (УМ-76 и VGCF). Увеличение концентрации электропроводящих наполнителей (до 25%) приводит к плавному росту проводимости электродных материалов.

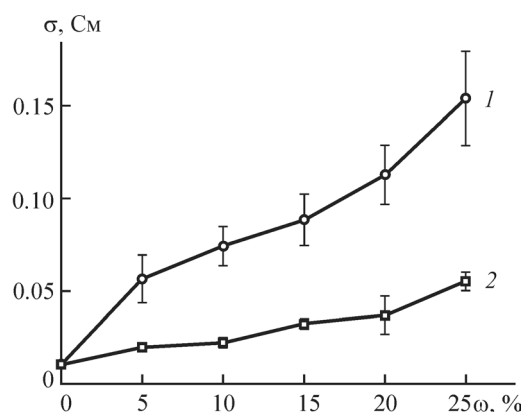


Рис. 2. Зависимость электрической проводимости углерод-углеродных электродов суперконденсатора от концентрации электропроводящего наполнителя: 1 – технический углерод УМ-76; 2 – выращенные в вакууме углеродные волокна VGCF.

Проводимость электродного материала, содержащего в составе технический углерод УМ-76 в 2-3 раза выше проводимости электродного материала с углеродными волокнами VGCF, что связано с существенным различием удельного объемного электрического сопротивления электропроводящих наполнителей (см. таблицу).

Исследование удельной ёмкости электродных материалов электрохимических конденсаторов, содержащих электропроводящие допаны различной природы, было выполнено с помощью метода циклической вольтамперометрии. Исходные  $I-E$  поляризационные кривые были преобразованы в циклические вольтфарадные ( $C-E$ ) кривые с помощью уравнения

$$C_{\text{уд}} = \frac{I}{2mv}, \quad (2)$$

где  $C_{\text{уд}}$  – удельная ёмкость электродного материала,  $I$  – сила тока,  $v$  – скорость развёртки,  $m$  – масса электродного материала.

На рис. 3 представлены циклические вольтфарадные кривые для электродных материалов на основе активного угля Norit DLC SUPRA 30 и различных электропроводящих наполнителей. Соот-

ветствующие зависимости удельной ёмкости электродных материалов от концентрации электропроводящих наполнителей показаны на рис. 4. При концентрации электропроводящих наполнителей 0–5% значение удельной ёмкости уменьшается, что обусловлено снижением содержания активного угля в электродном материале при незначительном увеличении электрической проводимости углеродного композита. Переход к электродному материалу с содержанием электропроводящего наполнителя 10–20% ведет к существенному увеличению удельной ёмкости, обусловленному зарядением двойного электрического слоя на поверхности частиц активного угля, связанных частицами электропроводящего допанта. Дальнейший рост концентрации электропроводящего наполнителя вызывает снижение удельной площади поверхности электродного материала и, как следствие, уменьшение удельной ёмкости при сохранении доступности частиц активного угля для электронного переноса.

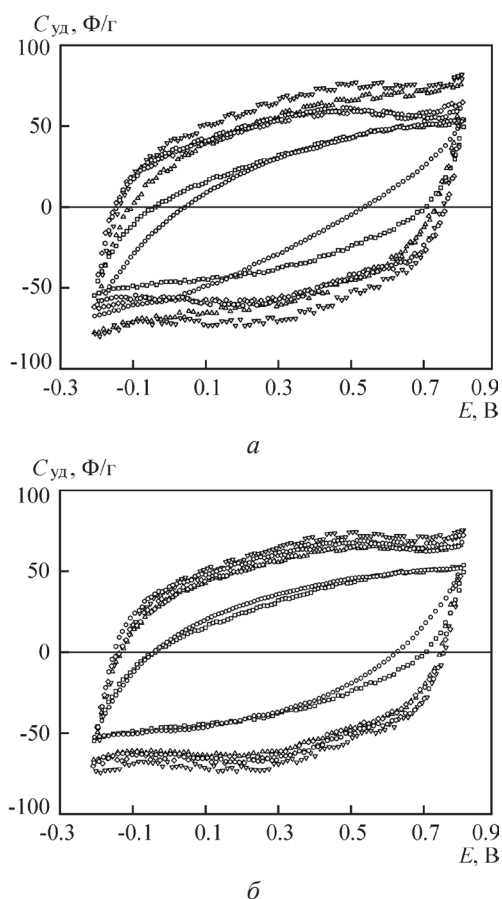


Рис. 3. Циклические вольтаграммы на электродном материале с различной концентрацией выращенных в вакууме углеродных волокон VGCF (а) и технического углерода УМ-76 (б). Скорость развёртки потенциала  $v = 0.01$  В/с.  $\omega$ , %:  $\square$  – 0;  $\circ$  – 5;  $\triangle$  – 10;  $\nabla$  – 15;  $\diamond$  – 20;  $\ominus$  – 25

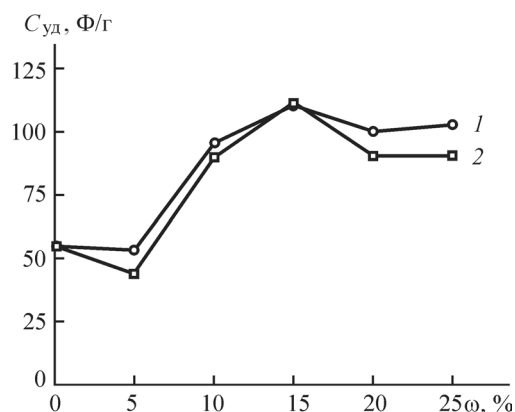


Рис. 4. Зависимость удельной ёмкости электродного материала от содержания электропроводящего наполнителя: 1 – выращенные в вакууме углеродные волокна VGCF; 2 – технический углерод УМ-76

Согласно выполненным исследованиям зависимости эквивалентного последовательного сопротивления (ESR) от концентрации электропроводящего наполнителя (рис. 5) установлено, что данный параметр суперконденсатора практически не зависит от содержания электропроводящего наполнителя в составе электродного материала. Согласно [1] в измеряемое эквивалентное последовательное сопротивление электрохимического конденсатора вносят вклад: электрическое сопротивление электродного материала; межфазное сопротивление между электродом и токоподводом; ионное (диффузионное) сопротивление движения ионов в микропорах; ионное сопротивление сепаратора; сопротивление электролита.

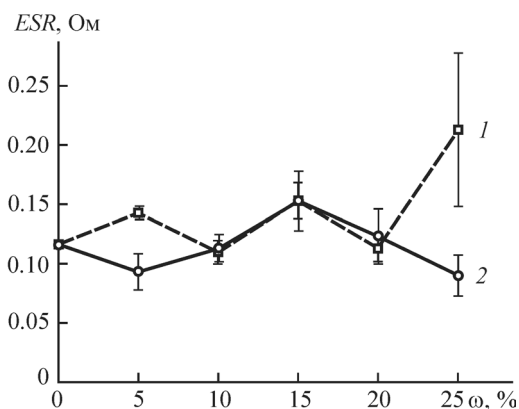


Рис. 5. Зависимость эквивалентного последовательного сопротивления электрохимического конденсатора от концентрации электропроводящего наполнителя: 1 – технический углерод УМ-76; 2 – выращенные в вакууме углеродные волокна VGCF.

Таким образом, электрическое сопротивление углеродного материала является одним из составляющих эквивалентного последовательного

сопротивления электрохимического конденсатора. Однако эквивалентное последовательное сопротивление в основном может определяться иными факторами (например, сопротивление на границе углеродный материал/токоподвод), поэтому электрическое сопротивление электрода вносит незначительный вклад в общее сопротивление. Этим, вероятно, объясняется независимость ESR электрохимического конденсатора от природы и концентрации электропроводящего наполнителя. Основным фактором, определяющим ESR суперконденсатора, является сопротивление на границе углеродный материал/токоподвод. На данную величину оказывает влияние морфология углерода, размер частиц, наличие функциональных групп на поверхности углеродных частиц [12–14], чистота металлического токоподвода, природа и наличие полимерного связующего, форма электродов, конструкция суперконденсатора [1, 15].

#### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Изучены электрические и электрохимические параметры углерод-углеродных электродов суперконденсаторов. Исследована зависимость удельной ёмкости электродных материалов от концентрации электропроводящих наполнителей различной природы. Установлено, что максимум удельной ёмкости наблюдается при концентрации электропроводящего наполнителя около 15 %. Показано, что эквивалентное последовательное сопротивление суперконденсатора практически не зависит от содержания электропроводящего наполнителя в составе электродного материала.

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

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Pandolfo A. G., Hollenkamp A. F.* // J. Power Sources. 2006. Vol. 157. P. 11–27.
2. *Вольфович Ю. М., Сердюк Т. М.* // Электрохим. энергетика. 2001. Т. 1, № 4. С. 14–28.
3. *Stoller M. D., Park S., Zhu Y., An J., Ruoff R. S.* // Nano Letters. 2008. Vol. 8, № 10. P. 3498–3502.
4. *McEnaney B., Burchell T. D.* Carbon Materials for Advanced Technologies. Pergamon, 1999. P. 1.
5. *Pierson H. O.* Handbook of Carbon, Graphite, Diamond and Fullerenes. NJ, USA : Noyes Publications, 1993.
6. *Burke A., Arulepp M.* // Proceedings of the Symposium on Batteries and Supercapacitors. San Francisco, CA, 2001. P. 576.
7. *Pekala R. W., Farmer J. C., Alvisio C. T., Tran T. D., Mayer S. T., Miller J. M., Dunn B.* // J. of Non-Crystalline Solids. 1998. Vol. 225. P. 74–80.
8. *Saliger R., Fisher U., Herta C., Fricke J.* // J. of Non-Crystalline Solids. 1998. Vol. 225. P. 81–85.
9. *Wang Y., Shi Z., Huang Y., Ma Y., Wang C., Chen M., Chen Y.* // J. of Physical Chemistry C. 2009. Vol. 113. P. 13103–13107.
10. *Biswas S., Drzal L. T.* // Applied Materials & Interfaces. 2010. Vol. 2, № 8. P. 2293–2300.
11. *Vivekchand S. R., Rout C. S., Subrahmanyam K. S., Govindaraj A., Rao C. N. R.* // J. of Chemical Sciences. 2008. Vol. 120, № 1. P. 9–13.
12. *Morimoto T., Hiratsuka K., Sanada Y., Kurihara K.* // J. of Power Sources. 1996. Vol. 60. P. 239.
13. *Hsieh C.-T., Teng H.* // Carbon. 2002. Vol. 40. P. 667.
14. *Morimoto T., Hiratsuka K., Sanada Y., Kurihara K., Jimbo T.* // Proc. of the 183<sup>rd</sup> Meeting of the Electrochemical Society. Honolulu, Hawaii, 1993. Vol. 93-23. P. 49.
15. *Kötz R., Cartlen M.* // Electrochim. Acta. 2000. Vol. 45. P. 2483–2498.