

УДК 620.168

**ЧЕРНИШ О. В., МАКЄЄВА І. С., ХОМЕНКО В. Г.,
БАРСУКОВ В. З.**

Київський національний університет технологій та дизайну

**ПОЛІМЕРНІ ЗВ'ЯЗУЮЧІ МАТЕРІАЛИ НА ВОДНІЙ ТА
СПИРТОВІЙ ОСНОВІ ДЛЯ ЕЛЕКТРОДІВ ЕЛЕКТРОХІМІЧНИХ
КОНДЕНСАТОРІВ**

Мета. Дослідити можливість використання у хімічних джерелах струму нових полімерних зв'язуючих матеріалів на водній та спиртовій основі. Це, у свою чергу, є досить актуальним питанням здешевлення самого виробництва за рахунок використання нових матеріалів та вдосконалення технологічного процесу, а саме відмовитися від використання дорогих та токсичних органічних розчинників.

Методика. За допомогою циклічної вольтамперометрії, імпедансу та гальваностатичного циклювання досліджені електроди електрохімічних конденсаторів на основі різних полімерних зв'язуючих матеріалів, таких як: полівінілбутираль, полівінілпіролідон, полівініліденфторид та політетрафторетилен. Лабораторні прототипи електрохімічних конденсаторів були виготовлені з використанням комірки «сендвічного» типу.

Результати. Запропоновано використання полівінілпіролідону та полівініліденфториду на водній основі у якості полімерного зв'язуючого електродів електрохімічних конденсаторів. Застосування полівінілпіролідону в електродах ЕК дозволяє зменшити внутрішній опір ЕК вдвічі. Також полівініліденфторид та полівінілпіролідон дозволяють виготовляти електроди ракеľним методом, що не можливо у випадку політетрафторетилену. Використання таких полімерів дозволить автоматизувати процес виготовлення електродів ЕК та значно знизити собівартість ЕК.

Наукова новизна. Вперше розроблений метод виготовлення електродів електрохімічних конденсаторів на основі полівініліденфториду на водній основі.

Практична значимість. Отримані результати можуть бути використані для створення нової технології виробництва електродів та зниження собівартості електрохімічних конденсаторів в цілому. Це висуває розробку екологічно безпечних методів одержання композитних матеріалів для електрохімічних конденсаторів у розряд складних та актуальних науково-технічних задач.

Ключові слова: полімерне зв'язуюче, хімічні джерела струму, імпеданс, циклічна вольтамперометрія, електрохімічний конденсатор.

Вступ. Виробництво електрохімічних конденсаторів (ЕК) потребує великих капітальних вкладень. З одного боку, це пов'язано з екологічною стороною самого виробництва, де основна кількість затрат йде на забезпечення безпечних умов праці персоналу, на уловлювання шкідливих речовин і подальшу їх утилізацію. З другого боку, досить актуальним постає питання здешевлення самого виробництва за рахунок використання нових матеріалів та вдосконалення технологічного процесу, а саме відмову від використання дорогих та токсичних органічних розчинників [1].

Основні наукові дослідження останніх років [2, 3] в області електрохімічних конденсаторів були пов'язані із розробкою нових електрохімічних систем, електродних матеріалів і електролітів. У меншій мірі приділена увага вдосконаленню технології поєднання активного матеріалу і струмовідводу [4, 5]. Ще менше науково-дослідницьких робіт присвячено розробці екологічно безпечних технологій виробництва композитних активних матеріалів конденсаторів, хоча розвиток саме цих двох складових дозволяє забезпечити високі електричні характеристики конденсаторів і суттєво зменшити

собівартість їх виробництва [6]. Це висуває розробку екологічно безпечних методів одержання композитних матеріалів для електрохімічних конденсаторів у розряд складних та актуальних науково-технічних задач.

Постановка завдання. Мета роботи – розробка електродів електрохімічних конденсаторів на основі полімерних зв'язуючих на водній та спиртовій основі.

Об'єкт та методи дослідження. У якості об'єктів дослідження були використані такі полімери як: полівінілбутираль (ПВБ), полівінілпіролідон (ПВП) та суспензія полівініліденфториду (ПВДФ) від компанії Солвей (Бельгія) на водній основі. Лабораторні прототипи електрохімічних конденсаторів були виготовлені з використанням комірки «сендвічного» типу (рис. 1, 2).

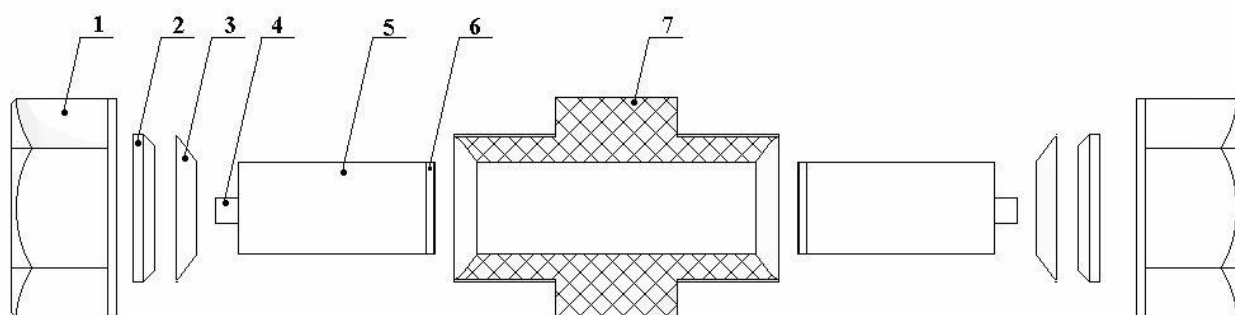


Рис.1. Конструкція двохелектродної комірки лабораторного макету ЕК (1 - гайка; 2,3 – кільця для герметизації; 4, 6 - струмовідвід; 5 - електрод; 7 – корпус)

Зовнішній вигляд макетів ЕК наведений на Рис. 2.



Рис. 2. Двохелектродні лабораторні макети ЕК

Конденсатори такого типу складаються з двох однакових електродів, розділених пористим сепаратором, що містить електроліт [7]. Електроди ЕК виготовлялися зі сталім складом, а відрізнялися лише полімерним зв'язуючим: активний матеріал – 85% активованого вугілля DLC SUPER 50 від компанії Norit; струмопровідна добавка – 10% ацетиленової сажі; полімерне зв'язуюче – 5%.

Дослідження електрохімічних властивостей ЕК проводилося гальваностатичним і потенціодинамічним циклюванням та електрохімічною імпедансною спектроскопією.

Визначення ємності конденсаторів було проведено в певному діапазоні напруг (від U_{max} до U_{min}) при постійному струмі 5С. Ємність СК визначена по результатах розряду, що проводились не менше 3-ох разів.

Величина ємності розраховувалась згідно з рівнянням:

$$C_I = \frac{Q_I}{(U_{max} - U_{min})} \quad (1),$$

де C_I – фактична ємність при струмі I ; Q_I – заряд, перенесений при струмі I (в діапазоні між U_{max} і U_{min}).

Питома ємність активного матеріалу ЕК розраховувалась за формулою:

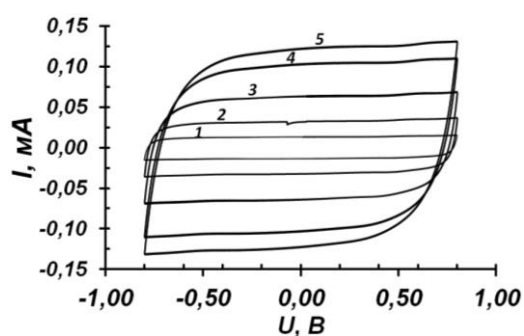
$$C_p = \frac{4 \times C_I}{M} \quad (2),$$

де M – маса активного матеріалу позитивного та негативного електродів.

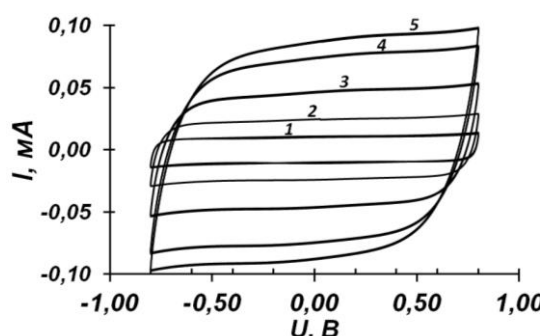
Зміна номінальної ємності (ΔC) під час тривалого циклування реєструвалась як відносна величина зменшення ємності, виражена у відсотках від початкової ємності C_0 . Розрахунки проведені згідно з рівнянням (2):

$$\Delta C(\%) = 100 \times \left(1 - \frac{C_t}{C_0} \right) \quad (3).$$

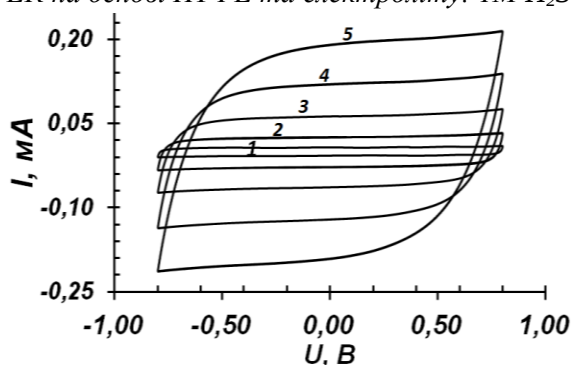
Результати досліджень. Подвійний електролітичний шар на межі поділу електрод/електроліт заряджається та розряджається в процесі роботи конденсатора та визначає енергетичні характеристики ЕК. Полімерне зв'язуюче впливає на характеристики подвійного електролітичного шару та електричні і механічні властивості електродів ЕК. В роботі був досліджений вплив полімерного зв'язуючого на характеристики лабораторних макетів ЕК методами циклічної вольтамперометрії (ЦВА), гальваностатичного заряду/розряду та імпедансу. У якості еталонного зразка було використане полімерне зв'язуюче політетрафторетилен (ПТФЕ) [8]. Механізм зв'язування полягає в тому, що частинки ПТФЕ внаслідок механічного перемішування піддаються фібрилізації та утворюють довгі, тонкі волокна. За рахунок утворених волокон (фібрил) формується міцна сітка полімеру в електроді. Еластичність та електрохімічна стабільність ПТФЕ надає певні переваги цьому полімерному матеріалу, що обумовлює його широке використання в комерційних зразках ЕК. Однак технологія виготовлення електродів на основі ПТФЕ складна, насамперед з причини неможливості використання високопродуктивного ракульного методу нанесення активного матеріалу на струмовідвід електрода. Електродна маса на основі ПТФЕ одержується у вигляді пасти, яку потрібно запресовувати на струмовідвід з використанням адгезійного перехідного шару. Електродні суспензії на основі полівінілбутиралу, полівінілпіролідону та ПВДФ можуть бути виготовлені у вигляді фарби, яку можна використати для виробництва електродів ракульним методом [9,10].



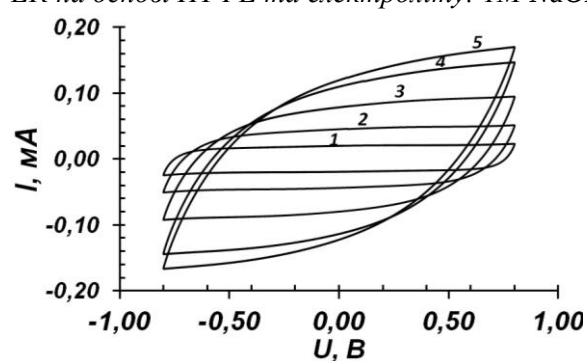
ЕК на основі ПТФЕ та електроліту: 1М H_2SO_4



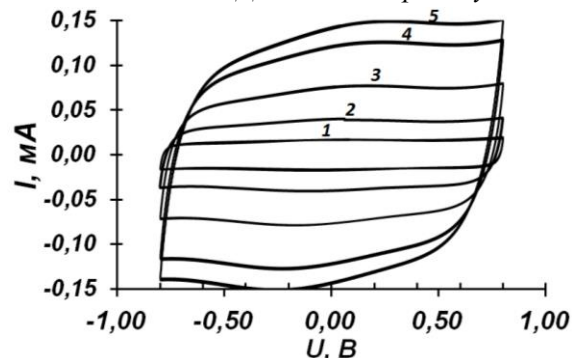
ЕК на основі ПТФЕ та електроліту: 1М NaOH



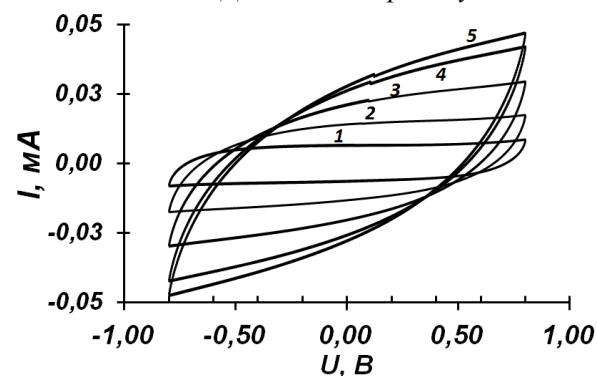
ЕК на основі ПВДФ та електроліту: 1М H_2SO_4



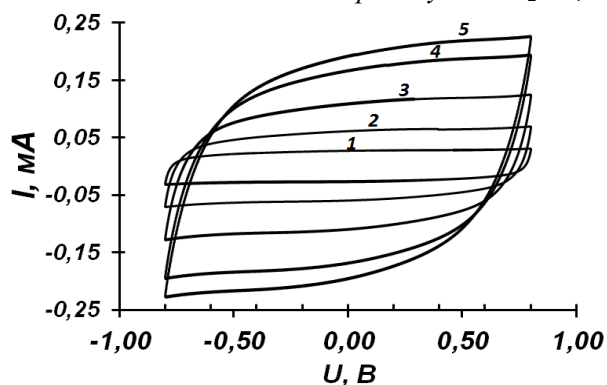
ЕК на основі ПВДФ та електроліту: 1М NaOH



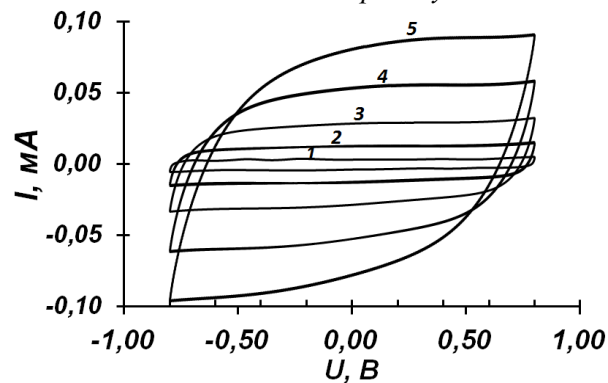
ЕК на основі ПВП та електроліту: 1М H_2SO_4



ЕК на основі ПВП та електроліту: 1М NaOH



ЕК на основі ПВБ та електроліту: 1М H_2SO_4



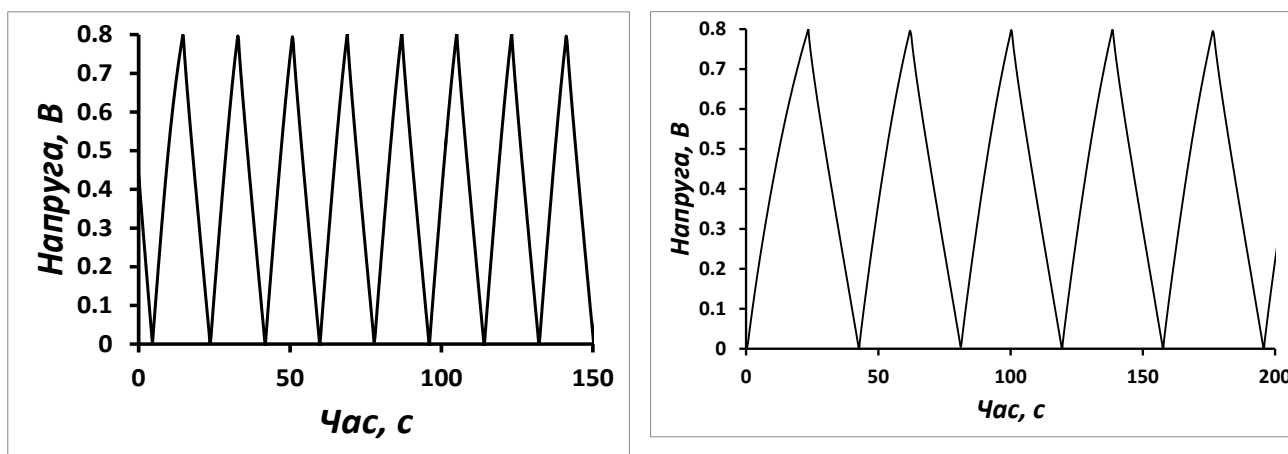
ЕК на основі ПВБ та електроліту: 1М NaOH

Рис. 3. Циклічні вольтамперограми електрохімічних конденсаторів, отримані при швидкості сканування: 1 – 20, 2 – 50, 3 – 100, 4 – 150, 5 – 200 мВ/с, відповідно

З метою визначення характеристик електродів із різними полімерами були проведені електрохімічні дослідження в області напруги $-0,8 \div 0,8$ В для ЕК з 1М NaOH та H_2SO_4 розчинами в якості електролітів. На Рис. 3 представлені циклічні вольтамперограми ЕК з різною швидкістю сканування. При швидкості сканування 20 мВ/с ЦВА-криві у всіх електролітах, за виключенням ЕК з електродами на основі полівінілбутиралу, показують симетричну, близьку до прямокутної, форму, що є характерним для ємнісної поведінки. При збільшенні швидкості сканування до 200 мВ/с, ЦВА-криві у всіх електролітах (особливо в лужному), за виключенням ЕК з електродами на основі ПТФЕ, мають еліпсоподібну форму, що свідчить про блокування поверхні активованого вугілля полімером та ускладнення процесу перезаряду подвійного електролітичного шару на межі поділу «електрод/електроліт» в процесі швидкого перезаряду конденсатора. Особливо цей процес проявляється в ЕК з електродами на основі ПВБ. На основі одержаних даних (Рис. 3) можна зробити висновок, що ЕК з електродами на основі ПВДФ та ПВД та 1М H_2SO_4 в якості електроліту мають схожі характеристики з ЕК на основі ПТФЕ.

Визначення питомої ємності електродної композиції на основі різних полімерів було проведено гальваностатичним методом в діапазоні напруг від 0 до 0,8 В. Ємність ЕК визначена по результатах розряду. На Рис. 4 показані заряд-розрядні криві конденсатора, електроди якого виготовлені на основі ПТФЕ.

Електрохімічні дослідження показують, що всі конденсатори ведуть себе стабільно при циклуванні сталим струмом заряду - розряду. Розраховані значення ємності електродів макетів симетричних конденсаторів зведені в таблиці 1.



ЕК на основі ПТФЕ та електроліту: 1М H_2SO_4

ЕК на основі ПТФЕ та електроліту: 1М NaOH

Рис. 4. Хронопотенціограми для ЕК, що отримані при струмі заряд-розряду 10 мА

Таблиця 1

Характеристики електродів ЕК з різними полімерними зв'язуючими матеріалами

Номер ЕК	Електроліт	Зв'язуюче для електродів ЕК	Робоча напруга ЕК, В	Питома ємність електрода ЕК, Ф/г	Втрата ємності ΔC (%) після 1000 циклів
№1	H ₂ SO ₄	політетрафторетилен	0,8	109	3,5
	NaOH		0,8	80	5,2
№2	H ₂ SO ₄	полівініліденфторид	0,8	100	3,1
	NaOH		0,8	60	4,9
№3	H ₂ SO ₄	полівінілбутираль	0,8	78	7,3
	NaOH		0,8	56	12,9
№4	H ₂ SO ₄	полівінілпіролідон	0,8	104	3,9
	NaOH		0,8	50	5,8

Як видно з таблиці 1, при використанні кислотного електроліту кращі показники ємності мають електродні матеріали з політетрафторетиленом та полівінілпіролідон (ЕК №1 та №4). При використанні лужного електроліту найвище значення ємності має ЕК з електродами на основі полівініліденфториду (ЕК №2). ЕК з електродами на основі полівінілбутиралу (ЕК №3) мають низькі значення ємності і найбільшу її втрату ΔC (%) при циклюванні.

Висока ємність та низький внутрішній опір є ключовими параметрами, що забезпечують високу потужність ЕК. Відомо, що потужність (Р), яку може забезпечити ЕК, пропорційна питомій ємності (С) і зворотно пропорційна величині сталої часу $\tau = RC$. Тому для одержання високих величин розрядної потужності необхідно знижувати значення внутрішнього опору ЕК. Результати вимірювання внутрішнього опору ЕК з кислим електролітом за даними електрохімічної спектроскопії імпедансу наведені в табл. 2.

Таблиця 2

Внутрішній опір ЕК з електродами на основі різних полімерних зв'язуючих матеріалів

Полімер	Політетрафторетилен	Полівініліденфторид	Полівінілбутираль	Полівінілпіролідон
Опір ЕК, Ом	0,45	0,49	0,55	0,17

Аналізуючи результати експериментів, можна зробити висновок про різний характер взаємодії досліджених полімерів з активованим вугіллям. Полімер, що містить різні функціональні групи може взаємодіяти сильніше з поверхнею вуглецевого матеріалу. Така взаємодія може проявлятися в блокуванні активної поверхні активного матеріалу, що є небажаним для електродів ЕК. Полівінілбутираль з кисневовмісними функціональними групами найбільше блокує поверхню активованого вугілля, що збільшує внутрішній опір ЕК. Відповідно до даних в табл. 2, застосування полівінілпіролідону в електродах ЕК дозволяє зменшити внутрішній опір ЕК вдвічі, що значно покращує характеристики таких ЕК.

Висновки. Питома ємність активного матеріалу електродів ЕК суттєво залежить від типу полімерного зв'язуючого. Окрім вуглецевого матеріалу, не менш важливим фактором є

блокування його поверхні полімером, що впливає на величину ємності та внутрішній опір ЕК. Встановлено, що на заміну політетрафторетилену в комерційних ЕК, перспективним є використання полівініліденфториду та полівінілпіролідону. Показано, що для електродів ЕК з вказаними полімерами забезпечується питома ємність в межах 100 – 109 Ф/г в кислому та 70-80 Ф/г в лужному електролітах, відповідно. Застосування полівінілпіролідону в електродах ЕК дозволяє зменшити внутрішній опір ЕК вдвічі. Також полівініліденфторид та полівінілпіролідон дозволяють виготовляти електроди ракеľним методом, що не можливо у випадку політетрафторетилену. Використання таких полімерів дозволить автоматизувати процес виготовлення електродів ЕК та значно знизити собівартість ЕК.

Література

1. Burke A. Ultracapacitors: why, how, and where is the technology/ Andrew Burke // J. Power Sources. – 2000. – Vol. 91. – P. 37-50.
2. Миронюк І. Ф. Вуглецеві електродні матеріали для електрохімічних конденсаторів/ І. Ф. Миронюк, В. І. Мандзюк, В. М. Сачко // Фізика і хімія твердого тіла. – 2016 – Т.17. – №2. – С. 262-268.
3. Kötz R. Aging and failure mode of electrochemical double layer capacitors during accelerated constant load tests./ R. Kötz, P. W. Ruch, D. Cericola//J. Power Sources. – 2010. – V. 154. – №. 2. – P. 923-928.
4. Черниш О. В. Вплив морфології поверхні алюмінієвого струмовідводу на адгезію електродного матеріалу і опір електрохімічного конденсатора/ О. В. Черниш, В. Г. Хоменко, В. З. Барсуков // Вісник кнутд. – 2016. – №6 (104). – С.188-194.
5. Maletín Y. Carbon based electrochemical double layer capacitors of low internal resistance. / Y. Maletín, V. Strelko, N. Stryzhakova, D. Drobny //Energy and environment research. – 2013. – V.3. – №. 2.
6. Aslan M. Polyvinylpyrrolidone/polyvinyl butyral composite as a stable binder for castable supercapacitor electrodes in aqueous electrolytes /M. Aslan, D. Weingarth, P. Herbeck-Engel, I. Grobelsek, V. Presser//Journal of Power Sources. – 2015. – V. 279. – P. 323-333.
7. Kotz R. Principles and applications of electrochemical capacitors/ R. Kotz, M. Carlen // Electrochimica Acta. – 2000. – Vol. 45. –P. 2483-2498.
8. Котенок О. В. Электрофизические свойства системы политетрафторэтилен - углеродные нанотрубки / [О. В. Котенок, С. М. Махно, Г. П. Приходько, Ю. І. Семенов] // Поверхность. — 2009. Вип. 1(16). – С.1-6.
9. Kötz R. Aging and failure mode of electrochemical double layer capacitors during

References

- 1.Burke A. (2000). Ultracapacitors: why, how, and where is the technology. J. Power Sources. №91. 37-50. [in English].
2. Myronyuk I. F., Mandzyuk V. I., Sachko V. M. (2016). Vuglecevi elektrodni materialy dlya elektroximichnykh kondensatoriv. [Carbon electrode materials for electrochemical capacitors]. Fizyka i ximiya tverdogo tila. №2(17). 262-268. [in Ukrainian].
3. Kötz R., Ruch P. W., Cericola D. (2010). Aging and failure mode of electrochemical double layer capacitors during accelerated constant load tests. J. Power Sources. №.2 (154). 923-928. [in English].
4. Chernysh O. V., Homenko V. G., Barsukov V. Z. (2016). Vplyv morfologiyi poverxni alyuminiyevogo strumovidvodu na adgeziyu elektrodnoho materialu i opir elektroximichnoho kondensatora. [The effect of surface of aluminum current collector on adhesion of electrode material of electrochemical capacitors]. Visnyk knutd. №6 (104). 188-194. [in Ukrainian].
5. Y. Maletín, V. Strelko, N. Stryzhakova, D. Drobny. (2013). Carbon based electrochemical double layer capacitors of low internal resistance. Energy and environment research. №. 2(3). [in English].
6. Aslan M., Weingarth D., Herbeck-Engel P., Grobelsek I., Presser V. (2015). Polyvinylpyrrolidone/polyvinyl butyral composite as a stable binder for castable supercapacitor electrodes in aqueous electrolytes. Journal of Power Sources. №. 279. P. 323-333. [in English].
7. Kotz R., Carlen M. (2000). Principles and applications of electrochemical capacitors. Electrochimica Acta. №45. 2483-2498. [in English].
8. O.V. Kotenok, S.M. Mahno, G.P. Prihodko, Yu.I. Cementsov. (2009). Elektrofizicheskie svoystva sistemy politetraftoretilen - uglirodnyie nanotrubki. [Electrophysical properties of the polytetrafluoroethylene system - carbon nanotubes]. Poverhnost. №1 (16). 1-6. [in Russian].
9. Volkovich Yu. M., Serdyuk T. M. (2002).

accelerated constant load tests. / R. Kötz, P. W. Ruch, D. Cericola//J. Power Sources. – 2010. –V. 154. – №. 2. – P. 923-928.

10. Lestriez B. Functions of polymer in composite electrodes of lithium ion batteries. /B. Lestriez // Comptes Rendus Chimie. – 2010. –V. 13. – №. 11. – P. 1341-1350.

Elektrohimicheskie kondensatoryi. [Electrochemical capacitors]. Elektrohimiya. №9 (38). 1043-1068. [in Russian].

10. Lestriez B. Functions of polymer in composite electrodes of lithium ion batteries. (2010). Comptes Rendus Chimie. №. 11(13). P. 1341-1350. [in English]

BARSUKOV VIACHESLAV

barsukov.vz@knutd.com.ua

ResearcherID: O-6308-2017

ORCID: <http://orcid.org/0000-0002-3041-2474>

Kyiv National University of Technologies & Design

KHOMENKO VOLODYMYR

v.khomenko@i.ua

Scopus Author ID: 7004402598

ORCID: <http://orcid.org/0000-0003-0013-8010>

Kyiv National University of Technologies & Design

MAKYEYEVA I. S.

Kyiv National University of Technologies & Design

CHERNYSH OKSANA

chernish.ov@knutd.edu.ua

ORCID: <http://orcid.org/0000-0002-9402-1595>

Scopus Author ID: 56818919300

Kyiv National University of Technologies & Design

ПОЛИМЕРНЫЕ СВЯЗУЮЩИЕ МАТЕРИАЛЫ НА ВОДНОЙ И СПИРТОВОЙ ОСНОВЕ ДЛЯ ЭЛЕКТРОДОВ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИХ КОНДЕНСАТОРОВ ЧЕРНЫШ А. В., МАКЕЕВА И. С., ХОМЕНКО В. Г., БАРСУКОВ В. З.

Киевский национальный университет технологий и дизайна

Цель. Исследовать возможность использования в химических источниках тока новых полимерных связующих материалов на водной и спиртовой основе. Это, в свою очередь, является весьма актуальным вопросом удешевления самого производства за счет использования новых материалов и совершенствования технологического процесса, а именно отказаться от использования дорогих и токсичных органических растворителей.

Методика. С помощью циклической вольтамперометрии, импеданса и гальваностатического циклирования были проведены исследования характеристик электродов электрохимических конденсаторов на основе таких полимерных связующих как поливинилбутираль, поливинилпирролидон и суспензия водорастворимого поливинилиденфторида. Лабораторные прототипы электрохимических конденсаторов были изготовлены с использованием ячейки «сэндвичного» типа.

Результаты. Предложено использование поливинилпирролидона и поливинилиденфторида в качестве полимерного связующего в электродах электрохимических конденсаторов. Применение поливинилпирролидона в электродах ЭК позволяет уменьшить внутреннее сопротивление ЭК вдвое. Также поливинилиденфторид и поливинилпирролидон позволяют изготавливать электроды рапельным методом, что невозможно в случае политетрафторэтилена. Использование таких полимеров позволит автоматизировать процесс изготовления электродов ЭК и значительно снизить себестоимость ЭК.

Научная новизна. Впервые разработан метод изготовления электродов электрохимических конденсаторов на основе поливинилиденфторида на водной основе.

Практическая значимость. Полученные результаты могут быть использованы для усовершенствования технологии производств электрохимических конденсаторов. Это выдвигает разработку экологически безопасных методов получения композитных материалов для электрохимических конденсаторов в разряд сложных и актуальных научно-технических задач.

Ключевые слова: полимерное связующее, химические источники тока, сопротивление, циклическая вольтамперометрия, электрохимический конденсатор.

POLYMERIC BINDERS ON AQUEOUS AND ALCOHOL BASIS FOR
ELECTROCHEMICAL CAPACITORS
CHERNYSH O. V., MAKYEYEVA I. S., KHOMENKO V. G., BARSUKOV V. Z.
Kyiv National University of Technology and Design

Objectives. Investigation a possibility for application of new polymer binders in electrochemical power sources on water and alcohol basis.

Methodology. The characteristics of electrochemical capacitors based on the polymeric binders such as polyvinylbutyral, polyvinylpyrrolidone and a water suspension of polyvinylidene fluoride were investigated, using the cyclic voltammetry, galvanostatic cycling and impedance spectroscopy. Laboratory prototypes of electrochemical capacitors were made using a "sandwich" type cell.

Results. Polyvinylpyrrolidone and polyvinylidene fluoride as polymer binders for electrochemical capacitors were proposed. The polyvinylpyrrolidone in EC electrodes allows reducing the internal resistance of EC by half. Also, polyvinylidene fluoride and polyvinylpyrrolidone make it possible to manufacture electrodes by the doctor-blade method, which is impossible in the case of polytetrafluoroethylene. The such polymers will automate the process of manufacturing electrodes of EC and significantly reduce the cost of EC.

Originality. A water suspension of polyvinylidene fluoride was considered as a polymeric binder for electrochemical capacitors for the first time.

Practical significance. The results can be used for the development of advanced electrochemical power sources. The development of environmentally friendly methods for producing composite materials for electrochemical capacitors are actual scientific and technical problems.

Keywords: polymer binders, power sources, resistance, cyclic voltammetry, electrochemical capacitor.