

ОСОБЕННОСТИ ВЛИЯНИЯ УГЛЕРОДНЫХ НАНОТРУБОК И НАНОВОЛОКОН НА ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ КОМПОЗИТНЫХ ЭЛЕКТРОДОВ ДЛЯ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИХ КОНДЕНСАТОРОВ

Н.С. Абейкун¹, Ж.А. Супиева^{2,3}, Ж.Е. Аяганов^{2,3}, В.В. Павленко^{2,3*},
З.А. Мансуров^{2,3}, А.А. Захидов¹, Ю.В. Суловикин⁴

¹Техасский университет в Далласе, 800 W Campbell Rd, Ричардсон, США

²Казахский национальный университет им. аль-Фараби, пр. аль-Фараби, 71, Алматы, Казахстан

³Институт проблем горения, ул. Богенбай батыра, 172, Алматы, Казахстан

⁴«Центр новых химических технологий ИК СО РАН», Институт катализа им. Борескова, ул. Нефтезаводская, 54, Омск, Российская Федерация

Аннотация

В данной работе было исследовано влияние различных проводящих агентов на электрохимические характеристики электродов для суперконденсаторов с водным электролитом. Активированный уголь с высокой удельной поверхностью, полученный путем химической активации карбонизированной рисовой шелухи, использовался в качестве активного материала композитных электродов. Были испытаны различные проводящие агенты, представленные углеродными нановолокнами на основе полиакрилонитрила (ПАН), многослойными углеродными нанотрубками и коммерческой ацетиленовой сажей (*Timcal SUPER C65*). Электрохимические исследования проводили методом циклической вольтамперометрии. Наиболее эффективное снижение сопротивления электрода, а также высокие показатели эффективности при разных скоростях развертки были достигнуты при использовании в качестве проводящей добавки многостенных углеродных нанотрубок (МУНТ). Наше исследование показывает, что использование электродных композитов, состоящих из активированного угля, полученного из доступного прекурсора биомассы, в сочетании с проводящей добавкой на основе углеродных нанотрубок, приводит к повышению производительности систем накопления энергии, в частности электрохимических конденсаторов.

Ключевые слова: нановолокна полиакрилонитрила (ПАН), углеродные нанотрубки (УНТ), электрохимические конденсаторы, рисовая шелуха (РШ), активированный уголь (АУ).

1. Введение

Электрохимический конденсатор (также называемый суперконденсатором) вызывает значительный интерес в последние годы, поскольку он демонстрирует быструю перезарядку, долговременную цикличность и высокую удельную мощность [1-3]. Материалы на основе углерода (например, активированный уголь, углеродные нанотрубки, графен и т.д.) обладают превосходными физико-хими-

ческими и электрическими характеристиками и привлекают внимание в качестве углеродных материалов в суперконденсаторах. В настоящее время экономические причины и экологические проблемы привлекают значительное внимание исследователей к биомассе в качестве сырья для производства углеродных материалов. Так, в качестве прекурсора для получения активированного угля с большой площадью поверхности использовались древесина, листья, пивной осадок, рисовая

*Ответственный автор
E-mail: pavlenko-almaty@mail.ru (В. Павленко)

шелуха и другие типы биомассы [4-11]. Активированные угли успешно получают из рисовой шелухи, карбонизированной в бескислородной атмосфере [12]. Изменение условий обработки позволило получить углеродные материалы с площадью поверхности, варьируемой в широких пределах, от 540 до 3060 м²/г, особо стоит подчеркнуть, что угли получают близкими по значениям доли микропор (20-30%). Линейная зависимость гравиметрической емкости от площади поверхности по БЭТ позволяет предположить, что площадь поверхности является одним из решающих факторов для формирования двойного электрического слоя и получения соответствующих емкостных характеристик. Использование РШ в качестве прекурсора позволяет получать материалы с текстурными характеристиками, привлекательными для применения в суперконденсаторах.

В процессе изготовления суперконденсаторов проводящие добавки используются для улучшения проводимости электродов и уменьшения электрического сопротивления. Проводящая сажа характеризуется малым размером частиц, развитой удельной площадью поверхности и хорошими показателями электропроводности, также она может функционировать как абсорбент для удержания электролита в электродах [13]. Проводящие агенты, используемые при формировании электродов: ацетиленовая сажа, углеродное волокно, углеродные нанотрубки и др. [14]. Дополнительное количество проводящих агентов, добавляемых к основному углеродному материалу, составляет в основном до 10 мас.% от общей массы электрода, даже больше в некоторых системах с плохой проводимостью, что снижает долю активного материала, а также общую удельную емкость. Эффективные проводящие добавки необходимы для получения высокоэффективных электродов с меньшим количеством добавок. Графен характеризуется высокой электропроводностью и является потенциальным кандидатом на роль проводящей добавки из-за его хорошо известных превосходных свойств, таких как высокая проводимость, удельная площадь поверхности, малая насыпная плотность и т.д. [15, 16]. Углеродные нанотрубки (УНТ) имеют превосходные химические, механические, термические и электрические свойства. С другой стороны, они имеют низкую удельную емкость по сравнению с другими материалами на основе углерода, такими как пористые углеродные мате-

риалы. Общеизвестно, что удельная емкость УНТ составляет около 100 Ф/г, что примерно вдвое меньше, чем у пористого углерода, такого как активированный уголь (200 Ф/г) [17, 18]. Углеродные нановолокна представляют собой графитовый материал с высоким соотношением сторон, они были исследованы для многих применений благодаря их уникальным физическим свойствам, таким как высокая прочность, низкая плотность, металлическая проводимость, настраиваемая морфология, химическая стабильность и устойчивость к различным агрессивным средам. Углеродные нановолокна могут быть получены путем правильного сочетания электроформования органических полимеров и термической обработки в инертной атмосфере. Метод электроспиннинга был одним из передовых методов формирования волокон из раствора полимера с использованием электростатических сил [19, 20]. Нановолокна, полученные методом электроспиннинга, применяются для изготовления высокоэффективных нанокомпозитов, тканевых каркасов и устройств накопления энергии [21]. УНВ обычно имеют диаметр 100-300 нм и длину до 200 мкм. Их можно разделить на высокографитизированные (высокая электропроводность, низкая удельная поверхность) и низкографитные УНВ (более низкая электропроводность, большая площадь поверхности, меньшая кристалличность) [22]. УНВ синтезируют методами CVD или из полимерных волокон, таких как искусственный шелк или полиакрилонитрил [23].

В данной работе мы сообщаем о различных проводящих добавках для электродов суперконденсаторов на основе РШ. Ацетиленовая сажа, углеродные нанотрубки и углеродные нановолокна использовались в качестве проводящих агентов, которые, как ожидается, обеспечат улучшение электрохимических характеристик суперконденсатора. Результаты показывают, что проводящие добавки действительно влияют на характеристики суперконденсатора, а углеродные нанотрубки являются лучшими с точки зрения эффективности и стабильности.

2. Экспериментальная часть

2.1 Приготовление АУ на основе РШ

Рисовая шелуха была взята с местных ферм в Алматинской области, Казахстан. РШ отмывали от пыли и мусора и сушили в сушильном

шкафу при 100 °С. После сухую рисовую шелуху измельчали в дробилке. Измельченную РШ помещали в реактор и нагревали в течение 60 мин до 500±10 °С. При этой температуре выдерживали в течение 60 мин для карбонизации биомассы, при этом реактор продувался инертным газом аргоном со скоростью потока 150-300 мл/мин для предотвращения окисления и удаления из него продуктов пиролиза. Полученный уголь деминерализовали в течение 8 ч в растворе 2,5 М NaOH при 90 °С и 800 об/мин на магнитной мешалке. После этого раствор отмывали от щелочи декантацией. Щелочную активацию РШ проводили с использованием гидроксида калия (KOH) в массовом соотношении 1(РШ):4(KOH). KOH предварительно измельчали в ступке и тщательно смешивали с РШ. Затем смесь помещали в реактор, который нагревали до 350 °С со скоростью 10 °С/мин и выдерживали при этой температуре в течение 30 мин, затем температуру повышали до 800 °С со скоростью 10 °С/мин и выдерживали в течение 60 мин при потоке аргона 300 мл/мин. Активированный уголь отмывали от щелочи, затем сушили в вакуумной печи при 90 °С в течение 8 ч.

2.2 Характеристика и электрохимические измерения

Пористая текстура углей характеризовалась адсорбцией/десорбцией азота при -196 °С с использованием *ASAP 2020 (Micromeritics)*. Перед анализом образцы дегазировали при 350 °С в течение 12 ч под вакуумом. Распределение пор по размерам (*PSD*) определяли на основе модели двумерной нелокальной теории функционала плотности (*2D-NLDFT*) [9], предполагающей энергетическую неоднородность углеродных пор. Средний размер микропор L_0 определяли по уравнению Штекли [10].

Для оценки электрохимических характеристик в суперконденсаторах из углей, приготовленных из РШ, использовались композитные электроды. Свободностоящие электроды готовили путем смешивания 90 мас.% углерода, полученного из RH, 5 мас.% политетрафторэтилена (*PTFE*) (водная суспензия с массовой долей *PTFE* 60%) и 5 мас.% различных токопроводящих добавок (*C-65*, *TIMCAL*), МУНТ и *ACNF*. Симметричные суперконденсаторы были собраны в двухэлектродных ячейках типа *Swagelok* с использованием 1М Li₂SO₄ в качестве водного нейтрального электролита, сепаратора из стекловолкна (*Whatman GF/A*) и

токоъемников из нержавеющей стали. Электрохимические исследования проводили на многоканальном потенциостате/гальваностате ВМП-3 (*BioLogic Instruments, Франция*).

3. Результаты и обсуждение

3.1. Характеристика пористой структуры

Как видно из рис. 1а, полученные образцы активированных углей из рисовой шелухи (АУРШ) характеризуются низкой адсорбцией азота и значением их удельной поверхности равным 1464 м²/г.

Низкотемпературные изотермы азота, представленные на рис. 1а, соответствующие полученным образцам АУРШ, относятся к комбинации типа I и типа IV (согласно IUPAC), что характерно для микропористых и мезопористых материалов соответственно. На изотерме типа IV имеется петля гистерезиса,

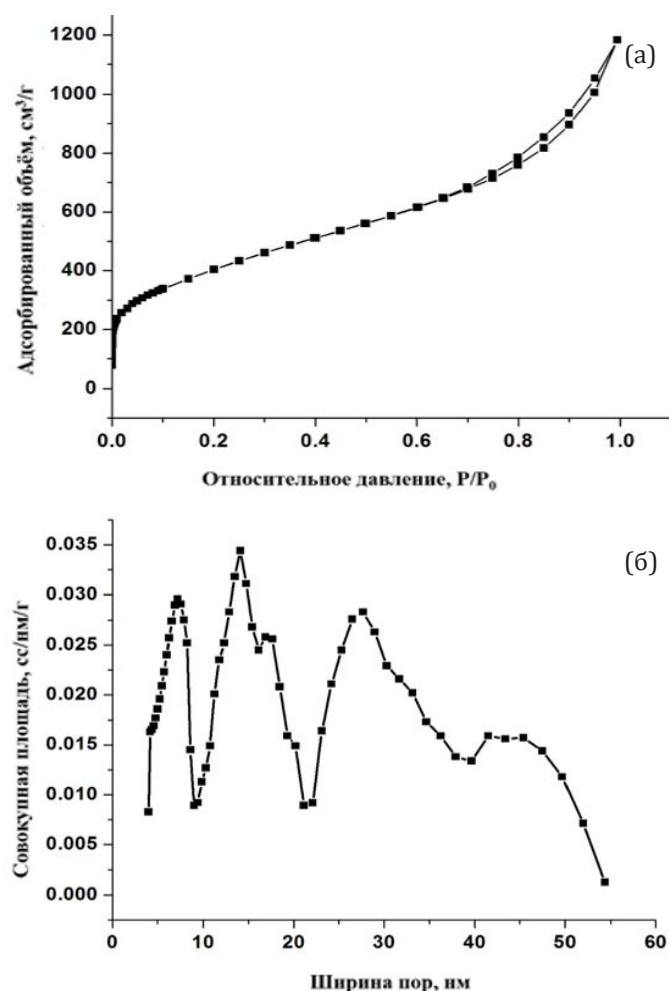


Рис. 1. Данные по адсорбции азота для АУРШ: (а) – изотермы адсорбции/десорбции при -196 °С; (б) – распределение пор по размерам (PSD) с использованием модели 2D-NLDFT.

указывающая на наличие мезопор диаметром более 2 нм. В целом расчетная удельная поверхность активного угля, представленного карбонизированной и химически активированной РШ, рассчитанная методом адсорбции газов, равна 1464 м²/г, а средний диаметр пор составляет 1,93 нм.

3.2 Электрохимические характеристики электродов с различными токопроводящими добавками

Для определения влияния проводящих добавок на характеристики суперконденсатора на основе АУРШ были проведены электрохимические исследования методом циклической вольтамперометрии (ЦВА). На рис. 2 показаны данные ЦВА для конденсаторов из рисовой шелухи с использованием различных проводящих добавок. Кривые ЦВА при 5 мВ/с⁻¹ показаны на рис. 2а, прямоугольная форма трех кривых указывает на то, что все электроды имеют конденсаторный тип и характеризуются низким сопротивлением. Однако можно на-

блюдать небольшие различия в интегральной площади полученных кривых, такая разница может быть вызвана разной удельной площадью поверхности как самих проводящих добавок, так и лучшим распределением по материалу электрода, что в свою очередь снижает сопротивление и способствует более эффективному переносу заряда.

На рис. 2б, в и г показаны данные CV при различных скоростях развертки. Видно, что использование МУНТ в качестве проводящей добавки (рис. 2г) повышает стабильность ячейки, демонстрируя прямоугольный профиль кривой даже при высоких скоростях развертки, что свидетельствует о хорошем электрическом контакте во всем объеме материала электрода. Профиль также остается конденсатороподобным при использовании УНВ (рис. 2в). Однако сужение профиля при высоких скоростях развертки свидетельствует о том, что скорость ионного переноса ниже, чем в предыдущем образце, и, следовательно, сопротивление ячейки выше. Образец с использованием ацетиленовой сажи (рис. 2б)

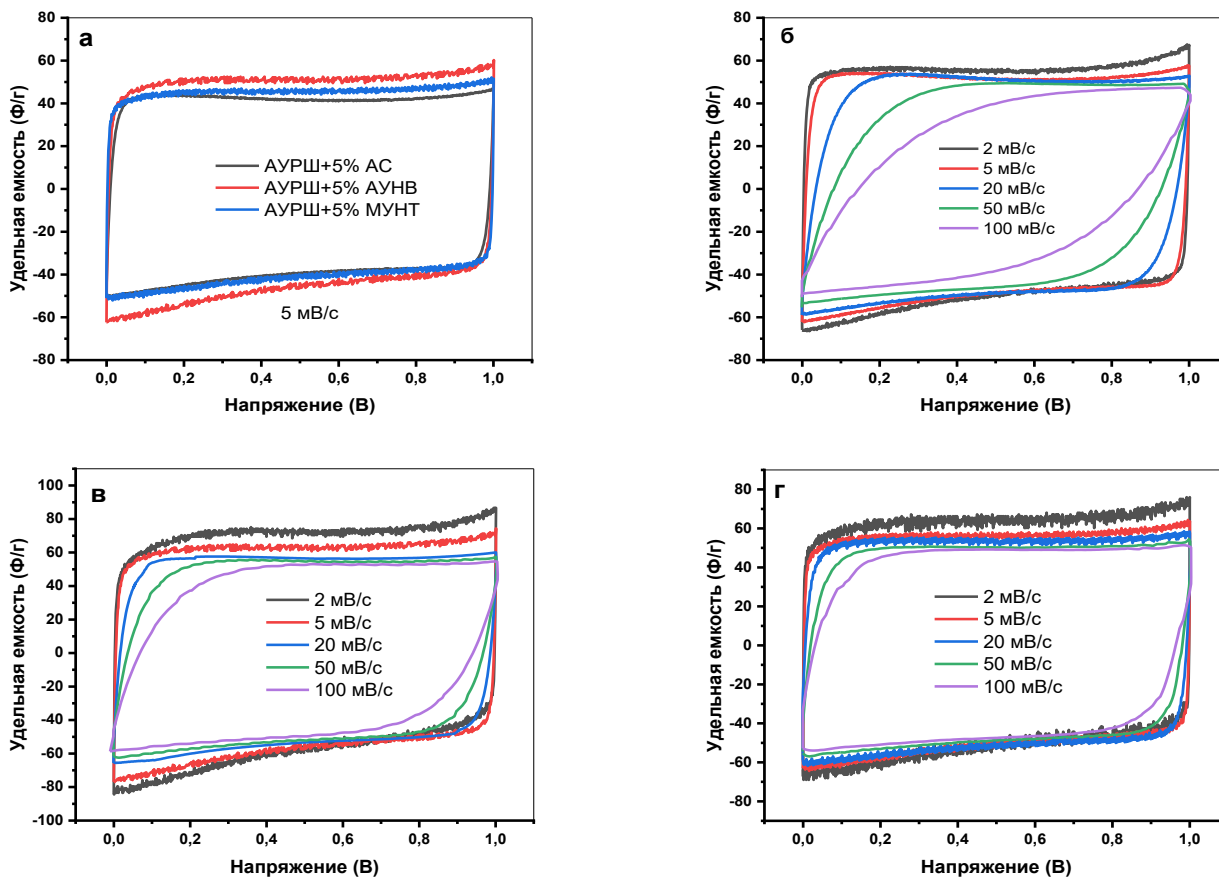


Рис. 2. Циклические вольтамперограммы АУРШ в 1М водном электролите Li₂SO₄: а – сравнение ЦВА при 5 мВ/с. Кривые ЦВА при разных скоростях развертки 2-100 мВ/с: б – АУ+5% АС; в – АУ+5% АУНВ; г – АУ+5% МУНТ.

имеет наиболее искаженный профиль при высоких скоростях развертки по тем же причинам, что и выше. Большую роль в этом играют насыпная плотность материала и длина волокон. Меньшая насыпная плотность трубок при одинаковой массе материала позволила добавить большее их количество, что в совокупности с их геометрическим отношением длины к диаметру позволяет создать более развитую сеть проводящих каналов для достижения максимальной проводимости во всем объеме электрода.

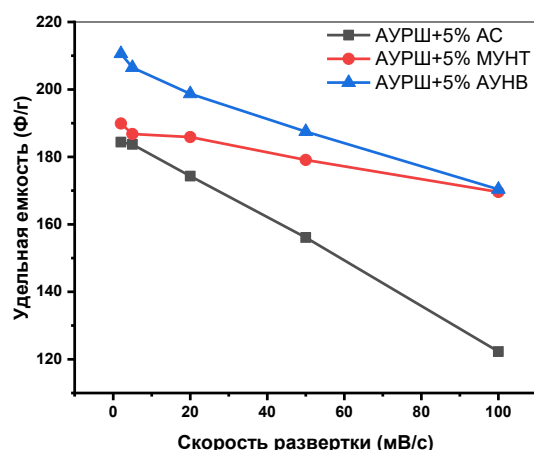


Рис. 3. Удельная емкость АУРШ с использованием различных проводящих добавок при разных скоростях развертки.

Значения емкости, полученные в ходе исследования, представлены на рис. 3. Видно, что наилучшие значения емкости, демонстрируют образцы с использованием УНВ. УНТ и ацетиленовая сажа имеют несколько меньшую емкость. Эта разница в емкости, выявленная в ходе экспериментов, может быть связана с тем, что каждый из материалов имеет свои показатели емкости. Углеродные волокна после обработки в этом списке имеют максимальную удельную поверхность по сравнению с остальными материалами, что возможно является основной причиной такого разрыва в значениях емкости. Падение емкости при увеличении скорости развертки наименее выражено при использовании УНТ. Наиболее интенсивное падение емкости наблюдается при использовании добавки ацетиленовой сажи. Так, при использовании углеродных нанотрубок падение емкости при увеличении скорости развертки с 2 до 100 мВ/с составляет всего 10,7%, когда для активированных углеродных нановолокон и ацетиленовой сажи – 19,3%, и 33,7% соответственно. В целом, каждый из трех ма-

териалов показал себя хорошо в качестве проводящей добавки к электродным материалам. Выбор добавки во многом зависит от того, какая стоит задача. Для массового производства наиболее подходящим вариантом, по-прежнему, остается ацетиленовая сажа, благодаря своей широкой доступности и низкой цене. В случае, если активный материал электрода имеет большую удельную поверхность, но характеризуется высоким сопротивлением и, как следствие, низкой эффективностью, УНТ будет целесообразным выбором, и, наконец, если электродный материал характеризуется умеренными значениями удельной поверхности и сопротивления, то АУНВ позволит улучшить показатели удельной емкости и эффективности.

4. Заключение

На основании полученных результатов мы продемонстрировали сравнение различных проводящих добавок, их влияние на электрохимические показатели ячейки с использованием электродов из активированного угля РШ. Электрохимические характеристики этих электродов исследованы с помощью двухэлектродных ячеек типа *Swagelok*, были приготовлены с использованием АУРШ, токопроводящих добавок и политетрафторэтилена в качестве связующего компонента в массовом соотношении 90:5:5. Все композитные электроды в нашей работе показали отличные удельные емкостные характеристики. По результатам исследования выявлено, что использование токопроводящих добавок на основе МУНТ дает наиболее значительное снижение сопротивления. Благодаря своим геометрическим пропорциям, в частности отношению диаметра к длине, волокна и трубки более эффективно связывают электродный материал между собой, что приводит к заметному снижению сопротивления в электродном материале и, как следствие, более эффективному переносу заряда.

Благодарность

Финансовая поддержка данной работы осуществляется за счет грантового финансирования Научно-исследовательского отдела Министерства образования и науки Республики Казахстан АР09259890.

Литература

- [1]. Conway BE (1999) Electrochemical supercapacitors – scientific fundamentals and technological applications, Kluwer Academic, Plenum Publishers, New York, USA. ISBN 978-1-4757-3058-6
- [2]. Miller JR, Simon P (2008) Electrochemical Capacitors for Energy Management 321:651-652. DOI:10.1126/science.1158736
- [3]. Chen Y, Ma Y (2010) Carbon 49(2):573-580. DOI:10.1016/j.carbon.2010.09.060
- [4]. Ruiz V, Blanco C, Khomenko V, Santamar R (2007) Electrochim. Acta 52(15):4969-4973. DOI:10.1016/j.electacta.2007.01.071
- [5]. He X, Ling P, Yu M, Wang X, Zhang X, Zheng M (2013) Electrochim. Acta 105:635-641. DOI:10.1016/j.electacta.2013.05.050
- [6]. He X, Ling P, Qiu J, Yu M, Zhang X, Yu C (2013) J. Power Sources 240:109-113. DOI:10.1016/j.jpowsour.2013.03.174.
- [7]. Liu M, Kong L, Zhang P, Luo Y, Kang L (2012) Electrochim. Acta. 60:443-448. DOI:10.1016/j.electacta.2011.11.100.
- [8]. Kumagai S, Sato M, Tashima D (2013) Electrochim. Acta 114:617-626. DOI:10.1016/j.electacta.2013.10.060.
- [9]. Pavlenko VV, Abbas Q, Przygocki P, Kon T, Supiyeva Z, Abeykoon N (2018) Eurasian Chem.-Technol. J. 20(2):99-105. DOI: 10.18321/ectj695
- [10]. Azat S, Busquets R, Pavlenko VV, Kerimkulova AR, Whitby RLD, Z.A. Mansurov (2014) Applied Mechanics and Materials 467:49-51. DOI:10.4028/www.scientific.net/AMM.467.49.
- [11]. Azat S, Pavlenko VV, Kerimkulova AR, Mansurov ZA (2012) Advanced Materials Research 535-537:1041-1045. DOI:10.4028/www.scientific.net/AMR.535-537.1041.
- [12]. Lebedeva MV, Yeletsky PM, Ayupov AB, Kuznetsov AN, Yakovlev VA, Parmon VN (2015) Mater. Renew. Sustain. Energy. 4:20 DOI:10.1007/s40243-015-0061-x.
- [13]. Kuroda S, Tabori N, Sakuraba M, Sato Y (2003) Journal of Power Sources 121:924-928. DOI:10.1016/S0378-7753(03)00230-1.
- [14]. Takamura T, Saito M, Shimokawa A, Nakahara C (2000) Journal of Power Sources 90(1):45-51. DOI:10.1016/S0378-7753(00)00446-8
- [15]. Zheng C, Zhou X, Cao H, Wang G, Liu Z (2014) J. Power Sources. 258:290-296. DOI:10.1016/j.jpowsour.2014.01.056.
- [16]. Raccichini R, Varzi A, Passerini S, Scrosati B (2015) Nat. Mater. 14:271-279. DOI:10.1038/NMAT4170.
- [17]. Zhang J, Zhang X, Zhou Y, Guo S, Wang K, Liang Z, Xu Q (2014) ACS Sustainable Chem. Eng. 2(6):1525-1533. DOI: 10.1021/sc500221s
- [18]. Zhai Y, Dou Y, Zhao D, Fulvio PF, Mayes RT (2011) Advanced Materials 23(42):4828-4850. DOI:10.1002/adma.201100984.
- [19]. Reneker DH, Yarin AL (2000) Journal of Applied Physics 87:4531. DOI:10.1063/1.373532
- [20]. Norris ID, Shaker MM, Ko FK, Macdiarmid AG (2000) Synthetic Metals 114(2):109-114. DOI: 10.1016/S0379-6779(00)00217-4
- [21]. Yarns NN, Ko BF, Gogotsi Y, Ali A, Naguib N, Ye H, Yang G, Li C, Willis P (2003) Advanced Materials 15(14):1161-1165. DOI:10.1002/adma.200304955.
- [22]. Barranco V, Oya A, Pico F, Iban J (2010) J. Phys. Chem. C 114(22):10302-10307. DOI:10.1021/jp1021278
- [23]. Haq S, Silva SRP (2003) Nature Materials 1:165-168. DOI:10.1038/nmat755

Электрохимиялық конденсаторларға арналған композиттік электродтардың электрохимиялық көрсеткіштігіне көміртекті нанотүтікше және наноталшықтың әсер ерекшеліктері

Н.С. Абейкун¹, Ж.А. Супиева^{2,3}, Ж.Е. Аяганов^{2,3}, В.В. Павленко^{2,3*}, З.А. Мансуров^{2,3}, А.А. Захидов¹, Ю.В. Сурувикин⁴

¹Далластағы Техас университеті, 800 В Кэмпбелл Роуд, 75080-3021 Ричардсон, АҚШ

²эл-Фараби атындағы Қазақ ұлттық университеті, эл-Фараби даңғылы, 71, 050040 Алматы, Қазақстан

³Жану проблемалары институты, Бөгенбай батыр көш., 172, 050012 Алматы, Қазақстан

⁴Жаңа химиялық технологиялар орталығы, Нефтезаводская көш., 54, Омбы, Ресей

Аңдатпа

Бұл жұмыста сулы электролиті бар суперконденсаторларға арналған электродтардың электрохимиялық көрсеткіштігіне әртүрлі өткізгіш агенттердің әсері зерттелді. Композиттік электродтардың белсенді материалы ретінде көміртекті күріш қауызының химиялық активтендіру нәтижесінде алынған жоғары меншіктік ауданы бар белсендірілген көмір қолданылды. Полиакрилонитрил (ПАН), көп қабатты көміртекті нанотүтіктер және коммерциялық ацетилен қарақүйе (*Timcal SUPER C65*) негізіндегі көміртекті наноталшықтармен ұсынылған әртүрлі өткізгіш агенттер зерттелді. Электрохимиялық зерттеулер циклдік вольтамметрия әдісі арқылы жүргізілді.

Электрод кедергісінің ең тиімді төмендеуіне, сондай-ақ әртүрлі сканерлеу жылдамдықтарында жоғары тиімділікке электрөткізгіш қоспа ретінде көп қабырғалы көміртекті нанотүтіктер (КҚКН) пайдаланылғанда қол жеткізілді. Біздің зерттеуіміз көрсеткендей, қолда бар биомасса прекурсорынан алынған белсендірілген көмірден тұратын электродтық композиттерді көміртекті нанотүтікшелер негізіндегі өткізгіш қоспамен біріктіріп пайдалану энергия сақтау жүйелерінің, атап айтқанда электрохимиялық конденсаторлардың өнімділігін арттыруға әкеледі.

Кілт сөздер: полиакрилонитрилді наноталшықтар (ПАН), көміртекті нанотүтіктер (КНТ), электрохимиялық конденсаторлар, күріш қауызы (КК), белсендірілген көмір (БК).

Features of the influence of carbon nanotubes and nanoviles on the electrochemical characteristics of composite electrodes for electrochemical capacitors

N.C. Abeykoon¹, Zh.A. Supiyeva^{2,3}, Zh.E. Ayaganov^{2,3}, V.V. Pavlenko^{2,3*}, Z.A. Mansurov^{2,3}, A.A. Zakhidov¹, Y.V. Surovikin⁴

¹University of Texas at Dallas, 800 W Campbell Rd, 75080-3021 Richardson, USA

²Al-Farabi Kazakh National University, 71, al-Farabi Ave., Almaty, Kazakhstan

³Institute of Combustion Problems, 172, Bogenbay Batyr Str., Almaty, Kazakhstan

⁴Center for New Chemical Technologies, 54, Neftezhavodskaya st., Omsk, Russia

Abstract

In this work, we studied the effect of various conductive agents on the electrochemical characteristics of electrodes for supercapacitors with an aqueous electrolyte. Activated carbon with a high specific surface area obtained by chemical activation of carbonized rice husks has been used as the active material of composite electrodes. Various conductive agents were tested, represented by carbon nanofibers based on polyacrylonitrile (PAN), multilayer carbon nanotubes and commercial acetylene black (*Timcal SUPER C65*). Electrochemical studies were carried out by cyclic voltammetry. The most effective reduction in electrode resistance, as well as high efficiency at different sweep rates was achieved when multi-walled carbon nanotubes (MWNTs) were used as a conductive additive. Our study shows that the use of electrode composites consisting of activated carbon derived from an available biomass precursor, in combination with a conductive additive based on carbon nanotubes, leads to an increase in the performance of energy storage systems, in particular electrochemical capacitors.

Keywords: polyacrylonitrile nanofibers (PAN), carbon nanotubes (CNTs), electrochemical capacitors, rice husks (RH), activated carbon (AC).