

УДК 621.039

ВИБІР АКТИВОВАНОГО ВУГІЛЛЯ ДЛЯ ВИГОТОВЛЕННЯ ЕЛЕКТРОДІВ ЕЛЕКТРОХІМІЧНИХ КОНДЕНСАТОРІВ

О. Черниш, В. Хоменко, І. Макєєва*, В. Барсуков

*Київський національний університет технологій та дизайну,
вул. Немировича-Данченко, 2, 01001 Київ, Україна
e-mail: makeeva05@yahoo.com*

Працю присвячено вибору активованого вугілля для електродів електрохімічних конденсаторів. Для досліджень вибрано зразки активованого вугілля марок Super 30, Supra 30, Super 50, Supra 50 (фірми Norit DLC, Нідерланди) та YP-50F (фірми Kuraray Chemical Co, Японія). Активний шар вугілля марки YP-50F має хорошу адгезію до металевого струмовідводу навіть за меншого вмісту полімерного зв'язуючого (6 % проти звичайних 10 %). Також електрохімічний конденсатор на основі YP-50F має значно менший внутрішній опір порівняно з конденсаторами на основі активованого вугілля інших марок. Якісне структуроутворення та хороша адгезія до металевого струмовідводу активованого вугілля марки YP-50F позитивно впливають на електричні характеристики електрохімічних конденсаторів та роблять цей зразок перспективним у виготовленні електродів.

Ключові слова: електрохімічний конденсатор, активоване вугілля, електрод.

DOI: <https://doi.org/10.30970/vch.6102.461>

1. Вступ

Активоване вугілля широко застосовують у різних галузях техніки й використовують як адсорбенти, носії для каталізаторів і самих каталізаторів [1–4]. Найбільш широко його застосовують в адсорбційних процесах. Існує величезна кількість різних активованих вуглецевих матеріалів, що відрізняються походженням і способом активації, наприклад, за даними [5] вивчено понад 150 видів активованого вугілля. Для всієї гама наведених матеріалів характерні вузькоспецифічні сфери застосування, причому до сьогодні конкретна сфера застосування кожного нового матеріалу підбирається тільки дослідним шляхом, а єдиного підходу для прогнозу властивостей і поведінки активованого вугілля в конкретних системах немає.

Наприклад, відомо [5], що активоване вугілля вибірково поглинає вуглеводні та їх похідні, ароматичні сполуки, барвники, слабкіше – нижчі спирти, карбонові кислоти, складні ефіри, зокрема для адсорбції води має великий вплив хімічна структура поверхні вуглецевого матеріалу [6]. Так, на неокисненій вуглецевій поверхні адсорбція води не відбувається, а за окиснення поверхні простежуємо значну адсорбцію H₂O, яка може бути збільшена за введення іонів лужноземельних металів і зростає в 4–5 разів для іонів лужних металів. Функціональними групами можуть бути аліфатичні радикали, атоми водню і різні кисневмісні сполуки (гідроксильна, карбоксильна, карбонільна, лактонова, хіноїдна та ін.).

Кожна з функціональних груп приєднана до одного атома вуглецю, лактонова група замикається вже на два сусідні атоми вуглецю, а хіноїдна змінює електронну структуру зв'язаного з нею атома вуглецю.

Наявність таких особливостей приводить до безлічі варіантів реалізації властивостей поверхні для однієї і тієї ж вихідної структури [7]. Залежно від напрямку та способу перетворення поверхні, відбувається формування різних функціональних груп і, відповідно, поверхня може набувати спрямовану специфічність за адсорбції певних молекул [8].

2. Матеріали та методика експерименту

Оскільки ємність електрохімічного конденсатора (ЕК) прямо пропорційно залежить від доступної площі поверхні вуглецевого матеріалу, на якій утворюється подвійний електричний шар, то основну частину роботи зосереджено на виборі активованого вугілля з високою питомою площею поверхні [9–11]. Для досліджень вибрано зразки активованого вугілля марки Norit DLC (Нідерланди) та YP-50F Kuraray Chemical Co (Японія) [12]. Вимірювання площі поверхні і пористості виконано методом капілярної конденсації азоту. Ізотерми адсорбції одержували за допомогою пристрою Quantachrome Instruments (version 3.0). Для детального аналізу пористої структури активного матеріалу електрода (обчислення частки пор різного діаметра в загальній пористій структурі) за ізотермами адсорбції використовували метод БЕТ.

Адгезію зразків оцінювали за стандартом ASTM D 3359. Ця методика випробувань описує процедуру для оцінки адгезії покриттів до металевих субстратів шляхом приклеювання та відривання клейкої стрічки на прорізи, зроблені на цьому покритті. Адгезія оцінюється якісно за шкалою від 0 до 5.

Для проведення електрохімічних досліджень використано комп'ютеризовані потенціостати MSTAT 32 (Arbin Corporation, США) та VMP3 (Princeton Applied Researcher, Великобританія).

Характеристики електродів та електрохімічних конденсаторів визначали за стандартними методиками, а результати дослідження і моделювання виконували із застосуванням спеціалізованого програмного забезпечення персональних комп'ютерів, а саме:

- програмного забезпечення багатоканальних потенціостатів – ARBIN (MITS Pro Software of MSTAT 32, Arbin Corporation, США) та UMP3 (EC-LAB software U9.42, Bio-Logic-Science Instruments, Франція);
- програми аналізу та моделювання даних імпеданс-спектроскопії – ZSimpWin (Princeton Applied Researcher, Великобританія).

3. Результати досліджень та їх обговорення

Основні характеристики зразків наведено в табл. 1.

Як бачимо з табл. 1, найбільшу площу поверхні та об'єм мікропор має активоване вугілля марки Supra 30 та Supra 50, однак за цих показників на характеристики ЕК впливає також розподіл пор за розмірами. Активоване вугілля марки Supra 30 та Supra 50 має пори, недоступні для електролізу Et_4NBF_4 (тетрафтороборат тетраетиламонію).

Таблиця 1

Загальна характеристика різних типів активованого вугілля [13, 14]

Table 1

General characteristics of various types of activated carbon [13, 14]

Загальний показник	Марки активованого вугілля				
	Super 30	Supra 30	Super 50	Supra 50	YP-50F
Загальна площа поверхні (БЕТ), м ² /г	1 850	2 100	1 850	2 100	1 660
Уявна густина, кг/м ³	350	275	400	325	370
Об'єм мікропор, см ³ /г	0,68	0,85	0,68	0,85	0,74
Об'єм мезопор, см ³ /г	0,07	0,1	0,07	0,1	0,21
Розмір часточок D ₁₀ , мкм	2–4	2–4	3–5	3–5	
Розмір часточок D ₅₀ , мкм	5–10	5–10	9–13	9–13	
Розмір часточок D ₉₀ , мкм	13–20	13–20	21–31	21–31	5–20
Розмір часточок D ₁₀₀ , мкм	30	30	50	50	
Зольність, %	2	2	2	2	0,3
Розчинні компоненти золи, %	0,02	0,02	0,02	0,02	–
Хлориди, г/100г	0,04	0,04	0,04	0,04	–
Залізо, ppm	40	40	40	40	–

Також електроди, виготовлені з наведених зразків активованого вугілля, відрізнялися низькими механічними характеристиками. Через досить велике внутрішнє напруження активний шар електрода розтріскувався та характеризувався низькою адгезією до струмовідводу.

У роботі виготовлено електроди з використанням комерційних зразків алюмінієвої фольги, рекомендовані до застосування в літій-іонних акумуляторах (ЛІА) та СК. Для порівняння адгезійних та електричних характеристик обрано чотири види алюмінієвих колекторів струму, а саме: фольги виробництва компаній *Hohsen Co.*, *Kawatake Electronics Co.*, фольга для ЛІА з попередньо нанесеним електропровідним вуглець-полімерним шаром, що отримана від фірми *MTi Co.*, а також аналог такого композитного струмовідводу, виготовлений шляхом нанесення водневої дисперсії графіту *LOCTITE DAG 1050 E&C* на алюмінієву фольгу від фірми *Henken*. Перевагу віддано алюмінієвій фользі з модифікованою поверхнею від *Kawatake Electronics Co.* (Японія). Як показано на рис. 1, поверхня контакту активного матеріалу та металу значно збільшена внаслідок високої пористості поверхневого шару фольги. Тому виготовлення електродів ЕК реалізоване на основі алюмінієвої фольги цієї фірми.

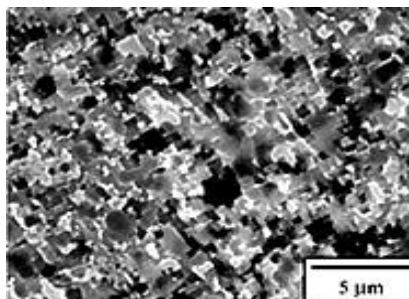


Рис. 1. Мікроструктура поверхні модифікованої алюмінієвої фольги
Fig. 1. Microstructure of the surface of modified aluminum foil

На рис. 2 наведено результати тесту ASTM D 3359 електродів на основі активованого вугілля марки Supra 30 та Supra 50. Активний шар повністю відокремлюється під час відриву клейкої стрічки від травленої алюмінієвої фольги Kawatake Electronics Co.

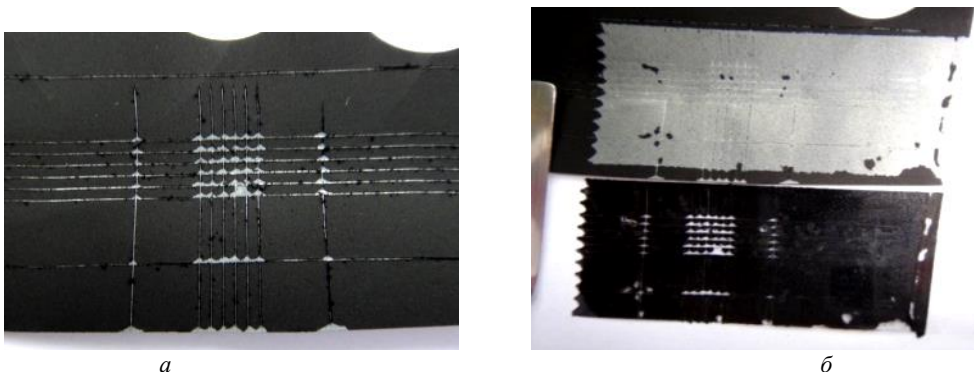


Рис. 2. Зображення поверхні електрода після прорізання (а) та відриву клейкої стрічки (б).

Склад електрода: Supra 50–85 %; струмопровідна добавка – 5 %;
полімерне зв'язуюче Solef-6020 – 10 %

Fig. 2. Picture of the surface of the electrode after cutting (a) and cutting off the adhesive tape (b).

Composition of the electrode: Supra 50–85 %; conductive additive – 5 %;
polymer binder Solef-6020 – 10 %

На рис. 3 наведено результати тесту ASTM D3359 електрода на основі активованого вугілля марки YP-50F. Активоване вугілля марки YP-50F відрізняється від попередніх марок тим, що активний шар має хорошу адгезію до металевого струмовідводу (рис. 3) навіть за меншого вмісту полімерного зв'язуючого (6 % проти типових 10 %).

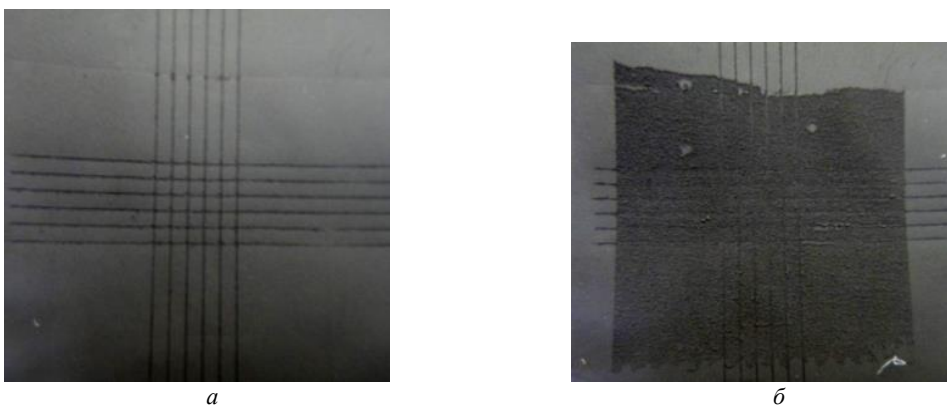


Рис. 3. Зображення поверхні електрода після прорізання (а) та відриву клейкої стрічки (б).

Склад електрода: YP-50F – 89 %, струмопровідна добавка – 5 %;
полімерне зв'язуюче Solef-6020 – 6 %

Fig. 3. Picture of the surface of the electrode after cutting (a) and cutting off the adhesive tape (b).

Composition of the electrode: YP-50F – 89 %, conductive additive – 5 %;
polymer binder Solef-6020 – 6 %

Висока адгезія позитивно впливає на електричні характеристики електрода завдяки покращенню контакту.

Циклічні вольтамперограми (ЦВА) електрохімічних конденсаторів для усіх досліджуваних видів активованого вугілля виявилися ідентичними за формою. Типову ЦВА електрохімічного конденсатора на основі активованого вугілля YP-50F за швидкості розгортки 10 мВ/с у діапазоні напруг від 0 до 3 В наведено на рис. 4.

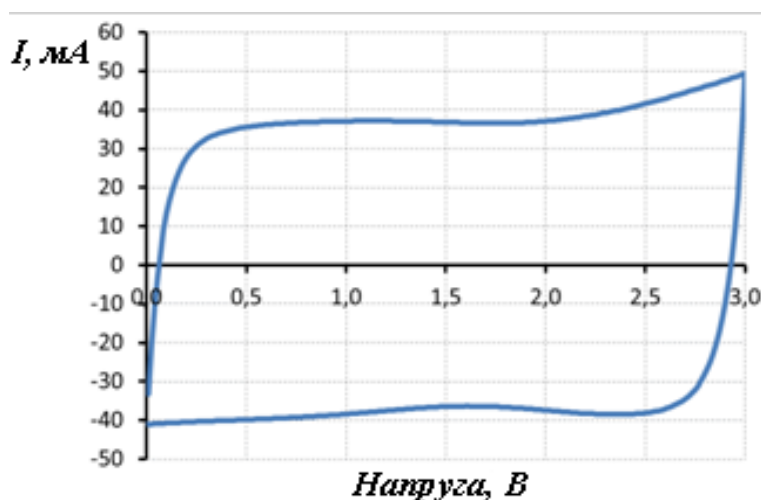


Рис. 4. Типова ЦВА крива, отримана для ЕК з двома електродами на основі активованого вугілля YP-50F

Fig. 4. Typical CVA curve obtained for EC with two electrodes based on activated carbon YP-50F

На ній немає піків, типових для ЦВА матеріалів, для яких характерні редокс-процеси. Отже, можна стверджувати, що усі досліджувані зразки активованого вугілля володіють хімічною та електрохімічною стабільністю в області прикладеної напруги, а процеси заряджання та розряджання є добре оборотними. Питома ємність активованого вугілля Supra 50 та YP-50F становила 65 та 69 Ф/г, відповідно.

Електрохімічна імпедансна спектроскопія (ЕІС) є потужним методом дослідження електрохімічних процесів у широкому діапазоні частот змінної напруги. Її інтенсивно використовують для дослідження характеристик електродів електрохімічних конденсаторів. На одержаних діаграмах Найквіста (рис. 5) в області високих частот не простежується ділянка у вигляді півкола. Цей факт свідчить про відсутність фарадєйських процесів на межі розділу електрод-електроліт та про мінімальний внесок псевдоємності у загальну ємність суперконденсатора.

Відрізок, який відсікається на осі Z' , дорівнює опору розчину зовні пори електрода (R_{ESR}). За зміни частоти до 0 маємо вертикальну лінію, екстраполяція якої на вісь Z' дає суму іонного опору всередині пористої структури та зовнішнього послідовного опору (R_{EDR}). Внутрішній опір ЕК залежить від багатьох факторів – типу сепаратора, електропровідності електроліту, матеріалу і поверхні струмового колектора, а також безумовно від активованого вугілля. Тому за даними ЕІС можна швидко та ефективно підібрати активоване вугілля, що буде забезпечувати мінімальний внутрішній опір ЕК.

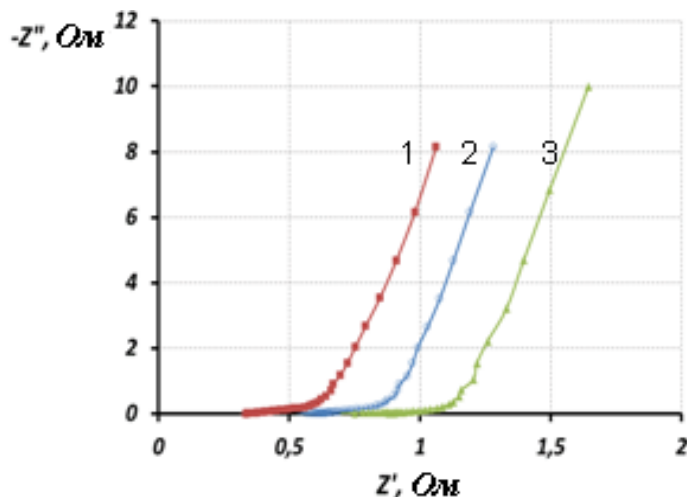


Рис. 5. Діаграма Найквіста, що відображає імпеданс системи ЕК з електродами на основі активованого вугілля YP-50F, зібраних з різними типами сепараторів:

1 – целюлозний сепаратор; 2 – Selgard 2400; 3 – скловолокно

Fig. 5. The Nyquist diagram showing the impedance of the EC system with electrodes based on YP-50F activated carbon, assembled with different types of separators:

1 – cellulose separator; 2 – Selgard 2400; 3 – fiberglass

За даними імпеданс-спектроскопії на частоті 1 000 Гц визначено, що ЕК на основі YP-50F має значно менший внутрішній опір порівняно з ЕК на основі активованого вугілля Supra 50 (табл. 2). Відповідно до табл. 2, внутрішній опір ЕК на основі Supra 50 на 63 % більший від опору ЕК на основі активованого вугілля YP-50F.

Таблиця 2

Внутрішній опір ЕК на основі різних марок активованого вугілля

Table 2

Internal resistance of electrochemical capacitors based on different grades of activated carbon

Активоване вугілля	R_{ESR} , Ом	R_{EDR} , Ом
Supra 50	1,20	3,90
YP-50F	0,89	1,43

Для того, щоб визначити причини різних характеристик електродів на основі зразків активованого вугілля, що мають досить подібні фізико-хімічні характеристики (табл. 1), проведено мікроскопічні дослідження структури зразків. Активоване вугілля Norit Supra 50 після “м’якого” диспергування має дрібнодисперсну структуру (рис. 6, а) з невеликою кількістю сажових ланцюгів, на відміну від вугілля марки YP-50F (рис. 6, б).

Отже, активоване вугілля YP-50F більш компактно вкриває металеву фольгу. Це пов’язано з вторинною структурою частинок зазначеного зразка активованого вугілля.

На рис. 7 наведено результати електронно-мікроскопічних досліджень вугілля YP-50F. З рис. 7 випливає, що частинки активованого вугілля до 20 мкм формують вторинну структуру у вигляді компактних ланцюжків. Вірогідно, така структура дає можливість одержувати більш компактне покриття на струмовідводі.

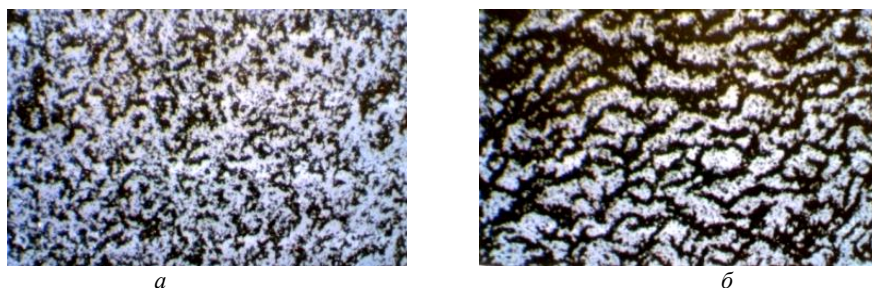


Рис. 6. Мікроструктура плівки активованого вугілля:
a – NoritSupra 50; *б* – YP-50F при семикратному збільшенні
 Fig. 6. Microstructure of the film of activated carbon:
a – Norit Supra 50; *b* – YP-50F at 7x magnification

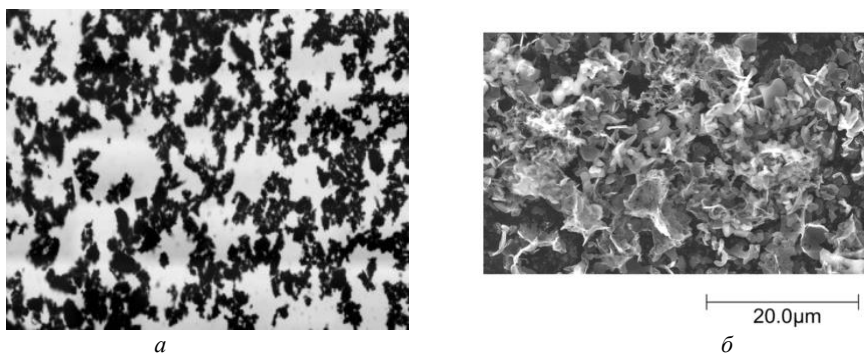


Рис. 7. Мікроструктура частинок активованого вугілля:
a – YP-50F збільшення у 20 разів; *б* – збільшення у 200 разів
 Fig. 7. Microstructure of activated carbon particles:
a – YP-50F increase by 20 times; *b* – increase by 200 times

Одним із найпоширеніших методів визначення фактора структуроутворення є метод “маслопоглинання”. Фактор характеризується кількістю мілілітрів льняної олії, яка поглинається грамом зразка [3]. Маслопоглинання, з одного боку, залежить від питомої поверхні часточок вуглецевих матеріалів, яка зростає зі зменшенням розмірів часточок, з іншого, – за однакової питомої поверхні (і дисперсності) маслопоглинання зростає зі збільшенням структурності продукту. Маслопоглинання різних сортів вуглецевих матеріалів підтверджує відмінності у їх структурі. Результати дослідження наведено в табл. 3.

Таблиця 3

Показники маслопоглинання різних вуглецевих матеріалів

Table 3

Indicators of oil absorption of various carbon materials

Вуглецевий матеріал	Маслопоглинання, мл/г
Norit Supra 50	1,6
Norit Super 50	1,9
Norit Supra 30	1,7
Norit Super 30	1,8
YP-50F	2,2

За показниками маслопоглинання можна зробити висновок, що структуроутворення активованого вугілля UP-50F має найбільше значення серед інших типів активованого вугілля.

4. Висновки

Під час дослідження адгезійних характеристик до металевго струмовідводу активного матеріалу на основі марок вугілля Super 30, Supra 30, Super 50, Supra 50 та UP-50F виявлено, що остання марка має найкращу адгезію. Методом циклічної вольтамперометрії та електрохімічної імпеданс-спектроскопії визначено електричні характеристики електрохімічних конденсаторів. Електрохімічний конденсатор на основі UP-50F має значно менший внутрішній опір (1,43 проти 3,90 Ом) порівняно з його аналогом на основі активованого вугілля Supra 50. Якісне структуроутворення, хороша адгезія до металевго струмовідводу активованого вугілля марки UP-50F позитивно впливають на електричні характеристики ЕК та роблять цей зразок перспективним у виготовленні електродів.

1. *Rakhmanina Yu. A., Semenova V. V., Moskvina A. V.* Hygienic standards of chemicals in the environment. St. Petersburg: Professional, 2006. 736 p. (in Russian).
2. *Lipatov Y. S.* Physical chemistry of multicomponent polymer systems: in 2 vol. Vol. 2. Kiev: Nauk. dumka, 1986. P. 137–228 (in Russian).
3. *Koganovsky A. M., Klimenko N. A., Levchenko G. M., Roda I. G.* Adsorption of organic matter from water. Leningrad: Khimia, 1990. 256 p. (in Russian).
4. *Anurov S. A.* The catalytic activity of carbon adsorbents in the oxidation of sulfur dioxide // *Izvestia vyzov. Khimia*, 1997. Vol. 40. P. 71–73 (in Russian).
5. *Khokhlova G. P., Petrov I. Ya., Senkevich S. I.* Carbon fiber sorbents with cation exchange properties // *Kh.T.T.* 1998. No. 1. P. 49–54 (in Russian).
6. *Lurie A. L.* Sorbents and chromatographic carrier. Moscow: Khimia, 1972. 320 p. (in Russian).
7. *Vartapetyan R. Sh.* The mechanism of adsorption of water molecules on carbon adsorbents // *Yspekhi khimii*. 1995. Vol. 64, No. 11. P. 1055–1072 (in Russian).
8. *Barsukov V. Z., Il'in E. A., Zayats O. V.* Graphites from the Zavalie deposit as active materials for lithium-ion batteries // *Russian Journal of Electrochemistry*. 2008. Vol. 44, No. 5. P. 579–584 (in Russian).
9. *Barsukov V. Z., Langouche F., Khomenko V. G.* Modeling of porous graphite electrodes of hybride electrochemical capacitors and lithium-ion batteries // *J. Solid State Electrochemistry*. 2015. Vol. 19, No. 9. P. 2723–2732. DOI: <https://doi.org/10.1007/s10008-015-2835-6>
10. *Khomenko V., Barsukov V., Makyeyeva I., Chernysh O.* The influence of graphite materials on power performance of lithium-ion capacitors // *Promising materials and processes in technical electrochemistry*. Kyiv: KNUTD, 2016. P. 22–26.
11. *Khomenko V. G., Barsukov V. Z., Makyeyeva I. S., Chernysh O. V.* Carbon materials for high power negative electrodes of lithium-ion batteries and capacitors // *Promising materials and processes in applied electrochemistry: monograph, editor-in-chief V. Z. Barsukov*. Kyiv: KNUTD, 2017. P. 16–21.

12. *Jung-ae Kim*. A development of high power activated carbon using the activation of soft carbon series cokes // Transactions on electrical and electronic materials. 2014. Vol. 15, No. 2. P. 81–86. DOI: <https://doi.org/10.4313/TEEM.2014.15.2.81>
13. <http://www.kuraray-c.co.jp/en/products/kuraraycoal.html>
14. <http://www.cabotcorp.com/solutions/products-plus/activated-carbon>

SELECTION OF ACTIVATED CARBON FOR THE PRODUCTION OF ELECTRODES OF ELECTROCHEMICAL CAPACITORS

O. Chernysh, V. Khomenko, I. Makyeyeva*, V. Barsukov

*Kiev National University of Technologies and Design,
Nemirovich-Danchenko Str., 2, 02011 Kiev, Ukraine
e-mail: makeeva05@yahoo.com*

The work was focused on the characteristics of different carbon materials. The samples of activated carbon brands Super 30, Supra 30, Super 50, Supra 50 (Norit DLC, Netherlands) and YP-50F (Kuraray Chemical Co., Japan) were investigated.

The activated carbon bands Supra 30 and Supra 50 has very small pores, which are not available for the electrolyte Et_4NBF_4 . Moreover, the electrodes made from these activated carbon samples had low mechanical characteristics. The modified aluminum foil (Kawatake Electronics Co., Japan) was chosen as metal electrical conductor. The contact surface between the active material and the metal is greatly increased due to the high porosity of the foil surface layer. The active layer of carbon brand YP-50F had a good adhesion to the metal actuator, even with a lower content of the polymer binder (6 % vs. 10 %). Activated carbon YP-50F more compactly covers metal foil. It happens due to the secondary structure of the particles of this activated carbon sample. High adhesion positively affects the electrical characteristics of the electrode due to improved contact.

The electric characteristics of electrochemical capacitors based on various samples of activated carbon was studied by cyclic voltammetry and electrochemical impedance spectroscopy. All investigated activated carbon samples were chemically and electrochemically stable in the applied voltage region. The charging and discharging processes were well reversible. The specific capacity of activated carbon Supra 50, and YP-50F was 65 and 69 F/g, respectively. The YP-50F based electrochemical capacitor had significantly lower internal resistance (1.43 vs. 3.90 ohm) in comparison with capacitor based on activated carbon Supra 50.

Qualitative structure formation and good adhesion to metal actuator of the YP-50F activated carbon is positively affecting the electrical characteristics of electrochemical capacitors and makes this sample promising in the manufacture of electrodes.

Keywords: electrochemical capacitor, activated carbon, electrode.

Стаття надійшла до редколегії 31.05.2019

Прийнята до друку 14.01.2020