

КОМПОЗИТНАЯ УГЛЕРОДНАЯ ЛЕНТА ДЛЯ ЭЛЕКТРОДОВ СУПЕРКОНДЕНСАТОРОВ

К.К. Деньщиков, А.З. Жук, М.Ю. Чайка, Б. Шубзда

Объединенный институт высоких температур РАН
125412 Москва, ул. Ижорская, д. 13, стр. 2
Тел.: +7 (903) 722 99 43, e-mail: kdenshchikov@mail.ru

Заключение совета рецензентов: 01.11.15 Заключение совета экспертов: 05.11.15 Принято к публикации: 09.11.15

В статье рассмотрены вопросы разработки технологии производства композитной углеродной ленты (КУЛ), являющейся основой для электродов суперконденсаторов. Также приведены результаты всесторонних экспериментальных электрохимических и электроэнергетических исследований как непосредственно КУЛ, так и электродов на основе КУЛ и моделей суперконденсаторов наборной и намоточной конструкций с использованием таких электродов. Структура КУЛ на основе активированного угля, электропроводящей добавки и полимерного связующего изучена сканирующей электронной микроскопией. Удельная площадь поверхности электродов и размер пор углеродного материала определены методом адсорбции N_2 . Исследованы электрохимические характеристики композитных электродов в зависимости от типа используемого токового коллектора. Установлено, что для неводного электролита 1 М TEABF₄/PC минимальным полным внутренним сопротивлением 7,2 Ом/см² и максимальной удельной емкостью 80 Ф/г обладают электроды на основе КУЛ, наклеенных на токовый коллектор с помощью электропроводящего адгезива. Электроды демонстрируют стабильность удельной емкости и внутреннего сопротивления после 1000 циклов гальваностатического заряда/разряда. На основе полученных композитных электродов изготовлены модели наборных и намоточных суперконденсаторов и исследованы их основные электроэнергетические характеристики.

Ключевые слова: электроды суперконденсатора, двойной электрический слой, композитная углеродная лента, электрохимические измерения.

COMPOSITE CARBON RIBBON FOR SUPERCAPACITORS ELECTRODES

K.K. Denshchikov, A.Z. Zhuk, M.Yu. Chayka, B. Shubzda

Joint Institute for High Temperatures, RAS
13/2 Izorskaja str., Moscow, 125412, Russia
Tel.: +7 (495) 485 96 72, e-mail: kdenshchikov@mail.ru

Referred: 01.11.15 Expertise: 05.11.15 Accepted: 09.11.15

The paper considers the issues related to the development of production technology of composite carbon ribbon (CCR) which is the basis for supercapacitors' electrodes. It also presents the results of comprehensive experimental electrochemical and electro energy research in both - CCR and electrodes, based on CCR and supercapacitors models with stacked and wound structure with the use of such electrodes. The structure of composite electrodes based on activated carbon, electro conductive additive and polymer binder was examined by scanning electronic microscopy. Specific square area of electrodes surface and carbon material pores size was defined by the method of N_2 absorption. Electro chemical characteristics of composite electrodes were studied depending on the type of applied current collector. It was established that for non-watery electrolyte 1 M TEABF₄/PC, minimal full internal resistance of 7.2 Ohm/cm² and maximal specific electric capacitance 80 F/g are possessed by the electrodes based on

CCR glued on current collector by means of electro conductive adhesive. The electrodes demonstrate stability after 1000 cycles of galvanostatic charge/discharge. Basing on the fabricated composite electrodes, models of stacked and winded supercapacitors were built and main parameters of their electric-energy characteristics were studied.

Keywords: supercapacitor electrodes, electric double-layer, composite carbon ribbon, electrochemical tests.



Константин
Константинович
Деньщиков
Konstantin K.
Denshchikov

Сведения об авторе: д-р техн. наук, профессор, главный научный сотрудник ОИВТ РАН.
Награды: 3 медали Всесоюзной выставки СССР – Золотая медаль (1983, 1985), Серебряная медаль (1984); Серебряная медаль IV Международной выставки инноваций IWIS 2010, Варшава, Польша; Бронзовая медаль Международной выставки IENA 2010, Нюрнберг, Германия; Золотая медаль Международной выставки IENA 2012, Нюрнберг, Германия; Специальный приз Республики Македония, 2012, Нюрнберг, Германия.

Образование: Московский авиационный технологический институт (1961).

Область научных интересов: теоретические и экспериментальные исследования электрохимических суперконденсаторов, систем накопления энергии, энерго- и ресурсосберегающие технологии.

Публикации: 222.

Information about the author: Dr. Sc (Engineering), Professor, Chief researcher of Joint Institute for High Temperatures, RAS.

Awards: 3 medals of All-Union USSR Exhibition – Gold Medal (1983, 1985), Silver medal (1984); Silver medal, IV International Warsaw Invention Show IWIS 2010, 2010, Warsaw, Poland; Bronze medal, Internationale Fachmesse, IENA 2010, Nurnberg, Germany; Gold medal, Internationale Fachmesse, IENA 2012, Nurnberg, Germany; Special Price Republic of Macedonia, 2012, Nurnberg, Germany.

Education: Moscow Institute of Aviation Technology (1961).

Research area: theoretical and experimental studies of electrochemical supercapacitors, energy storage systems, energy-saving technologies.

Publications: 222.



Андрей Зиновьевич
Жук
Andrey Z. Zhuk

Сведения об авторе: д-р физ.-мат. наук, зам. директора ОИВТ РАН.

Награды: Премия Правительства РФ в области науки и техники (2011); Медаль Всесоюзной выставки СССР – Серебряная медаль (1986); Бронзовая медаль Международной выставки IENA 2010, Нюрнберг, Германия; Золотая медаль Международной выставки IENA 2012, Нюрнберг, Германия; Специальный приз Республики Македония, 2012, Нюрнберг, Германия.

Образование: Московский гос. педагогический институт им. В.И. Ленина (1977).

Область научных интересов: теплофизика, энергетика и энергоэффективность, электрохимия.

Публикации: более 200.

Information about the author: Dr. of Sc, Deputy Director of the Joint Institute for High Temperatures, RAS.

Awards: Award of the Government of Russian Federation in the field of Science and Engineering (2011); Medal of All-Union USSR Exhibition – Silver medal (1986); Bronze medal, Internationale Fachmesse, IENA 2010, Nurnberg, Germany; Gold medal, Internationale Fachmesse, IENA 2012, Nurnberg, Germany; Special prize Republic of Macedonia, 2012, Nurnberg, Germany.

Education: Moscow State Pedagogical University (1977).

Research area: thermal physics, energy and energy efficiency, electrochemistry.

Publications: more than 200.



Михаил Юрьевич
Чайка
Michail Yu. Chayka

Сведения об авторе: канд. хим. наук, главный технолог ООО «Глобал СО». Награды: лауреат премии имени А.Н. Фрумкина.

Образование: Воронежский государственный университет (2005).

Область научных интересов: гибридные электродные материалы на основе наночастиц металлов с полимерными и углеродными носителями, электрохимические источники тока, суперконденсаторы с водными и неводными электролитами, технология производства суперконденсаторов, литий-ионных аккумуляторов и мембранных электродных блоков для топливных элементов.

Публикации: 95.

Information about the author PhD (chemistry), chief Technologist Joint Stock Company “Global SO”. Awards: Winner A.N. Frumkin Prize.

Education: Voronezh State University (2005).

Research area: hybrid electrode materials based on metal nanoparticles with a polymer and carbon carriers, electrochemical power sources, supercapacitors with aqueous and non-aqueous electrolytes, the production technology of supercapacitors, lithium-ion batteries and membrane electrode assemblies for fuel cells.

Publications: 95.



Бронислав Шубзда
Bronisław Szubzda

Сведения об авторе: д-р наук (материаловедение), магистр электрохимии, зам. директора и руководитель Лаборатории Института электротехники, Секретарь Польского комитета по электротехническим материалам.

Награды: Серебряный знак Ассоциации польских электриков; награды Института Электротехники (три раза); Серебряная медаль Международной ярмарки инноваций, 2010, Брюссель, Бельгия; Золотая медаль 5-й Международной выставки инноваций, IWIS 2011, Варшава, Польша; Первая премия и звание Международного мастера экологии IX Международного конкурса ЭКО-2011; Серебряная медаль Международной выставки «IENA 2011», Нюрнберг, Германия.

Образование: Вроцлавский технологический университет, химический факультет (1982).

Область научных интересов: электрохимия, материаловедение, материалы, технологии и применение электрохимических накопителей энергии.

Публикации: 60.

Information about the author: MSc of Electrochemistry, DSc. Eng. of Materials Science, Vice Director and Head of Laboratory, Secretary of the Polish Committee for Electrotechnical Materials.

Awards: Silver Badge of Association of Polish Electrical Engineers; Awards of Electrotechnical Institute – 3 times; Silver Medal at the International Fair of Innovation, 2010, Brussels, Belgium; Gold Medal on 5-th International Exhibition of Innovations, IWIS 2011, Warsaw, Poland; First Prize and the title of International Master of Ecology at IX International Competition of ECO-2011; Silver medal on International Exhibition “IENA 2011”, Nurnberg, Germany.

Education: Wroclaw University of Technology, Faculty of Chemistry (1982).

Research area: electrochemistry, materials engineering, materials, technologies and applications of electrochemical energy storages.

Publications: 60.

Введение

Состав и структура электродов суперконденсатора являются ключевыми факторами, определяющими энергетические параметры электрохимического накопителя энергии на двойном электрическом слое.

Один из ключевых вопросов – возможность максимизации поверхности двойного электрического слоя с использованием высокодисперсных углеродных материалов, структура пористости которых оптимизирована с размерами ионов электролита [1-2]. В то же время должно быть минимизировано омическое сопротивление электрода в основном за счет уменьшения контактного сопротивления на границе с токосъемником и обеспечена анизотропность его поверхностных характеристик.

Для выполнения всех этих требований в электродах суперконденсаторов должны быть использованы высокодисперсные углеродные материалы в виде сложных композитных структур на основе активированного угля, электропроводящей добавки, полимерного связующего. Кроме того, важным фактором, определяющим энергетические параметры суперконденсатора, является технология изготовления электродов (соединение углеродного материала с токосъемником), которая должна не только обеспечивать высокие электрические и удельные характеристики, но и позволять получать гибкие и механически прочные электроды.

Например, в работе [3] описаны нановолокна на основе карбидных соединений из электромодифицированного карбида титана. Такой гибкий и упругий материал может быть использован в качестве электродного материала суперконденсаторов без добав-

ления какого-либо связующего. После синтеза нановолокна имеют средний размер пор 1 нм и удельную площадь поверхности 1390 м²/г. Известны также углеродные волокна на основе полимерного материала [4]. Для улучшения ориентации углеродных материалов в [5] описана новая методика, состоящая из осаждения тонких пленок в мощном поле центробежных сил с одновременной термической обработкой. Эта методика дает возможность получить углеродные ленты, состоящие из хорошо выровненных микро- и наногуглеродных волокон. В последнее время появляются сообщения о технологии производства гибких электродов на базе графена [6].

Однако, имея в виду необходимость оптимизации характеристик структуры пористости высокодисперсных углеродных материалов и размеров ионов используемых электролитов, в настоящее время в качестве углеродных материалов целесообразно использовать активированные угли, допускающие получение необходимого соотношения микро- и мезопор в зависимости от технологических условий активации. В то же время активированные угли весьма плодотворно взаимодействуют с композитными материалами и токопроводящими адгезивами для создания высокоэнергетических электродов с необходимыми механическими характеристиками для суперконденсаторов с водными и неводными электролитами.

Таким образом, целью работы была разработка технологии производства композитной углеродной ленты (КУЛ), являющейся основой для электродов суперконденсаторов, а также проведение всесторонних электрохимических и электроэнергетических исследований как непосредственно КУЛ, так и элект-



тродов на основе КУЛ и моделей суперконденсаторов наборной и намоточной конструкций с использованием таких электродов.

В работе представлен вариант комплексного решения этой проблемы на основе оригинальной технологии использования гибкой КУЛ в нескольких вариантах, удовлетворяющих различным техническим требованиям потенциальных производителей суперконденсаторов.

При этом представлены результаты структурных исследований гибких электродных материалов, выполнены электрохимические исследования электроэнергетических характеристик электродов в неводном электролите в зависимости от типа токового коллектора и наличия электропроводящего адгезива между углеродным материалом и коллектором. Представлены результаты испытаний моделей суперконденсаторов с различными типами сепаратора.

Экспериментальная часть

Композитные углеродные электроды были изготовлены на основе активированного угля Norit DLC Supra 30 (Norit The Netherlands BV). В качестве электропроводящей добавки использовался технический углерод марки УМ-76 (Россия). Порошки углеродных материалов смешивались в вибрационной мельнице с мелющими телами из оксида циркония в течение 10 мин. К готовой смеси добавлялось полимерное связующее на основе политетрафторэтилена и растворитель – изопропиловый спирт. Полученная смесь обрабатывалась методом многоступенчатого каландрирования.

Окончательный состав КУЛ выглядит следующим образом: активированный уголь – 85%, технический углерод – 10%; полимерное связующее, которое позволяет образовать подходящую форму, электрический контакт компонентов и механических деталей, – 5%. Толщина углеродной ленты 230 мкм. Перед электрохимическими испытаниями КУЛ подвергались вакуумной сушке при температуре 150 °C в течение 24 часов.

Структура пористости и удельная площадь поверхности КУЛ были определены с помощью измерений адсорбции и десорбции N₂. Исследования структуры образцов электродов суперконденсаторов проведены с помощью сканирующего электронного микроскопа марки JSM-6380LV при ускоряющем напряжении 30 кВ.

Серии измерений электрохимических характеристик производились на моделях суперконденсаторов с композитными углеродными электродами с использованием различных токоємников: алюминиевой фольги, нанесенной на электрод с помощью электропроводного адгезива; алюминиевой фольги, не соединенной с КУЛ, и никелевой фольги, не соединенной с КУЛ.

Алюминиевая фольга имела толщину 30 мкм и чистоту 99,9%. Электропроводящий адгезив имел

состав: сажа – 70%, полимерное связующее (PVDF) – 30%. В качестве растворителя для электропроводящего адгезива использовали N-метилпирролидон. Для исследования влияния типа сепаратора на электрохимические характеристики суперконденсатора использовали различные сепараторы: полипропиленовую ткань толщиной 50 мкм, чья площадь поверхности была модифицирована в плазме с целью очистки, сушки и улучшения ее смачиваемости электролитом [7]; фильтровальную бумагу из целлюлозы толщиной 50 мкм; стекловолокно толщиной 100 мкм.

Исследования электрохимических свойств моделей суперконденсаторов проводились на электрохимическом блоке и анализаторе импеданса ATLAS 0531. Программа исследований включала циклическую вольтамперометрию – потенциальный диапазон от 0 до 2,5 В; гальваностатическую зарядку-разрядку – сила тока 0,4 А на 1 грамм электрода, потенциал в диапазоне от 0 до 2,5 В; импедансную спектроскопию – диапазон частот 1 МГц – 100 МГц, сетевая амплитуда 10 мВ. Проводимые исследования в системе из двух электродов в моделях суперконденсаторов были направлены на проверку свойств полученных ранее образцов КУЛ. Образцы КУЛ были приготовлены в атмосфере аргона с содержанием кислорода и влажностью ниже 5 частей на миллион. Готовые модели инкапсулировали полиэтиленовой пленкой, а затем они были доставлены к измерительной стойке.

Измерения проводились в атмосфере воздуха после того, как образцы обрабатывали в гидравлическом прессе под давлением 0,7-0,8 МПа. Температура измерения составляла (23 ± 1) °C. В качестве электролита во всех экспериментальных исследованиях использовался 1 М TEABF₄/PC.

Результаты и обсуждение

Использование углеродных материалов в электродах суперконденсаторов обусловлено уникальной комбинацией химических и физических свойств: высокой проводимостью, высокой площадью поверхности (до 2500 м²/г), коррозионной устойчивостью в растворах водных и неводных электролитов, температурной стабильностью, контролируемой пористой структурой. Электрическая проводимость является одной из основных характеристик углеродного материала, определяемой его структурой. Для снижения эквивалентного последовательного сопротивления в композитные электродные материалы на основе порошкообразного активированного угля вводят электропроводящие допанты (технический углерод, графит, углеродные нанотрубки, нановолокна и др.). Кроме того, электропроводящий кластер допантов обеспечивает электронную доступность отдельных частиц активированного угля, увеличивая электрохимически активную площадь поверхности, на которой происходит формирование двойного электрического слоя. В результате проис-



ходит увеличение удельной емкости композитного углеродного материала.

Метод многоступенчатого каландрирования позволяет получать КУЛ благодаря формированию полимерных фибрилл из отдельных частиц PTFE, которые обеспечивают механическую прочность и гибкость электродов (рис. 1)

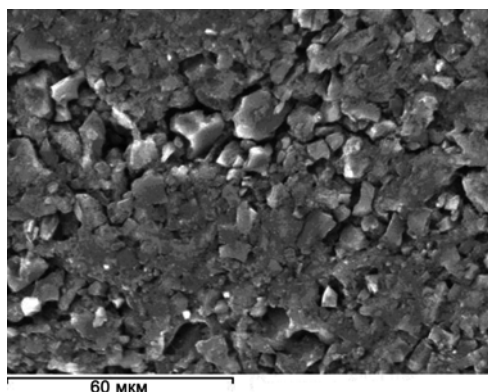


Рис. 1. Морфология поверхности КУЛ

Fig. 1. The surface morphology of the composite carbon ribbon

Основной компонент электрода (активированный уголь) обеспечивает формирование двойного электрического слоя, электропроводящая добавка обеспечивает электрический контакт между отдельными частицами угля, а полимерное связующее обеспечивает прочность и гибкость материала (рис. 2).

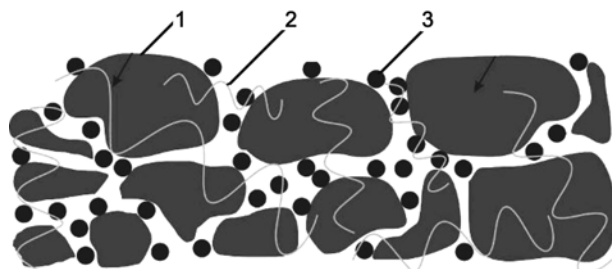


Рис. 2. Композитная углеродная лента:

1 – активированный уголь; 2 – полимерное связующее; 3 – электропроводящий наполнитель

Fig. 2. The composite carbon ribbon: 1 – activated carbon; 2 – polymeric binder; 3 – electrically conductive filler

Получение электродных материалов методом многоступенчатого каландрирования позволяет допировать исходные углеродные материалы оксидами металлов (NiO , MnO_2 и др.), что может быть использовано в новых типах суперконденсаторов с водными электролитами. Для неводных электролитов композитный углеродный электрод наносят на токовый коллектор (алюминиевая фольга) с помощью токопроводящего адгезива, что обеспечивает высокие удельные характеристики электрода (рис. 3).



Рис. 3. Композитная углеродная лента

с токовым коллектором: 1 – углеродная лента;

2 – электропроводящий адгезив; 3 – токовый коллектор

Fig. 3. The composite carbon ribbon with a current collector:

1 – carbon ribbon; 2 – electrically conductive adhesive;

3 – current collector

В зависимости от целевого применения суперконденсаторов электроды должны иметь соответствующие размеры, в частности толщины. Разработанная технология изготовления КУЛ позволяет получать практически однородные структуры шириной от 10 до 180 мм и толщиной от 150 до 2000 мкм. Длина КУЛ не лимитируется. Толщина токоотъемников, как правило, находится в пределах от 30 до 100 мкм. Возможны различные варианты построения электрода: КУЛ без токового коллектора, КУЛ с токовым коллектором на ее одной или на двух сторонах.

Для исследования структурных характеристик использовалась КУЛ без токового коллектора. Значение удельной площади поверхности, определенной по методу Брунауэра, Эммета и Теллера (BET), составила 1230 м²/г при средней ширине пор 2,24 нм.

Дифференциальная площадь поверхности, м²/г

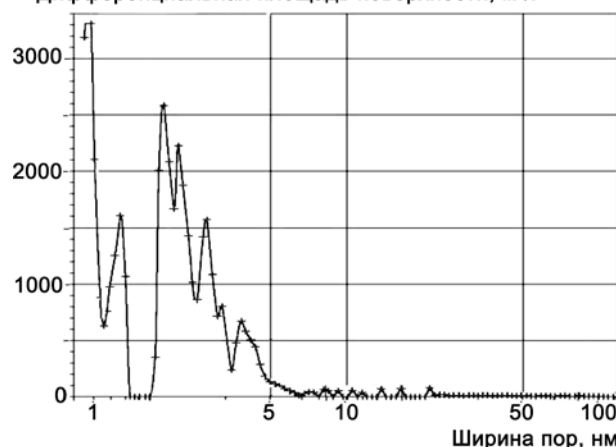


Рис. 4. Зависимость дифференциальной площади поверхности от ширины пор

Fig. 4. The differential surface area vs pore widths

На рис. 4 представлен график дифференциальной площади поверхности в зависимости от ширины пор, полученной с использованием теории Дубинина-Астахова, который показывает упорядоченную структуру с иерархическим распределением порис-

тости и доминированием микропор со средней шириной около 1 нм и мезопор со средней шириной 3,91 нм. Предельный объем микропор составляет 0,27 см³/г при общей площади поверхности микропор 1002 м²/г. Этот результат подтверждается также по теории Хорват-Кавацое, в соответствии с которой средняя ширина микропор составляет 0,96 нм.

При исследовании влияния электропроводящего адгезива на электрохимические характеристики композитного углеродного материала были получены результаты циклирования экспериментальной ячейки при постоянном токе (табл. 1). Наилучшие показатели продемонстрировал электрод из КУЛ с токосъемником, приклеенным с помощью электропроводящего адгезива.

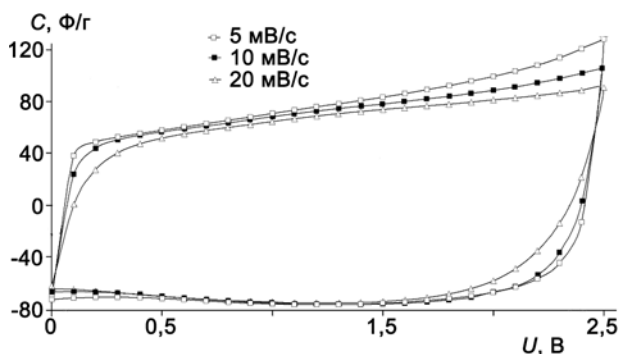


Рис. 5. Электрод из КУЛ с приклеенным токосъемником, циклические вольтамперограммы при трех скоростях сканирования

Fig. 5. Carbon ribbon electrode with bonded current collector, cyclic voltammetry measurement results at three scan rates

Таблица 1
Гальваностатическое циклирование
при токе 0,4 А/г

Table 1
Galvanostatic cycling at a current of 0.4 А/г

Токосъемник	Сепаратор	Удельная емкость, Ф/г	Удельное внутреннее сопротивление, Ом/см ²
Алюминиевая фольга, приклеенная электропроводным адгезивом	Полипропилен 50 мкм	82	7,2
Алюминиевая фольга, не приклеена		79	27,6
Никелевая фольга, не приклеена	Фильтровальная бумага 50 мкм	86	18,9
	Стекловолокно 100 мкм	78	22,8

Эффективность разрядки накопленного заряда была выше 95% во всех измерениях. Удельное внутреннее сопротивление рассчитывалось из падения напряжения в начале разряда относительно площади поверхности электрода.

На рис. 5 показаны результаты исследования КУЛ с использованием циклической вольтамперометрии. Измерения проводились при трех значениях скорости сканирования. Отклонения от требуемой прямоугольной формы кривых свидетельствуют о недостаточной эффективности использованного метода инкапсуляции. Однако небольшие расхождения кривых при различных скоростях сканирования свидетельствуют о незначительном влиянии динамики зарядки двойного слоя электродов на его удельную мощность.

Столь же благоприятный результат подтверждается и при долгосрочном гальваностатическом исследовании (рис. 6). После 1000 циклов зарядки и разрядки, несмотря на несовершенство инкапсуляции элементов, снижение удельной мощности и увеличение внутреннего сопротивления не превышает 10%.

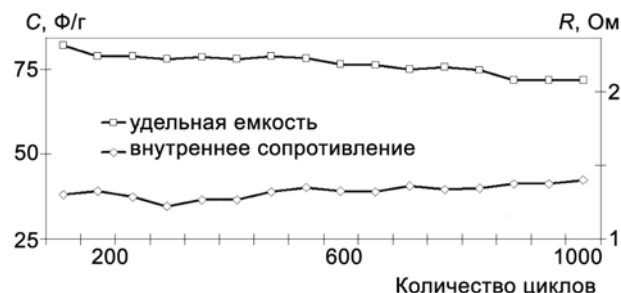


Рис. 6. Электрод из КУЛ с приклеенным токосъемником. Долгосрочное гальваностатическое циклирование

Fig. 6. Carbon ribbon electrode with bonded current collector. Long term galvanostatic research results

Исследование способов сборки электродов проводилось с помощью сравнительных испытаний. Были сделаны две идентичных модели элементарного суперконденсатора, которые отличались только способом связи одного и того же алюминиевого токосъемника с КУЛ. В первом случае это был электрод из КУЛ, связанной с токосъемником посредством электропроводящего клея в бескислородных условиях и после удаления слоя окиси на поверхности алюминия. Другой электрод был сформирован путем сжатия КУЛ под прессом с токосъемником без какой-либо дополнительной подготовки поверхности или применения проводящего адгезивного материала. Результаты исследований представлены в табл. 1 и на рис. 7.

Было установлено, что существует значительная разница в обоих результатах, которые показали, что КУЛ с постоянным соединением с токосъемником

имеет более низкое контактное сопротивление, чем при простом сжатии. Таким образом, можно сделать вывод, что способ приготовления поверхности токосъемника и выбор электропроводящего адгезива был правильным. На рис. 7 видно, что электрод, не соединенный посредством электропроводящего адгезива, при более высоких частотах измерительного сигнала показывает появление дуги, что характерно для высокого внутреннего сопротивления электродов или значительного падения напряжения на контакте электрод-токосъемник.

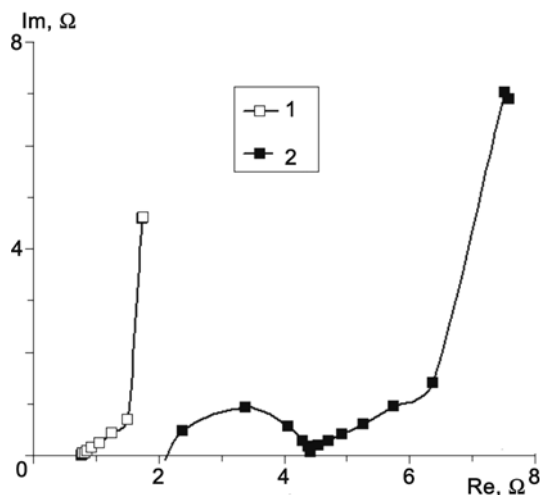


Рис. 7. Электрод из КУЛ с приклеенным (1) и не приклеенным (2) алюминиевым токосъемником. Импедансная спектроскопия
Fig. 7. Carbon ribbon electrode bonded (1) and not bonded (2) with current collector Al. Impedance spectroscopy results

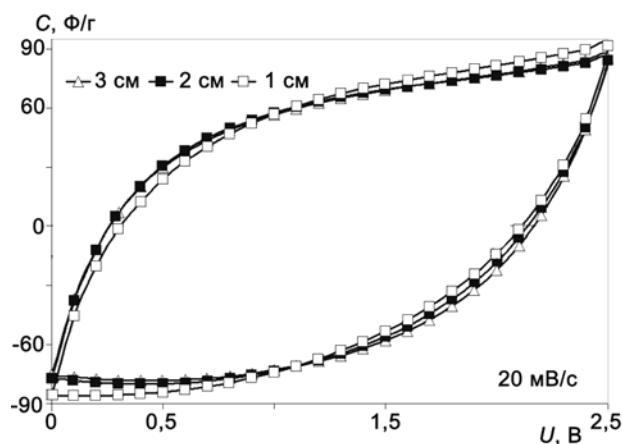


Рис. 8. Тест на однородность электрохимических характеристик углеродной ленты. Циклические вольтамперограммы
Fig. 8. Homogeneity test of carbon ribbon electrochemical properties. Cyclic voltammetry curves

Важной особенностью разработанной КУЛ является ее однородность, которая была оценена следующим образом. Три пары образцов диаметром 1, 2 и 3 см были вырублены в различных местах КУЛ. То

есть площадь поверхности самых больших образцов была в девять раз больше, чем у самых маленьких. Электроды были собраны с использованием никелевой фольги, а в качестве сепаратора было использовано стекловолокно толщиной 100 мкм. Собранные модели суперконденсатора исследовались с помощью циклической вольтамперометрии (рис. 8). Результаты исследований показали практически полную идентичность циклических вольтамперограмм моделей, электроды которых изготовлены из разных участков углеродной ленты и имеют существенно разную площадь. Это означает однородность характеристик углеродной ленты, поскольку ее удельная емкость, то есть способность накопления заряда на единицу массы электродов, практически неизменна по всей площади углеродной ленты.

Электроды на основе КУЛ пригодны для многочисленных приложений при разработке суперконденсаторов, а также для проведения исследований и моделирования работы электрохимических устройств. При этом такой электрод способен сохранять электрохимические свойства независимо от величины рабочего давления внутри устройства. Для иллюстрации этого была изготовлена серия из девяти моделей ячеек элементарных суперконденсаторов, которые были протестированы при различных давлениях. Электроды ячеек площадью 6 см² были изготовлены из КУЛ с наклеенным с помощью электропроводящего адгезива токосъемником из алюминиевой фольги. В качестве сепаратора использовался модифицированный в плазме полипропилен толщиной 50 мкм. Исследуемые ячейки подвергались давлению величиной 0,06; 0,1; 0,5; 1,0; 1,5; 1,8; 2,1; 2,8 и 4,2 МПа.

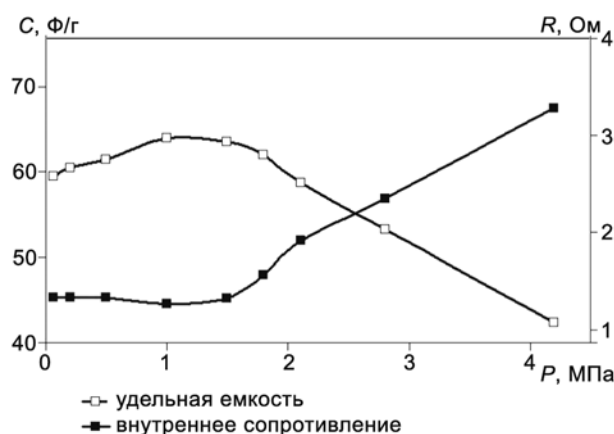


Рис. 9. Тест на механические свойства КУЛ. Гальваностатический заряд/разряд
Fig. 9. Carbon ribbon mechanical properties test. Galvanostatic charging and discharging measurement results

На рис. 9 представлены результаты гальваностатических тестов, сделанных при токе 0,4 А/г на ячейках суперконденсатора при различных значениях давлений, которые показывают практическую неиз-

меньность величины полного внутреннего сопротивления исследованных ячеек вплоть до давления в 1,5 МПа. Начиная с этого значения наблюдается рост внутреннего сопротивления, однако даже при самых высоких значениях давления внутреннее сопротивление все еще сравнительно низкое, имея в виду аналогичные характеристики используемого электролита. Значение удельной емкости ячеек изменяется таким же образом, однако здесь имеется четкий максимум удельной емкости при давлении около 1,0 МПа. Тем не менее, при высоких давлениях удельная емкость уменьшается и достигает относительно низких значений около 40 Ф/г. Полученный результат подтверждает предположение, что КУЛ сохраняет свои электрохимические свойства в широком диапазоне рабочего давления, начиная от минимального до достаточно высоких значений (1,5 МПа).

В последней стадии исследований была изучена возможность использования КУЛ для электродов намоточной технологии. Была изготовлена модель намоточного суперконденсатора из двух последовательно соединенных элементарных ячеек. Электроды были изготовлены из готовой углеродной ленты, нанесенной на алюминиевую фольгу с помощью электропроводящего клея с одной и с двух сторон, сепараторы из полипропилена.

Сборка модели производилась в камере по схеме, приведенной на рис. 10. Сборка заключена в капсулу из плотно завернутой непористой полипропиленовой фольги и зажата термоусадочной лентой.

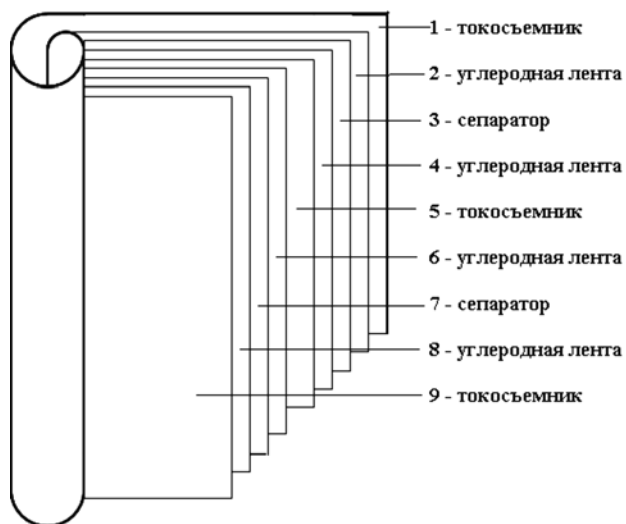


Рис. 10. Схема модели из двух последовательно соединенных суперконденсаторных ячеек по намоточной технологии

Fig. 10. The circuit model of the two series-connected cells of the winding technology supercapacitors

Результаты исследования модели суперконденсатора представлены на рис. 11 и в табл. 2. Несмотря на последовательное соединение двух элементарных суперконденсаторов, значение внутреннего сопротивления модели достаточно низкое, что определяет

вполне удовлетворительное значение плотности мощности 4,5 кВт/кг. Плотность энергии модели приблизительно на 12% ниже, чем у отдельных ячеек. График циклической вольтамперометрии указывает на возможность значительного улучшения обоих вышеупомянутых характеристик в случае, если улучшить способ инкапсуляции модели.

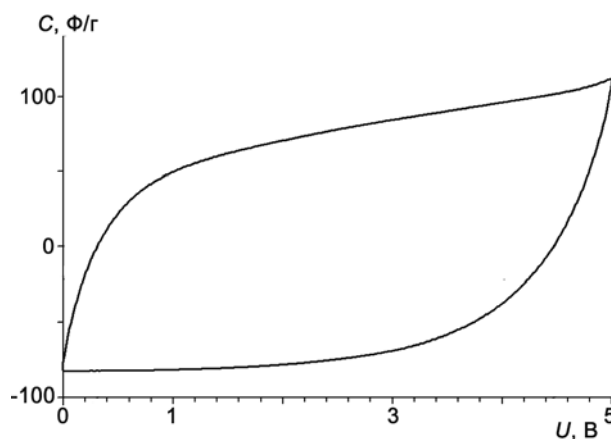


Рис. 11. Циклическая вольтамперограмма намоточной модели

Fig. 11. Cyclical voltammetry of winding model

Таблица 2

Характеристики намоточной модели по гальваностатическим измерениям

Table 2

Features winding model of galvanostatic measurements

Токосъемник	Алюминиевая фольга, приклеенная электропроводным адгезивом
Сепаратор	Полипропилен 50 мкм
Удельная емкость, Ф/г	71
Внутреннее сопротивление, Ом	5,2
Плотность энергии, Вт·ч/кг	20
Плотность мощности, кВт/кг	4,5

Важным элементом тестирования свойств КУЛ, реализованным при создании этой модели, была возможность сформировать электрод путем намотки на небольшом диаметре — углеродная лента прошла это испытание без каких-либо заметных изменений на поверхности электрода и коллектора. Таким образом, показана возможность применения углеродной ленты в электродах суперконденсаторов намоточной технологии.

Выводы

Разработанная технология многоступенчатого каландрирования позволяет изготавливать гибкие композитные электродные ленты для суперконденсаторов с водными и неводными электролитами. Установлено, что в суперконденсаторе с неводным электролитом 1 М TEABF₄/PC наилучшими удельными характеристиками (удельная емкость выше 80 Ф/г и полное внутреннее сопротивление 7,2 Ом/см²) обладает электрод на основе композитной углеродной ленты, нанесенной на токовый коллектор с помощью токопроводящего адгезива. Технология обеспечивает однородность механических и электрохимических свойств композитных углеродных электродов, что связано с однородностью структуры и состава углеродной ленты.

Разработана и исследована линейка электродов на основе композитной углеродной ленты для суперконденсаторов наборной и намоточной технологий, а также других электрохимических устройств.

Работа выполнена при поддержке гранта Российского научного фонда в организации-исполнителе (получателе субсидии) – ОИВТ РАН (проект 14-5000124) с использованием результатов, полученных в других организациях без привлечения средств РНФ.

Список литературы / References

1. Conway B.E. Electrochemical supercapacitors: scientific fundamentals and technological applications, Kluwer Academic/Plenum Publishers, New York, 1999.

2. Деньщиков К. Оптимизация взаимодействия наноструктурированных углеродных материалов и электролитов на основе ионных жидкостей для повышения электроэнергетических характеристик суперконденсаторов / Международный форум по нанотехнологиям, Тезисы докладов. Москва, 2008. Т. 2. С. 472-473. (Den'sikov K. Optimizaciã vzaimodejstviã nanostrukturirovannyh ugleodnyh materialov i ãlektrolitov na osnove ionnyh židkostej dlã povyšeniã ãlektroãnergetičeskikh harakteristik superkondensatorov / Meždunarodnyj forum po nanotehnologiãm, Tezisy dokladov. Moskva, 2008. T. 2. S. 472-473.)

3. Presser V., Zhang L., Niu J.J., McDonough J., Perez C., Fong H., Gogotsi Y. Flexible nano-felts of carbide-derived carbon with ultra-high power handling capability // Adv. Energy Mater. 2011. Vol. 1. P. 423-430.

4. Davoglio R.A., Biaggio S.R., Bocchi N., Rocha-Filho R.C. Flexible and high surface area composites of carbon fiber, polypyrrole, and poly(DMcT) for supercapacitor electrodes // Electrochimica Acta 93 (2013) P. 93-100.

5. Ioan Stamin, Adina Moroza, Anca Dumitru, and Vulpe S. Highly Oriented carbon ribbons for advanced multifunctional material engineering // Fullerenes, Nanotubes, and Carbon Nanostructures. 2005. Vol. 13. P. 543-551.

6. Zhong M., Song Y., Li Y., Maa Ch., Zhai X., Shi J., Guo Q., Liu L. Effect of reduced graphene oxide on the properties of an activated carbon cloth/polyaniline flexible electrode for supercapacitor application // Journal of Power Sources. 2012. Vol. 217. P. 6-12.

7. Palmers J. Surface Modification Using Low-Pressure Plasma Technology Plasma treatment of material surfaces can impart a range of physical or mechanical properties or induce specific biological responses // Medical Device and Diagnostic Industry, 22, P. 96-103.

Транслитерация по ISO 9:1995

