

УДК 544.636:544.722.12

КОРРЕЛЯЦИЯ МЕЖДУ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИМ ПОВЕДЕНИЕМ И ИНТЕГРАЛЬНОЙ ТЕПЛОТОЙ СМАЧИВАНИЯ УГЛЕРОДНЫХ МАТЕРИАЛОВ ДЛЯ СУПЕРКОНДЕНСАТОРОВ

Дмитриев Д.С., Агафонов Д.В.

ФГБОУ ВО «Санкт-Петербургский государственный технологический институт (технический университет), Санкт-Петербург, e-mail: elchemorg@gmail.com

Данная статья посвящена исследованию взаимосвязи лиофильности и электрохимического поведения активированных углей компании Cabot (Norit), применяемых в качестве компонентов электродов в технологии химических источников тока и суперконденсаторов: DLC Supra 30, W35, SX 1G. Для оценки лиофильности материалов проводили измерение интегральной теплоты смачивания активированных углей электролитом на основе пропиленкарбоната и электролитами на базе гомологического ряда эфиров фосфорной кислоты: триметилфосфата, триэтилфосфата, трибутилфосфата. Электрохимическое поведение активированных углей определяли в макетах суперконденсаторов CR 2032 снятием зарядно-разрядных кривых методом циклической вольтамперометрии при различных скоростях изменения потенциала во времени. На основе вольтамперограмм рассчитаны значения удельной электрической емкости и сделаны выводы об эффективности функционирования электродного материала в макетах суперконденсаторов. Отмечена корреляционная зависимость между величиной интегральной теплоты смачивания и удельной емкостью углеродного материала при быстром режиме заряда-разряда суперконденсатора. На основе установленной зависимости сделаны выводы относительно перспективности использования активированных углей компании Cabot (Norit) в качестве электродных материалов, а также эфиров фосфорной кислоты как апротонных дипольных растворителей для электролитов в технологии суперконденсаторов.

Ключевые слова: лиофильность, активированный уголь, теплота смачивания, суперконденсатор, эфиры фосфорной кислоты, электрохимическое поведение

CORRELATION BETWEEN THE ELECTROCHEMICAL BEHAVIOR AND THE INTEGRAL HEAT OF WETTING OF CARBON MATERIALS FOR SUPERCAPACITORS

Dmitriev D.S., Agafonov D.V.

Federal State-Funded Educational Institution of Higher Education Saint-Petersburg State Technological Institute (Technical University), Saint-Petersburg, e-mail: elchemorg@gmail.com

This article is devoted to study of correlation between the lyophilicity and the electrochemical behavior Cabot's (Norit's) activated carbon used as components of electrodes in the technology of power sources and supercapacitors: DLC Supra 30, W35, SX 1G. For evaluation of lyophilicity materials measured integral heat of wetting activated carbon in electrolyte based on propylene carbonate and electrolytes based on homologous series of esters of phosphoric acid: trimethyl phosphate, triethyl phosphate, tributyl phosphate. The electrochemical behavior of activated carbon is determined by removal charge-discharge curves with cyclic voltammetry at different rates of the change potential in time. On the basis of voltammograms, the values of the specific electrical capacitance are calculated and conclusions are drawn about the efficiency of the electrode material in the supercapacitor models. Correlation between the value of the integral heat of wetting and the specific capacitance of the carbon material under the fast charge-discharge regime of a supercapacitor is noted. Based on the established relationship, conclusions concerning prospects of using Cabot's (Norit's) activated carbons as electrode materials, as well as esters of phosphoric acid such as dipolar aprotic solvents for the electrolytes in the supercapacitors technology.

Keywords: lyophilicity, activated carbon, heat of wetting, supercapacitor, esters of phosphoric acid, electrochemical behavior

Углеродные материалы широко используются при создании суперконденсаторов с электролитами на базе апротонных дипольных растворителей (АДР). Классическими АДР в технологии суперконденсаторов являются ацетонитрил и пропиленкарбонат [1–4]. Альтернативным АДР могут служить эфиры фосфорной кислоты. Данный класс органических веществ представляет перспективной заменой с позиций безопасности и экономической целесообразности. Эфиры фосфорной кислоты являются дешёвыми и крупнотоннажными продуктами [5, 6]. Алгоритм подбора систе-

мы «электрод – электролит», как правило, носит эмпирический характер и базируется на общих представлениях о конденсаторах (удельная площадь поверхности электрода, диэлектрическая проницаемость АДР) и не учитывает первичный процесс смачивания поверхности электрода электролитом. Однако именно смачиваемость (или лиофильность) определяет межфазную поверхность, формирование двойного электрического слоя (ДЭС) и в конечном итоге отвечает за эффективное функционирование всей электрохимической системы. Сравнительная оценка лиофильности

высокодисперсных и пористых материалов возможна лишь путем калориметрических измерений теплоты, выделяющейся при смачивании [7]. Измерение и соотношение теплоты смачивания с электрохимическими параметрами активированных углей инициирует научно обоснованный подбор компонентов химических источников тока и суперконденсаторов.

Цель исследования

Целью данного исследования являлось установление характера взаимосвязи между смачиваемостью и электрохимическим поведением активированных углей в макетах суперконденсаторов.

Материалы и методы исследования

В качестве объектов исследования были выбраны активированные угли компании Cabot (Norit): DLC Supra 30, W35, SX 1G, различающиеся удельной пло-

щадью поверхности – 1900, 875 и 1000 м²/г соответственно. Смачивающей жидкостью и электролитом для макетов суперконденсаторов являлись растворы 1М LiBF₄ в пропиленкарбонате и эфирах фосфорной кислоты: триметилфосфате, триэтилфосфате и трибутилфосфате. Приготовление электролитов осуществлялось в камере с сухой атмосферой, что позволяло снизить концентрацию следов воды, влияющих на калориметрические и электрохимические измерения.

Метод прямой калориметрии

Измерение интегральной теплоты смачивания проводили в калориметре адиабатического типа, действовавшего нами ранее в работах [8, 9]. Для измерения брали навески массой 2 грамма, которые предварительно были высушены в течение 2 часов при температуре 180 °С и остывали в вакуум-эксикаторе в течение 30–40 минут. Объем аликвоты смачивающей жидкости составлял 10 см³. Разрешающая способность датчика-термосопротивления, подключенного к самописцу посредством измерительного моста, равна 0,001 К. Значение интегральной теплоты смачивания рассчитывали по алгоритму аналогичному [9].

Таблица 1

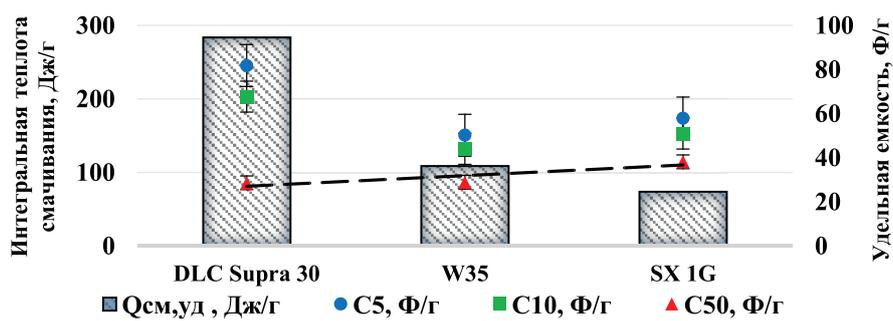
Интегральная теплота смачивания системы «активированный уголь – электролит»

Электролит	Марка активированного угля	Интегральная теплота смачивания, Дж/г
1М LiBF ₄ в пропиленкарбонате	DLC Supra 30	284
	W35	109
	SX 1G	74
1М LiBF ₄ в триметилфосфате	DLC Supra 30	212
	W35	58
	SX 1G	66
1М LiBF ₄ в триэтилфосфате	DLC Supra 30	258
	W35	54
	SX 1G	48
1М LiBF ₄ в трибутилфосфате	DLC Supra 30	249
	W35	88
	SX 1G	55

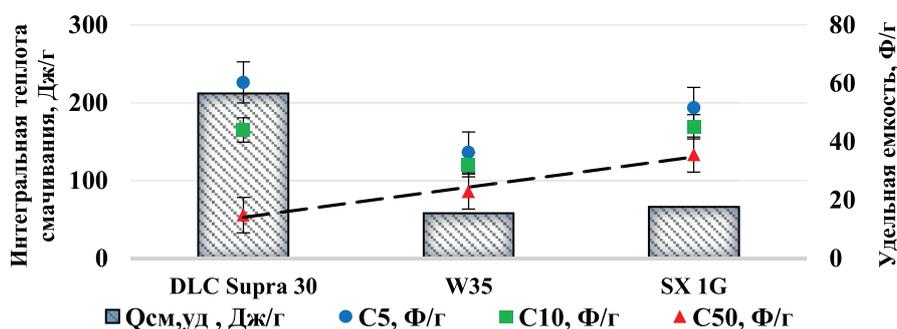
Таблица 2

Удельная емкость макетов суперконденсаторов

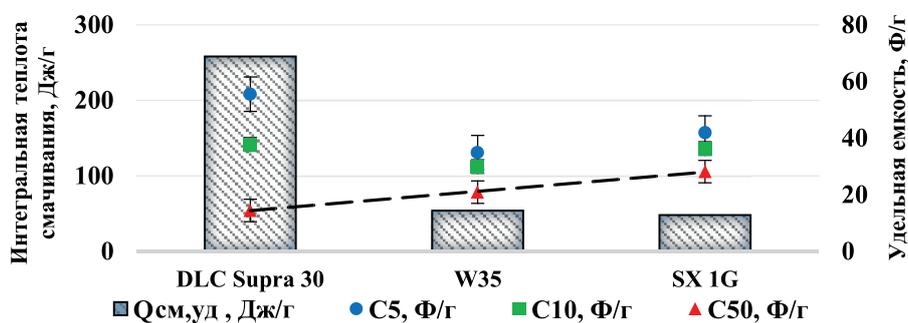
Электролит	Марка активированного угля	Удельная емкость, Ф/г		
		5 мВ/с	10 мВ/с	50 мВ/с
1М LiBF ₄ в пропиленкарбонате	DLC Supra 30	81,8	67,7	28,6
	W35	50,2	44,0	28,9
	SX 1G	58,0	51,0	38,2
1М LiBF ₄ в триметилфосфате	DLC Supra 30	60,3	44,0	14,8
	W35	36,4	32,1	22,9
	SX 1G	51,6	45,1	35,6
1М LiBF ₄ в триэтилфосфате	DLC Supra 30	55,5	37,7	14,4
	W35	34,9	29,9	20,9
	SX 1G	41,8	36,3	28,1
1М LiBF ₄ в трибутилфосфате	DLC Supra 30	48,0	36,3	13,9
	W35	27,5	23,0	14,6
	SX 1G	38,8	32,3	21,5



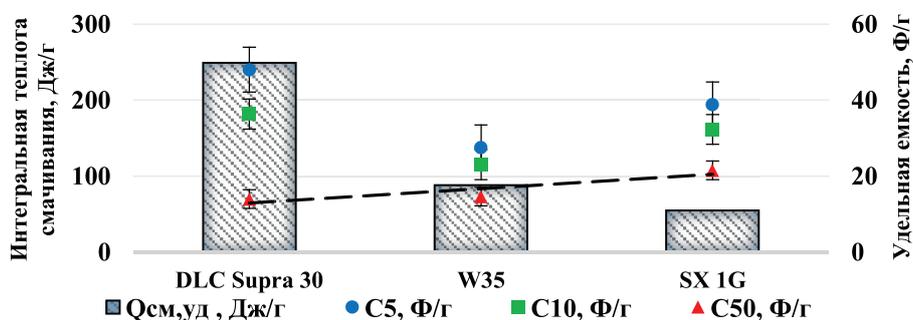
a)



б)



в)



г)

Рис. 1. Интегральная теплота смачивания и удельная емкость активированных углей DLC Supra 30, W35, SX 1G : а) с $1M LiBF_4$ в пропиленкарбонате; б) с $1M LiBF_4$ в триметилфосфате; в) с $1M LiBF_4$ в триэтилфосфате; г) с $1M LiBF_4$ в трибутилфосфате

Метод циклической вольтамперометрии (ЦВА)

Электрохимические измерения осуществлялись методом ЦВА на макетах суперконденсаторов, собранных в стандартных корпусах CR2032. Сборка макетов проводилась в сухом боксе с относительной влажностью воздуха 5%. Макет суперконденсатора представлял собой симметричную электрохимическую систему: углеродный электрод – электролит – сепаратор – электролит – углеродный электрод. В качестве токосъемника использовали алюминиевую фольгу толщиной 20 мкм, на которую осуществляли намазку электрода. Материал сепаратора – полипропилен толщиной 10 мкм.

Снятие вольтамперограмм выполняли на потенциостате-гальваностате ELINS P-20X в режиме двухэлектродной ячейки со скоростями изменения потенциала 5, 10, 50 мВ/с. Диапазон изменения потенциала – от 0 до 2,8 Вольта относительно потенциала разомкнутой цепи.

Результаты исследования и их обсуждение

Анализируя данные табл. 1 и 2, можно наблюдать влияние АДР и марки активированного угля на величину значения интегральной теплоты смачивания и удельной емкости макетов суперконденсаторов.

Эфиры фосфорной кислоты в сравнении с пропиленкарбонатом показывают более низкие значения интегральной теплоты смачивания, что отчасти объясняется уменьшением полярных свойств и увеличением размера молекул АДР от триметилфосфата к трибутилфосфату, что затрудняет перколяцию электролита в поры. В рамках отдельного электролита теплота смачивания уменьшается симбатно значению удельной площади поверхности активированного угля. Величина удельной емкости макетов суперконденсаторов также плавно уменьшается от пропиленкарбоната к трибутилфосфату. Причина тому – более низкие значения диэлектрической проницаемости среды эфиров фосфорной кислоты ($\epsilon = 8 - 20$) в сравнении с пропиленкарбонатом ($\epsilon = 65$).

Из рис. 1 видно, что емкость макетов при скоростях изменения потенциала 5 и 10 мВ/с пропорциональна удельной площади поверхности электродного материала и какой-то взаимосвязи между лиофильностью и емкостью активированного угля не наблюдается. При скорости заряда-разряда 50 мВ/с влияние лиофильности на электрохимическое поведение проявляется сильнее. При этом с увеличением значения интегральной теплоты смачивания активированного угля емкость электродов в макетах суперконденсаторов уменьшается.

Данную взаимосвязь между интегральной теплотой смачивания и удельной емкостью можно объяснить исходя из того, что при взаимодействии электролита с поверх-

ностью электрода исчезает граница раздела «электрод – воздух» и образуется новая межфазная граница «электрод – электролит». Параллельно на новой границе раздела фаз формируется двойной электрический слой, толщина которого определяется выбранным электролитом. При малых скоростях изменения потенциала во времени заряд и разряд ДЭС не осложняется адсорбцией и десорбцией катионов и анионов на поверхности электрода. С увеличением скорости изменения потенциала перестроение ДЭС затрудняется в системе «электрод – электролит» с большим значением теплоты смачивания, являющейся по сути мерой взаимодействия поверхности твердого тела с жидкостью. Поэтому системы с меньшей теплотой смачивания легче перестраиваются, десорбция ионов с поверхности электродов облегчена, что приводит к увеличению емкостных характеристик и эффективной работе макетов суперконденсаторов.

В подтверждение этому на рис. 2 представлены вольтамперограммы, демонстрирующие стабильность работы макетов суперконденсаторов с различными углеродными материалами при скоростях изменения потенциала 5, 10 и 50 мВ/с. Из рис. 2 видно, что прямоугольная форма вольтамперограмм для активированных углей с малыми значениями интегральной теплоты смачивания (W35, SX 1G) сохраняется при 5, 10 и 50 мВ/с. Это свидетельствует о стабильном и эффективном функционировании системы «активированный уголь – электролит», об отсутствии фарадеевских процессов на поверхности электродов. В то время как вольтамперограмма для активированного угля DLC Supra 30 с увеличением скорости изменения потенциала сужается, и удельная емкость резко уменьшается. Таким образом, активированные угли в качестве электродного материала можно условно разделить на функционирующие в «импульсном» и только «медленном» режимах. Для первых характерна небольшая удельная площадь поверхности и малые значения теплоты смачивания. Для вторых – удельная площадь поверхности более 1000 м²/г и более высокие значения теплоты смачивания.

Выводы

Резюмируя результаты, полученные из калориметрических и электрохимических измерений активированных углей компании Cabot (Norit) с электролитами на основе пропиленкарбоната и эфиров фосфорной кислоты, можно сделать следующие выводы:

1. Впервые проведены калориметрические измерения интегральной теплоты смачивания углеродных материалов гомологическим рядом эфиров фосфорной кислоты.

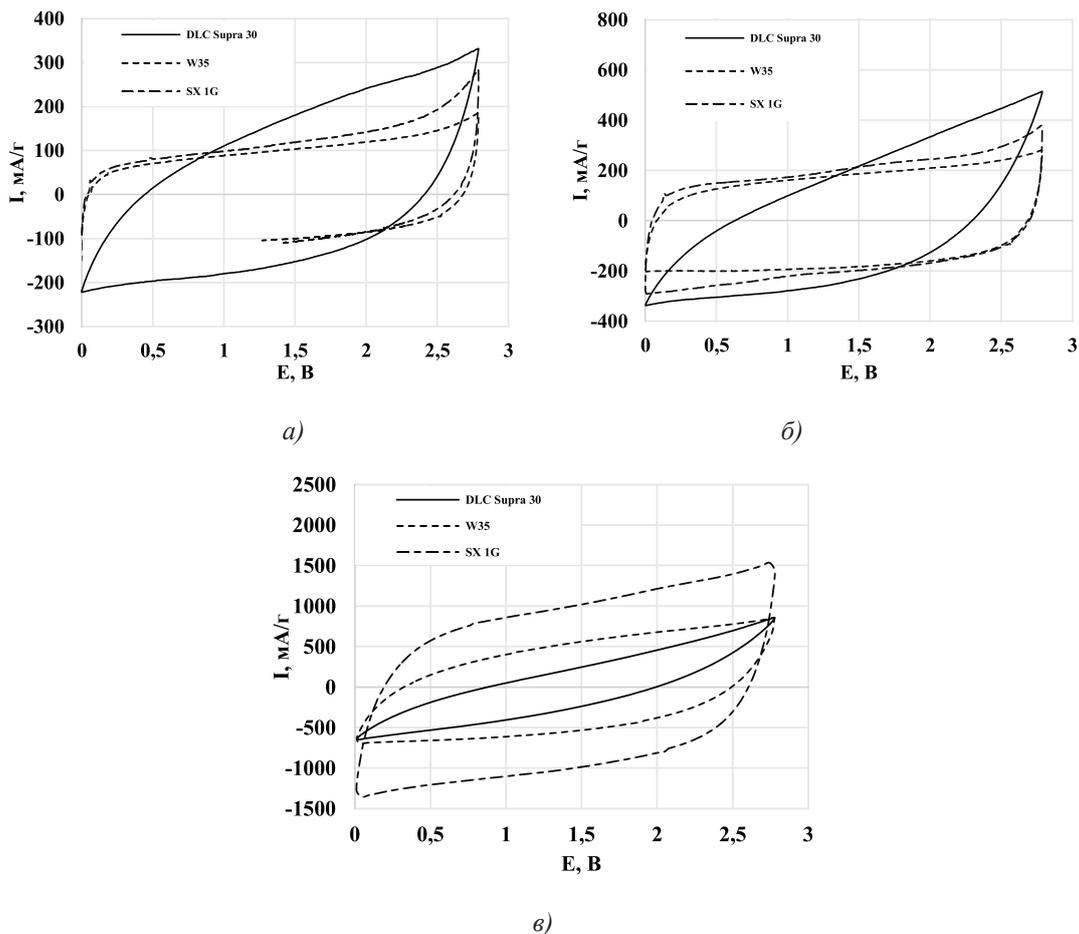


Рис. 2. Вольтамперограммы макетов суперконденсаторов с активированными углями DLC Supra 30, W35, SX 1G (электролит: 1M LiBF₄ в триметилфосфате): а) при скорости изменения потенциала 5 мВ/с; б) при скорости изменения потенциала 10 мВ/с; в) при скорости изменения потенциала 50 мВ/с

2. Корреляционная зависимость между интегральной теплотой смачивания и электрохимическим поведением имеет место при высоких скоростях заряда-разряда и носит обратно пропорциональный характер.

3. Сравнительно низкие значения интегральной теплоты смачивания активированных углей эфирами фосфорной кислоты являются благоприятным фактором использования их в качестве альтернативных АДР для суперконденсаторов, работающих в режимах быстрого заряда-разряда (импульсных).

4. Разработан объективный подход к выбору углеродного материала и электролита при разработке суперконденсаторов, предназначенных для работы в импульсном режиме с максимальной мощностью.

Список литературы

1. Gonzalez A., Goikolea E., Barrera J.A., Mysyk R. Review on supercapacitors: Technologies and materials // Renewable and Sustainable Energy Reviews. – 2016. – vol. 58. – P. 1189–1206.

2. Bagotsky V.S. Electrochemical power sources: batteries, fuel cells, and supercapacitors / V.S. Bagotsky, A.M. Skundin, Yu.V. Volkovich. – New Jersey: John Wiley & Sons Inc., 2015. – P. 372.

3. Patrice S., Gogotsi Yu. Materials for electrochemical capacitors // Nature materials. – 2008. – vol. 7. – P. 845–854.

4. Beguin F. Carbons for electrochemical energy storage and conversional systems / F. Beguin, E. Frakowiak. – N.Y.: CRS Press, 2010. – P. 518.

5. Микрюкова М.А. Сравнение традиционных органических растворителей с эфирами фосфорной кислоты в литий-ионных и суперконденсаторных системах / М.А. Микрюкова, Д.В. Агафонов // Электрохимическая энергетика. – 2015. – Т. 15, № 3. – С. 111–115.

6. Микрюкова М.А. Эфиры фосфорной кислоты как растворители для электролитов литий-ионных аккумуляторов и суперконденсаторов: дис. ... канд. хим. наук. – Санкт-Петербург, 2016. – 134 с.

7. Карнаухов А.П. Адсорбция. Текстура дисперсных и пористых материалов / А.П. Карнаухов. – Новосибирск: Наука. Сиб. предприятие РАН, 1999. – 470 с.

8. Дмитриев Д.С. Лиофильность и электрохимическое поведение углеродных материалов суперконденсаторов // Современные электрохимические технологии и оборудование – 2017 (МЕТЕ-2017): материалы международной научно-технической конференции (Минск, 28–30 ноября 2017 г.). – Минск, 2017. – С. 99–102.

9. К оценке лиофильности углеродных материалов для электродов суперконденсаторов / М.Е. Компан [и др.] // Физика твердого тела. – 2016. – № 12. – С. 2464–2469.