

Особенности электрохимического поведения пористых углеродных электродов суперконденсатора в водных растворах солей щелочных металлов

Д. Г. Громадский^{a, *}, Л. И. Громадская^{a, b}

^a SerEnergy, Ольборг, 9000, Дания,

^b Институт сорбции и проблем эндоэкологии НАН Украины,
ул. Генерала Наумова, 13, г. Киев, 03164, Украина,

* e-mail: l.hromadska@gmail.com

Исследовано электрохимическое поведение пористых углеродных электродов различной плотности (0,75 и 0,35 г/см³), используемых в суперконденсаторах с водными растворами сульфатов лития, натрия и калия. Показано, что для электродов высокой плотности наиболее подходящим является раствор Li₂SO₄, тогда как для низкоплотных электродов – K₂SO₄. Полученные на основе вольт-амперных и импедансных кривых экспериментальные данные свидетельствуют о взаимном влиянии на величину удельной емкости, а также сопротивления пористой структуры электродных материалов и диаметра ионов электролита в сольватированном и несольватированном состояниях, что необходимо учитывать при выборе системы электрод/электролит для высокоэффективных энергонакопительных устройств.

Ключевые слова: пористый углеродный электрод, соль щелочного металла, суперконденсатор.

DOI: 10.5281/zenodo.1051314

УДК 544.636+546.26

ВВЕДЕНИЕ

Активированные угли широко используются в качестве электродных материалов суперконденсаторов, обеспечивая их исключительно высокие мощностные характеристики благодаря своей высокой электропроводности и разветвленной системе наноразмерных пор. Последние по классификации IUPAC делятся на три группы: микропоры (> 2 нм), мезопоры (2–50 нм) и макропоры (< 50 нм), являющиеся по сути транспортными каналами, формирующимися на этапе изготовления электродов и обеспечивающими во время заряда суперконденсатора подвод ионов электролита к порам меньших размеров [1–3]. В результате этого на границе раздела фаз электрод / электролит образуется двойной электрический слой емкостью C_{EDL} , поэтому суперконденсаторы называют также конденсаторами двойного электрического слоя:

$$C_{EDL} = \frac{\varepsilon \varepsilon_0 A}{d}, \quad (1)$$

где ε – диэлектрическая проницаемость; ε_0 – диэлектрическая постоянная; A – площадь электрода; d – толщина двойного электрического слоя.

Известно, что удельная площадь поверхности активированных углей достигает нескольких тысяч квадратных метров на грамм материала, реализуя тем самым удельную емкость пористых электродов на уровне 50–150 Ф/г и выше [4].

Поскольку электрохимическая система (суперконденсатор) состоит не только из электродов, но и из электролита, рассмотрим последний более детально. Основными электролитами, применяемыми в суперконденсаторах, являются водные растворы кислот, щелочей, солей щелочных металлов, растворы тетраалкиламмониевых солей в безводных апротонных растворителях, а также ионные жидкости [5]. Отметим, что ионные жидкости из-за своей высокой стоимости, а также низкой электропроводности пока не нашли применения в промышленных масштабах. Органические безводные электролиты имеют большее рабочее напряжение по сравнению с растворами кислот и щелочей (2,0–4,0 против 0,7–1,3 В), но значительно уступают им в электропроводности [6]. Кроме этого, использование безводных органических электролитных систем накладывает определенные ограничения на выбор материала коллектора тока [7, 8]. Промежуточную позицию занимают водные растворы солей щелочных металлов (сульфаты, нитраты) с нейтральным рН, рабочее напряжение которых может достигать 1,6–2,2 В благодаря высокому перенапряжению выделения водорода на оптимизированных по массе электродах [6, 9, 10].

Не так давно было показано, что в зависимости от диаметра поры в электродном материале ион при заряде может адсорбироваться в ней в разном сольватированном состоянии [11]. Кроме того, известно, что размер сольватной оболочки

зависит от ионного радиуса [12]. Следовательно, важной практической задачей является подбор раствора электролита с размерами ионов, совместимыми с шириной пор. Следуя этой задаче, мы попытаемся разрешить существующие противоречия в литературных источниках относительно изменения удельной емкости суперконденсаторов с пористыми углеродными электродами и нейтральными водными электролитами, используя физико-химические и электрохимические методы анализа. Так, в публикациях [13–16] утверждается, что удельная емкость пористых углеродных электродов возрастает в ряду солей $\text{Li}^+ < \text{Na}^+ < \text{K}^+$, тогда как в работе [17] авторы приводят противоположные данные.

МЕТОДИКА ИССЛЕДОВАНИЙ

В качестве пористого электродного материала был выбран микропористый активированный уголь Kuraray YP50F, позиционированный производителем как суперконденсаторный [18]. Electroды на его основе с 5 масс.% связующей добавки (политетрафторэтилена) были изготовлены прессованием в виде дисков диаметром 13 мм. Для проведения экспериментов были получены два типа электродов – высокоплотные ($0,75 \text{ г/см}^3$) и низкоплотные ($0,35 \text{ г/см}^3$). Толщина первых составляла около 60 мкм, последних – 1100 мкм.

Пористая структура электродов определялась по адсорбции/десорбции азота при 77К на установке Micromeritics ASAP 2420 и затем анализировалась согласно теории функционала плотности (DFT) и методу Баррета-Джойнера-Халенды (ВЖН), так как было показано, что широко используемый метод Брунауэра-Эммэтта-Теллера (ВЕТ) дает искаженные результаты для микропористых материалов [19].

Электрохимические измерения (циклическая вольтамперометрия, импедансная спектроскопия) проводились в трехэлектродной ячейке плоской конструкции. Материал вспомогательного электрода был аналогичен материалу рабочего (Kuraray YP50F), но большей массы (массовое соотношение между электродами 1:3). Электродом сравнения служила серебряная проволока с нанесенным на ее поверхность слоем сульфата серебра. Потенциал сульфатсеребряного электрода относительно «стандартного» хлорсеребряного и нормального водородного электрода (НВЭ) составляет +0,137 и +0,334 В соответственно [20]. Electroды (рабочий, вспомогательный и сравнения) в ячейке разделялись пористым бумажным сепаратором Nippon Kodoshi TF4030, пропитанным электролитом – 0,7 М водным раствором Li_2SO_4 , Na_2SO_4

или K_2SO_4 . Титановая фольга использовалась в качестве коллекторов тока.

Удельная емкость из данных циклической вольтамперометрии c_{CV} и импедансной спектроскопии c_{IS} рассчитывалась по формулам:

$$c_{CV} = \frac{i}{V}, \quad (2)$$

$$c_{IS} = -\frac{1}{2\pi f Z''}, \quad (3)$$

где i – плотность тока; V – скорость развертки потенциала; f – частота; Z'' – мнимая составляющая импеданса при 10 МГц.

Удельные сопротивления (омическое r_Ω и диффузионное r_d) определялись по действительной составляющей импеданса: первое – при 100 кГц, а второе – экстраполяцией прямолинейного вертикального участка годографа на Z' -ось, как детально описано в работе [21].

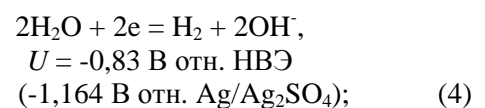
РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Как видно из рис. 1, уменьшение плотности электродов приводит к увеличению объема не только микропор диаметром менее 2 нм (рис. 1а), но и более широких мезопор (рис. 1б). Это было достигнуто путем прессования электродного материала под разным прижимным усилием. Отметим, что данный метод был уже нами ранее использован при бивариантном механическом тюнинге [21].

Так, в более плотных электродах мезопоры, которые служат также и транспортными каналами, частично закрываются, перекрывая тем самым доступ ионов к микропорам, что не может не сказаться на электрохимических характеристиках суперконденсаторов. Далее мы рассмотрим эти характеристики более подробно, в контексте «электродная плотность – ионный состав электролита».

Циклические вольтамперограммы пористых углеродных электродов разной плотности представлены на рис. 2. Вид вольтамперометрических кривых высокоплотных электродов более приближается к «классическому» прямоугольному, что можно объяснить их более низким внутренним сопротивлением.

Также следует отметить, что в выбранном диапазоне потенциалов (–0,8...+0,4 В) гарантированно отсутствуют вредные для суперконденсатора фарадеевские процессы выделения водорода/кислорода при разложении воды из растворов сульфатов щелочных металлов [22]:



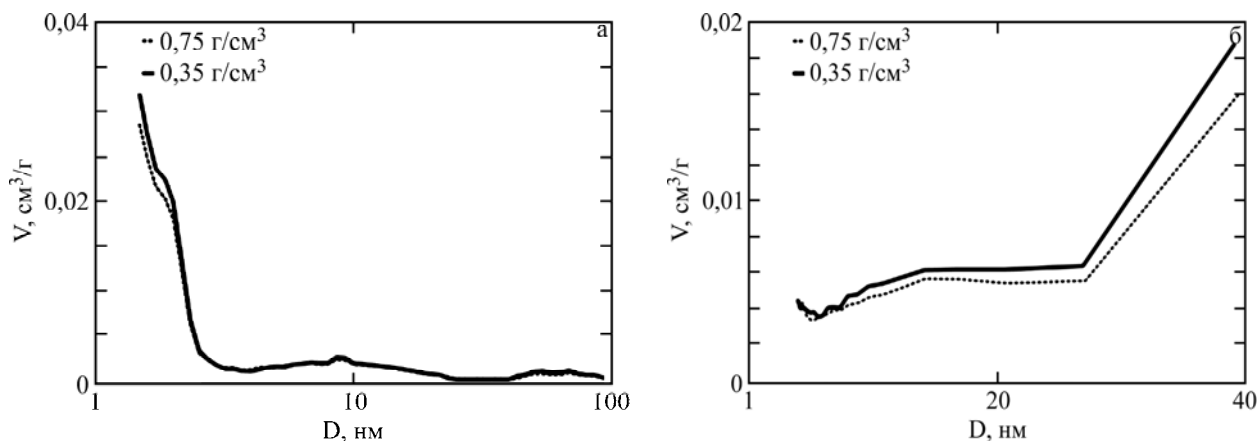


Рис. 1. Распределение пор по диаметрам в суперконденсаторных электродах разной плотности, рассчитанное по методам DFT (а) и ВЖН (б).

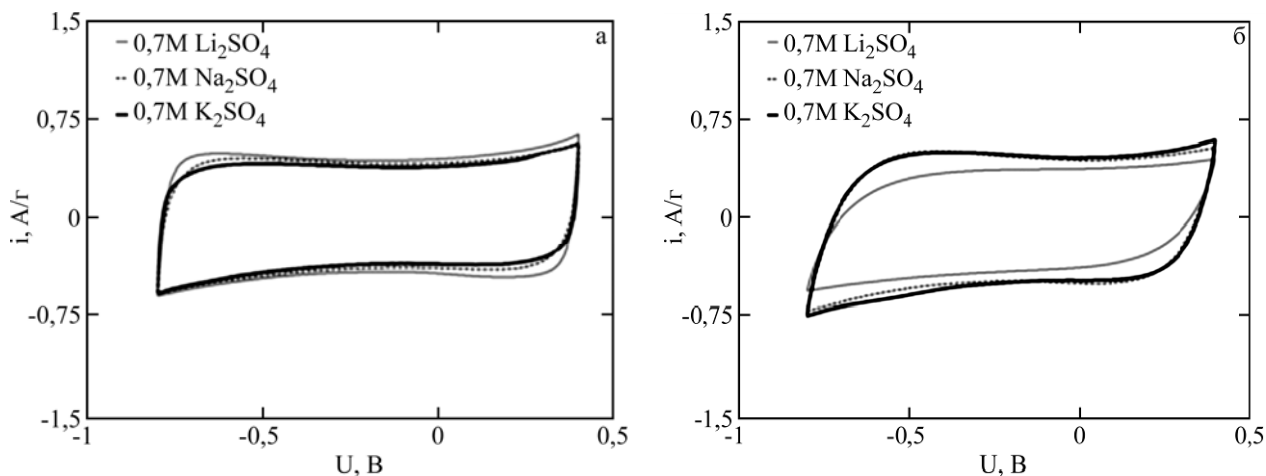


Рис. 2. Циклические вольтамперограммы, записанные на суперконденсаторных электродах высокой(а) и низкой (б) плотности, в различных растворах электролитов на основе солей щелочных металлов при скорости развертки потенциала 5 мВ/с.

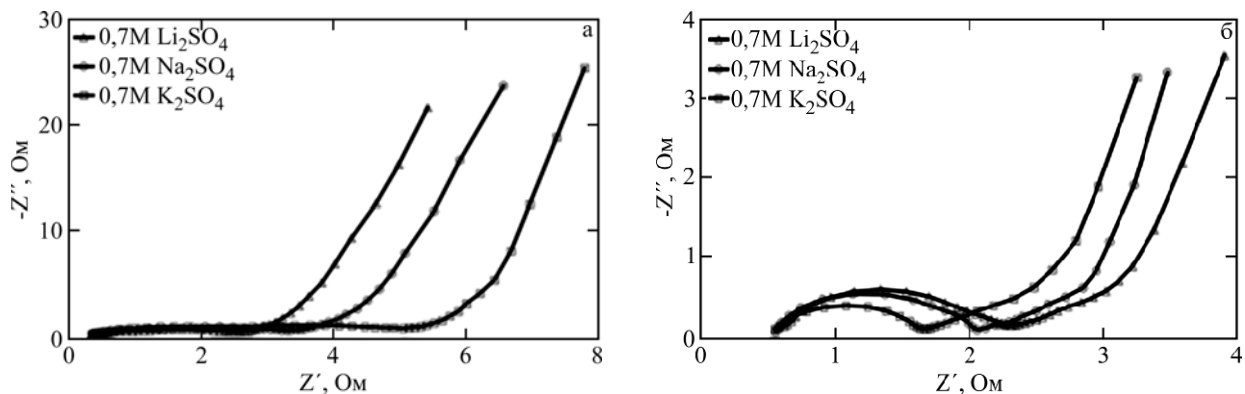
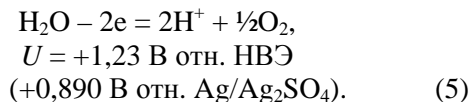
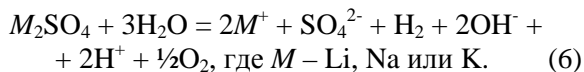


Рис. 3. Годографы импеданса, записанные на суперконденсаторных электродах высокой (а) и низкой (б) плотности в различных растворах электролитов на основе солей щелочных металлов.



При этом, как видно из уравнений (4) и (5), даже при превышении допустимого теоретического диапазона потенциалов (2,06 В) соль остается электрохимически стабильной с нейтральным рН раствора:



Кривые импеданса также демонстрируют разное электрохимическое поведение для низко- и высокоплотных электродов (рис. 3). Средне-частотная дуга импеданса у последних менее выражена и растянута по оси абсцисс, что говорит о затрудненной ионной диффузии в порах электродного материала.

Для более детального анализа влияния состава электролита и плотности электрода на электрохимические характеристики исследуемой системы рассмотрим данные таблицы, получен-

Основные электрохимические характеристики суперконденсаторных электродов разной плотности в различных растворах электролитов на основе солей щелочных металлов

	Высокоплотные ($0,75 \text{ г/см}^3$) электроды			Низкоплотные ($0,35 \text{ г/см}^3$) электроды		
	$0,7\text{M Li}_2\text{SO}_4$	$0,7\text{M Na}_2\text{SO}_4$	$0,7\text{M K}_2\text{SO}_4$	$0,7\text{M Li}_2\text{SO}_4$	$0,7\text{M Na}_2\text{SO}_4$	$0,7\text{M K}_2\text{SO}_4$
c_{CV} (при 5 мВ/с), Ф/г	91,96	83,93	79,06	87,28	92,66	95,34
c_{IS} , Ф/г	90,28	82,28	76,77	88,14	93,69	95,71
r_{Ω} , $\text{Ом}\cdot\text{см}^2$	0,45	0,45	0,46	0,77	0,74	0,72
r_d , $\text{Ом}\cdot\text{см}^2$	2,86	3,86	5,64	2,22	2,04	1,82
ΔU , В	1,20	1,20	1,20	1,20	1,20	1,20

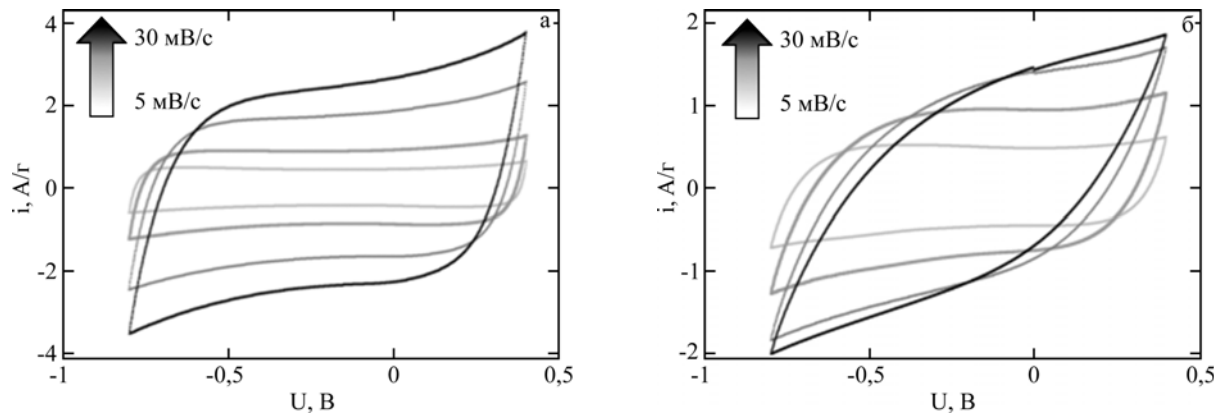


Рис. 4. Циклические вольтамперограммы, записанные при разной скорости развертки потенциала на суперконденсаторных электродах высокой (а) и низкой плотности (б), в растворах сульфата лития и сульфата калия соответственно.

ные путем обработки экспериментальных кривых (рис. 2 и 3).

Так, высокоплотные электроды имеют приблизительно одинаковое омическое сопротивление, которое в 1,6–1,7 раза ниже, чем у электродов низкой плотности, вследствие большей толщины последних. Что касается диффузионного сопротивления, то для низкоплотных электродов его изменения незначительны при смене катиона электролита ($\pm 10\%$). Ситуация меняется для высокоплотных электродов: величина r_d возрастает в 2 раза при переходе от электролита, содержащего ионы Li^+ , к электролиту на основе K_2SO_4 . Это свидетельствует о значительной чувствительности электродов высокой плотности к размеру ионов в растворе электролита за счет существующих диффузионных ограничений, так как объем транспортных каналов понижен. Следовательно, ухудшается и, возможно, полностью местами блокируется доступ ионов к микропорам электрода, поэтому удельная емкость также изменяется по-разному в зависимости от плотности электрода и ионного состава электролита.

Для высокоплотных электродов в паре с электролитами на основе сульфатов щелочных металлов имеем следующий ряд роста удельной емкости: $\text{K}_2\text{SO}_4 < \text{Na}_2\text{SO}_4 < \text{Li}_2\text{SO}_4$, тогда как для низкоплотных наблюдается противоположная картина: $\text{K}_2\text{SO}_4 > \text{Na}_2\text{SO}_4 > \text{Li}_2\text{SO}_4$. Самыми интересными с практической точки зрения являются две системы – высокоплотный

электрод/раствор Li_2SO_4 и низкоплотный электрод/раствор K_2SO_4 , поскольку они характеризуются большей удельной емкостью и меньшим внутренним сопротивлением.

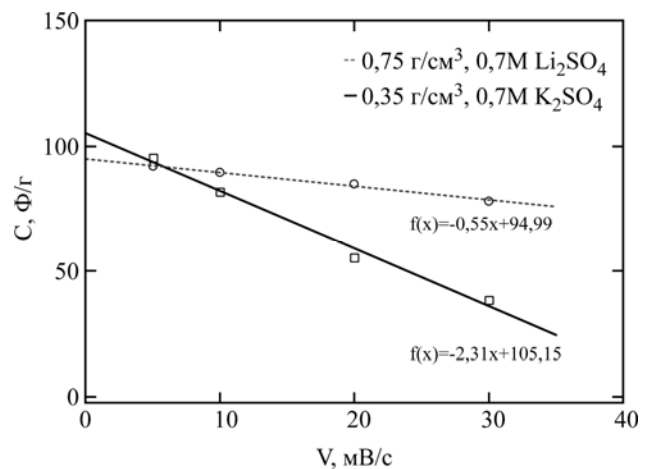


Рис. 5. Зависимость удельной емкости суперконденсаторных электродов различной плотности от скорости развертки потенциала в растворах сульфата лития (пунктирная линия) и сульфата калия (сплошная линия).

Циклические вольтамперограммы, записанные при разной скорости развертки потенциала, и зависимости удельной емкости от скорости развертки потенциала, построенные на их основе (рис. 4, 5), показывают существенные различия в емкости углеродных электродов с растворами солей калия и лития, особенно в области высоких скоростей развертки потенциала ($> 20 \text{ мВ/с}$). При этом углеродный электрод высокой плотности в паре с раствором Li_2SO_4 незначи-

тельно теряет емкость при увеличении скорости развертки потенциала, однако его начальная емкость ниже, чем у электрохимической системы низкоплотный электрод/ K_2SO_4 . Хотя падение емкости у последней превышает 50% в выбранном диапазоне скоростей развертки потенциалов (5–30 мВ/с).

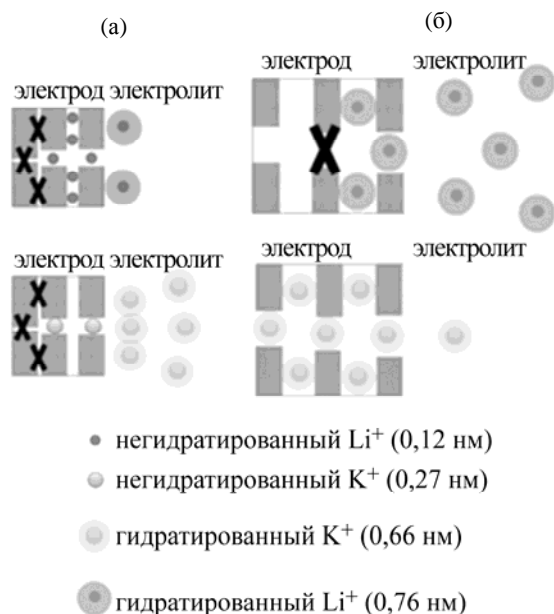


Рис. 6. Схематическая иллюстрация адсорбции негидратированных/гидратированных ионов щелочных металлов в зависимости от их диаметра в доступных порах высокоплотного (а) и низкоплотного (б) суперконденсаторных электродов.

Такое поведение можно представить схематически, как на рис. 6. В высокоплотных электродах ионы в основном не гидратированы, когда находятся в узких микропорах, а в электродах низкой плотности, содержащих широкие транспортные каналы, – окружены гидратной оболочкой. Разница в размерах негидратированных и гидратированных катионов лития и калия приводит к разной доступности микропор в электродах и, следовательно, обуславливает те различия в емкости и диффузионном сопротивлении углеродных электродов различной плотности с тестируемыми растворами электролитов, что и наблюдаются на вольтамперометрических и импедансных кривых.

Следовательно, если электрохимическая система на основе высокоплотных пористых углеродных электродов и раствора Li_2SO_4 может быть применена в классических конденсаторах двойного электрического слоя, то использование низкоплотных электродов в паре с электролитом из K_2SO_4 ограничено из-за низкой эффективности при высоких разрядных токах. Но при этом пористые углеродные электроды низкой плотности демонстрируют более высокую удельную емкость при малых скоростях

развертки потенциала, что позволяет использовать их в качестве негативного электрода гибридных устройств, где нет необходимости в большой мощности, параллельно с позитивным электродом батарейного типа (например, нерастворимыми оксидами или гексацианоферратами *d*-металлов) [23–26]. Кроме этого, такие энергонакопительные устройства могут выполнять и водоочистительную функцию из-за способности электродных материалов к избирательной адсорбции ионов [27, 28].

Следовательно, при выборе системы электрод/электролит для достижения высоких энергетических и мощностных характеристик необходимо принимать во внимание наличие в электроде не только наноразмерных пор, но и широких транспортных каналов, а также диаметры ионов в сольватированном и несольватированном состояниях. Отметим, что в качестве методики выбора лучшей комбинации электрод/электролит хорошо себя зарекомендовала совокупность электрохимического и физико-химического методов анализа – вращающегося дискового электрода и ядерного магнитного резонанса [29].

ВЫВОДЫ

Было показано, что электрохимическое поведение суперконденсаторных электродов в водных растворах солей щелочных металлов определяется как размерами ионов электролита, так и пористой структурой электродных материалов. Используя один углеродный материал от коммерческого производителя и варьируя лишь его плотность (0,75 и 0,35 г/см³) с рядом растворов электролитов, были получены принципиально разные зависимости удельной емкости и сопротивления от диаметра катиона соли. На основании экспериментальных данных было предложено объяснение существующих противоречий в литературных источниках относительно того, какой раствор электролита из исследованных нами (Li_2SO_4 , K_2SO_4 , Na_2SO_4) предпочтительнее для суперконденсатора. Подтверждена необходимость комплексного рассмотрения свойств системы электрод/электролит для выбора наиболее оптимальной пары с учетом будущих областей ее применения.

Полученные результаты могут быть также применены в электродном производстве гибридных аккумуляторно-суперконденсаторных устройств (так называемых *supercapatteries* и *supercapabatteries*), так как установлено, что высокая плотность электродов, характерная для электрохимических конденсаторов двойного электрического слоя, крайне нежелательна для «гибридов» из-за значительных диффузионных ограни-

чений и потерь в энергоёмкости при малых разрядных токах.

ЛИТЕРАТУРА

1. Maletin Y., Strelko V., Stryzhakova N., Zelinsky S. et al. *Energy Environ Res.* 2013, **3**, 156–165.
2. Everett D.H. *Pure Appl Chem.* 1972, **31**, 579–638.
3. Maletin Y., Novak P., Shembel E., Izotov Y. et al. *Appl Phys A.* 2006, **82**, 653–657.
4. Zhang L.L., Zhao X.S. *Chem Soc Rev.* 2009, **38**, 2520–2531.
5. Wang G., Zhang L., Zhang J. *Chem Soc Rev.* 2012, **41**, 797–828.
6. Zhong C., Deng Y., Hu W., Qiao J. et al. *Chem Soc Rev.* 2015, **44**, 7484–7539.
7. Hromadskyi D.H., Fateev Y.F., Stryzhakova N.H., Maletin Y.A. *Mater Sci.* 2010, **46**, 412–417.
8. Gromadskyi D.G., Fateev Y.F., Maletin Y.A. *Corros Sci.* 2013, **69**, 191–196.
9. Khomenko V., Raymundo-Piñero E., Béguin F. *J Power Sources.* 2010, **195**, 4234–4241.
10. Gromadskyi D.G., Chae J.H., Norman S.A., Chen G.Z. *Appl Energy.* 2015, **159**, 39–50.
11. Chmiola J., Largeot C., Taberna P.L., Simon P. et al. *Angew Chem.* 2008, **120**, 3440–3443.
12. Nightingale Jr. E.R. *J Phys Chem.* 1959, **63**, 1381–1387.
13. Qu Q.T., Wang L.C., Yang Y., Shi Y. et al. *Electrochem Commun.* 2008, **10**, 1652–1655.
14. Ruiz R., Blanco C., Santamaría R., Juárez-Galán J.M. et al. *Microporous Mesoporous Mater.* 2008, **110**, 431–435.
15. Chae J.H., Chen G.Z. *Particuology.* 2014, **15**, 9–17.
16. Hasegawa G., Kanamori K., Nakanishi K., Abe T. *J Phys Chem. C.* 2012, **116**, 26197–26203.
17. Fic K., Lota G., Meller M., Frackowiak E. *Energy Environ Sci.* 2012, **5**, 5842–5850.
18. Activated carbon for supercapacitors, <http://www.kuraraychemical.com/products/sc/capacitor.htm>. Accessed August 9, 2017.
19. Barbieri O., Hahn M., Herzog A., Kötz R. *Carbon.* 2005, **43**, 1303–1310.
20. Gromadskyi D.G. *J Chem Sci.* 2016, **128**, 1011–1017.
21. Gromadskyi D.G., Hromadska L.I. *Surf Eng Appl Electrochem.* 2016, **52**(6), 584–593.
22. Revie R.W., Uhlig H.H. *Corrosion and corrosion control.* New York: John Wiley & Sons, 2008.
23. Stevenson A.J., Gromadskyi D.G., Hu D., Chae J. et al. *Supercapacities with hybrids of redox active polymers and nanostructured carbons*, in: *Nanocarbons for Advanced Energy Storage*, Ed. Feng X., Weinheim: Wiley-VCH, vol. 1, 2015, PP. 179–210.
24. Chen G.Z. *Int Mater Rev.* 2017, **62**, 173–202.
25. Gromadskyi D.G. *Surf Eng Appl Electrochem.* 2016, **52**, 289–299.
26. Gromadskyi D.G., Chervoiuk V., Kirillov S. *J Electrochem Sci Eng.* 2016, **6**, 225–234.
27. Gromadskaya L.I., Romanova I.V., Vyshnevskiy O.A., Kirillov S.A. Near-stoichiometric adsorption of phosphate by silica gel supported nanosized hematite. *Hindawi Publishing Corp., ISRN Inorg. Chem.*, 2013, 969746.
28. Anderson M.A., Cudero A.L., Palma J. Capacitive deionization as an electrochemical means of saving energy and delivering clean water. Comparison to present desalination practices: will it complete? *Electrochim. Acta.* 2010, **55**, 3845–3856.
29. Maletin Y., Stryzhakova N., Zelinsky S., Gromadskyi D., Tychyna S. Method for selecting nanoporous carbon material for polarizable electrode, method for manufacturing such polarizable electrodes and method for manufacturing electrochemical double layer capacitor. U.S. Patent, US 2013/0139951 A1, issued December 1, 2012.

Поступила 22.08.17

После доработки 24.10.17

Summary

Electrochemical behavior of porous carbon electrodes of different density (0.75 and 0.35 g/cm³) used in supercapacitors with aqueous solutions of lithium, sodium and potassium sulfates was studied. It was shown that Li₂SO₄ solution is the most suitable for high-dense electrodes, while K₂SO₄ solution is better to utilize for electrodes of low density. Experimental data obtained by means of cyclic voltammetric and impedance curves demonstrate mutual influence of porous structure of the electrode materials and diameters of solvated and bare ions on the values of specific capacitance and resistance. This should be taken into account when electrode / electrolyte system is chosen for high-efficiency energy storage devices.

Keywords: porous carbon electrode, alkali metal salt, supercapacitor.