

Синтез пенографита и исследование его электропроводности в составе активных масс трехмерных электродов для суперконденсаторов

М.В. МОРОЗОВ,
канд. техн. наук,
С.В. ДРОБЫШЕВ,
Д.Н. ЖУКОВА,
В.В. КУЗНЕЦОВА,
аспирант
(КНИТУ-КАИ, Казань),
Д.Н. МОРОЗОВ,
канд. биол. наук
(АО "Северный пресс",
Санкт-Петербург),
Е.А. СОЛОВЬЕВ,
аспирант
(КНИТУ-КАИ, Казань)
misha617@mail.ru

Из окисленного терморасширяющегося графита под воздействием электромагнитного излучения синтезирован пенографит. Методом сканирующей электронной микроскопии исследована морфология поверхности и показана слоистая структура пенографита. При исследовании элементного состава, полученного методом энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии, выявлено отсутствие примесей в пенографите. Получены трехмерные электроды и исследована проводимость различных смесей активных материалов химических источников тока с синтезированным пенографитом.

Токопроводящие добавки, углеродные материалы, пенографит, оксидно-никелевый электрод, вольт-амперные характеристики, электропроводность, электрохимия

Создание изделий авиационной промышленности связано с необходимостью уменьшения значений их массогабаритных характеристик [1]. Одним из эффективных подходов к решению данной проблемы является применение композитных материалов как при создании конструкционных материалов, так и при создании токопроводящих композитных материалов [2–4]. В качестве наполнителей в таких материалах используются углеродные добавки (углеродные волокна [5, 6], углеродные нанотрубки), а также активно исследуются новые наполнители и токопроводящие добавки [7–10]. Важнейшей задачей является получение углеродных материалов с возможностью простого синтеза и использования в широкомасштабном производстве.

Значительное количество исследований сосредоточено на разработке перспективных химических источников электроэнергии для бортового энергоснабжения авиационных средств [11, 12]. Традиционно в пилотируемой авиации применяются щелочные аккумуляторы благодаря их высокой надежности и возможности работы в широком диапазоне температур. Вместе с тем наблюдается тенденция к их постепенной замене на суперконденсаторы, сочетающие преимущества аккумуляторов – высокую энергоемкость – с характерной для конденсаторов способностью обеспечивать высокую мощность [13–15]. Благодаря активному применению новых электродных материалов и электролитов с высоким рабочим напряжением наблюдается увеличение значений энергетических характеристик суперконденсаторов. Промышленными компаниями выпускаются различные типы суперконденсаторов – двойнослойные, гибридные и др. [16].

Практически во всех типах суперконденсаторов активно применяют углеродные материалы ввиду их высокой удельной площади поверхности и проводимости [17].

Новым направлением в разработке химических источников тока является использование трехмерных электродов, которые за счет большей плотности упаковки активных веществ способны обеспечивать большую удельную емкость. Однако развитие высокочастотных электродов ограничено отсутствием методик изготовления таких электродов с повышенной проводимостью, так же, как и недостаточностью исследований электропроводности трехмерных электродных материалов.

Трехмерные электродные материалы многовариативны. В качестве примеров можно привести пеноникель, широко применяемый в качестве электродного каркаса при разработке перспективных химических источников тока [18], и пенографит, технология получения которого [19–22] и применение в химических источниках тока [23, 24] активно исследуются.

Целью данной работы является создание трехмерных электродов на основе углеродсодержащих композитов с повышенной электропроводностью для применения в химических источниках тока. Для достижения данной цели были решены задачи получения пенографита экономичным способом без использования сложных технологических установок и задачи исследования пенографита для использова-

ния в качестве токопроводящей добавки в трехмерных электродах химических источников тока. В качестве активных материалов электродов был использован активированный уголь как основной компонент электродов в двойнослойных суперконденсаторах, а также сферический гидроксид никеля, применяемый в катодах щелочных аккумуляторов и гибридных суперконденсаторов.

Пенографит был получен посредством нагрева окисленного терморасширяющегося графита EG-350 («ХИМПЭК», Россия) в микроволновой печи MS-1724W (LG, Южная Корея) при мощности микроволн 1000 Вт. Для этого 0,50 г терморасширяющегося графита загружали как картридж в стакан объемом 250 мл из термостойкого боросиликатного стекла, помещенный в керамический стакан объемом 1000 мл, обложенный изнутри и сверху минеральной ватой. Время нагрева составляло 1 мин. После нагрева стакан с пенографитом охлаждался на открытом воздухе в течение 5 мин, при этом его расширение продолжалось также в процессе охлаждения. Полученный пенографит в виде порошка был использован в качестве токопроводящей добавки при создании трехмерных электродных материалов.

Оценка общей структуры и морфологических свойств поверхности пенографита и полученных электродов осуществлялась на основе сканирующей электронной микроскопии в режиме вторичных электронов (Auriga Crossbeam, Carl Zeiss, Германия) и оптической микроскопии Carl Zeiss Axio Imager.Z2m. Исследование элементного состава проводилось методом энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии (Inca X-Max, Oxford Instruments, Великобритания).

Методом сканирующей электронной микроскопии исследована морфология поверхности полученного пенографита (рис. 1).

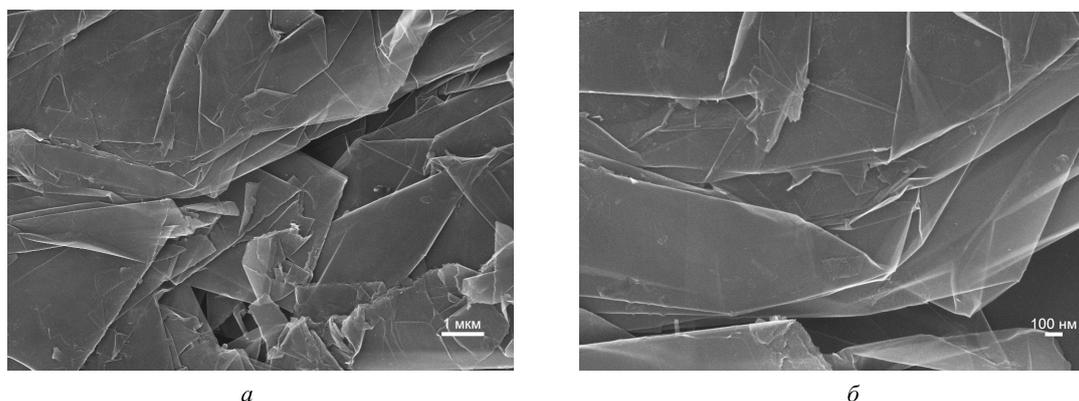


Рис. 1

На снимках, полученных методом сканирующей электронной микроскопии, отмечается ярко выраженная слоистая структура материала. На рис. 1, *а* видно, что слоистая структура проявляется в пределах 10 мкм и более. В то же время рис. 1, *б* иллюстрирует сохранение характера расслоения с уменьшением масштаба, что позволяет сделать вывод о трехмерной структуре пенографита. Полученная трехмерная слоистая структура может эффективно обеспечивать электрический контакт в различных трехмерных электродных материалах за счет обволакивания слоями пенографита частиц активных материалов. Известно, что пенографит получают быстрым нагреванием интеркалированных соединений графита [20–22, 24]. В настоящей методике синтеза роль таких соединений выполняет терморасширяющийся графит, и полученные результаты свидетельствуют о возможности получения из него пенографита. Результаты энергодисперсионной спектроскопии подтверждают отсутствие примесей в полученном пенографите, элементный состав показал 100 %-е содержание углерода. Общая структура пенографита, известная как объемная складчатая [24], также характеризуется червеобразными частицами размером сотни микрометров [20], насыпная плотность находится в диапазоне 5...10 г/л [20, 24], что характерно и для полученного пенографита.

Активная масса для создания электродов состояла из следующих компонентов:

- 1) активные материалы (активированный уголь или сферический гидроксид никеля);
- 2) токопроводящие добавки (пенографит или сажа – технический углерод П803);

- 3) связующее (поливиниловый спирт);
- 4) дистиллированная вода.

В качестве электродной токопроводящей основы был выбран крупнопористый пеноникель ввиду его способности формировать жесткий и надежный токопроводящий каркас, а также вследствие высокой пористости и широкого распространения при создании химических источников тока.

В процессе исследования было приготовлено три типа паст на основе активированного угля и пенографита, активированного угля и сажи, сферического гидроксида никеля и пенографита при различных соотношениях компонентов.

Для приготовления активной массы смешивали активированный уголь или сферический гидроксид никеля, поливиниловый спирт в концентрации 10 % от общей массы твердых компонентов смеси, пенографит заданной концентрации по массе в диапазоне 0...7 %, сажу заданной концентрации по массе в диапазоне 0...90 %. К этому составу частями добавляли дистиллированную воду, предварительно нагретую до 90 °С. Массу компонентов определяли на аналитических весах. Далее приготовленный состав смешивали с помощью магнитной мешалки в течение 30 мин до получения гомогенной смеси.

Для внесения пасты с активной массой в объем пеноникелевой электродной основы использовался метод намазки по следующей процедуре. При помощи кисти с жесткой щетиной приготовленную смесь равномерно втирали в пеноникель вбивающими движениями до полного покрытия и появления массы на обратной стороне электродной основы. Затем образец переворачивали и наносили пасту на структуру с обратной стороны. После намазывания активной массы на электрод образец клали в чашку Петри и помещали в сушильный шкаф (ШС-80-01 СПУ), поддерживая температуру 80 °С в течение 2 ч. Параметры для сушки подбирались опытным путем на основе измерений массы и достижения предела снижения массы образцов в процессе сушки, а также с учетом необходимости создания прочной, стабильной структуры электрода.

Для исследования электрического сопротивления созданных электродов использовалась многофункциональная система потенциостат – гальваностат PGSTAT 302 N (Metrohm Autolab, Нидерланды) с программным обеспечением NOVA 1.9.16. Для определения электрических свойств регистрировались вольт-амперные характеристики полученных образцов двухзондовым методом. Для этого сухие электроды площадью $1,7 \pm 0,2 \text{ см}^2$ и толщиной $2 \pm 0,2 \text{ мм}$ помещались в измерительную ячейку с тефлоновыми стенками и фиксировались между двумя титановыми шайбами, к которым подключались измерительные контакты зондов потенциостата. Измерения для каждого из электродов повторялись минимум три раза, после чего с помощью закона Ома были рассчитаны средние значения удельного и абсолютного сопротивления, представленные в табл. 1–3.

Приведем изображения созданных электродов со сферическим гидроксидом никеля при концентрации пенографита 1,5 % (рис. 2, а) и 7 % (рис. 2, б), полученные на оптическом микроскопе. При оценке морфологии созданных электродов со сферическим гидроксидом никеля при концентрации 1,5 % выявлено наличие сгустков пенографита размером до 300 мкм. При увеличении концентрации до 7 % пенографит распределяется равномерно в объеме смеси.

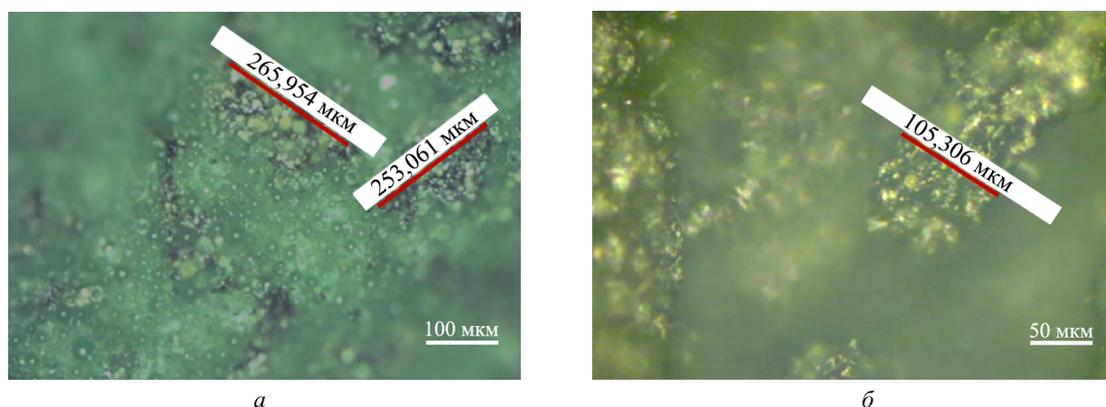


Рис. 2

Особенности полученных электродов, выявленные с помощью оптической микроскопии, подтверждаются данными, полученными методом сканирующей электронной микроскопии (рис. 3).

Изображения созданных электродов со сферическим гидроксидом никеля при концентрации пенографита 1,5 % приведены на рис. 3, а, при концентрации пенографита 7 % – на рис. 3, б. Также представлены изображения поверхности этих электродов в уменьшенном масштабе при концентрации пенографита 1,5 % (рис. 3, в) и 7 % (рис. 3, г).

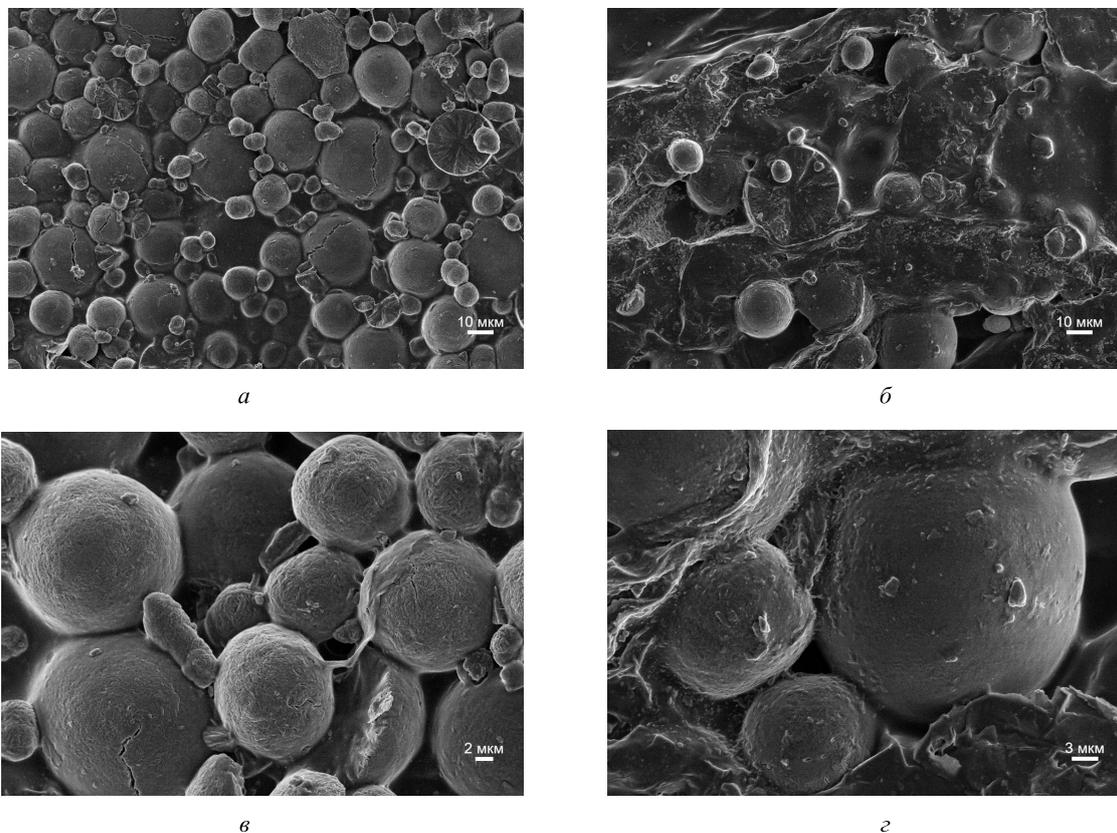


Рис. 3

В случае концентрации пенографита 1,5 % наблюдаются разрывы между частицами сферического гидроксида никеля, не заполненные частицами токопроводящей добавки. При увеличении концентрации до 7 % пенографит распределяется равномерно, заполняя весь объем электрода и обеспечивая электропроводность всей смеси. Высокая электропроводность смеси при концентрации пенографита 7 % подтверждается результатами измерений (табл. 1).

Таблица 1

Концентрация пенографита в электроде, %	Сопротивление, Ом	Удельное сопротивление, Ом·м
0	6410000	317000
1,5	387600	11700
7	159	7,6

Эффективность применения пенографита в качестве токопроводящей добавки в смеси со сферическим гидроксидом никеля свидетельствует о возможности его использования в составе активных масс трехмерных электродов для гибридных суперконденсаторов.

На рис. 4 представлены данные зависимостей тока от напряжения для электродов с активированным углем с добавлением пенографита в различной массовой концентрации.

Уже при концентрации пенографита 3 % сопротивление снижается в 1,68 раза, а при концентрации 7 % сопротивление снижается почти в 10 раз. Это говорит о том, что при данной концентрации пено-

графит также распределяется равномерно, заполняя весь объем электрода и обеспечивая электропроводность всей смеси.

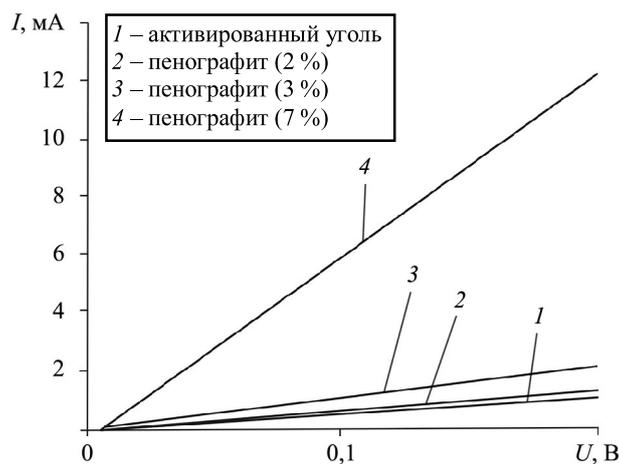


Рис. 4

Приведем характеристики полученных смесей с активированным углем при использовании в качестве токопроводящей добавки пеннографита (табл. 2) и сажи (табл. 3).

Таблица 2

Концентрация пеннографита в электроде, в %	Масса, г			Сопротивление, Ом	Удельное сопротивление, Ом·м
	Активированный уголь	Пеннографит	Поливиниловый спирт		
0	0,180	0	0,020	140	14,7
2	0,176	0,004	0,020	118	10,8
3	0,174	0,006	0,020	83,3	5,66
7	0,166	0,014	0,020	16,7	1,45

Таблица 3

Концентрация сажи в электроде, в %	Масса, г			Сопротивление, Ом	Удельное сопротивление, Ом·м
	Активированный уголь	Пеннографит	Поливиниловый спирт		
0	0,180	0	0,020	140	14,7
5	0,170	0,010	0,020	95,0	11,0
10	0,160	0,020	0,020	87,5	8,70
30	0,120	0,060	0,020	50,0	4,87

По результатам анализа выявлено значительное снижение сопротивления смеси при концентрации пеннографита 7 %, при этом с увеличением концентрации сажи до 30 % и более сопротивление выходит на плато. Это свидетельствует о более низком сопротивлении пеннографита по сравнению с сажей, а также указывает на его однородное распределение по всему объему электрода уже при концентрации 7 %, что обеспечивает низкое сопротивление электродов. В связи с этим можно сделать вывод о высокой эффективности пеннографита при использовании в качестве токопроводящей добавки в активных массах для электродов суперконденсаторов в сравнении с сажей. В работе [24] отмечается, что удельное сопротивление пеннографита изменяется в диапазоне 0,1...1 Ом·м, что согласуется с полученными 1,45 Ом·м для смеси с концентрацией пеннографита 7 %.

Сажа активно используется в качестве токопроводящих добавок в химических источниках тока, например, ее применяют в коммерческих литий-ионных аккумуляторах. Ввиду низкой эффективности используются токопроводящие материалы с более высокой электропроводностью – графен, восстановленный оксид графена, углеродные нанотрубки. Однако из-за высокой стоимости и сложности технологии изготовления этих материалов их массовое производство отсутствует. В настоящей работе предложено вместо этих добавок синтезировать и использовать пеннографит.