

УДК 620.93; 620.91

**А. В. Пузынин, Б. П. Адуев, Г. М. Белокуров, А. П. Козлов,
О. С. Ефимова, А. В. Самаров, Ч. Н. Барнаков, З. Р. Исмагилов**

ИССЛЕДОВАНИЕ ВОЗМОЖНОСТЕЙ ПРИМЕНЕНИЯ НАНОСТРУКТУРИРОВАННОГО УГЛЕРОДНОГО МАТЕРИАЛА «KEMERIT» В КАЧЕСТВЕ ЭЛЕКТРОДОВ СУПЕРКОНДЕНСАТОРА

В связи с бурным развитием портативной электроники в начале 21 века, одним из важнейших направлений в научно-технической сфере является создание новых электрохимических накопительных элементов суперконденсаторов (СК), обладающих передовыми характеристиками.

В мире существует несколько основных производителей СК, такие как «NEC», «Panasonic», «Maxwell Technologies», а также российская компания: ОАО НИИ «Гириконд» выпускающая СК небольшими партиями.

Для конкуренции с мировыми лидерами необходима разработка новых углеродных материалов (УМ), являющимися электродами СК, с уникальными параметрами, превосходящими аналоги, такими как: состав материала; электропроводность; текстура и морфология УМ. А также разработка новых конструкций СК.

Основные конструкции СК по их электрохимическим принципам можно разделить на следующие типы [1]:

1. СК с идеально поляризуемыми электродами (симметричные СК).

2. СК с идеально поляризуемым электродом и неполяризуемым, слабополяризуемым вторым электродом (асимметричные СК).

В данной работе исследован СК симметричной конструкции осциллографическим методом [2].

В качестве электродов СК использован наноструктурированный высокопористый углеродный материал «KEMERIT»®, полученный по запатентованной методике на основе индивидуальных ароматических соединений, в частности, из смеси фенола и фурфурова. Суть синтеза состоит в предварительном сплавлении прекурсоров со щелочью, последующей карбонизацией и отмыккой от избытка щелочи [3]. Пористая структура материала характеризуется высокой удельной поверхностью и развитой мезопористостью (табл. 1)

Представленные в (табл. 1) текстурные характеристики определяли из изотермы адсорбции/десорбции азота при 77 К (рис. 1), снятых на установке ASAP-2400 Micromeritics после вакуумной тренировки при 180°C и остаточном давлении не более $1 \cdot 10^{-2}$ мм рт. ст. По этим характеристикам рассчитывали удельную поверхность по методу БЭТ. Суммарный объем микро- и мезопор V_{Σ} пор (с характерным размером менее 100 нм) определяли по предельному значению адсорбции азота при относительном давлении $P/P_0 = 0,98$, при этом погрешность в определении удельной поверхности и объема пор не превышала 5 %.

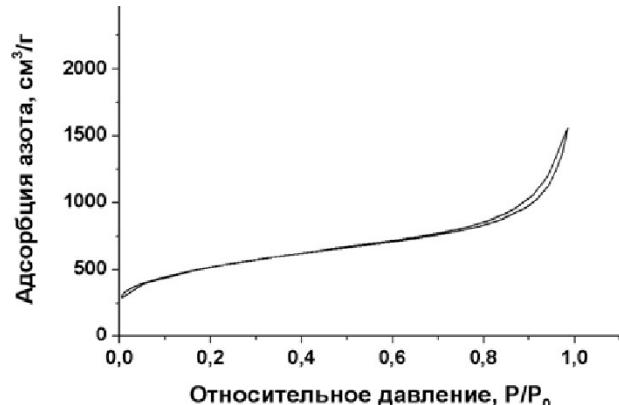


Рис. 1. Изотермы адсорбции/десорбции азота при 77 К

Представленная изотерма адсорбции по классификации IUPAC указывает на наличие мезопор с характерными размерами в диапазоне 2-50 нм, что подтверждает кривая распределения пор по размерам (рис. 2) с максимумами в районе 14 и 38 нм.

Выбор материала обусловлен тем, что более высокие значения удельной поверхности и развитая мезопористость углеродных материалов способствует образования двойного электрического слоя и высокоскоростному

Таблица 1. Основные характеристики углеродного материала «KEMERIT»®

Образец	Общая удельная поверхность S_{BET} , $\text{м}^2/\text{г}$	Общий объем пор V_{Σ} , $\text{см}^3/\text{г}$	Площадь микропор S_{μ} , $\text{м}^2/\text{г}$	Объем микропор V_{μ} , $\text{см}^3/\text{г}$	Площадь мезопор S_{Me} , $\text{м}^2/\text{г}$
УМ	1900	2,4	850	0,44	1050

транспорту ионов электролита к поверхности раздела электрод/электролит при высоких плотностях тока [4,5]. Как результат - относительно малое время (миллисекунды) выхода на рабочий режим СК (отдача и накопление энергии).

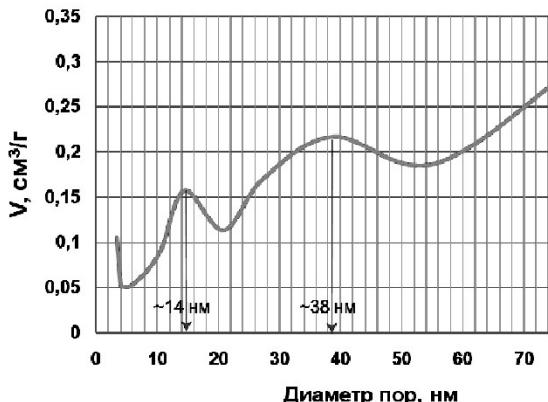


Рис. 2. Распределения пор по размерам

Для исследования возможностей использования углеродного композита была сконструирована специальная ячейка, чертеж которой представлен на (рис. 3).

Матрица состоит из двух цилиндров (1). Эти цилиндры разделены сепаратором (пористый пластик) (2) и стянуты четырьмя шпильками (3) покрытыми изолирующим клеем (4).

Стягивающие пластины (пружины) (5) находятся под углом 90 градусов друг к другу. В специальные отверстия (6) диаметром 14 мм, засыпается углеродный композит, предварительно смешанный с водным раствором KOH (29%), являющимся электролитом, и медленно сдавливается специальными стальными цилиндрами (7), с помощью пружин. К двум шпилькам подведены провода (8), для подачи заряжающего напряжения на электроды.

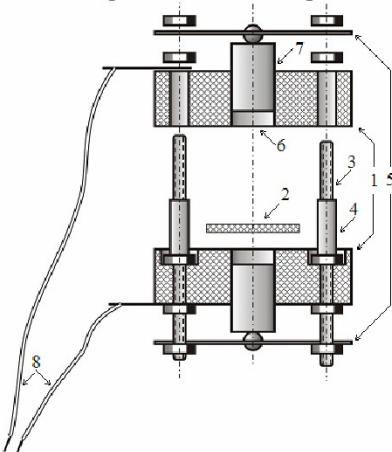


Рис. 3. Экспериментальная ячейка СК для измерения емкости

Электрическая схема измерений параметров СК представлена на (рис. 4).

Источник постоянного тока В-5-53 подключался к электрической схеме и питал ее

напряжением в 1 В. В момент времени, когда тумблер (K) замыкал контакт (1) или (2) происходила зарядка или разрядка СК (C) через зарядное сопротивление (R_3) и внутреннее сопротивление СК (R_n), которое определяется сопротивлением контактов, сопротивлением сепаратора и электролита. Параллельно к СК (C) и зарядному сопротивлению (R_3) подключались два канала осциллографа «LeCroy, WaveJet 332A», с сопротивлением нагрузки (R_{h1} , R_{h2}), благодаря чему наблюдается рост напряжения на обкладках конденсатора. По падению напряжения на R_{h1} вычисляется ток зарядки или разрядки СК. По падению напряжения на R_{h2} – напряжение на обкладках СК. Сопротивление нагрузки осциллографа $R_{h1} = R_{h2} = R_h = 1 \text{ МОм}$.

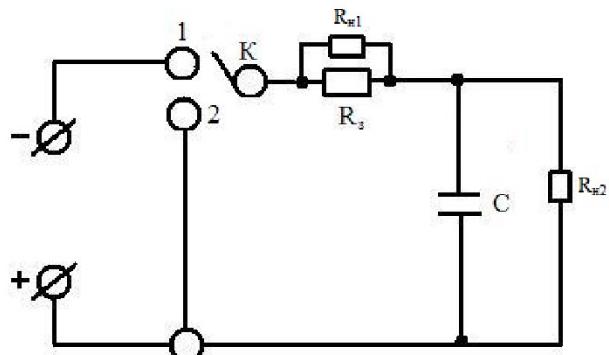


Рис. 4. Электрическая схема измерений зарядки-разрядки СК

С помощью электрической схемы представленной на (рис. 4), были получены осциллограммы зарядки-разрядки СК типа представленных на (рис. 5, 6).

В этом эксперименте использовалось зарядное сопротивление $R_3 = 15 \text{ Ом}$.

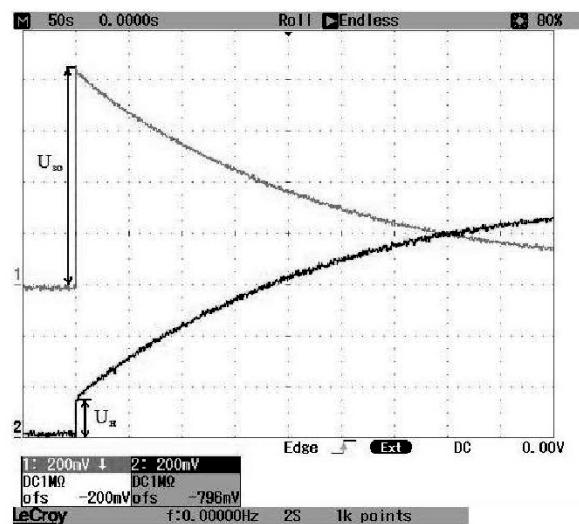


Рис. 5. Осциллограмма зарядки СК:

1 – осциллограмма «тока», 2 – осциллограмма напряжения, U_{30} – падение напряжения на R_3 в момент времени $t=0$, U_n – падение напряжения на R_n

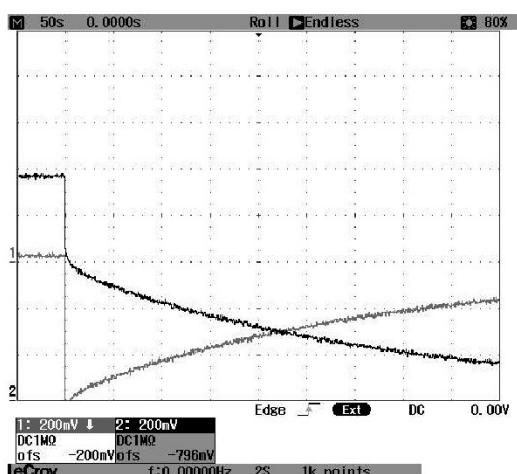


Рис. 6. Осциллограмма разрядки СК:
1 – осциллограмма «тока», 2- осциллограмма
напряжения

По данным (рис.5) находится внутреннее сопротивление СК R_n .

Зарядное напряжение U_{30} берется из максимального значения осциллограммы «тока» (1) (рис.5) при подключении схемы к источнику питания.

Начальный ток I_0 рассчитывается по формуле:

$$I_0 = \frac{U_{30}}{R_3}, \quad (1)$$

Внутренне сопротивление СК вычисляется по начальному «скачку» напряженбия U_h осциллограммы (2) (рис. 5). Зная начальный ток I_0 находим внутреннее сопротивление R_n по формуле:

$$I_0 = U_h / (R_3 + R_n), \rightarrow R_n = U_0 / I_0 - R_3 \quad (2)$$

Определение емкости СК производилось из предположения, что зарядка и разрядка СК происходит по экспоненциальному закону, как для обычных емкостей, например, для процесса разрядки:

$$U_p = U_{p0} e^{-t/\tau}, \quad (3)$$

где $\tau = R_3 C$, U_{p0} – напряжение разрядки в момент времени $t=0$, которое соответствует максимально-му значению на осциллограмме «тока» (1) (рис.6).

Для обработки осциллограмм формулу (3) представим в виде:

$$\ln \frac{U_p}{U_{p0}} = -\frac{t}{\tau} \quad (4)$$

Типичная зависимость (4) для одной из осциллограмм представлена на (рис. 7).

Как правило, в начальный момент времени наблюдается относительно быстрый спад напряжения (~8 %), далее $\ln(U_p/U_{p0})$ снижается линейно, согласно (4).

По наклону прямой вычислялась постоянная времени τ , $C = R_3 / \tau$ и $C_{y0} = C/m$.

Таблица 2. Основные характеристики экспериментальной ячейки суперконденсатора

Масса электрода m, г	Зарядное сопротивление, R_3 , Ом	Внутреннее сопротивление R_{bh} , Ом	Постоянная времени τ , с	Емкость СК c, Ф
0,1	15	2,65	334	18,9
0,05	15	4	172	9,4
0,025	15	1,85	77	4,6

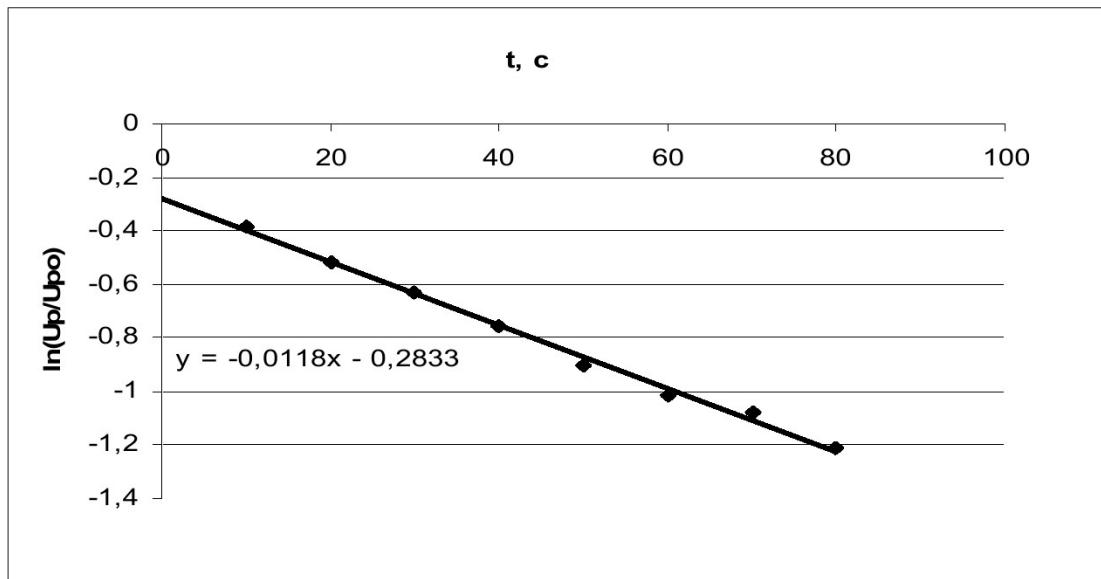


Рис. 7. Типичная зависимость (4) для одной из осциллограмм

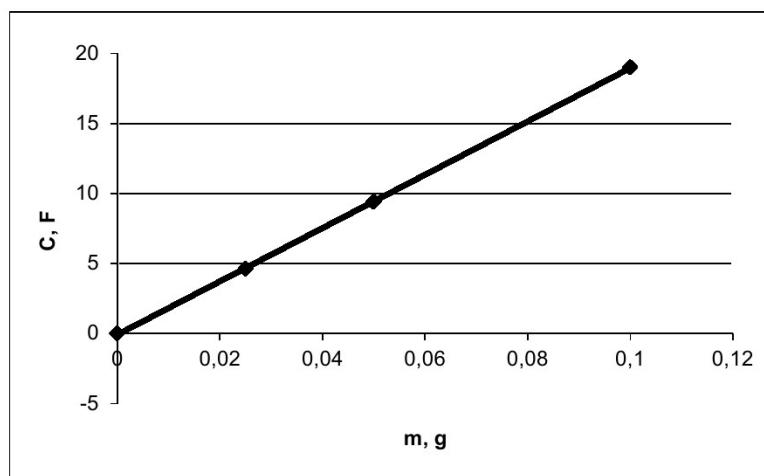
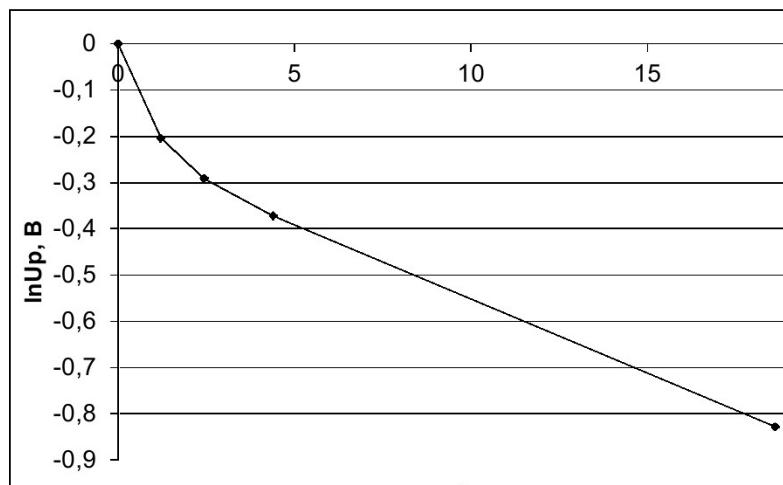


Рис. 8. График зависимости емкости от массы образца

Рис. 9. Зависимость напряжения саморазряда $\ln U_p$ от времени t .

Также была проведена серия экспериментов по определению емкости C с использованием различных масс электродов m , материалов «KEMERIT»®, при нагрузке 15 Ом, данные представлены в (табл. 2).

По данным (табл. 2), построен график зависимости емкости от массы образца (рис. 8).

По наклону прямой определяется среднее значение удельной емкости $C_{уд} = 190,4$ Ф/г. Из эксперимента следует, что вклад в емкость дает весь объем электрода.

Для измерения постоянной времени саморазряда, СК был заряжен до напряжения 1 В, затем отключен от схемы измерения. Через определенные промежутки времени было измерено падение напряжения U_p на его обкладках.

Предполагая, что саморазряд происходит через сопротивление изоляции R_i , по экспоненциальному закону (3), была проведена обработка экспериментальных данных и построена зависимость напряжения саморазряда $\ln U_p$ от времени t (рис. 9).

Из рис. 9 следует, что в начальный момент времени (~ 2 часов) наблюдается относительно

быстрый спад напряжения ($\sim 18\%$), затем следует экспоненциальный спад с постоянной времени $\tau = 10^5$ с.

Основные результаты и выводы работы:

1. Из экспериментальных данных (рис. 8) можно сделать вывод о линейной зависимости емкости СК от массы электродов, а также сделать предположение о том, что при зарядке-разрядке СК работает весь объем электродов, а не только их поверхность.

2. Экспериментально показано, что саморазряд СК происходит по экспоненциальному закону с постоянной времени $\tau = 10^5$ с.

3. На основании полученных экспериментальных данных можно сделать вывод о перспективности применения углеродного материала «KEMERIT»®, в качестве электродов СК.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства образования и науки Российской Федерации в рамках Федеральной целевой программы «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России» (Соглашение №14.B37.21.0081).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Кузнецов, В. Конденсаторы с двойным электрическим слоем (ионисторы): разработка и производство / В. Кузнецов, О. Панькина, Р. Мачковская, и др. // Компоненты и технологии. – 2005. – № 6. – С. 12 – 16.
2. Стевич, З. Упрощенный метод измерений при исследовании суперконденсаторов / З. Стевич, М. Райчик-Вуясинович, З Стоилькович // Технология и конструирование в электронной аппаратуре. – 2002. – №4-5. – С. 19 – 20.
3. Барнаков, Ч. Н. Пат. 2206394 Российская Федерация, МПК 7 B01 J 20/20, C01 B 31/12. Способ полученияnanoструктурированного углеродного материала / С. К. Сеит-Аблаева, А. П. Козлов, Ю. В. Рокосов, В. Б. Фенелонов, В. Н. Пармон // Заявитель и патентообладатель Институт угля и углехимии СО РАН, заявл. 26.08.02; опубл. 20.06.03, Бюл. № 17. – 9 с.: ил.1.
4. Tamai, H. Preparation of polyaniline coated activated carbon and their electrode performance for supercapacitor / H. Tamai, M. Hakoda, T. Shiono, H. Yasuda // J. Mater. Sci. – 2007. – V. 42. – P. 1293 – 1298.
5. Chen, W. Electrochemical and capacitive properties of polyaniline-implanted porous carbon electrode for supercapacitors / W. Chen, T. Wen // Journal of Power Sources. – 2003. – V. 117. – P. 273 – 282.

□Авторы статьи

Пузынин

Андрей Владимирович , кандидат физико-математических наук, научный сотрудник лаборатории энергетических соединений и нанокомпозитов Института углехимии и химического материаловедения СО РАН,

Email: doran@ngs.ru

Козлов

Алексей Петрович , кандидат химических наук, ученый секретарь Института углехимии и химического материаловедения СО РАН,

Email:KozlovAP@iccms.sbras.ru.

Адуев

Борис Петрович, доктор физико-математических наук, профессор, заместитель директора по научной работе Института углехимии и химического материаловедения СО РАН,

Email:lesinkoiuxm@yandex.ru.

Ефимова

Ольга Сергеевна , канд. хим. наук, научный сотрудник лаб. высокотемпературных процессов химии углеродных материалов и угля Института углехимии и химического материаловедения СО РАН,

Email: efimovaos@mail.ru.

Барнаков

Чингиз Николаевич, доктор химических наук, зав. лаб. высокотемпературных процессов химии углеродных материалов и угля Института углехимии и химического материаловедения СО РАН,

Email: barnakov@rambler.ru.

Белокуров

Геннадий Михайлович , кандидат физико-математических наук, старший научный сотрудник лаборатории энергетических соединений и нанокомпозитов Института углехимии и химического материаловедения СО РАН.

Самаров

Александр Владимирович, инженер-технолог лаборатории высокотемпературных процессов химии углеродных материалов и угля Института углехимии и химического материаловедения СО РАН.

Исмагилов

Зинфер Ришатович , член-корреспондент РАН, профессор, директор Института углехимии и химического материаловедения СО РАН,

Email:IsmagilovZR@iccms.sbras.ru.

УДК: 662.749.351

Е. С. Михайлова, З. Р. Исмагилов, Ю. А. Захаров

ВЫЯВЛЕНИЕ ВЛИЯНИЯ ОЗОНИРОВАНИЯ В ПРИСУТСТВИИ СоАu/C КАТАЛИЗАТОРА НА ИЗМЕНЕНИЕ КОМПОНЕНТНОГО СОСТАВА КАМЕННОУГОЛЬНОГО СЫРОГО БЕНЗОЛА

В настоящее время большое количество ароматических углеводородов для органического синтеза получают из переработки сырых бензольных фракций, выделяемых из продуктов пиролиза твердых топлив. Сырой каменноугольный бензол (СБ), получают в качестве побочного продукта

коксохимического производства из прямого коксового газа. [1].

Известно, что основными примесями ухудшающими качество сырого бензола являются сернистые (сероуглерод, тиофены), непредельные (олефины, диолефины) и насыщенные углеводороды (алканы, циклоалканы). На данный момент,