

УДК 544.65

*А. В. Щегольков**

**ИССЛЕДОВАНИЕ ХИМИЧЕСКОГО ИСТОЧНИКА ТОКА
НА ОСНОВЕ МАГНИЕВЫХ И ГРАФЕНОВЫХ ЭЛЕКТРОДОВ**

В настоящее время химические источники тока (ХИТ) используются повсеместно во всех средствах связи и портативной техники. Для широкого диапазона технических приложений разработаны источники тока разной электрохимической природы и различного конструктивного исполнения. Во всем мире промышленно выпускаются ХИТ нескольких десятков электрохимических систем, которые обеспечивают большое разнообразие возможностей использования и высокую эффективность работы в широком диапазоне условий эксплуатации [1]. Но на современном этапе развития мобильных средств связи, а также другой портативной техники, связанного с ростом их производительности, требуются более компактные и энергоемкие автономные источники питания с использованием нетоксичных и безопасных материалов [2]. Данные проблемы решаются путем применения материалов нового поколения, которыми являются графен и графеноподобные структуры (рис. 1), обладающие рядом уникальных особенностей.

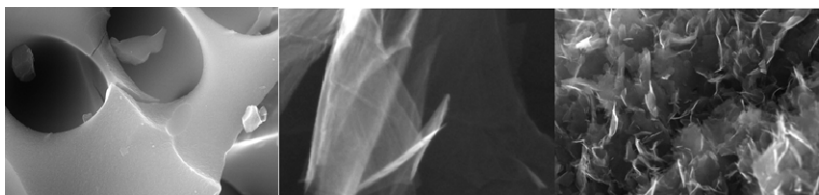


Рис. 1. Структура многослойных графеновых нанопластин (ГНП)

1. Большая удельная площадь поверхности до $2630 \text{ м}^2/\text{г}$.
2. Высокая электропроводность более 2000 См/м .
3. Синтез в неограниченных количествах.
4. Активация поверхности различными методами, что позволяет использовать материал в различных электролитах.

Поскольку графен – самый тонкий материал в природе, обладающий, к тому же, высокой проводимостью и хорошей химической стабильностью, на его основе могут быть изготовлены электроды, накапливающие большую величину заряда при специальной обработке поверхности [3, 4]. Последние результаты исследований показывают, что при использовании графена в роли электродного материала для ХИТ

* Работа представлена в отборочном туре программы У.М.Н.И.К. 2016 г. в рамках Одиннадцатой межвузовской научной студенческой конференции Ассоциации «Объединенный университет им. В. И. Вернадского» «Проблемы техногенной безопасности и устойчивого развития» и выполнена под руководством д-ра техн. наук, проф. ФГБОУ ВО «ПГТУ» Е. Н. Туголукова.

увеличивается удельная плотность накопления энергии за счет увеличения удельной площади поверхности до $2630 \text{ м}^2/\text{г}$ и еще большей проводимости по сравнению с угольными материалами. Для изготовления нового типа накопителей используется технология с применением многослойного графена (рис. 1) с большим количеством пор [3]. В среднем ХИТ имеет показатель удельной энергии порядка $3,1...5 \text{ кВт}\cdot\text{ч}/\text{кг}$, что на фоне быстрой зарядки делает графеновое изделие коммерчески привлекательным. Стоит отметить, что графеновый материал может выдерживать очень высокие плотности тока, превышающие $10^8 \text{ А}/\text{см}^2$. Технические данные ГНП представлены в табл. 1.

1. Свойства ГНП

Нанокompозит	Удельное сопротивление, Ом·см		Кажущаяся плотность, г·см ⁻³	
	при сжатии 10 МПа	при сжатии 20 МПа	при сжатии 20 МПа	при сжатии 10 МПа
ГНП (производства НаноТехЦентр, г. Тамбов)	0,16	0,12	0,44	0,52

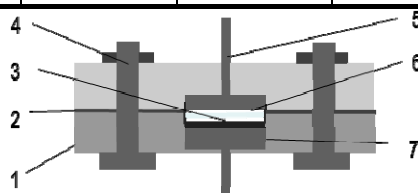


Рис. 2. Измерительная ячейка:

1 – корпус; 2 – уплотнитель; 3 – ГНП; 4 – болты; 5 – верхний токовый коллектор; 6 – пористая мембрана; 7 – нижний токовый коллектор

В данной работе была исследована возможность применения магния и ГНП (полученного путем интеркалирования природного графита раствором персульфата аммония в серной кислоте [3]) в качестве электродных материалов ХИТ высокой емкости. Для решения поставленной цели была разработана измерительная ячейка с использованием в качестве токового коллектора магниевый материал (рис. 2). На основе наноструктурных графеновых нанопластин толщиной 150 мкм были изготовлены электроды ХИТ.

Технология подготовки электродов для накопителя электрической энергии состоит из следующих этапов.

1. Очистка и обработка поверхности магниевого электрода.
2. Активации поверхности ГНП (химическая) и смешивание его с токопроводящим компонентом (сажа).
3. Нанесение активированного ГНП на магниевый токоподвод.

4. Пропитка пористой мембраны неорганическим электролитом 1 М TEABF₄ в ацетонитриле с добавлением MgSO₄ для восстановления катодного электрода.

Равномерное распределение электропроводящего наполнителя (сажи) по объему электрода обеспечивает однородность электрического сопротивления и удельной площади поверхности электродного материала. Измерение электрического сопротивления электродов с различными электропроводящими наполнителями выявило отсутствие ярко выраженного изменения проводимости, связанного с формированием проводящего кластера частиц сажи. Данный факт, вероятно, обусловлен незначительным различием проводимости ГНП и проводимости электропроводящего наполнителя. Поэтому в электродный материал ХИТ вносят электропроводящие наполнители для связывания активных центров электродного материала. При малых концентрациях электропроводящих наполнителей наблюдается резкое увеличение проводимости.

В ходе электрохимических испытаний исследовались следующие параметры электродов:

1. Форма цикл-вольтамперных (ЦВА) кривых (рис. 3).
2. Зависимости величин $U(t)$, $I(t)$.
3. Удельные энергетические характеристики аккумулятора.

Из графеновых электродов приготавливались образцы в виде дисков для выполнения электрохимических испытаний в разработанной ячейке, представленной на рис. 4. Образцы пропитывались высокоэффективным неводным электролитом 1 М TEABF₄ в ацетонитриле, разделенных сепаратором из целлюлозной бумаги.

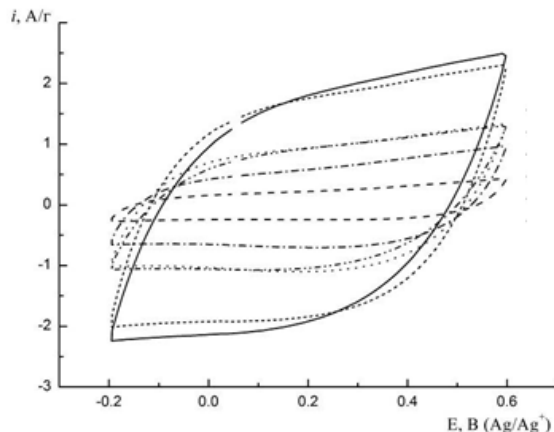


Рис. 3. ЦВА-кривые, полученные в 1 М TEABF₄ в ацетонитриле при скорости развертки потенциала 20 мВ/с на электродах из ГНП



Рис. 4. Общий вид измерительной ячейки

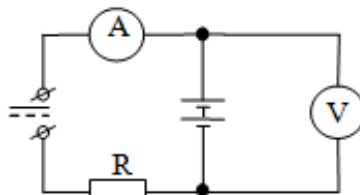


Рис. 5. Схема для измерения емкости аккумулятора

Полученные электроды исследовались по схеме, представленной на рис. 5. Исходя из основных положений метода вольтметра-амперметра, был проведен ряд измерений различных характеристик и параметров ХИТ на основе графеновых электродов. На рис. 5 представлена измерительная система, в качестве зарядного устройства был использован блок питания Б5-1820, а для измерения соответствующего уровня напряжения и тока – мультиметр UT61В, имеющий обратную связь с ПК.

Во время заряда положительный активный материал (ГНП) окислен, отдавая электроны отрицательному магниевому электроду. Эти электроны составляют электрический ток во внешней схеме. Электролит может служить простым буфером для внутреннего потока иона между электродами или может быть активным участником электрохимической реакции. В процессе заряда емкости до рабочего напряжения фиксировались значения тока I при определенном уровне напряжения U , а также времени изменения данных параметров. Для снятия рабочих характеристик к ХИТ в период разряда подключали с помощью магазина сопротивлений (марки Р33) различную по величине нагрузку R . По мере того как происходил разряд до определенной величины напряжения, снимались значения тока разряда в определенном интервале времени Δt . Исходя из исследованных величин $U(t)$, $I(t)$ в период заряд-разряд измерительной ячейки, можно построить графическую зависимость его поведения (рис. 6).

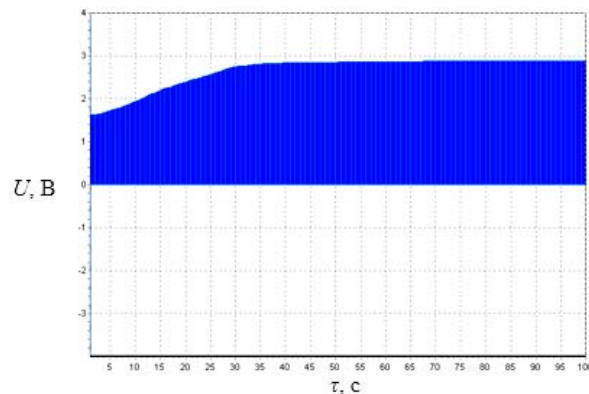


Рис. 6. Характеристика заряда магний-графенового аккумулятора
2. Сводная таблица параметров магний-графенового аккумулятора

№	Параметр	Единица измерения	Расчетная формула	ХИТ
1	Удельная емкость	мА·ч·г ⁻¹	$Q = \frac{It}{m}$	532,7
2	Удельная энергия	Вт·кг ⁻¹	$P = \frac{UI}{m}$	275
3	Время заряда	с	–	~10...15
4	Время разряда	с	$t = \frac{Q}{I}$	~4...6
5	ЭДС	В	–	2,7
6	Рабочая масса	кг	–	~1

В ходе проведенных исследований были получены рабочие параметры и характеристики во время работы ХИТ, в результате чего можно говорить о возможности применения ГНП в качестве анодного материала. Полученные параметры приведены в табл. 2.

Проведенные исследования показывают, что данная электрохимическая система при определенной доработке может использоваться в качестве автономного источника энергии. Изготовленный опытный образец магний-графенового аккумулятора имеет удельную емкость 532,7 мА·ч·г⁻¹ и рабочее напряжение 2,7 В.

Список литературы

1. Таганова, А. А. Герметичные химические источники тока: Элементы и аккумуляторы. Оборудование для испытаний и эксплуатации : справочник / А. А. Таганова, Ю. И. Бубнов, С. Б. Орлов. – СПб. : ХИМ-ИЗДАТ, 2005. – 264 с.
2. Игнатов, А. Н. Нанoeлектроника. Состояние и перспективы развития : учеб. пособие / А. Н. Игнатов. – М. : ФЛИНТА, 2012. – 360 с.

3. Melezhyk, A. V. Synthesis of graphene nanoplatelets from peroxosulfate graphite intercalation compounds / A. V. Melezhyk, A. G. Tkachev // *Nanosystems: Physics, Chemistry, Mathematics*. – 2014. – V. 5, N 2. – P. 294 – 306.

4. *New Methods for Creation Nanocomposites based on Carbon Nanotubes and Graphene Nanoplatelets* / E. A. Burakova, A. V. Gerasimova, A. V. Melezhyk, A. G. Tkachev // *NANOTECH FRANCE 2015 International Nanotechnology Conference*. 15 – 17 June 2015. Pôle Universitaire Léonard de Vinci, La Défense Paris – France.

*Кафедра «Техника и технологии производства нанопродуктов»
ФГБОУ ВО «ТГТУ»*