



Politechnika Wroclawska

Analiza materiałów

Część węglowa

Ćw. W2

Materiały elektrodowe kondensatora elektrochemicznego

Opracowane przez:
dr hab. inż. Krzysztof Kierzek, Prof. PWr

Wrocław 2020

I. Wstęp

Kondensatory elektrochemiczne (często nazywane **superkondensatorami**) są to urządzenia służące do bardzo szybkiego gromadzenia i wydatkowania energii elektrycznej. Moc właściwa przekracza 10 kW/kg a trwałość dochodzi do 1 miliona cykli ładowania/rozładowania. Ponadto są one bardzo odporne na zwarcie między elektrodami – można je rozładować praktycznie do napięcia 0 V bez utraty trwałości i pojemności użytecznej.

Takie parametry pracy nie mogą być spełnione przez typowe akumulatory elektrochemiczne z powodu zachodzących procesów fizykochemicznych i polaryzacji elektrod. W typowych akumulatorach ładunki wpływają i wypływają z elektrod do odvodu zewnętrznego w wyniku zachodzących elektrochemicznych reakcji **faradajowskich (redoks)**, czemu towarzyszy zmiana stanu utlenienia materiałów elektrodowych, a często też zmiana ich struktury krystalicznej. Z tego powodu nie jest możliwa ich wysoka moc i długi cykl życia.

W kondensatorach elektrochemicznych ładunek elektryczny jest akumulowany w tzw. **podwójnej warstwie elektrycznej** wzdłuż powierzchni granicznej elektroda/elektrolit, głównie siłami elektrostatycznymi bez przemiany fazowej w materiale elektrody. Wielkość zakumulowanego ładunku zależy od powierzchni granicznej elektroda/elektrolit i łatwości dostępu jonów elektrolitu do tej powierzchni. Pojemność elektrochemiczna kondensatora elektrochemicznego jest proporcjonalna do powierzchni właściwej materiału elektrodowego S i względnej przenikalności elektrycznej roztworu ϵ , a odwrotnie proporcjonalna do grubości d podwójnej warstwy (równanie R1).

$$C = S\epsilon/d \tag{R1}$$

W stężonych roztworach elektrolitów grubość podwójnej warstwy elektrycznej jest rzędu kilku Å, a w rozcieńczonych wzrasta do ok. 1000 Å. Teoretycznie ze wzrostem powierzchni właściwej elektrody i stężenia elektrolitu rośnie więc pojemność układu.

Kondensator różni się od typowego akumulatora jeszcze jedną ważną cechą – napięciową charakterystyką pobierania energii. W akumulatorze występują wyraźne *plateau* w zależności $U = f(t)$ podczas ładowania i rozładowania. W kondensatorze elektrochemicznym napięcie zmienia się niemal liniowo z czasem.

Kondensatory elektrochemiczne można podzielić na dwa rodzaje:

- Kondensatory podwójnej warstwy elektrycznej – **EDLC** (ang. Electric Double Layer Capacitor), w których występują wyłącznie czysto elektrostatyczne oddziaływania między jonami i naładowaną powierzchnią elektrody.
- Kondensatory **pseudopojemnościowe**, w których dodatkowo zachodzą **faradajowskie reakcje redox** między powierzchnią elektrody a elektrolitem.

II. Elektrody kondensatora EDLC

Najważniejszymi wymogami stawianymi materiałom elektrodowym są:

- Dobre przewodnictwo elektryczne (elektronowe)
- Duża powierzchnia właściwa dostępna dla elektrolitu
- Całkowita inertność chemiczna względem elektrolitu w użytkowym zakresie napięcia elektrycznego i temperatury
- Łatwa dostępność i niski koszt wytwarzania

Te warunki są łatwe do spełnienia przez materiały węglowe, takie jak węgle aktywne, aerożele węglowe, włókna węglowe i nanostrukturalne materiały węglowe. Są one łatwo osiągalne, łatwe w obróbce i stosunkowo tanie. Są też chemicznie stabilne w różnych środowiskach (kwasów, zasad, rozpuszczalników organicznych) i mogą pracować w szerokim zakresie temperatur. Elektrody węglowe są dobrze polaryzowalne, jednak ich przewodnictwo elektryczne zależy silnie od zastosowanej obróbki termicznej, tekstury, hybrydyzacji, obecności heteroatomów itp. Aromatyczny charakter węgla pozwala wykorzystać go zarówno w charakterze donora jak i akceptora elektronów. Istnieje możliwość ich wykorzystania bez substancji wiążących, w postaci włókien, tkanin, filców co jest korzystne z konstrukcyjnego punktu widzenia. Materiały węglowe są też „przyjazne” dla środowiska.

2.1. Węgle aktywne

Węgle aktywne są atrakcyjnymi materiałami elektrodowymi kondensatora EDLC ze względów ekonomicznych oraz możliwości uzyskania bardzo rozwiniętej powierzchni wewnętrznej rzędu 2000 m²/g z kontrolowanym rozkładem wymiarów porów. W zależności od tekstury porowatej oraz charakteru chemicznego powierzchni, na które wpływa rodzaj surowca i warunki preparatyki, względna pojemność podwójnej warstwy elektrycznej węgla aktywnych zmienia się w szerokich granicach 15-50 μF/cm². Przyjmując średnią wartość 25 μF/cm² i powierzchnię wewnętrzną 1000 m²/g, powinno być możliwe osiągnięcie pojemności **250 F/g**.

W praktyce uzyskuje się znacznie mniejsze wartości ze względu na ograniczoną dostępność w dużym stopniu mikroporowatej powierzchni węgla dla elektrolitu. Powierzchnia wewnętrzna

określona metodą sorpcji gazów znacząco różni się od powierzchni elektrochemicznie aktywnej dostępnej dla jonów elektrolitu. Dla elektrolitów wodnych można przyjąć, że pory większe od 0,5 nm oznaczone metodą sorpcji azotu powinny być dostępne elektrochemicznie. Wynika to z podobnej średniej (termodynamicznej) wielkości molekuly azotu w 77 K i zhydratowanych jonów (np. H^+ , OH^- i K^+). Dla mediów aprotycznych, takich jak węglan propylenu, wymiar solwatowanych jonów jest znacznie większy np. ~2 nm dla BF_4^- lub ~5 nm dla $(C_2H_5)_4N^+$ i mikropory nie partycypują w pojemności podwójnej warstwy. Rodzaj elektrolitu musi więc być dobrany do charakterystyki porów materiału (lub odwrotnie).

W praktyce sytuacja jest bardziej skomplikowana. Porowata tekstura materiału, oprócz opisanego powyżej efektu „sita molekularnego”, wpływa na ogólne przewodnictwo jonowe układu. Ruchliwość jonów wewnątrz porów (dostępnych elektrochemicznie) różni się od ruchliwości w objętości elektrolitu. Przemieszczanie się jonów w wąskich porach jest utrudnione.

Ważnym czynnikiem są również własności elektronowe węgla aktywnego. Są one ściśle związane z budową chemiczną surowca organicznego użytego do aktywacji (np. drewno, koks naftowy) i morfologią produktu (ziarna owalne, płatki, włókna). Nie bez znaczenia jest też stopień aktywacji, czyli rozwinięcia powierzchni wewnętrznej. Rozbudowana tekstura porowata wiąże się zawsze z „delikatniejszą” i silnie zdefektowaną strukturą „szkieletu” węglowego. Te wszystkie efekty wpływają na wypadkowe przewodnictwo elektryczne elektrody, a tym samym na gęstość mocy kondensatora.

Jednak w ogólnym ujęciu problemu, przewodnictwo elektronowe nie jest tak problematyczne jak przewodnictwo jonowe elektrolitu. Przewodnictwo elektryczne węgla aktywnego możemy łatwo modyfikować poprzez niewielki dodatek sadzy na etapie formowania elektrody.

Podsumowując, z praktycznego punktu widzenia węgle aktywne o wysokiej zawartości dużych porów są bardziej przydatne jako elektrody kondensatora dużej mocy (zwłaszcza z elektrolitem aprotycznym) ponieważ mogą dostarczyć energię z dużą szybkością, chociaż mogą zmagazynować mniej energii całkowitej.

2.2. Aerożele węglowe

Aerożele węglowe, czyli monolityczna mezoporowata trójwymiarowa sieć nanocząsteczek węgla, są obiecującym materiałem dla kondensatorów elektrochemicznych. Otrzymywane są przez pirolizę organicznych aerożeli syntezowanych w procesie zol-żel, stosując układy rezorcyna-formaldehid lub fenol-furfural jako surowce, a następnie suszenie w warunkach

nadkrytycznych i pirolizę/karbonizację. Modyfikując skład żelu i temperaturę pirolizy kształtuje się teksturę porowatą produktu, zwłaszcza wymiary ziaren i dystrybucję porów.

Do zalet aerożeli węglowych należą wysoka powierzchnia wewnętrzna, dobre przewodnictwo elektryczne i możliwość obycia się bez lepiszcza przy formowaniu elektrody. Wzajemne powiązanie nanocząstek węgla o jednakowych wymiarach tworzy specyficzną dla aerożeli jednolitą mezoporowatą teksturę o powierzchni właściwej w granicach 500-900 m²/g, objętości porów (0,4-2,6 cm³/g) i średnicy porów w zakresie 3-13 nm. Pojemność właściwa takich materiałów to **70-150 F/g**.

Podstawową wadą aerożeli jest niska gęstość fizyczna, co przekłada się na małą pojemność wolumetryczną elektrody. Ponadto są dość problematyczne w produkcji. Wymagana jest bardzo dokładna kontrola warunków preparatyki, takich jak stężenie reagentów, proporcja katalizatora i temperatura karbonizacji. Mają one istotny wpływ na ostateczną charakterystykę elektrochemiczną produktu.

2.3. Nanostruktury węglowe

Jako nanostrukturalne materiały elektrodowe kondensatora elektrochemicznego proponowane są w literaturze naukowej przede wszystkim jedno- i wielościennie nanorurki węglowe, nanowłókna węglowe oraz materiały grafenowe. Są to materiały o wybitnie wysokim przewodnictwie elektronowym, a uformowana z nich trójwymiarowa, mezoporowata struktura jest łatwo dostępna dla elektrolitu. Ich powierzchnia właściwa nie przekracza jednak 500 m²/g, a przez to osiągają pojemność jedynie ok. **70 F/g**. Problemem jest też wysoki koszt ich syntezy.

Z tych powodów nanostrukturalne materiały nie są proponowane jako główny materiał elektrodowy ale jako dodatek poprawiający przewodnictwo elektronowe węgla aktywnego lub jako swoiste „rusztowanie” dla pseudopojemnościowych materiałów redox.

III. Materiały pseudopojemnościowe

W kondensatorach pseudopojemnościowych wykorzystuje się dwa sposoby magazynowania energii: elektrostatyczne przyciąganie ładunków jak w EDLC i szybkie faradajowskie reakcje transferu ładunku, które generują dodatkową pojemność. Takie układy można traktować jak swego rodzaju hybrydy kondensatora i typowego akumulatora. Efekty pseudopojemności (elektrosorpcja H i atomów metali, reakcje redox elektroaktywnych cząstek) zależą ściśle od powinowactwa chemicznego materiału węglowego do jonów elektrolitu i jest obserwowana **prawie wyłącznie w elektrolitach wodnych**.

Istnieją 3 podstawowe metody zwiększenia pojemności właściwej materiałów węglowych

przez włączenie szybkich reakcji faradajowskich:

- zwiększenie ilości grup funkcyjnych na powierzchni materiału węglowego w wyniku obróbki chemicznej (utlenianie powietrzem i kwasami utleniającymi, reakcja z amoniakiem, polaryzacja elektrochemiczna, obróbka plazmowa itp.)
- tworzenie kompozytów węgiel/przewodzący polimer przez polimeryzację odpowiedniego monomeru (anilina, pirol) na powierzchni materiału węglowego
- wprowadzenie do materiału węglowego elektroaktywnych cząstek tlenków metali przejściowych np. RuO_2 , MnO_2 , Co_2O_3 .

Wzbogacenie materiału węglowego (np. węgla aktywnego) w powierzchniowe grupy funkcyjne (najczęściej tlenowe) jest najprostszą i najczęściej stosowaną metodą podwyższenia pojemności elektrochemicznej kondensatora. Dodatkową korzyścią jest polepszenie zwilżalności materiału przez wodny (polarny) elektrolit. Ta metoda ma jednak swoje wady i ograniczenia. Grupy funkcyjne ulegają stopniowej degradacji podczas kolejnych ładowań i rozładowań kondensatora, a powstające uboczne gazowe produkty rozkładu (głównie CO_2) zapychają pory i ograniczają ich dostęp do elektrolitu. W efekcie zmniejsza się pojemność kondensatora.

Utlenianie węgla aktywnego lub dotowanie azotem często wiąże się z częściową degradacją tekstury porowatej i zmniejszeniem powierzchni właściwej. Maleje zatem pojemność podwójnej warstwy elektrycznej, czyli głównej składowej pojemności całkowitej kondensatora. Duża ilość grup powierzchniowych utrudnia też przekazywanie ładunku na granicy styku ziaren pyłowego materiału, co zmniejsza ogólne przewodnictwo elektryczne elektrody.

W polimerach elektroprzewodzących, zwanych także syntetycznymi metalami, ładunek jest gromadzony nie na powierzchni, a w całej objętości materiału. Dzięki temu charakteryzują się ponad 10-krotnie większymi gęstościami energii niż węgle aktywne. Biorąc pod uwagę koszt i kompatybilność składników modyfikacja materiału węglowego za pomocą np. polianiliny wydaje się bardzo atrakcyjna. Wpływ na własności elektrochemiczne otrzymanych kompozytów mają warunki preparatyki, stan utlenienia i rodzaj rozpuszczalnika. Wadą tych materiałów jest niska trwałość. Podczas kolejnych cykli pracy zachodzi stopniowa degradacja polimeru.

Duże możliwości daje też domieszkowanie materiałów węglowych elektroaktywnymi związkami metali przejściowych. Pod względem pojemności właściwej, króluje tu RuO_2 (900 F/g). Stosowanie tego związku nie jest jednak uzasadnione z uwagi na wysoką cenę rutenu. Domieszkowanie tanim MnO_2 (do 240 F/g) jest już bardziej rozsądnym pomysłem. Głównymi

wadami stosowania tego tlenku jest jego słabe przewodnictwo elektryczne i niska trwałość. MnO_2 aglomeruje i roztwarza się w elektrolicie w trakcie cyklicznego ładowania/rozładowania kondensatora. Prace badawcze jednak trwają, a niektóre z nich są już na etapie wdrożeniowym.

IV. Zastosowanie kondensatorów elektrochemicznych

Pomimo oczywistych zalet i ciągłych ulepszeń, kondensatory elektrochemiczne ciągle nie dorównują typowym akumulatorom pod względem gęstości gromadzonej energii elektrycznej. Z tego powodu rzadko są stosowane jako samodzielne źródła prądu. Kondensator spotyka się często jako urządzenie dodatkowe, wspomagające akumulator główny w takich systemach jak: elektrycznych i hybrydowych pojazdach samochodowych (ok. 40% całkowitej produkcji kondensatorów), telefonach komórkowych i innych cyfrowych systemach telekomunikacyjnych, awaryjnych źródłach prądu (UPS), pulsacyjnej techniki laserowej itp.

Najbardziej znanymi producentami są: Maxwell, Ioxus, Nippon Chemi-Con, Panasonic. Roczna wartość światowego rynku przekracza już 1 miliard USD. Produkowane są prawie wyłącznie kondensatory z elektrolitem aprotycznym. Pomimo bardziej skomplikowanej technologii, wyższych kosztów produkcji i większego oporu wewnętrznego, wygrywają w tej chwili z systemami z elektrolitem wodnym pod względem gęstości gromadzonej energii.

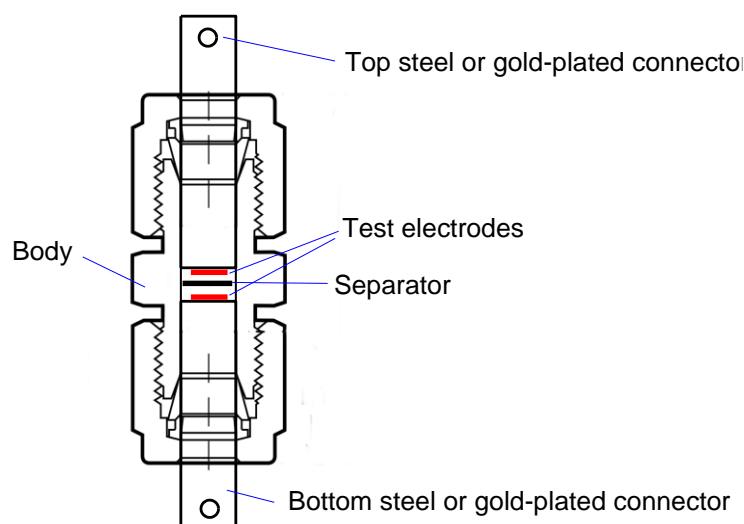
V. Wykonanie ćwiczenia

5.1. Cel ćwiczenia

Celem ćwiczenia jest zapoznanie studentów z właściwościami węgla aktywnych o różnym stopniu rozwinięcia powierzchni wewnętrznej, rozkładzie wymiarów porów oraz zawartości tlenowych grup funkcyjnych, jako elektrody kondensatora elektrochemicznego z elektrolitem wodnym i organicznym (aprotycznym).

5.2. Komórka pomiarowa

W badaniach będzie wykorzystana komórka pomiarowa typu Swagelok przedstawiona na rys. 1. Korpus, uszczelki stożkowe i nakrętki wykonane są z tworzywa sztucznego odpornego na większość elektrolitów. Czoło kolektora prądowego zakończone jest blaszką złotą. Pomiędzy elektrodami kondensatora znajduje się separator w formie mikrowłókien szklanych nasączony elektrolitem.



Rys. 1. Schemat komórki pomiarowej typu Swagelok

5.3. Przebieg ćwiczenia i obliczenia

Wykonanie elektrod dla elektrolitu organicznego

W stożkowej polipropylenowej fiolce odważyć 0,425 g węgla aktywnego, 0,025 g sadzy acetylenowej i 1,67 g 3% roztworu lepiszcza PVDF w N-metylopirolidonie (NMP, 0,05 g w przeliczeniu na suchy PVDF). Następnie zhomogenizować na mieszadło mechanicznym. Dodać odpowiednią ilość NMP dla obniżenia lepkości zawiesiny po czym rozprowadzić na folii aluminiowej techniką „doctor blade”. Szczelinę ostrza ustawić na 0,3 mm. Elektrode wysuszyć na poziomej płycie grzejnej w temperaturze 120°C pod wyciągiem, a następnie sprasować do ubytku grubości początkowej o 20%. Wyciąć sferyczne elektrody pomiarowe o średnicy 11 mm. Przed przeniesieniem elektrod do komory rękawicowej, elektrody wysuszyć w próżni w temperaturze 120°C przez co najmniej 12 h.

Wykonanie elektrod dla elektrolitu wodnego

W moździerzu agatowym utrzyć 0,255 g węgla aktywnego, 0,015 g sadzy acetylenowej i 0,6 g wodnej zawiesiny PTFE (0,03 g suchego lepiszcza). Dodać kilka kropli izopropanolu w celu koagulacji lepiszcza. Z powstałej plastycznej masy uformować masę elektrodową o grubości 0,15 mm, używając prasy walcowej. Elektrode suszyć w 120°C przez 1 h, a następnie wyciąć sferyczne elektrody pomiarowe o średnicy 11 mm.

Montaż kondensatora z elektrolitem organicznym

Wybrać parę elektrod różniących się masą nie więcej niż o 10%. Ułożyć z nich stos jak na rys. 1. Separator nasączyć 1 M TEABF₄ w węglanie propylenu. Przed wyjęciem z komory

rękawicowej mocno dokręcić nakrętki w celu uszczelnienia ogniwa. Kondensator można od razu poddać testom.

Montaż kondensatora z elektrolitem wodnym

Wszystkie operacje możemy wykonać na powietrzu. Wybrać parę elektrod różniących się masą nie więcej niż o 10%. Ułożyć z nich stos jak na rys. 1. Separator nasączyć 1 M H₂SO₄. Przed wykonaniem testów kondensator pozostawić na ok. 1 h aby elektrody całkowicie nasiąkły elektrolitem.

Przeprowadzenie testów

Dla każdego kondensatora wykonać 2 cykle ładowania metodą galwanostaticzną przy gęstości 0,2; 1; 5; 10 i 20 A na gram węgla aktywnego zawartego w jednej elektrodzie. Napięcie pracy elektrolitu **wodnego wynosi 0-0,8 V**, a **organicznego 0-2,7 V**. Na podstawie danych pomiarowych obliczyć:

- Opór wewnętrzny ogniwa (Ω)
- Pojemność właściwą węgla aktywnego dla wszystkich gęstości prądu (F/g)
- Energię właściwą kondensatora dla wszystkich gęstości prądu (Wh/kg)
- Moc właściwą kondensatora dla wszystkich gęstości prądu (W/kg)

Obliczenia

Napięciowy spadek ohmowy ($U_R, 2IR$) wyrażony w miliwoltach należy odczytać bezpośrednio z krzywej rozładowania galwanostaticznego ostatniego cyklu dla gęstości prądu 0,2 A/g, a z niego wyliczyć opór wewnętrzny ogniwa R [Ω]:

$$R = \frac{U_R}{2000I}$$

gdzie,

U_R – spadek ohmowy, [mV]

I - natężenie prądu rozładowania, [A].

Pojemność ogniwa wyliczyć ze wzoru:

$$C = \frac{I\Delta t}{\Delta U}$$

Gdzie:

C - pojemność całego ogniwa, [F]

I – natężenie prądu rozładowania, [A]

Δt – czas rozładowania ogniwa, [s]

ΔU – różnica napięcia ogniwa zarejestrowana w czasie Δt (bez spadku ohmowego), [V]

Pojemność właściwą materiału elektrodowego, C_s [F/g] obliczyć ze wzoru:

$$C_s = 2 \frac{C}{m_{AKT+}}$$

Gdzie:

C - pojemność całego ogniwa, [F]

m_{AKT+} – masa węgla aktywnego w elektrodzie dodatniej, [g]

Energję właściwą kondensatora E [Wh/kg] obliczyć ze wzoru:

$$E = \frac{C U_{max}^2}{7.2 \Sigma m}$$

Gdzie:

C - pojemność całego ogniwa, [F]

U_{max} – maksymalne napięcie naładowania (V)

Σm – masa obu elektrod (uwzględniając lepszczę i sadzę), [g]

Moc właściwą kondensatora P [W/kg] obliczyć ze wzoru:

$$P = \frac{3600E}{\Delta t}$$

Gdzie:

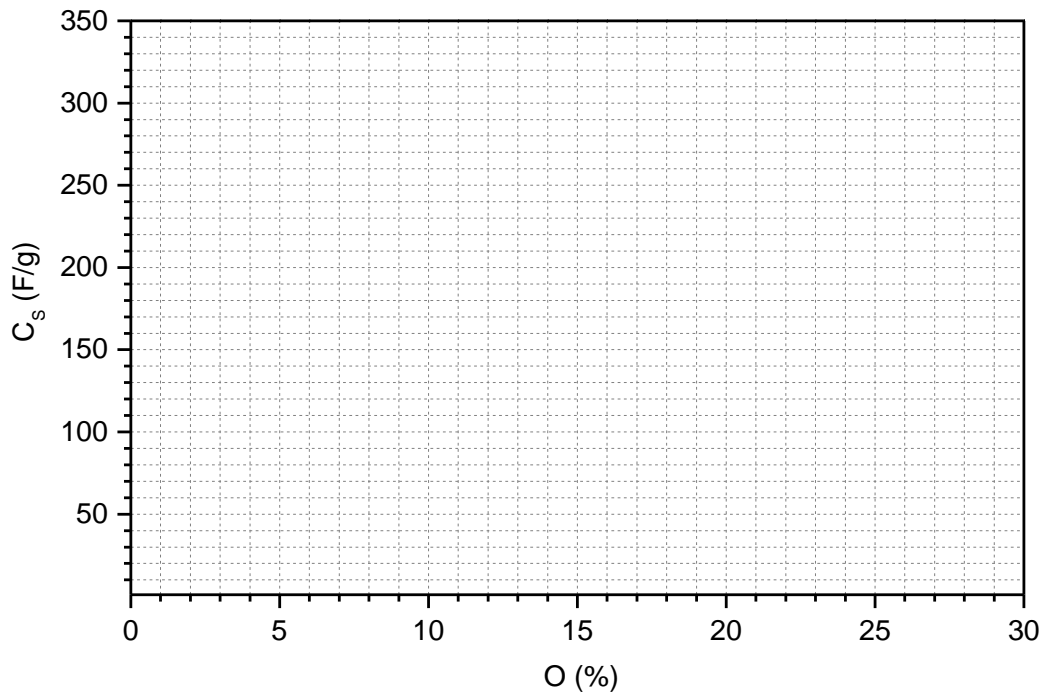
E – energia właściwa, [Wh/kg]

Δt – czas rozładowania w przedziale napięcia ΔU , [s]

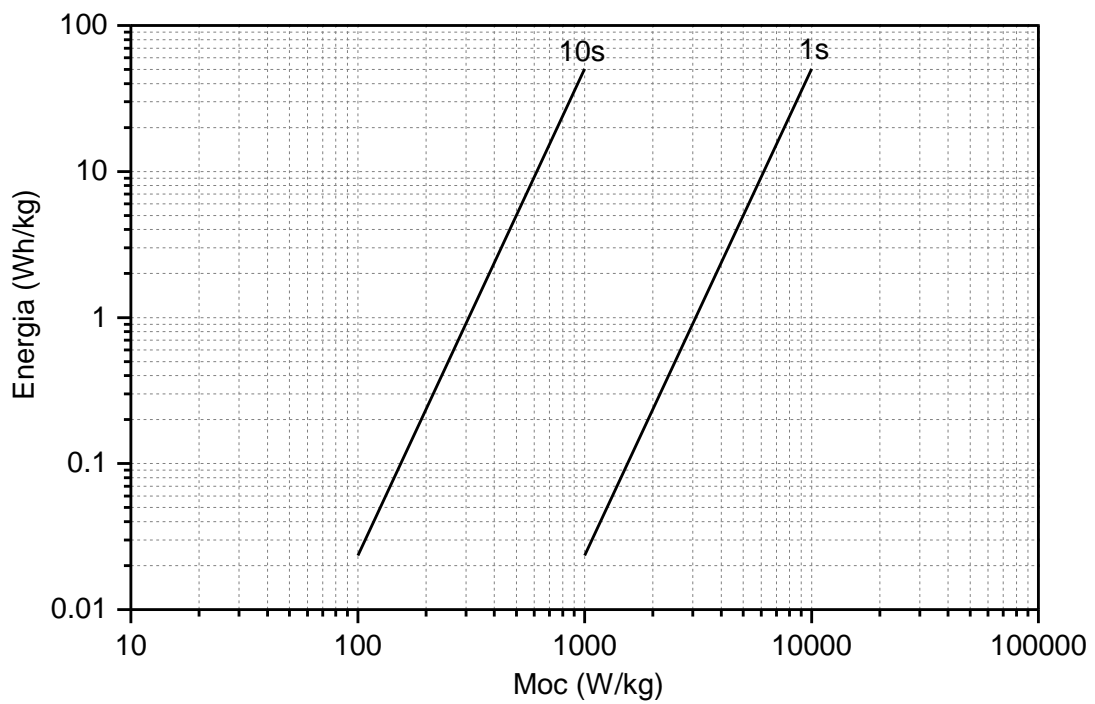
Wykonanie sprawozdania

Należy wypełnić kartę sprawozdania dołączoną do niniejszej instrukcji

5. Wykres: zawartość tlenu - pojemność właściwa



6. Wykres Ragone'a



7. Wnioski