

ВЫБОР СОСТАВА КАТОДА АЛЮМИНИЙ-ИОННОГО ИСТОЧНИКА ТОКА НА ОСНОВЕ ЭЛЕКТРОЛИТИЧЕСКОГО УГЛЕРОДНОГО МАТЕРИАЛА

К.В. Дружинин^{1,2,*}, Е.И. Павленина²

¹Институт высокотемпературной электрохимии УрО РАН, Екатеринбург, Россия

²Институт новых материалов и технологий УрФУ им. первого Президента России

Б.Н.Ельцина, Россия

*e-mail: druzginin@mail.ru

Одним из современных типов накопителей энергии является перезаряжаемый химический источник тока на основе системы алюминий / ионная жидкость на основе хлорида алюминия / углерод [1]. Очевидным их преимуществом является высокая объемная плотность энергии, теоретически превышающая даже аналогичный показатель для литий-ионных источников тока. Некоторое время они не находили свою нишу из-за проигрыша в весовой энергоёмкости при высокой стоимости такого устройства. Несмотря на дешевизну алюминия и углерода как электродных материалов, стоимость ионной жидкости не позволяла оправдать массовое применение аккумуляторов предлагаемого типа. С открытием применимости значительно более дешёвых органических эвтектик в качестве электролита алюминий-ионного источника тока [2] интерес к исследованию свойств подобных систем снова возрос. На данный момент исследовано некоторое количество разновидностей углеродных материалов как катодных элементов алюминий-ионного источника тока [3], и исследования продолжаются, поскольку целостной картины протекания катодной реакции и понимания роли структуры углерода в этом процессе на данный момент нет.

В данной работе исследована возможность применимости углерода, полученного методом электролитического осаждения из раствора глюкозы, как электродного материала алюминий-ионного источника тока. Данный углерод образован кубическими кристаллами и их агломератами размером до 2 мкм, соединённых графеноподобными чешуйками. Это позволяет предполагать наличие развитой поверхности доступной для протекания реакции. Из опыта литий-ионных аккумуляторов известно, что углеродные материалы могут сорбировать ионы как по поверхности, так и в объёме материала [4]. Данный факт подлежит исследованию для любого углеродного материала, хотя в случае алмазов априори предполагается только поверхностная сорбция.

Катодный материал изготавливали методом отлива из коллоидного раствора полимерного связующего на металлическую фольгу, а также методом прессования порошковых компонентов. В качестве компонентов использовали, помимо исследуемого углерода, сажу электрохимическую Timcal Super C55 и/или фторопласт марки Ф-62 (аналог сополимера винилиденфторида и гексафторпропилена).

Определение удельной площади поверхности проводили методом сорбции холодного азота с обработкой результатов в рамках теории мономолекулярной адсорбции БЭТ (оборудование Sorbi-II).

Электрохимические измерения проводили в герметичной тefлоновой ячейке с алюминиевым противоэлектродом и ионной жидкостью хлорид алюминия/хлорид имидазола (соотношение 1,3:1). В качестве токоотвода исследуемого электрода использовали углеволокно. Плотность тока в ячейке и перенапряжение рассчитывали из первичных данных, полученных методом вольтамперометрии с отсечением падения напряжения за счёт сопротивления переносу заряда в электролите, определённого методом импедансной спектроскопии и импульсным гальваностатическим методом. Исследования проводили после гальваностатической выдержки (в заряженной ячейке). Все данные были получены с помощью потенциостата-гальваностата-импедансметра Р-5Х Элинс (диапазон потенциалов ± 5 В с разрешением 180 мкВ, диапазон токов 2000 нА - 200 мА с разрешением 1/30000 от максимума используемого диапазона, разрешение по регистрации в импульсном режиме 2 мкс, блок импедансметра 500 КГц – 1 МГц).

В результате проведённых исследований были выбраны составы наиболее подходящие для практического использования из соображений сохранения целостности в рабочем цикле, а также снижения сопротивления переносу заряда. Следует сразу отметить, что даже малейшие добавки полимерного связующего, ещё не позволяющие создать связный материал, резко снижают площадь поверхности при любом способе формования катода (см. табл. 1)

Таблица 1. Удельная площадь поверхности некоторых составов углеродного катода на основе исследуемого функционального материала.

Соотношение углерод/сажа/Ф-62 мас. %	$S_{уд}, м^2/г$
75/20/5	$9,75 \pm 0,66$
80/15/5	$3,06 \pm 0,45$
85/10/5	$7,87 \pm 0,38$
70/20/10	$0,78 \pm 0,10$

Таблица 2. Сопоставление значений плотности тока при приложенной разности потенциалов на исследуемой ячейке, а также величин перенапряжения при заданной плотности тока для выбранных составов катодов.

Соотношение углерод/сажа/Ф-62, мас. %	Приложенная разность потенциалов, мВ	Плотность тока, мкА/см ²	Заданная плотность тока, мкА/см ²	Перенапряжение, мВ
75/20/5	100	132	10	14
80/15/5	100	39	10	33
85/10/5	100	119	10	23

Данные по плотности тока и перенапряжению на исследованных образцах приведены в таблице 2. Данные рассчитывались исходя из предположения, что

лимитирующей стадией генерации тока является реакция на исследуемом электроде.

Согласно полученным данным для исследуемых катодных композиций наблюдается очевидная корреляция плотности тока с площадью поверхности углеродного материала, что напрямую показывает справедливость как предположения о протекании реакции только в приповерхностном слое активного электродного материала, так и предположения о том, что данная реакция лимитирует генерацию тока в ячейке. При этом все величины плотности тока при пересчёте удельную поверхность дают значение около 2 мА/м². Это позволяет предположить, что при увеличении площади поверхности электроактивного материала на порядок (100 м²/г – стандартная величина площади поверхности наноструктурированных углеродных порошков) можно будет довести плотность тока на данном электроде до величин порядка 1-3 мА/см².

Список литературы

1. Gifford P.R., Palmisano J.B. // J. Electrochem. Soc. 1988. V. 135. P. 650-654.
2. Abbott A.P., Harris R.C., Hsieh Y.T., Ryder K.S., Sun I.W. // Phys. Chem. Chem. Phys. 2014. V. 16(28). P. 14675-14681.
3. Zafar A.Z., Imtiaz S., Razaq R., Ji S., Huang T., Zhang Z., Huang Y., Anderson J.A. // J. Mat. Chem. A. 2017. V. 5. P. 5646-5660.
4. Филалков А.С. Углерод. Межслоевые соединения и композиты на его основе. М.: Аспект-пресс, 1997.