ФІЗИКА І ХІМІЯ ТВЕРДОГО ТІЛА
Т. 16, № 3 (2015) С. 547-550

PHYSICS AND CHEMISTRY OF SOLIDSTATE
V. 16, № 3 (2015) P. 547-550

DOI: 10.15330/pcss.16.3.547-550

УДК 544.636./638+544.725

ISSN 1729-4428

Д.Г. Громадський

Вплив вологи, сорбованої з повітря активованими вугільними електродами, на їхні ємнісні характеристики в водному електроліті суперконденсатора

Міжвідомче відділення електрохімічної енергетики НАН України, бульв. Вернадського, 38А, 03680, Київ-142, Україна, e-mail: d.gromadskyi@gmail.com

В роботі вивчено вплив вологи повітря, сорбованої пористими вугільними електродами, що пройшли сушку у вакуумі, на їхню питому ємність у водному 1,0 М розчині Na_2SO_4. Методами циклічної вольтамперометрії та імпедансної спектроскопії показано, що в результаті такої сушки електроди втрачають більше 2 % своєї ємності, самочинне відновлення якої відбувається протягом 1 місяця.

Ключові слова: активований вугільний електрод, ємність, конденсатор подвійного електричного шару, сорбція, суперконденсатор.

Стаття поступила до редакції27.02.2015; прийнята до друку 15.06.2015.

Вступ

Суперконденсатори – відносно новий тип енергонакопичувальних пристроїв, що мають високу питому потужність, яка перевищує питому потужність хімічних джерел струму (акумуляторів) як мінімум на порядок [1, 2]. Вони забезпечують високі значення питомої ємності, а значить і енергії, за рахунок формування подвійного електричного шару, що складається із іонів електроліту та протилежно зарядженої поверхні електрода на основі нанопористих вуглецевих матеріалів з величезною питомою поверхнею, а саме: активованого вугілля (АВ), вуглецевих нанотрубок, графена, тощо) [3, 4], тому суперконденсатори називають також конденсаторами подвійного електричного шару (КПЕШ).

Вуглецеві матеріали разом з політетрафторетиленом, як зв'язуючою добавкою, що використовуються для виготовлення електродів КПЕШ, є в переважній більшості гідрофобними, а це, в свою чергу, негативно впливає на процес змочування їх водними розчинами електролітів (наприклад, KOH, H_2SO_4) [5, 6]. Такі електроліти мають ряд важливих переваг перед органічними безводними системами: екологічність, пожежобезпечність, низька вартість та висока електропровідність. Основним їхнім недоліком є вузький діапазон електрохімічної стабільності, який обмежений напругою розкладу води (1,23 В) [7, 8]. Тим не менш, частково вирішити цю проблему можна за рахунок використання водних електролітів з нейтральним pH (наприклад, сульфатів лужних металів) і оптимізації мас катода та анода в електрохімічній комірці. Це дає змогу збільшити перенапругу виділення водню/кисню на електродах, і, як результат, робоча напруга суперконденсатора в цілому може бути підвищена аж до 2,4 В [9, 10].

Одним із ключових етапів зборки комірок суперконденсаторів є вакуумна сушка електродної маси від залишків розчинника, зв'язуючої добавки та від вологи, сорбованої із повітря. Варто також відмітити, що для безводних систем вода є дуже небажаною домішкою – навіть незначна її кількість може призводить до розкладу компонентів електроліту й корозії колекторів струму [11, 12]. У випадку водних електролітів з нейтральним pH таких проблем немає, тому для КПЕШ, в яких використовуються такі розчини, виникає питання: чи так необхідна «глибока» вакуумна сушка та як впливає сорбована пористими АВ-електродами волога повітря на їхні ємнісні характеристики? Відповісти на дане питання ми спробуємо в цій статті.

I. Методикаексперименту

Вимірювання ємності електродів КПЕШ проводилися в 3-електродній комірці: в якості електроліту використовували 1,0 М водний розчин Na_2SO_4, сепаратора – високопористий папір MP40AC NipponKodoshi, колекторів струму – титанову фольгу, а електрода порівняння – срібну проволоку з осадженим шаром Ag_2SO_4 (він калібрувався відносно

стандартного хлорсрібного електрода порівняння, і його потенціал склав + 0,137 В).

Робочий та допоміжний електроди були виготовлені з одного АВ-матеріалу (Kuraray YP-50F), що має високу питому поверхню (1500 – 1800 м^2/г [13]), із додаванням 3 мас.% зв'язуючої добавки – політетрафторетилену. Так, порошок YP50F змішували з етанолом в масовому співвідношенні 1 до 10 в агатовій ступці до утворення гомогенної суспензії, далі добавляли 60 мас.% водної дисперсії політетрафторетилену від SigmaAldrich. По мірі перемішування й випаровування спирту в ступці залишалася високов'язка активна маса, яка після попереднього підсушування при температурі 100 ^{0}C протягом 2 годин поступала на гідравлічний прес для формування електродних дисків діаметром 13 мм. Потім АВ-електроди сушили в глибокому вакуумі при температурі 200 ^{0}C протягом 24 годин (початкова маса всіх сухих вугільних дисків була 25 мг). Після цього їх витримували різний час на відкритому повітрі (0, 7, 30, 90 днів) й безпосередньо перед зборкою комірок КПЕШ знову зважували – маса склала: 25,0; 25,5; 25,6; 25,6 мг, відповідно.

Зібрані 3-електродні комірки тестувалися методами циклічної вольтамперометрії (ЦВА) в діапазоні потенціалів (– 0,8…+ 0,4) В при швидкості розгорнення потенціалів 5 мВ/с та імпедансної спектроскопії (ІС) в діапазоні частот (0,01…100000) Гц при потенціалі 0,0 В на потенціостатіAutolab AUT30.

Питому ємність C виражену в Ф/г розраховували із ЦВА-кривих за наступною формулою: $C = \frac{i\Delta t}{\Delta U}$,де i – середня густина струмів заряду I_3 й розряду I_p, що віднесена до маси електрода (А/г); t – час заряду/розряду комірки КПЕШ (с); U – її напруга (В).

Значення еквівалентного послідовного $R_{EП}$ та еквівалентного розподіленого R_{EP} питомого опору визначались за дійсною частиною Z'ІС-кривої в перерахунку на площу електрода: перша – при максимальній частоті (100 кГц), друга – шляхом лінійної екстраполяції вертикальної ділянки годографа на вісь абсцис [14].

II. Експериментальні результати та їхнє обговорення

Електрохімічну поведінку АВ-електродів, як «свіжих» (відразу після сушки), так і витриманих протягом різних проміжків часу на відкритому повітрі, представлено на рис. 1. Як видно із вольтамперограмм, електроди, що тестувалися зразу після процесу сушки, а також через тиждень після нього демонструють поведінку, яка є типовою для КПЕШ: форма ЦВА-кривих близька до прямокутної, що свідчить про відсутність псевдоємнісної складової; тоді як 30- та 90-денні електроди мають характерні піки $П_1$ при –0,6 В й $П_2$ при + 0,2 В, які відповідають, скоріш за все, за проходження фарадеївських процесів переносу електрона (рис. 1,а). Характер ІС-кривих також підтверджує це припущення, оскільки для АВ-електродів з тривалістю витримування 1 і 3 місяця на годографі з'являється друге напівколо (рис. 1, б). Зауважимо, що фарадеївські процеси мають місце в суперконденсаторах через присутність електрохімічно активних домішок в електроліті і/або електродному матеріалі, причому ці процеси можуть мати як позитивний, так і негативний вплив на експлуатаційні характеристики пристрою в залежності від їхньої оборотності/необоротності [3].

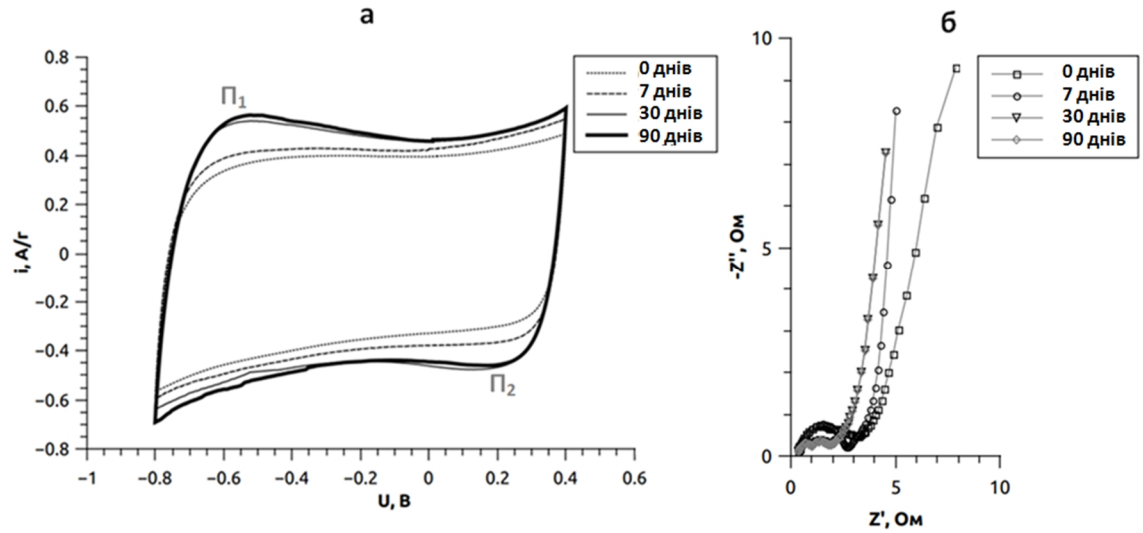

Рис. 1. ЦВА- (а) та ІС-(б) криві АВ-електродів різної тривалості витримування на відкритому повітрі після вакуумної сушки

Рис. 2. Механізм накопичення заряду АВ-електродами з різною тривалістю витримування на відкритому повітрі після вакуумної сушки

Таблиця

Електрохімічні характеристики АВ-електродів, що витримувалися різний час на відкритому повітрі після вакуумної сушки.

АВ-електрод	Характеристика			
	C (Ф/г)	$I_3\Delta t / I_p\Delta t$ (Кл/Кл)	$R_{ЕП}$ (Ом·см^2)	$R_{ЕР}$ (Ом·см^2)
0 днів	74,16	1,07	0,49	4,76
7 днів	82,04	1,01	0,49	4,69
30 днів	93,58	1,00	0,49	3,54
90 днів	95,15	1,00	0,47	3,52

Більш детальний аналіз причин появи псевдоємності в АВ-електродах проведемо за даними, представленими у таблиці знизу, де показані питомі значення ємності й опору, розраховані із ЦВА- та ІС-кривих. Так, все АВ-електроди демонструють практично однаковий омічний опір $R_{ЕП}$ (~ 0,5 Ом·см^2), але при цьому суттєво різниться дифузійна складова $R_{ЕР}$ (різниця між 0- и 90-денними зразками складає більше 25 %), тобто рухливість іонів в порах електродів, що тестувалися відразу після сушки, уповільнена через недостатнє змочування останніх електролітом. Збільшення тривалості витримування до одного тижня призводить до зростання маси електродів лише на 2 % за рахунок сорбції вологи із атмосфери повітря, що позначається в свою чергу на їхній ємності (зростання від 74 Ф/г до 82 Ф/г), оскільки просочування водним розчином електроліту «сирої» поверхні електрода відбувається легше. Це видно й за рівномірністю процесів заряду/розряду – відношення кількості електрики при заряді до кількості електрики при розряді прямує до одиниці. При подальшому витримуванні зразків на повітрі їхня маса майже не змінюється, проте величина ємності C продовжує зростати, і суттєво (до 95 Ф/г). В цьому випадку її зростання, обумовлено вже не фізичною абсорбцією іонів в порах АВ-матеріалу, а специфічною адсорбцію з вже частково окисненою поверхнею електрода. Варто зазначити, що подібна картина спостерігалася й при «примусовому» окисненні вуглецевих матеріалів для КПЕШ в атмосфері кисню при 250 ^{0}C [15].

Таким чином, на підставі наведеного вище аналізу можна запропонувати наступний механізм формування ємності пористого вуглецевого електрода в водному електроліті при попередньому його витримуванні на відкритому повітрі, виділяючи такі стадії (рис. 2):

1. Адсорбція молекул води на поверхні АВ-електрода:

$$C_x + H_2O = C_x||H_2O;$$

2. Формування водних «містків» та просочування через них іонів електроліту до глибоких пор АВ-електрода (реалізується електрична ємність внаслідок процесу абсорбції):

$$C_x||H_2O + Na^+_{гідр} = C_x||H_2O\text{-}Na;$$

3. Повільне самочинне окиснення вуглецевої поверхні електрода з утворенням кисневмісних поверхнево-активних груп, що беруть участь в процесі переносу електронів (реалізується як електрична ємність, так і псевдоємність):

а) $C_x||H_2O + [O] = C_xO||H_2O$, потім

б) $C_xO||H_2O + Na^+_{гідр} + H^+ + e^- = C_xO\text{–}H||H_2O\text{-}Na^+$.

Висновки

В ході аналізу експериментальних даних встановлено, що глибока вакуумна сушка пористих вуглецевих електродів призводить до зниження ємності в водних розчинах більш ніж на 20 %, що спричинено посиленням їхньої гідрофобності. Самочинне відновлення ємності через часткове окиснення АВ-електрода на повітрі відбувається

протягом приблизно одного місяця і в результаті цього відновлюється не лише електрична ємність, але й з'являється псевдоємнісна складова. Поява на поверхні вугілля кисневмісних груп покращує змочування матеріалу електрода електролітом, і як результат, величина дифузійного опору іонів в порах знижується в 1,35 рази. Тобто, спираючись на вищевикладене, можна запропонувати такі варіанти щодо недопущення падіння експлуатаційних характеристик АВ-електродів для КПЕШ з водним електролітом:

- уникати тривалої вакуумної сушки або дати АВ-електроду час повернутися до рівноважного стану після неї;
- змінити стан поверхні вугільного матеріалу шляхом «примусового» її окиснення й насичення полярними функціональними групами;
- знизити поверхневий натяг водного розчину електроліту через додавання в нього поверхнево-активних речовин.

Громадський Д.Г.- кандидат технічних наук, старший науковий співробітник Міжвідомчого відділення електрохімічної енергетики НАН України.

[1] A. Burke, Proc. 6th Int. Symp. Large EC CapacitorTechnol. Appl. (Orlando, USA. 2010).
[2] Y. Maletin, V. Strelko, N. Stryzhakova, S. Zelinsky, A.B. Rozhenko, D. Gromadsky, V. Volkov, S. Tychina, O. Gozhenko, D. Drobny, EnergyEnviron. Res. 3, 156 (2013).
[3] B.E. Conway, Electrochemicalsupercapacitors: scientific fundamentalsandtechnologicalapplications. (Springer, London, 1999).
[4] L.L. Zhang, X.S. Zhao, Chem. Soc. Rev. 38, 2520 (2009).
[5] W. Shen, Z. Li, Y. Liu, RecentPatentsChem. Eng. 1(1), 27 (2008).
[6] M. Schulze, C. Christenn,Appl. Surf. Sci. 252(1), 148 (2005)
[7] H.A. Andreas, B.E. Conway, Electrochim. Acta. 51(28), 6510 (2006).
[8] R.W. Revie, H.H. Uhlig, CorrosionandCorrosionControl. (JohnWiley&Sons, NewYork, 2008).
[9] M.P. Bichat, E. Raymundo-Pinero, F. Beguin, Carbon. 48, 4351 (2010).
[10] P. Tang, Y. Zhao, C. Xu, K. Ni, J SolidStateElectrochem. 17(6), 1701 (2013).
[11] D.H. Hromads'kyi, Y.F. Fateev, N.H. Stryzhakova, Y.A. Maletin, Mater. Sci. 46(3), 412 (2010).
[12] D.G. Gromadskyi, Y.F. Fateev, Y.A. Maletin, Corros. Sci. 69, 191 (2013).
[13] YP-50F and YP-80F physicalspecifications. (http://www.kuraraychemical. com/products/sc/capacitor.htm).
[14] R. Kotz, M. Carlen, Electrochim. Acta. 45(15–16), 2483 (2000).
[15] C.T. Hsieh, H. Teng, Carbon. 40, 667 (2002).

D.G. Gromadskyi

ImpactofMoistureSorbedfromAirbyActivatedCarbonElectrodesontheirCapacitanceinAqueousElectrolyteofSupercapacitor

JointDepartmentofElectrochemicalEnergySystems, NationalAcademyofSciencesofUkraine, Vernadskyblvd., 38A, 03680, Kyiv-142, Ukraine, e-mail: d.gromadskyi@gmail.com

Impact of moistures or bedfromair by porous carbon electrodes after vacuum dry in gon their specific capacitance in aqueous 1.0 M Na_2SO_4 solution was studied. It was shown by cyclicvoltammetry and impedances pectroscopy that electrodes lose more than 20 % of the capacitance after suchdrying procedure andinordertore coverit take sabout 1 month.

Keywords: activated carbonelectrode, capacitance, electric double-layer capacitor, sorptionsupercapacitor.