

**УДК 542.87**

## **ТЕТРААЛКИЛАММОНИЕВЫЕ СОЛИ БИС(ОКСАЛАТО)БОРАТА – СОСТАВЛЯЮЩИЕ ЭЛЕКТРОЛИТОВ ДЛЯ СУПЕРКОНДЕНСАТОРОВ**

*Глоба Н.И., Присяжный В.Д., Пушик О.Б., Потапенко А.В.*

*Межведомственное отделение электрохимической энергетики НАН Украины, Киев,  
Украина  
E-mail: gnl-n@ukr.net*

Приведены результаты исследований активированных углеродных материалов в электролитах на основе смесей апротонных растворителей с тетраалкиламмониевыми солями бис(оксалато)бората. Соли были получены с использованием микроволнового нагрева смесей борной и щавелевой кислот с растворами гидроксидов тетраалкиламмониевых катионов, таких как тетраметиламмоний ( $\text{Me}_4\text{N}$ ), тетраэтиламмоний ( $\text{Et}_4\text{N}$ ), тетрабутиламмоний ( $\text{Bu}_4\text{N}$ ). Показано, что синтезированные соли являются приемлемыми для использования в паре с наноразмерными углеродными материалами в двухслойных суперконденсаторах.

**Ключевые слова:** суперконденсаторы, электролиты, электропроводность, емкость.

Двухслойные суперконденсаторы (ДСК) относятся к источникам энергии, которые имеют более высокую мощность по сравнению с традиционными источниками тока, но при этом характеризуются относительно низкими удельными характеристиками. Принцип работы ДСК основывается на заряде-разряде двойного электрического слоя, величина которого определяется как свойствами электродного материала, так и свойствами электролита, поскольку последний является непосредственным участником электрохимического процесса.

В настоящей работе приведены результаты определения электрохимических характеристик двух типов активированных углеродных материалов в растворах на основе смесей бис(оксалато)боратов тетраалкиламмония ( $\text{Me}_4\text{NBOB}$  – тетраметиламмоний,  $\text{Et}_4\text{NBOB}$  – тетраэтиламмоний,  $\text{Bu}_4\text{NBOB}$  – тетрабутиламмоний) с ацетонитрилом (АН) и пропиленкарбонатом (РС).

Соли синтезировали с использованием микроволнового метода из смесей 25 % или 40 % растворов соответствующего гидроксида тетраалкиламмония с борной и щавелевой кислотами. Использование микроволнового метода позволяло автоматически регулировать скорость процесса, так как последняя определялась в основном электропроводностью реакционной смеси. В процессе синтеза вода, образовавшаяся в результате протекающих химических процессов, а также вносимая с исходными веществами, испаряется, приводя к снижению электропроводности и, как следствие, к замедлению процесса нагрева. Полученные технические продукты, состоящие в основном из тетраалкиламмониевых солей,

рекристаллизовывали из раствора ацетонитрила и сушили при температуре 60-70°C в течение 10-12 часов под вакуумом.

Синтезированные соли представляли собой белые кристаллы, хорошо растворимые в ацетонитриле и пропиленкарбонате. Растворимость синтезированных солей в глимоновых растворителях была очень низкой. Результаты термогравиметрических исследований показали, что полученные соли разлагаются при следующих температурах: Me<sub>4</sub>NBOB – 260 °С, Et<sub>4</sub>NBOB - 234°C, Bu<sub>4</sub>NBOB - 275 °С. При этом для Et<sub>4</sub>NBOB и Bu<sub>4</sub>NBOB характерно плавление при температурах 120°C и 70 °С соответственно.

Значения удельной электропроводности в зависимости от температуры, полученные для 0,7 м растворов солей в пропиленкарбонате и ацетонитриле, представлены в Таблице 1.

Таблица 1.

**Значения удельной электропроводности 0,7 м растворов солей бис(оксалато)боратов тетраалкиламмония в ацетонитриле и пропиленкарбонате.**

Температура, °С	Удельная электропроводность $k$ , мСм·см <sup>-2</sup>					
	Me <sub>4</sub> NBOB		Et <sub>4</sub> NBOB		Bu <sub>4</sub> NBOB	
	AN	PC	AN	PC	AN	PC
5	23.0	3,5	18.7	3.5	14.7	1.3
10	25.4	4,38	20.06	4.1	17.3	1.8
20	28.6	5,97	23.5	5.7	18.7	2.8
30	32.9	7,41	26,9	6.9	22.8	3.63

Полученные значения электропроводности существенно зависят от объема катиона и уменьшаются в ряду Me<sub>4</sub>NBOB>Et<sub>4</sub>NBOB>Bu<sub>4</sub>NBOB. Такая же закономерность сохраняется и в растворах с пропиленкарбонатом, но при более низких значениях удельной электропроводности. Удельная электропроводность 1моль/дм<sup>3</sup> раствора Et<sub>4</sub>NBF<sub>4</sub> в пропиленкарбонате составляет при температуре 20°C 11 мСм\*см<sup>-2</sup>, что выше, чем для исследуемых солей. Однако, полученные значения  $k$  совпадают с данными, полученными для аналогичных солей бис(оксалато)бората [1], синтезированных по методу [2]. Кроме того, как известно [1], растворимость фторобората тетраметиламмония в пропиленкарбонате составляет 0,1 моль/л, в то время как растворимость Me<sub>4</sub>NBOB достигала 0,92 моль/кг.

Все растворы исследуемых солей имели относительно высокий диапазон потенциалов электрохимической устойчивости, который находился в интервале напряжений от -0,8 В до 1,9 В при использовании платиновых электродов, что является приемлемым для их использования в суперконденсаторах.

Как электродные материалы были взяты активированный угольный волоконный материал (АУВМ) с удельной поверхностью 1800-1900 м<sup>2</sup>/г и коммерческий уголь Norit DLC Super 30 с удельной поверхностью 1500 м<sup>2</sup>/г. Электродные пространства

разделяли с использованием сепаратора на основе нетканого полипропилена толщиной 100 мкм.

Для получения электродной массы активированные угли смешивали с карбонизированной сажей и полученную смесь вносили в раствор связующего Ф42Л в ацетоне. Соотношение компонентов электродной смеси составляло 7:1:2. После гомогенизации смеси с помощью ультразвукового диспергатора ее наносили на поверхность токоподвода, сушили при температуре 110-120 °С в течение 5-6 часов и прессовали для обеспечения более плотного контакта всех компонентов. Затем электроды досушивали и вносили в сухой перчаточный бокс. Испытания проводили в макетах дисковых элементов, выполненных в габаритах 2012. При расчете материального баланса учитывали, что масса катодного блока должна в 1,3-1,4 раза превышать массу анодного блока.

Потенциодинамические и гальваностатические исследования проводили в интервале напряжений 0,01-2,4 В. Для определения емкости использовали известные уравнения  $C = \Delta Q / \Delta U$  для гальваностатических зависимостей,  $C = i / v_{разв}$  для потенциодинамических зависимостей. Максимальные энергетические характеристики определяли, исходя из соотношения  $W = C \cdot U^2 / 2$ .

Типичные потенциодинамические кривые ДСК, полученные в интервале напряжений 0,01-2,0 В для обоих электродных материалов, показаны на Рис.1.

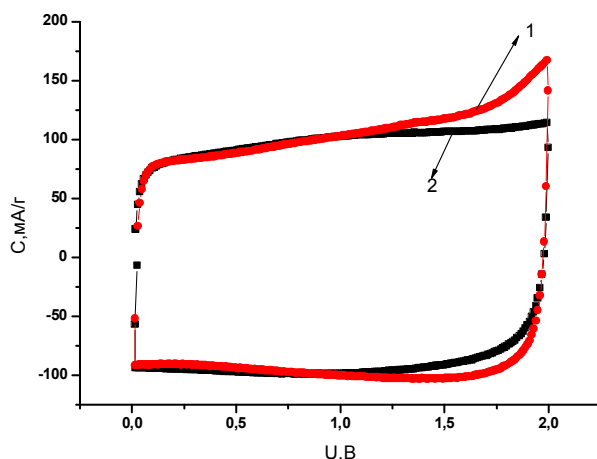


Рис.1 Потенциодинамические характеристики, полученные на электродах, изготовленных из: 1 – АУВМ; 2 – Nrit LCD Super. Электролит – 0,7 моль/кг раствор  $V_4NBOV$  в ацетонитриле. Скорость развертки потенциала 5 мВ/с.

Полученные кривые на обоих электродных материалах соответствуют типичным зависимостям, характерным для ДСК. Отличительной особенностью является более значительное отклонение от типичных зависимостей, полученное на электродах из АУВМ. Это может быть объяснено наличием большого количества функциональных групп, участвующих в электрохимическом процессе и

обуславливающих протекание Фарадеевских процессов. Однако при циклировании уже после первых нескольких циклов доля Фарадеевских процессов практически становится равной нулю, так как емкости заряда и разряда выравниваются.

Заряд-разрядные кривые, полученные в растворе  $Bu_4NBOB$  в ацетонитриле при циклировании в интервале напряжений 0,01-2,4 В и плотности тока 1  $mA/cm^2$ , представлены на Рис.2. Полученные данные свидетельствуют, что емкость ДСК с электродными материалами обоих типов составляет 18 Ф/г при разряде и 19 Ф/г при заряде.

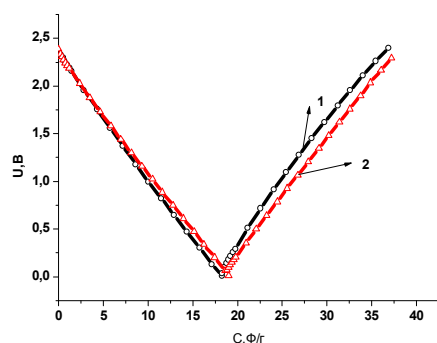


Рис.2. Заряд-разрядные кривые макета ДСК, полученные при циклировании в интервале напряжений 0,01-2,4 В. Плотность тока заряда-разряда 1  $mA/cm^2$ . Активная масса: 1 - 17,4 мг АУВМ; 2 - 21,5 мг Norit LCD Super. Электролит – 0,7 моль/кг раствор  $Bu_4NBOB$  в ацетонитриле.

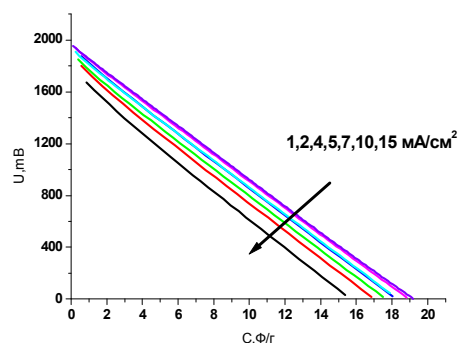


Рис. 3 Разрядные характеристики ДСК в габаритах 2012 при различных плотностях тока. (Электролит - 0,7 моль/кг раствор  $Bu_4NBOB$  в ацетонитриле.)

Известно, [1], что удельная электропроводность электролита существенно влияет на изменение емкости ДСК при наложении различных плотностей тока. На рис.3 приведены разрядные характеристики макета ДСК с электролитом на основе раствора  $Bu_4NBOB$  в ацетонитриле с электродами, выполненными из АУВМ. Полученные результаты показывают, что даже при относительно низкой удельной электропроводности электролита на основе соли  $Bu_4NBOB$  изменение емкости ДСК при изменении плотности тока от 1  $mA/cm^2$  до 15  $mA/cm^2$  составляет примерно 17 %.

## ВЫВОД

Полученные результаты показывают возможность использования микроволнового метода синтеза для получения тетраалкиламмониевых солей бис(оксалато)бората с дальнейшим их применением в электролитах для ДСК.

Список литературы

1. Nanbu N. Physical and electrochemical properties of quaternary ammonium bis(oxalate)borates and their application to electric double-layer capacitors / N. Nanbu, T. Ebina, H. Uno, S. Ishizawa, Y. Sasaki. // *Electrochimica Acta*. – 2006. – Vol. 52,– P.1763–1770.
2. Ebina T. Use of tetraethylammonium bis(oxalate)borate as electrolyte for electrical double-layer capacitors / T. Ebina, H. Uno, S. Ishizawa, N. Nanbu. // *Chemistry Lett.* – 2005. – Vol. 34, No.7. – P. 1014.

**Глоба Н.І. Тетраалкіламонієві солі бис(оксалато)борату – компоненти електролітів для суперконденсаторів / Н.І. Глоба, В.Д. Присяжний, О.Б. Пушик, О.В. Потапенко // Вчені записки Таврійського національного університету ім. В.І. Вернадського. Серія „Біологія, хімія”. – 2011. – Т. 24 (63), № 3. – С. 57-61.**

Наведено результати досліджень активних вуглецевих матеріалів в електролітах на основі сумішей апротонних розчинників із бис(оксалато)боратами тетраалкіламонію. Солі синтезовано з використанням мікрохвильового нагрівання сумішей борної та оксалатної кислот з 25% або 40% розчинами гідроксидів тетраалкіламонію, таких як тетраметиламоній (Me<sub>4</sub>N), тетраетиламоній (Et<sub>4</sub>N) і тетрабутиламоній (Bu<sub>4</sub>N). Визначено, що синтезовані солі є прийнятними для використання в парі з нанорозмірними вуглецевими матеріалами у двошарових суперконденсаторах.

**Ключові слова:** суперконденсатори, електроліти, електропровідність, ємність.

**Globa N.I. Tetraalkylammonium bis(oxalate)borate salts as components of electrolytes for supercapacitors / N.I. Globa, V.D. Prisyazhnyi, O.B. Pushik, A.V. Potapenko // Scientific Notes of Taurida V.Vernadsky National University. – Series: Biology, chemistry. – 2011. – Vol. 24 (63), No. 3. – P. 57-61.**

The results of investigation of activated carbon materials in electrolytes based on tetraalkylammonium bis(oxalate)borate in aprotic solvents are presented. The salts were synthesized by microwave method from mixtures containing boric acid, oxalic acid, and tetraalkylammonium hydroxide such as tetramethylammonium Me<sub>4</sub>N, tetraethylammonium Et<sub>4</sub>N, tetrabutylammonium Bu<sub>4</sub>N. It has been shown that solution containing tetraalkylammonium bis(oxalate)borate may be used in the pair with nanosized carbon materials in double-layer supercapacitors.

**Keywords:** supercapacitors, electrolytes, conductivity, capacity.

*Поступила в редакцію 24.09.2011 г.*