

ЛИОФИЛЬНОСТЬ И ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЕ ПОВЕДЕНИЕ УГЛЕРОДНЫХ МАТЕРИАЛОВ СУПЕРКОНДЕНСАТОРОВ

Высокодисперсные углеродные материалы широко используются при создании химических источников тока (ХИТ) и суперконденсаторов (СК). Они применяются как основа для электродных масс, так и в качестве электропроводящей добавки к другим компонентам ХИТ и СК. Помимо хорошей электропроводности и низкой себестоимости данный тип материалов обладает большой удельной площадью поверхности. [3]

Для создания развитой поверхности применяют различные способы диспергирования и методики активации. В конечном результате поверхность прекурсора увеличивается до 1,5 – 2 раз от первоначальной и модифицируется поверхностно активными группами. [1] Как правило эти группы имеют кислотный характер и для большинства углеродных материалов ограничиваются фенольными, лактонными и карбоксильными. [2] Однако наличие пероксидных и сложных ароматических групп также возможно. Подобная модернизация придает поверхности способность к специфической адсорбции и смачиваемости по отношению к различным жидкостям.

В данной работе была проведена сравнительная оценка различных марок активированного угля (АУ) компании САВОТ (Norit). Для оценки лиофильных свойств углеродных материалов были проведены калориметрические измерения интегральной теплоты смачивания активированных углей электролитом на основе классического растворителя – пропиленкарбоната. Также согласно методике Бозма, описанной в работе [2], были определены кислородосодержащие функциональные группы (КФГ) на поверхности исследуемых углей. Для оценки электрохимического поведения были сняты циклические вольтамперограммы.

Определение интегральной теплоты смачивания проводилось в калориметре, изображенном на рисунке 1.

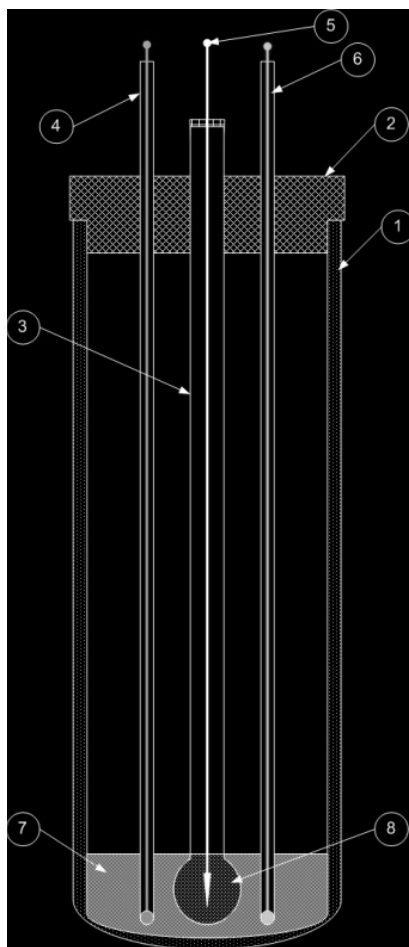


Рисунок 1 –Схема калориметра

Калориметр состоял из сосуда Дьюра (1) с термоизолирующей пробкой (2), в который загружалась навеска (7) активированного угля массой 2 грамма. Также в сосуд Дьюара помещались датчик термосопротивления (4), нагревательный терморезистор (6), трубка с тонкостенным шариком (3), наполненная 10 миллилитрами исследуемой жидкости (8) и снабженная бойком (5). Для расчета интегральной теплоты смачивания использовали выражение

$$Q = \frac{m \cdot \Delta T}{\rho \cdot c} + \dots$$

где

;

Электрохимические испытания производились в макетах СК формата CR2032 при различных скоростях развертки потенциала: 5,10,50 мВ/с. Это позволило провести экстраполяцию на «нулевую»

развертку, что соответствует максимально возможной емкости. Вольтамперограммы приведены на рисунке 2.

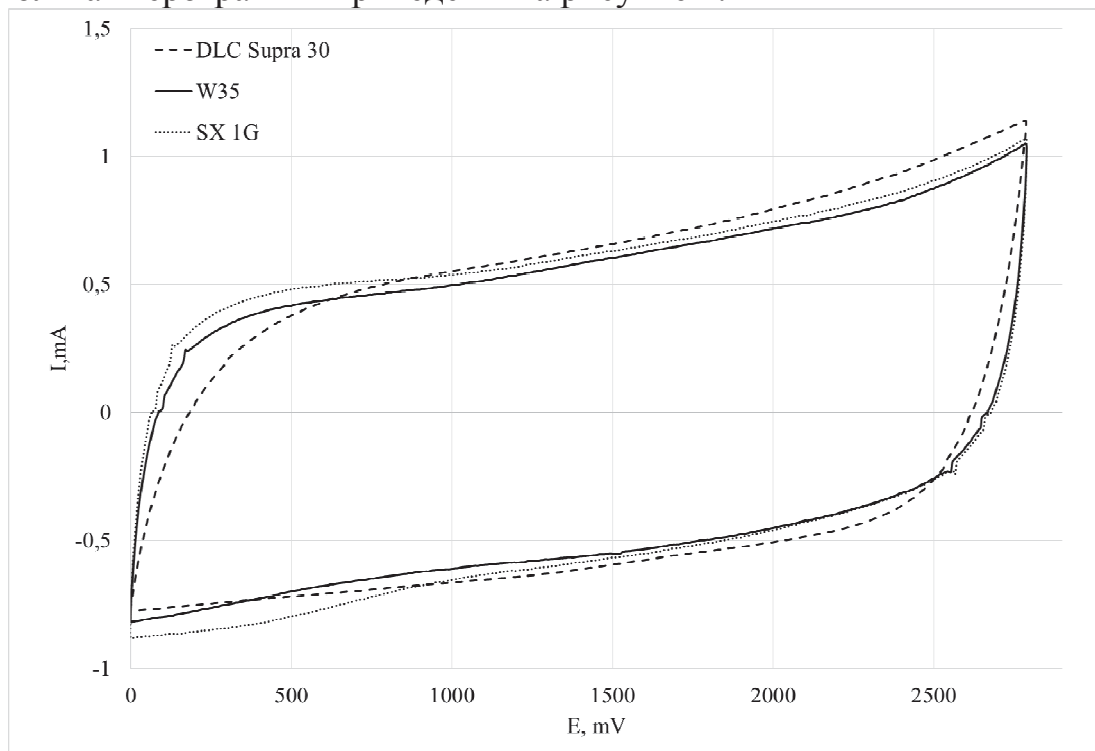


Рисунок 2 – Вольтамперограммы симметричных СК на базе исследуемых активированных углей с электролитом 1M LiBF_4 в пропиленкарбонате при скорости развертки 5 мВ/с

Результаты calorиметрических измерений и электрохимических испытаний представлены в сводной таблице 1.

Таблица 1 – Лиофильные и емкостные характеристики исследуемых углей

Марка АУ	Интегральная теплота смачивания, J/g	C_5 , F/g	C_{10} , F/g	C_{50} , F/g	C_0 , F/g
DLC Supra 30	283,8	81,8	67,7	28,6	83,2
W35	108,6	50,2	44,0	28,9	50,4
SX 1G	73,5	58,0	51,0	38,2	58,5

В таблице 2 представлены результаты титрования по Боэму, иллюстрирующие тип и концентрацию КФГ на поверхности активированных углей.

Таблица 2 – Содержание функциональных групп на поверхности исследованных АУ

	C _i , mol/g		
	C-OH	C=O	-COOH
DLC Supra 30	0,45	0	0
W35	0,34	0	0
SX 1G	0	0,29	0

Исходя из полученных результатов, можно сделать вывод, что при низких скоростях развертки потенциала основной вклад в процесс заряда-разряда вносит величина удельной площади поверхности активного материала. Теплота смачивания при этом существенно не влияет на электрохимическое поведение СК. При увеличении скорости развертки влияние лиофильности активного материала сказывается сильнее: с ростом величины интегральной теплоты смачивания значение удельной емкости уменьшается. Это обуславливается затруднениями, возникающими при перестройке ДЭС на поверхности электрода более лиофильного к электролиту.

Вследствие этого устанавливается прямая взаимосвязь между интегральной теплотой смачивания и мощностными характеристиками суперконденсатора.

Также отмечено, что с увеличением концентрации фенольных КФГ на поверхности АУ симбатно увеличивается значение интегральной теплоты смачивания, что сказывается на величине удельной емкости.

ЛИТЕРАТУРА

1. В. Buczek, E. Wolak. Nanostructural active carbons from vegetable precursors for heat storage system //Chemical and process engineering. 2009. V.30, P. 173–180
2. Самойлова Н.А. // Вода: химия и экология. 2011. Вып.8. С. 85-88
3. Beguin F., Frakowiak E. Carbons for electrochemical energy storage and conversional systems. CRSPress. 2010. 518 p.