

УДК 544.65+621.355.9

## ДВОЙНОСЛОЙНЫЙ СУПЕРКОНДЕНСАТОР ДЛЯ ШИРОКОГО ИНТЕРВАЛА ТЕМПЕРАТУР

Д. Ю. Грызлов<sup>1</sup>, Т. Л. Кулова<sup>1</sup>, А. М. Скундин<sup>1✉</sup>, В. Н. Андреев<sup>1</sup>,  
В. П. Мельников<sup>2</sup>, В. Н. Калинин<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Федеральное государственное бюджетное учреждение науки  
Институт физической химии и электрохимии им. А. Н. Фрумкина РАН  
Россия, 119071, Москва, Ленинский просп., 31, корп. 4

<sup>2</sup>Федеральное государственное бюджетное учреждение науки  
Институт химической физики им. Н. Н. Семёнова  
Россия, 119991, Москва, Косыгина, 4

✉ E-mail: askundin@mail.ru

Поступила в редакцию: 09.04.2019 / Принята: 05.05.2019 / Опубликовано онлайн: 20.09.2019

Методом циклической вольтамперометрии изучено поведение симметричного суперконденсатора с электродами из активированной углеродной ткани и раствором ионной жидкости ( $C_8H_{15}N_2PF_6$ ) в фреоне-22 в качестве электролита в диапазоне температур от  $-140$  до  $+130^\circ C$ . Измерения проводились в специальном автоклаве. При температурах выше  $90^\circ C$  суперконденсатор проявляет чисто ёмкостные свойства, а при понижении температуры сильно возрастает влияние сопротивления.

*Ключевые слова:* суперконденсатор, температурный диапазон, ионная жидкость, фреон.

### A Double Layer Supercapacitor for Wide Temperature Range

Dmitrii Yu. Gryzlov<sup>1</sup>, <http://orcid.org/0000-0002-7728-9581>, w6u2008@yandex.ru  
Tatiana L. Kulova<sup>1</sup>, <http://orcid.org/0000-0002-5838-804X>, tkulova@mail.ru  
Alexander M. Skundin<sup>1✉</sup>, <http://orcid.org/0000-0001-7627-5703>, askundin@mail.ru  
Vladimir N. Andreev<sup>1</sup>, <http://orcid.org/0000-0002-9063-0684>, vandr@phyche.ac.ru  
Valery P. Mel'nikov<sup>2</sup>, <http://orcid.org/0000-0001-7742-685X>, melnikov@chph.ras.ru  
Valery N. Kalinichenko<sup>2</sup>, <http://orcid.org/0000-0002-5440-8641>, kalinval47@mail.ru

<sup>1</sup>A. N. Frumkin Institute of Physical Chemistry and Electrochemistry RAS  
31 Leninsky Prosp., Moscow 119071, Russia

<sup>2</sup>N. N. Semenov Institute of Chemical Physics RAS  
4 Kosygina St., Moscow 119991, Russia

Received: 09 April 2019 / Accepted: 05 May 2019 / Published online: 20 September 2019

The cyclic voltammetry was used to study the behavior of a symmetric supercapacitor with activated carbon cloth electrodes and a solution of an ionic liquid ( $C_8H_{15}N_2PF_6$ ) in freon-22 as an electrolyte in the temperature range from  $-140$  to  $+130^\circ C$ . The measurements were carried out in a special autoclave. At temperatures above  $90^\circ C$ , the supercapacitor exhibits purely capacitive behavior, whereas at the temperature lowering, the influence of resistance strongly increases.

*Keywords:* supercapacitor, temperature range, ionic liquid, freon.

DOI: <https://doi.org/10.18500/1608-4039-2019-19-3-141-147>

## ВВЕДЕНИЕ

Электрохимические суперконденсаторы привлекают в последнее время огромное внимание исследователей [1–3]. Особое место принадлежит суперконденсаторам с уг-

леродными электродами, ёмкость которых определяется как ёмкостью ионного двойного электрического слоя, так и псевдоёмкостью, обусловленной редокс-превращениями поверхностных функциональных групп

[4–6]. Температурный предел работоспособности суперконденсаторов с водными электролитами составляет от  $-20$  до  $+60^\circ\text{C}$ , а переход на неводные электролиты позволяет несколько расширить температурный интервал работоспособности, правда за счет снижения мощности в связи с более высоким удельным сопротивлением неводных электролитов. В последнее время, как известно, большую популярность приобрели электролиты на основе ионных жидкостей, в том числе применительно к суперконденсаторам [7–11]. Во всех этих случаях ионные жидкости использовались или сами по себе, или в виде растворов в традиционных органических растворителях, в результате предельно низкая температура работоспособности суперконденсаторов была доведена до  $-50^\circ\text{C}$ .

В настоящей работе исследована возможность еще большего расширения температурного диапазона двойнослойного суперконденсатора в сторону низких температур за счет использования в качестве электролита раствора ионной жидкости в хладагенте. В этом случае при не слишком низких температурах суперконденсатор работает при повышенном давлении.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Все измерения проводили в двухэлектродной электрохимической ячейке высокого давления (до 600 атм), изготовленной из нержавеющей стали (AISI316Ti). Ячейка герметизировалась двойным тефлоновым уплотнением, находящимся вне зоны нагрева или охлаждения. Электрохимическая группа представляла собой симметричный электрохимический конденсатор, состоящий из двух электродов, разделенных волокнистым стеклянным сепаратором (толщиной 1 мм). Электроды изготавливались из активированной углеродной ткани СН-900 («Kuragay», Япония). СН-900 – это микропористая ткань с площадью удельной поверхности, превышающей  $1500\text{ м}^2/\text{г}$ . Электроды размером  $20\times 20$  мм и массой около 0.04 г, разделенные сепаратором, сжи-

мались токовыми коллекторами из нержавеющей стали давлением около  $5\text{ кг}/\text{см}^2$ , что позволяло обеспечить хороший контакт. В качестве электролита использована бинарная система дифторхлорметан (фреон-22  $T_{\text{пл}} = -157.4^\circ\text{C}$ ,  $T_{\text{кип}} = -40.85^\circ\text{C}$ ) – ионная жидкость (тетрафторборат 1-бутил-3-метилимидазолия  $T_{\text{пл}} = -82^\circ\text{C}$ ). Концентрация ионной жидкости составляла 1 и 2 М. Для измерений при повышенных температурах ячейка нагревалась с помощью программируемого ленточного нагревателя до нужных значений температур с одновременным контролем и регистрацией давления. Для измерений при пониженных температурах ячейка помещалась в криотермостат и охлаждалась с помощью жидкого азота. Значения ёмкости рассчитывали по данным вольтамперометрии. Вольтамперограммы снимались с помощью потенциостата-гальваностата Р-20Х8 фирмы «Элинс» (Россия).

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Фреон является неполярным растворителем, диэлектрическая постоянная фреона не превышает 2.5. Несмотря на это, такая соль как ионная жидкость, имеющая огромные катионы, вполне растворяется в фреоне, во всяком случае возможно создание растворов с концентрацией до 2 М.

На рис. 1 приведена циклическая вольтамперограмма, полученная в 2 М растворе ионной жидкости в фреоне при температуре  $-140^\circ\text{C}$  и скорости развертки напряжения 1 В/с. Этот рисунок дает представление о довольно широком окне электрохимической стабильности и показывает, что в рабочем диапазоне развертки напряжения, принятом в последующих измерениях,  $\pm 0.5$  В, никакие фарадеевские процессы на углеродных электродах не протекают. Такой же вывод можно было сделать из аналогичных измерений, проведенных при более высоких температурах.

Рис. 2 демонстрирует циклические вольтамперограммы, полученные при наи-

более высокой из исследованных температур,  $+130^{\circ}\text{C}$ . Форма этих вольтамперограмм

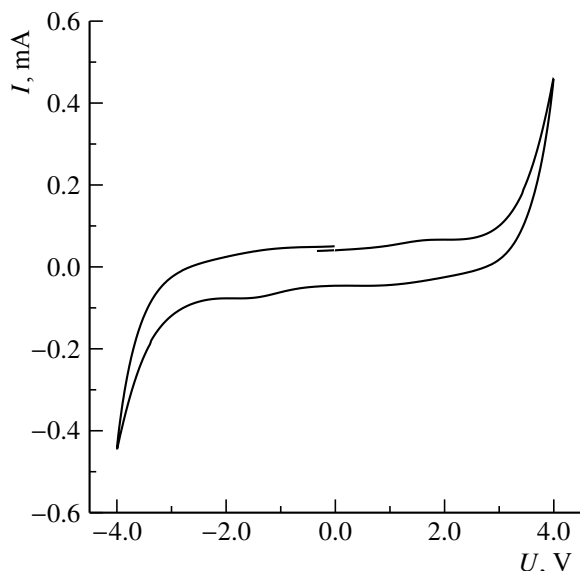


Рис. 1. Циклическая вольтамперограмма в 2 М растворе при температуре  $-140^{\circ}\text{C}$  и скорости развертки напряжений 1 В/с, снятая в широком интервале напряжений

Fig. 1. The cyclic voltammogram in 2 M solution taken in a wide voltage range at the temperature  $-140^{\circ}\text{C}$  and at voltage scan rate 1 V/s

типична для систем, обладающих как ёмкостными, так и резистивными свойствами.

В идеальном случае, когда эквивалентная схема суперконденсатора состоит из одного элемента – ёмкости, циклическая вольтамперограмма представляет собой прямоугольник, симметричный относительно оси напряжения. В другом крайнем случае, когда эквивалентная схема состоит из одного сопротивления, циклическая вольтамперограмма представляет собой одну прямую линию с наклоном, соответствующим этому сопротивлению. В общем случае, когда система проявляет как ёмкостные, так и резистивные свойства, циклическая вольтамперограмма принимает чевицеобразную форму (иногда говорят «форму рыбки») с тем или иным наклоном к оси абсцисс. Конкретный вид вольтамперограммы в этих случаях определяется соотношением четырех параметров – сопротивления  $R$ , ёмкости  $C$ , скорости развертки напряжения  $v$  и диапазона развертки напряжения  $U$ . Произведение  $RC$  является характерным временем. При  $RC \ll U/v$  система проявляет ёмкостной, а при  $RC \gg U/v$  – резистивный характер. Рис. 2 наглядно показывает изме-

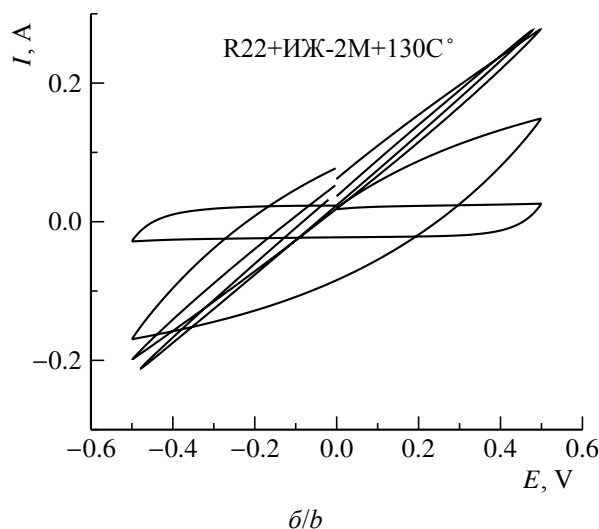
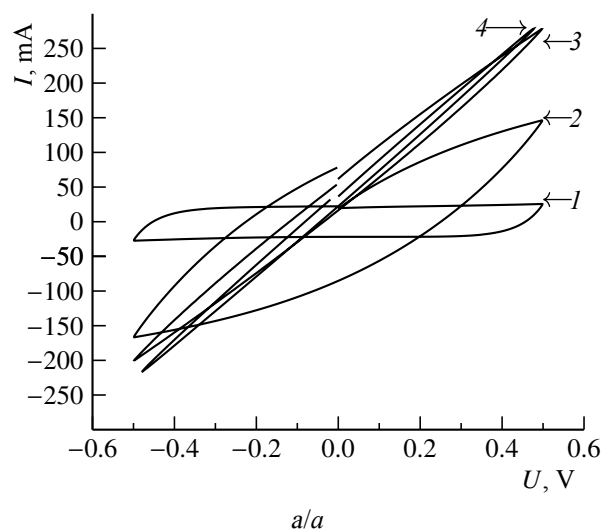


Рис. 2. Циклические вольтамперограммы, полученные в 1 М растворе (а) и 2 М растворе (б) при температуре  $+130^{\circ}\text{C}$  и скоростях развертки напряжений 10 мВ/с (1), 100 мВ/с (2), 1000 мВ/с (3) и 10 В/с (4)

Fig. 2. The cyclic voltammograms in 1 M (a) and 2 M (b) solutions taken at the temperature  $+130^{\circ}\text{C}$  and at voltage scan rates 10 mV/s (1), 100 mV/s (2), 1000 mV/s (3) and 10 V/s (4)

нение характера вольтамперограмм при изменении одного параметра – скорости развертки напряжения. При минимальной скорости развертки напряжения суперконденсатор при температуре 130°C проявляет ёмкостной характер, с ростом скорости развертки напряжения (т. е. с уменьшением параметра  $U/v$ ) все сильнее проявляется резистивный характер.

Как видно из сравнения рис. 2, а и 2, б, вольтамперограммы, полученные при температуре +130°C в 1 М и 2 М растворах ионной жидкости в фреоне, практически не различаются. По мере снижения температуры различие в характеристиках суперконденсатора с электролитами разной концентрации становится все более значительным.

На рис. 3 приведены циклические вольтамперограммы, полученные в 1 М растворе ионной жидкости в фреоне при минимальной скорости развертки напряжения 10 мВ/с.

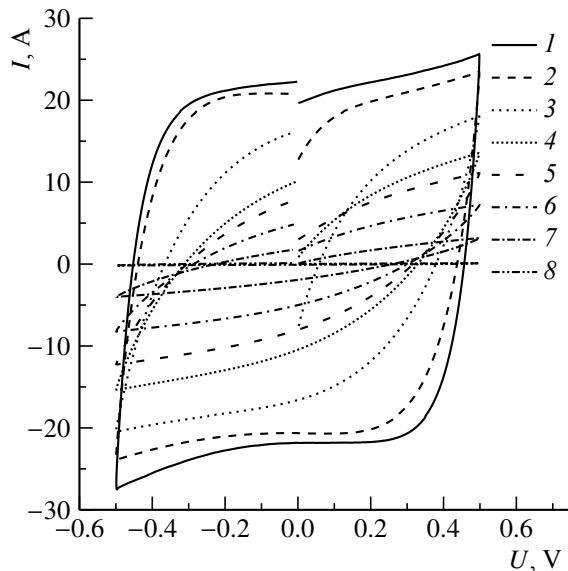


Рис. 3. Циклические вольтамперограммы в 1 М растворе при скоростях развертки напряжения 10 мВ/с и температурах +130 (1), +90 (2), +50 (3), -40 (4), -60 (5), -80 (6), -100 (7) и -140°C (8)

Fig. 3. The cyclic voltammograms in 1 M solution at the voltage scan rate 10 mV/s and temperatures +130 (1), +90 (2), +50 (3), -40 (4), -60 (5), -80 (6), -100 (7) and -140°C (8)

При температурах +90 и +130°C форма вольтамперограмм близка к идеальной для чистой ёмкости, что позволяет оценить ёмкость суперконденсатора. В данном случае она близка к 2 Ф, а поскольку суперконденсатор составлен из идентичных электродов, ёмкость каждого электрода составляет около 4 Ф. С учетом массы электродов это соответствует удельной ёмкости порядка 100 Ф/г или около 6 мкФ/см<sup>2</sup>. При снижении температуры форма вольтамперограмм искажается, и оценить из них значение ёмкости нельзя. Ясно, однако, что при снижении температуры ёмкость должна уменьшаться, во-первых, из-за снижения ёмкости ионного двойного слоя (что экспериментально показано в работах [12, 13]) и, во-вторых, из-за замедления редокс-превращений поверхностных групп на углероде, определяющих псевдоёмкость.

На рис. 4, 5 приведены циклические вольтамперограммы, полученные в 2 М рас-

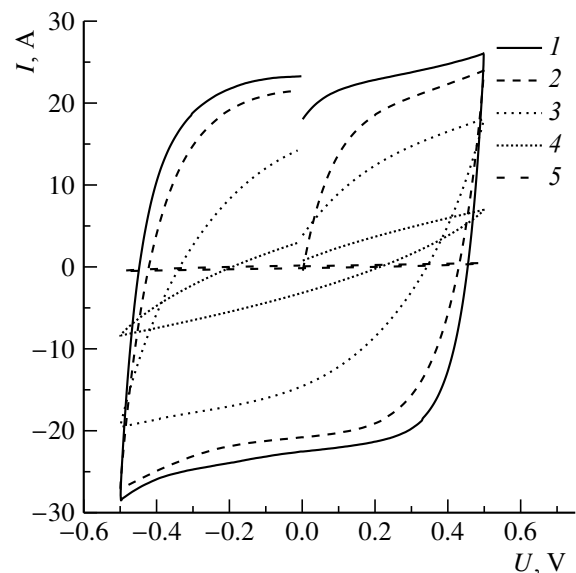


Рис. 4. Циклические вольтамперограммы в 2 М растворе при скоростях развертки напряжения 10 мВ/с и температурах +130 (1), +90 (2), +50 (3), +20 (4) и -60°C (5)

Fig. 4. The cyclic voltammograms in 2 M solution at the voltage scan rate 10 mV/s and temperatures +130 (1), +90 (2), +50 (3), +20 (4) and -60°C (5)

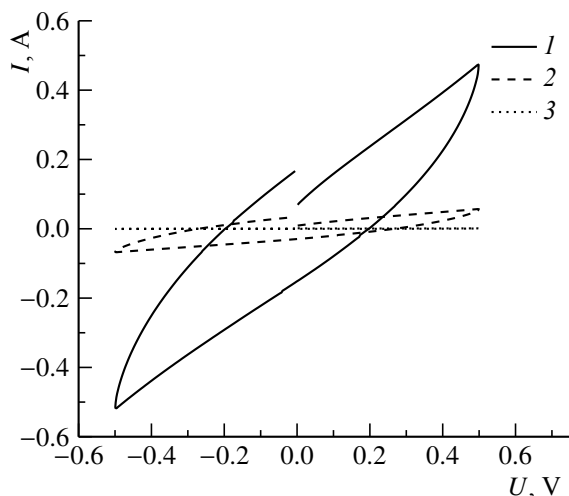


Рис. 5. Циклические вольтамперограммы в 2 М растворе при скоростях развертки напряжения 10 мВ/с и температурах  $-60$  (1),  $-80$  (2) и  $-100^\circ\text{C}$  (3)

Fig. 5. The cyclic voltammograms in 2 M solution at the voltage scan rate 10 mV/s and temperatures  $-60$  (1),  $-80$  (2) and  $-100^\circ\text{C}$  (3)

творе ионной жидкости в фреоне при скорости развертки напряжения 10 мВ/с.

Циклические вольтамперограммы, полученные в 2 М растворе ионной жидкости в фреоне, гораздо сильнее изменяются с изменением температуры, чем полученные в 1 М растворе, поэтому эти данные представлены на двух рисунках с разным масштабом по оси ординат. Можно предполагать, что при низких температурах происходит частичный распад истинного раствора с образованием гетерогенной двухфазной системы.

Можно показать, что в простейшей системе из одного сопротивления и одной ёмкости значение сопротивления соответствует наклону вольтамперограммы в начальной точке. Такая простейшая система лишь приблизительно отражает реальную систему, а точная оценка наклона кривых в начальной точке тоже затруднительна, но даже с такими оговорками значение сопротивления во всех изученных системах было оценено, и их температурная зависимость приведена на рис. 6.

Даже с учетом приближенного характера оценки сопротивлений видно, что при

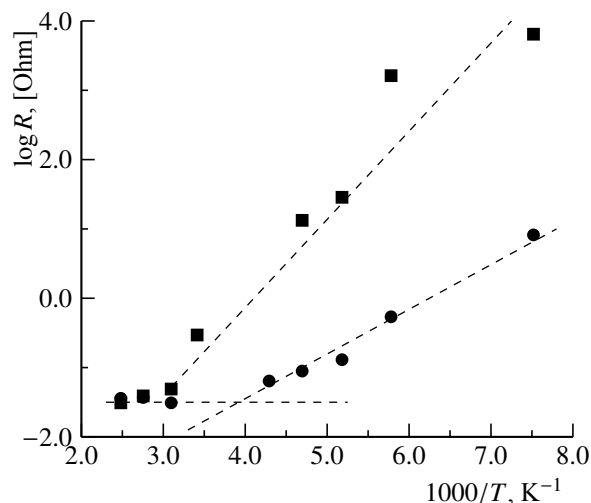


Рис. 6. Температурная зависимость сопротивления суперконденсаторов с 1 М раствором (1) и 2 М раствором (2)

Fig. 6. The temperature dependence of resistivity for the supercapacitors with 1 M (1) and 2 M (2) solutions

температурах выше  $50^\circ\text{C}$  сопротивление практически не зависит от температуры. При более низких температурах температурная зависимость формально описывается уравнением Аррениуса с энергией активации 12.2 кДж/моль для 1 М раствора и 23.7 кДж/моль для 2 М раствора.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Впервые установлено, что использование раствора ионной жидкости в хладагенте (фреоне) в качестве электролита в симметричном суперконденсаторе позволяет расширить температурный интервал работоспособности суперконденсатора до  $(-140 \div +130^\circ\text{C})$ . В работе применен, в частности, 1 М раствор тетрафторбората 1-бутил-3-метилимидазолия в дифторхлорметане в качестве электролита и электроды из активированной углеродной ткани СН-900. Методом циклической вольтамперометрии установлено, что с понижением температуры снижается ёмкостная составляющая и возрастает резистивная составляющая суперконденсатора.

БЛАГОДАРНОСТИ

Работа выполнена при финансовой поддержке  
Министерства науки и высшего образования РФ.

ACKNOWLEDGEMENTS

This work was supported by the Ministry of  
Science and Higher Education of Russian Federation.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Bagotsky V. S., Skundin A. M., Volkovich Yu. M. *Electrochemical Power Sources: Batteries, Fuel Cells, and Supercapacitors*. Wiley, 2015. 400 p.
2. Poonam, Sharma K., Arora A., Tripathi S. K. Review of supercapacitors: Materials and devices // *Journal of Energy Storage*. 2019. Vol. 21. P. 801–825.
3. Kumar Y., Rawal S., Joshi B., Hashmi S. A. Background, fundamental understanding and progress in electrochemical capacitors // *J. Solid State Electrochem.* 2019. Vol. 23. P. 667–692.
4. Liu C.-F., Liu Y.-C., Yi T.-Y., Hu C.-C. Carbon materials for high-voltage supercapacitors // *Carbon*. 2019. Vol. 145. P. 529–548.
5. Ciszewski M., Koszorek A., Radko T., Szatkowski P., Janas D. Review of the Selected Carbon-Based Materials for Symmetric Supercapacitor Application // *J. Electron. Mater.* 2019. Vol. 48. P. 717–744.
6. Xie S., Liu S., Cheng P. F., Lu X. Recent Advances toward Achieving High-Performance Carbon-Fiber Materials for Supercapacitors // *ChemElectroChem*. 2018. Vol. 5. P. 571–582.
7. Salanne M. Ionic Liquids for Supercapacitor Applications // *Top. Cur. Chem.* 2017. Vol. 375. Article № 63.
8. McEwen A. B., Ngo H. L., LeCompte K., Goldman J. L. Electrochemical Properties of Imidazolium Salt Electrolytes for Electrochemical Capacitor Applications // *J. Electrochem. Soc.* 1999. Vol. 146. P. 1687–1695.
9. Tee E., Tallo I., Thomberg T., Jänes A., Lust E. Supercapacitors Based on Activated Silicon Carbide-Derived Carbon Materials and Ionic Liquid // *J. Electrochem. Soc.* 2016. Vol. 163. P. A1317–A1325.
10. Sato T., Masuda G., Takagi K. Electrochemical properties of novel ionic liquids for electric double layer capacitor applications // *Electrochim. Acta*. 2004. Vol. 49. P. 3603–3611.
11. Balducci A., Bardi U., Caporali S., Mastragostino M., Soavi F. Ionic liquids for hybrid supercapacitors // *Electrochem. Comm.* 2004. Vol. 6. P. 566–570.
12. Dinan T., Stimming U. Temperature and Frequency Dependence of the Double Layer Capacity on Gold in  $\text{HClO}_4 \cdot 5.5\text{H}_2\text{O}$  // *J. Electrochem. Soc.* 1986. Vol. 133. P. 2662–2663.
13. Hamelin A., Röttgermann S., Schmickler W. The Double Layer of Single Crystal Gold Electrodes in Liquid and Solid  $\text{HClO}_4 \cdot 5.5 \text{H}_2\text{O}$  // *J. Electroanal. Chem.* 1987. Vol. 230. P. 281–287.

REFERENCES

1. Bagotsky V. S., Skundin A. M., Volkovich Yu. M. *Electrochemical Power Sources: Batteries, Fuel Cells, and Supercapacitors*. Wiley, 2015. 400 p.
2. Poonam, Sharma K., Arora A., Tripathi S. K. Review of supercapacitors: Materials and devices. *Journal of Energy Storage*, 2019, vol. 21, pp. 801–825.
3. Kumar Y., Rawal S., Joshi B., Hashmi S. A. Background, fundamental understanding and progress in electrochemical capacitors. *J. Solid State Electrochem.*, 2019, vol. 23, pp. 667–692.
4. Liu C.-F., Liu Y.-C., Yi T.-Y., Hu C.-C. Carbon materials for high-voltage supercapacitors. *Carbon*, 2019, vol. 145, pp. 529–548.
5. Ciszewski M., Koszorek A., Radko T., Szatkowski P., Janas D. Review of the Selected Carbon-Based Materials for Symmetric Supercapacitor Application. *J. Electron. Mater.*, 2019, vol. 48, pp. 717–744.
6. Xie S., Liu S., Cheng P. F., Lu X. Recent Advances toward Achieving High-Performance Carbon-Fiber Materials for Supercapacitors. *ChemElectroChem.*, 2018, vol. 5, pp. 571–582.
7. Salanne M. Ionic Liquids for Supercapacitor Applications. *Top. Cur. Chem.*, 2017, vol. 375, Article no. 63.
8. McEwen A. B., Ngo H. L., LeCompte K., Goldman J. L. Electrochemical Properties of Imidazolium Salt Electrolytes for Electrochemical Capacitor Applications. *J. Electrochem. Soc.*, 1999, vol. 146, pp. 1687–1695.
9. Tee E., Tallo I., Thomberg T., Jänes A., Lust E. Supercapacitors Based on Activated Silicon Carbide-Derived Carbon Materials and Ionic Liquid. *J. Electrochem. Soc.*, 2016, vol. 163, pp. A1317–A1325.
10. Sato T., Masuda G., Takagi K. Electrochemical properties of novel ionic liquids for electric double layer capacitor applications. *Electrochim. Acta*, 2004, vol. 49, pp. 3603–3611.
11. Balducci A., Bardi U., Caporali S., Mastragostino M., Soavi F. Ionic liquids for hybrid

supercapacitors. *Electrochem. Comm.*, 2004, vol. 6, pp. 566–570.

12. Dinan T., Stimming U. Temperature and Frequency Dependence of the Double Layer Capacity on Gold in  $\text{HClO}_4 \cdot 5.5\text{H}_2\text{O}$ . *J. Electrochem. Soc.*, 1986, vol. 133, pp. 2662–2663.

13. Hamelin A., Röttgermann S., Schmickler W. The Double Layer of Single Crystal Gold Electrodes in Liquid and Solid  $\text{HClO}_4 \cdot 5.5\text{H}_2\text{O}$ . *J. Electroanalyt. Chem.*, 1987, vol. 230, pp. 281–287.

#### СВЕДЕНИЯ ОБ АВТОРАХ

**Грызлов Дмитрий Юрьевич** – кандидат химических наук, научный сотрудник, Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт физической химии и электрохимии им. А. Н. Фрумкина Российской академии наук (ИФХЭ РАН), г. Москва. Служебный телефон: +7(926)211-20-79, e-mail: w6u2008@yandex.ru

**Кулова Татьяна Львовна** – доктор химических наук, заведующая лабораторией процессов в химических источниках тока, Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт физической химии и электрохимии им. А. Н. Фрумкина Российской академии наук (ИФХЭ РАН), г. Москва. Служебный телефон: +7(910)444-92-87, e-mail: tkulova@mail.ru

**Скундин Александр Мордухаевич** – доктор химических наук, профессор, главный научный сотрудник, Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт физической химии и электрохимии им. А. Н. Фрумкина Российской академии наук (ИФХЭ РАН), г. Москва. Служебный телефон: +7(910)415-43-37, e-mail: askundin@mail.ru

**Андреев Владимир Николаевич** – доктор химических наук, заведующий лабораторией электрокатализа, Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт физической химии и электрохимии им. А. Н. Фрумкина Российской академии наук (ИФХЭ РАН), г. Москва. Служебный телефон: +7(916)588-72-38, e-mail: vandr@phyche.ac.ru

**Мельников Валерий Павлович** – кандидат химических наук, заместитель руководителя отдела полимеров и композиционных материалов, Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт химической физики им. Н. Н. Семёнова Российской академии наук (ИХФ РАН), г. Москва. Служебный телефон: 8(903)286-76-93, e-mail: melnikov@chph.ras.ru

**Калиниченко Валерий Николаевич** – кандидат химических наук, научный сотрудник, Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт химической физики им. Н. Н. Семёнова Российской академии наук (ИХФ РАН), г. Москва. Служебный телефон: +7(915)325-07-40, e-mail: kalinval47@mail.ru

#### Библиографическое описание статьи

Грызлов Д. Ю., Кулова Т. Л., Скундин А. М., Андреев В. Н., Мельников В. П., Калиниченко В. Н. Двойнослойный суперконденсатор для широкого интервала температур // *Электрохимическая энергетика*. 2019. Т. 19, № 3. С. 141–147. DOI: <https://doi.org/10.18500/1608-4039-2019-19-3-141-147>

#### For citation

Gryzlov D. Yu., Kulova T. L., Skundin A. M., Andreev V. N., Mel'nikov V. P., Kalinichenko V. N. A Double Layer Supercapacitor for Wide Temperature Range. *Electrochemical Energetics*, 2019, vol. 19, no. 3, pp. 141–147 (in Russian). DOI: <https://doi.org/10.18500/1608-4039-2019-19-3-141-147>