

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.gromadskiy@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 постуила до редакції 27.02.2015; 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, пожегобезпечність, 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 рН (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 призводити до розкладу компонентів електроліту й корозії колекторів струму [11, 12]. У випадку водних електролітів з нейтральним рН 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-электродами волога повітря на їхні ємнісні характеристики? Відповісти на дане питання ми спробуємо в цій статті.

I. Методика експерименту

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 Nippon Kodoshi, колекторів струму – титанову фольгу, а електрода порівняння – срібну проволочку 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 м²/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 Sigma Aldrich. По мірі перемішування й випаровування спирту в ступці залишалася високов'язка активна маса, яка після попереднього підсушування при температурі 100 °С протягом 2 годин поступала на гідравлічний прес для формування електродних дисків діаметром 13 мм. Потім АВ-електроди сушили в глибокому вакуумі при температурі 200 °С 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 складала: 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 імпульсної спектроскопії (ІС) в діапазоні частот (0,01...100 000) Гц при потенціалі 0,0 В на потенціостаті Autolab 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_z 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_{EP} 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 Π_1 при -0,6 В й Π_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 витримання 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].

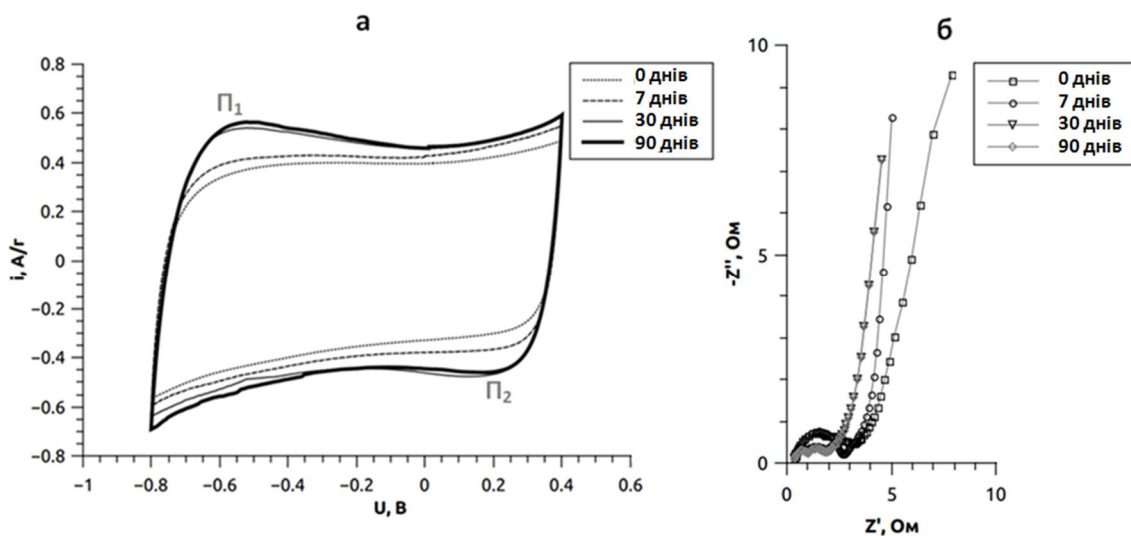


Рис. 1. ЦВА- (а) та ІС-(б) криві АВ-електродів різної тривалості витримання на відкритому повітрі після вакуумної сушки

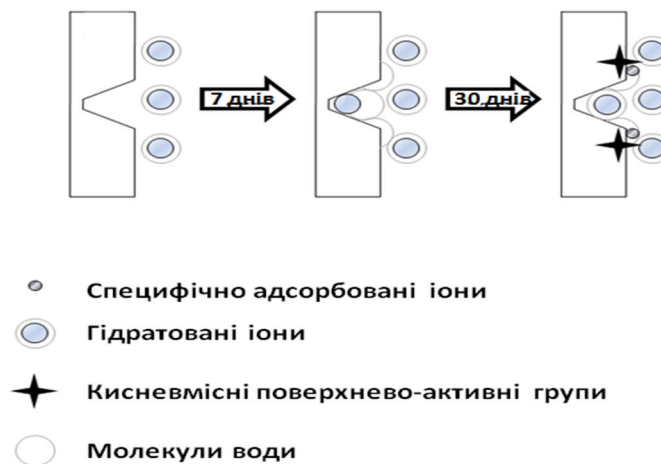


Рис. 2. Механізм накопичення заряду АВ-електродами з різною тривалістю витримування на відкритому повітрі після вакуумної сушки

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

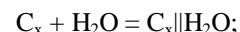
АВ-електрод	Характеристика			
	C (Ф/г)	$I_3\Delta t / I_p\Delta t$ (Кл/Кл)	R_{EP} (Ом·см ²)	R_{EP} (Ом·см ²)
0 днів	74,16	1,07	0,49	4,76
7 днів	82,04	1,01	0,49	4,69
30 днів	93,58	1,00	0,49	3,54
90 днів	95,15	1,00	0,47	3,52

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 омичний опір R_{EP} (~ 0,5 Ом·см²), але при цьому суттєво різняться дифузійна складова R_{EP} (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

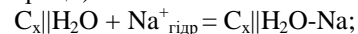
C продовжує зростати, і суттєво (до 95 Ф/г). В цьому випадку її зростання, обумовлено вже не фізичною абсорбцією іонів в порах АВ-матеріалу, а специфічною адсорбцією з вже частково окисненою поверхнею електрода. Варто зазначити, що подібна картина спостерігалася й при «примусовому» окисненні вуглецевих матеріалів для КПЕШ в атмосфері кисню при 250 °С [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):

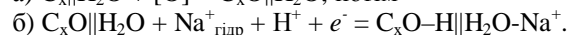
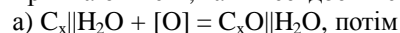
1. Адсорбція молекул води на поверхні АВ-електрода:



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



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):



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 Capacitor Technol. 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, Energy Environ. Res. 3, 156 (2013).
- [3] B.E. Conway, Electrochemical supercapacitors: scientific fundamentals and technological applications. (Springer, London, 1999).
- [4] L.L. Zhang, X.S. Zhao, Chem. Soc. Rev. 38, 2520 (2009).
- [5] W. Shen, Z. Li, Y. Liu, Recent Patents Chem. 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, Corrosion and Corrosion Control. (John Wiley & Sons, New York, 2008).
- [9] M.P. Bichat, E. Raymundo-Pinero, F. Beguin, Carbon. 48, 4351 (2010).
- [10] P. Tang, Y. Zhao, C. Xu, K. Ni, J Solid State Electrochem. 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 physical specifications. (<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

Impact of Moisture Sorbed from Air by Activated Carbon Electrodes on their Capacitance in Aqueous Electrolyte of Supercapacitor

Joint Department of Electrochemical Energy Systems, National Academy of Sciences of Ukraine, Vernadskyi Blvd., 38A, 03680, Kyiv-142, Ukraine, e-mail: d.gromadskyi@gmail.com

Impact of moisture sorbed from air by porous carbon electrodes after vacuum drying on their specific capacitance in aqueous 1.0 M Na₂SO₄ solution was studied. It was shown by cyclic voltammetry and impedance spectroscopy that electrodes lose more than 20 % of the capacitance after such drying procedure and in order to recover it takes about 1 month.

Key words: activated carbon electrode, capacitance, electric double-layer capacitor, sorption supercapacitor.