

АНІОННИЙ СПЕЦИФІЧНИЙ ЕФЕКТ НА ПОВЕРХНІ АКТИВОВАНОГО ВУГІЛЛЯ В СИСТЕМІ СУПЕРКОНДЕНСАТОРА

Б.П. Бахматюк, А.С. Курепа

Національний Університет "Львівська політехніка"

Україна

Поступила в редакцію 31.10.2011

В роботі досліджено механізм оборотного псевдоємнісного заряду нанопористого деревного вугілля іонами йоду електроліту з утворенням поверхневої сполуки C_xI . Показано реалізацію на розряді до $0,747 \text{ мФ/см}^2$ при максимально розрахованій псевдоємності $1,03 \text{ мФ/см}^2$. Досліджений матеріал може бути використаний як високоємнісний електрод гібридного електрохімічного конденсатора з питомою електричною ємністю 528 Кл/г . Проведено комп'ютерне моделювання псевдоємнісного процесу до еквівалентної електричної схеми межі розділу електрода з електролітом і визначено її параметри.

Ключові слова: активоване вугілля, суперконденсатор, псевдоємність, подвійний електричний шар, еквівалентна електрична схема.

В работе исследован механизм оборотного псевдоемностного заряда нанопористого древесного угля ионами йода электролита с образованием поверхностных соединений C_xI . Показано реализацию на разряде до $0,747 \text{ мФ/см}^2$ при максимальной рассчитанной псевдоемности $1,03 \text{ мФ/см}^2$. Исследованный материал может быть использован как высокоемностной электрод гибридного электрохимического конденсатора с удельной электрической емкостью 528 Кл/г . Проведено компьютерное моделирование псевдоемностного процесса к эквивалентной электрической схеме границы раздела электрода с электролитом и определены ее параметры.

Ключевые слова: активированный уголь, суперконденсатор, псевдоёмность, двойной электрический слой, эквивалентная электрическая схема.

We investigated the mechanism of reversible pseudo-charge of nanoporous carbon material which was obtained from wood with ions of iodine of the electrolyte with the formation of surface compounds C_xI . It was shown the realization of discharge up to 0.747 мФ/см^2 when the maximum of calculated pseudocapacitance was 1.03 мФ/см^2 . The Investigated material can be used as electrode for high capacitance hybrid electrochemical capacitor with the electrical capacity of 528 C/g . The computer simulation of the process of pseudo capacitance to an equivalent electric circuit of the interface of electrode and electrolyte was made and its parameters were defined.

Keywords: activated carbon, ultracapacitor, pseudo-charge, electric double-layer, equivalent electric circuit.

ВСТУП

Нанопористі вуглецеві матеріали залишаються найбільш розповсюдженими і дослідженими матеріалами для побудови електрохімічних суперконденсаторів (ЕХСК). Як джерела енергії ЕХСК займають проміжне місце між традиційними конденсаторами, переважаючи їх по питомій енергії, і акумуляторами, значно переважаючи їх по максимальній кількості циклів і потужності [1 – 3]. За останні роки динамічно розвиваються електрохімічні гібридні конденсатори, що складаються з добре поляризованого нанопористого вуглецевого матеріалу і малополяризованого добре відо-

мого електрода, наприклад діоксид свинцю або оксид нікелю [4].

Добре відомі на сьогоднішній день суперконденсаторні системи основані на двохвимірному осадженні водню і металів на платині і золоті при електродних потенціалах, що не досягають потенціалу їх виділення у вільному стані (недопотенціалі). Такі процеси є високооборотними і їх поведінка викликана псевдоємнісною залежністю двохвимірного покриття електроактивних атомів поверхні електрода. Така ємність може бути в $10 \div 100$ разів більшою від ємності подвійного електричного шару (ПЕШ) електродної поверхні

[1]. Фундаментальна відмінність від первинних джерел струму полягає в тому, що у псевдоконденсаторів хімічний і узагальнений потенціал електрода є неперервною функцією ступеня заряду, на відміну від термодинамічних залежностей для батарей. Добре відома здатність йона йоду до специфічної адсорбції на поверхні металів, що зумовлена будовою і електронною структурою атома йоду. Схематично специфічно адсорбований аніон йоду вільний від гідратної оболонки, внаслідок малої енергії гідратації, знаходиться у внутрішній поверхні Гельмгольца ПЕШ [5] (рис. 1).

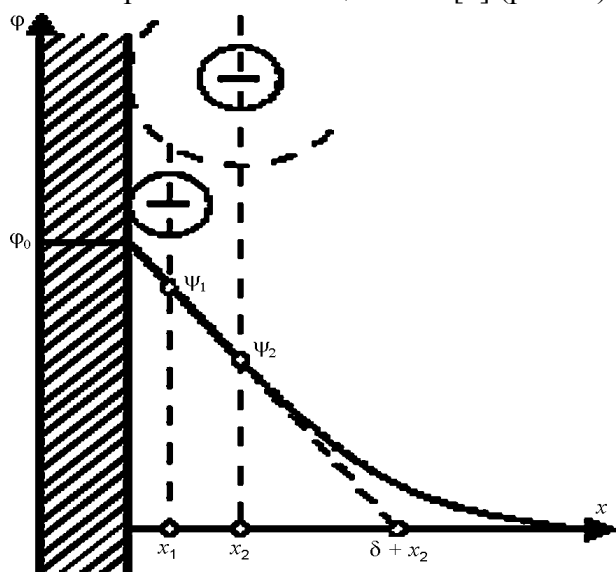


Рис. 1. Будова подвійного електричного шару на межі розділу електрод-електроліт, з вкладом псевдоємності. x_1 – внутрішня площина Гельмгольца; x_2 – зовнішня площина Гельмгольца; δ – ефективна товщина дифузійного шару, крива ϕ_0 - ψ_1 - ψ_2 – демонструє спад різниці потенціалів.

В раніше проведених дослідженнях [6, 7], було показано можливість отримання великої псевдоємності більше 2000 Ф/г мікропористого вуглецевого матеріалу з поверхнею $S_{\text{п}} \sim 1000 \text{ м}^2/\text{г}$ в 4 М КІ в процесі додатної поляризації електрода в вузькому проміжку потенціалів, що не досягає потенціалу виділення йоду у вільному стані. А також використовуючи дані добре відомих досліджень і модельного представлення псевдоємнісного заряду-розряду водню і металів на платині та золоті [1] ми дослідили процес анодної поляризації активованого деревного вугілля в 1 М КІ на його відповідність псевдоємнісному покриттю без міжатомної взаємодії в адсорбційному шарі в системі ЕХСК.

МЕТОДИКА ЕКСПЕРИМЕНТУ

В роботі досліджено обеззолене деревне вугілля, яке отримане високотемпературною карбонізаційною активацією водяною парою деревини при температурі 950 °С. Процентний вміст золи визначався за наважкою золи, яка залишалась в лодочці після повного спалювання вугілля. Для обеззолення, активоване деревне вугілля (АДВ), було піддано хімічній обробці в кислотах. Для цього матеріал витримувався в концентрованій плавиковій кислоті протягом 22 ÷ 24 годин. Після цього вугілля відфільтровувалось і промивалось до досягнення $\text{pH} \approx 7$. Таку ж саму обробку було здійснено за допомогою азотної і соляної кислот. Після обробки вугілля сушили при температурі 100 ÷ 105 °С до постійної маси. Зольність отриманого таким чином АДВ зменшувалась від 2,3 до 0,17%. Для десорбції активного матеріалу і електродів було застосовано термо-вакуумну обробку, яку проводили в температурному діапазоні 200 ÷ 250 °С при залишковому тиску $3 \cdot 10^{-2}$ атмосфери.

Для вивчення пористої структури АДВ було використано метод малокутового розсіяння рентгенівських променів [8]. Експерименти проводились на рентгенівському дифрактометрі ДРОН-3 в Cu-K_{α} ($\lambda = 1,5418 \text{ Е}$) випромінюванні. Перед детектором встановлювали щілину 0,1 мм, що відповідає просторовому розділенню $\Delta(2\theta) = 0,03^\circ$. Реєстрація розсіяного випромінювання проводилась в режимі сканування в кутовому інтервалі $0,25 \div 4,00^\circ$ з кроком $0,05^\circ$, час експозиції – 100 с.

Складові компоненти електродної маси: активоване вугілля і ацетиленова сажа, були подрібнені до розмірів частинок 40 ÷ 60 мкм та 3 ÷ 5 мкм, відповідно. Змішування проводилося у пропорціях 85 мас. %: 10 мас. % з добавкою 5 мас. % зв'язуючого агента, в якості котрого використовувався тефлон. Тефлонову суспензію розводили водою, для того щоб після змішування складових матеріалу отримати пастоподібну консистенцію. Пастоподібна електродна композиція напесовувалася на металічну основу (нікель або нержавіюча сталь). Для електрохімічних досліджень використовувались електроди з робочою повер-

хнею $0,5 \text{ см}^2$ і масою активного матеріалу $3 \div 4 \cdot 10^{-3} \text{ г}$.

Дослідження електрохімічних властивостей проводилося наступними методами: гальваностатичним циклюванням, потенціодинамічним циклюванням та електрохімічною імпедансною спектроскопією (ЕІС) (в діапазоні частот $10^{-3} \div 8 \cdot 10^3 \text{ Гц}$). ЕІС вимірювалася в потенціостатичних умовах з амплітудою змінного струму 5 мВ за допомогою вимірювального комплексу “AUTOLAB” фірми “ЕСО СЕМІЕ” (Голландія). Дані імпедансної спектроскопії моделювалися відповідно еквівалентної електричної схеми (ЕЕС) межі розділу електрод-електроліт за допомогою комп’ютерної програми ZView 2.

Вимірювання здійснювалися в закритих відкачаних до залишкового тиску трьохелектродних електрохімічних комітках з водними розчинами електролітів: 1 М KI , $1 \text{ М LiI} + 1 \text{ М ZnCl}_2$ та 6 М KOH . Для запобігання впливу процесів на протиелектроді на вимірювання, в його якості використовувався неполяризований цинковий електрод з свіжо-зачищеною робочою поверхнею 50 см^2 . Робочий електрод і протиелектрод розділялися сепаратором із нетканого поліпропілену. У якості електроду порівняння був використаний хлорсрібний електрод, приготовлений на насиченому KCl , а всі електродні потенціали перераховувались відносно стандартного водневого електроду. Електрод порівняння був з’єднаний з коміркою через агар-агаровий сольовий місток.

За даними ЕІС ємність ПЕШ приведена до одиниці активної маси електроду визначалася за формулою:

$$C = - \frac{1}{2 \cdot \pi \cdot m \cdot f \cdot \text{Im}Z}, \quad (1)$$

тут f – частота, $\text{Im}Z$ – уявна складова імпедансу, m – маса активного матеріалу в електроді. Для побудови вольт-фарадних залежностей брались значення ємностей які відповідають частоті 10^{-3} Гц для 1 М KI та 10^{-2} Гц для 6 М KOH .

Дані гальваностатичних вимірювань опрацьовувалися за формулою:

$$C = \frac{2 \cdot I \cdot t}{m \cdot \Delta U}, \quad (2)$$

тут I – струм, t – тривалість розряду, ΔU – зміна електродного потенціалу циклу.

Питомі ємнісні показники потенціодинамічного циклу визначалася, як:

$$C = \frac{I}{m \cdot dE/dt}, \quad (3)$$

$$C = \frac{Q}{m \cdot \Delta U}, \quad (4)$$

тут I – струм що протікає в системі, Q – кількість електрики циклу, dE/dt – швидкість розгортки потенціалу.

Хімічні потенціали іонів в розчині були визначені за відомим співвідношенням:

$$\mu_s = \mu_s^0 + R \cdot T \cdot \ln a_{\pm} \quad (5)$$

тут a_{\pm} – середня іонна активність електроліту [5, 9].

РЕЗУЛЬТАТИ ТА ЇХ ОБГОВОРЕННЯ

На основі експериментальних даних, отриманих методом малокутового розсіяння рентгєнівських променів отримані параметри пористої структури (рис. 2, табл. 1).

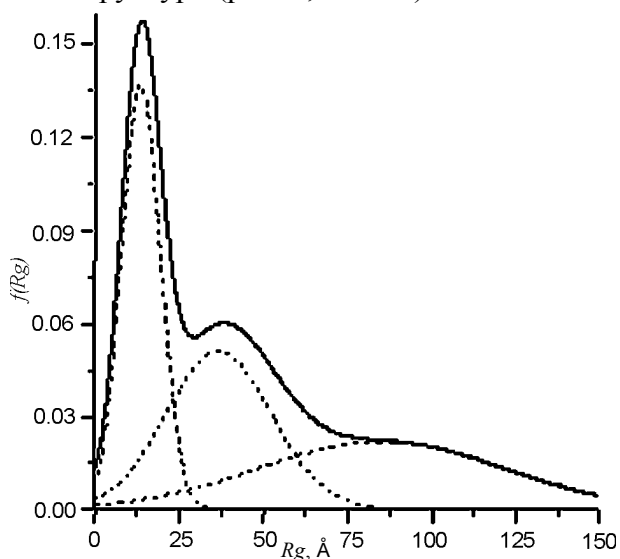
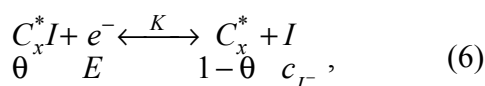


Рис. 2. Функція розподілу пор за розмірами для дослідженого матеріалу.

Процеси, які відбуваються при анодній поляризації дослідженого АДВ, що не досягає потенціалу виділення йода у вільному стані ($0,511 \text{ В}$) і формування окисно-відновної пари $3I/I_3^-$, ми розглядаємо як такі, що приводять до електросорбції I (перехід I в атомарний стан при недовисніалі відносно основної реакції), що можна представити рівнянням:



тут C^* – атоми вуглецю нанопористого матеріалу, x – кількість атомів вуглецю, що припадає на один атом йоду.

Таблиця 1
Пориста структура АДВ

№ діапазону пор	1	2	3	Разом
$Rg_k, \text{Å}$	13,7	36,9	85,2	
$S_k, \text{м}^2/\text{Г}$	875	79	20	974

Ізотерма Ленгмюра згідно моделі, що не враховує міжатомну взаємодію в адсорбційному шарі ($g = 0$), можна представити добре відомим співвідношенням:

$$\frac{\theta_I}{1 - \theta_I} = K \cdot c_{I^-} \cdot \exp\left(-\frac{E \cdot F}{R \cdot T}\right), \quad (7)$$

тут θ_I – фракційне поверхнєве покриття атомів йоду, де $0 < \theta_I < 1$; K – константа адсорбційної рівноваги; c_{I^-} – концентрація іонів йоду в розчині, E – потенціал електроду. В графічному вигляді ізотерма адсорбції для моделі з параметром міжатомної взаємодії в адсорбційному шарі $g = 0$ має вигляд представлений на рис. 3.

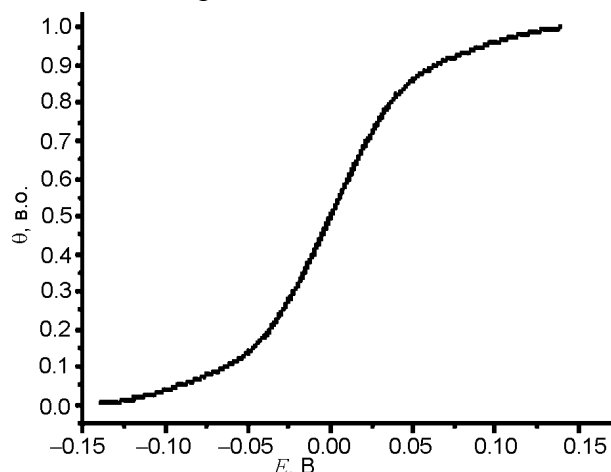


Рис. 3. Ізотерма Ленгмюра для параметра міжатомної взаємодії $g = 0$.

Псевдоємність можна представити добре відомим співвідношенням [1]:

$$C_\phi = q_I \cdot \frac{d\theta_I}{dE}, \quad (8)$$

тут q_I – кількість електричного заряду, який потрібний для повного моношарового заповнення атомами йоду поверхні нанопористого вуглецевого матеріалу.

Шляхом нескладних математичних перетворень з використанням рівнянь (7) і (8) в роботі [1] отримано співвідношення:

$$C_\phi = \frac{q_I \cdot F}{R \cdot T} \cdot \theta_I \cdot (1 - \theta_I), \quad (9)$$

що сигналізує про максимум C_ϕ при $\theta_I = 0,5$.

Для розрахунку максимального електричного заряду, який можна накопичити на поверхні електрода у вигляді моношару без взаємодії між атомами в адсорбційному шарі (параметр $g = 0$), було взято відоме значення розміру для негідратованого іона йоду 0,39 нм, а його поверхня складає $(0,39 \text{ нм})^2 = 15,21 \cdot 10^{-16} \text{ см}^2$. Тоді кількість частинок йоду (n), що може поміститися на 1 см^2 поверхні $n = (1/15,21) \cdot 10^{-16} = 6,6 \cdot 10^{14}$, а це відповідає електричному заряду $q = 1,6 \cdot 10^{-19} \text{ Кл} \times 6,6 \cdot 10^{14} \text{ см}^{-2} = 1,056 \cdot 10^{-4} \text{ (Кл/см}^2)$.

Легко показати, що розрахована максимальна псевдоємність електросорбції йоду згідно з рівнянням (6) складає $1,03 \cdot 10^{-3} \text{ Ф/см}^2$, для прикладу відповідне значення для водню відоме з літератури дорівнює $2,000 \text{ мФ/см}^2$.

Теоретично розрахована з використанням співвідношень (5), (6) вольт-фарадна залежність для процесу інтеркаляції-електросорбції I в пористу структуру нанопористого вуглецевого матеріалу представлена на рис. 4.

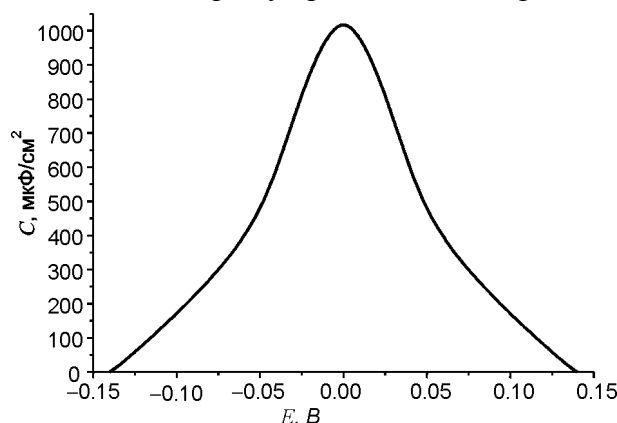


Рис. 4. Розрахована залежність ємності від електродного потенціалу для електросорбції йоду при $g = 0$.

Для визначення положення рівня Фермі (μ_c) АДВ була використана добре апробована методика в роботах [6, 7], використовуючи експериментально виміряну методом ЕІС на частоті 10^{-2} Гц вольт-фарадну залежність АДВ в 6 М розчині КОН (рис. 5а). Зменшення ємності на анодній вітці ($-0,11 \div -0,01 \text{ В}$) вольт-фарадної залежності пов'язано з фор-

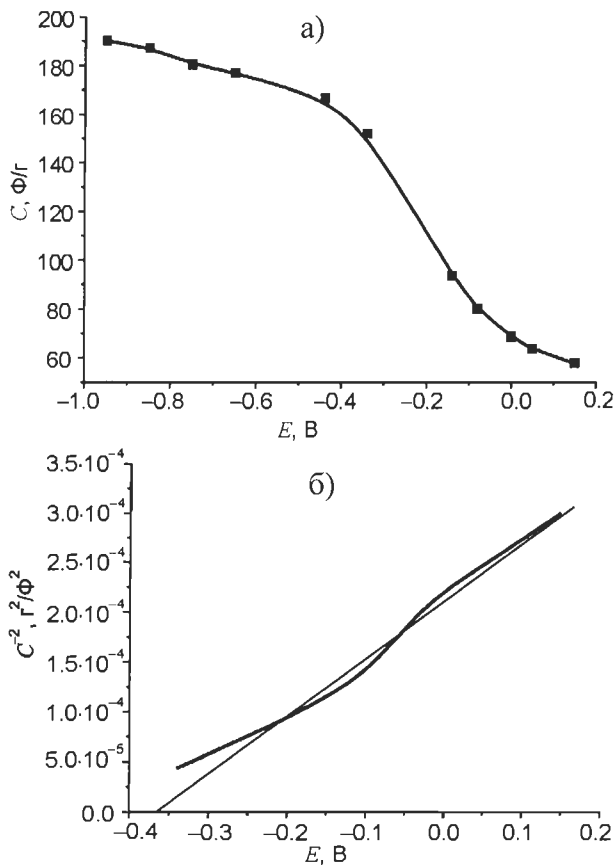


Рис. 5. Вольт-фарадна залежність (а) та залежність оберненого квадрата ємності від потенціалу електрода (б) активованого деревного вугілля в 6 М КОН.

муванням на поверхні АДВ, за даних умов, збідненої напівпровідникової області Мотта-Шоткі [10]. Доказом цього може служити прямолінійний характер даних вольт-фарадної залежності в координатах $C^{-2} - E$ (рис. 5б). Екстраполяція прямої до $C^{-2} = 0$ дає положення рівня Фермі АДВ $\mu_c = -4,14$ еВ, використовуючи відому шкалу енергій електрона у вакуумі біля поверхні матеріалу [10]. Відповідно до цієї шкали положення стандартного водневого електрода порівняння є на рівні $\mu_H = -4,5$ еВ.

Термодинамічною умовою розблокування поверхні згідно рівняння (6) є рівність електрохімічних потенціалів електрона на вуглиці і йоні йоду:

$$\bar{\mu}_{e^-}^C = \bar{\mu}_{e^-}^{I^-} \quad (10)$$

Записуємо відомі співвідношення для електрохімічних потенціалів через їх хімічні потенціали (μ_c) і внутрішні (електричні) потенціали (ϕ):

$$\begin{aligned} \bar{\mu}_{e^-}^C &= \mu_{e^-}^C - e^- \cdot \phi_C \\ \bar{\mu}_{e^-}^{I^-} &= \mu_{e^-}^{I^-} - e^- \cdot \phi_{I^-} \end{aligned} \quad (11)$$

Виводимо вираз для оборотного відносно електрона гальванопотенціалу межі розділу електроліту з нанопористим вуглецевим мате-

ріалом: $\mu_{e^-}^C - e^- \cdot \phi_C = \mu_{e^-}^{I^-} - e^- \cdot \phi_{I^-} \Rightarrow$
 $\Rightarrow \mu_{e^-}^{I^-} - \mu_{e^-}^C = e^- \cdot (\phi_{I^-} - \phi_C) = e^- \cdot \phi_{алс} \quad (12)$

$$\phi_{алс} = \frac{\mu_{e^-}^{I^-} - \mu_{e^-}^C}{e^-} \quad (13)$$

Процес електросорбції-інтеркаляції протікає при електродних потенціалах більш додатних від потенціалу розблокування поверхні ($\phi_{алс}$), що визначається співвідношенням (10), значення якого для деревного вугілля в 1 М КІ:

$$\phi_{алс} = \frac{-3,95 \text{ eV} + 4,14 \text{ eV}}{e^-} = 0,19 \text{ В} \quad (14)$$

Отримане значення $\phi_{алс} = 0,19$ В є рівноважним електродним потенціалом відносно стандартного водневого електрода порівняння.

ГАЛЬВАНОСТАТИЧНІ ДОСЛІДЖЕННЯ ВПЛИВУ ПСЕВДОЄМНІСНОГО ЗАРЯДУ

За допомогою даної методики нами було визначено ємнісні характеристики при різних струмових навантаженнях в 1 М розчині $\text{LiI} + 1 \text{ М ZnCl}_2$ і 6 М КОН та 1 М КІ. Типовий вигляд гальваностатичних циклів заряд-розряду симетричної системи прототипу суперконденсатора представлено на рис. 6. Розрядна ємність на активну масу одного електрода для цього (рис. 6б) циклу складає $C = 317$ Ф/г (згідно з (2)) з кулонівською ефективністю більше 90%. А цикл отриманий при таких же струмових навантаженнях в системі прототипу гібридного суперконденсатора в 6 М КОН з цинковим малополяризованим електродом забезпечує майже вдвічі менше значення питомої ємності $C = 164$ Ф/г (рис. 6а).

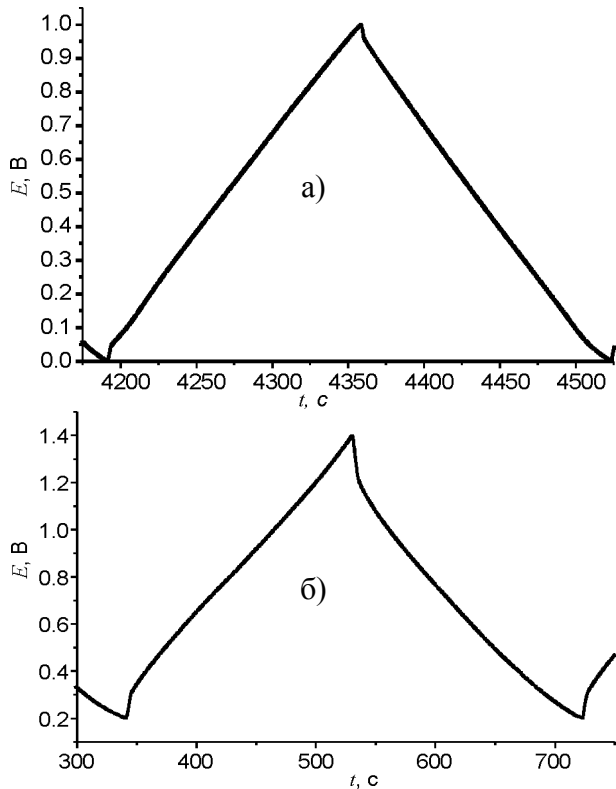


Рис. 6. Гальваностатичний цикл ($i = 1 \text{ A/г}$) в 6 М КОН (а) і 1 М КІ (б).

Залежності питомої ємності при різних струмових навантаженнях (рис. 7), C - i залежності ($1 \text{ A/г} \div 7 \text{ A/г}$) розраховані згідно (2), також ілюструють значно вищу енергетичну ефективність роботи нанопористого вугільного електрода в йодидному електроліті.

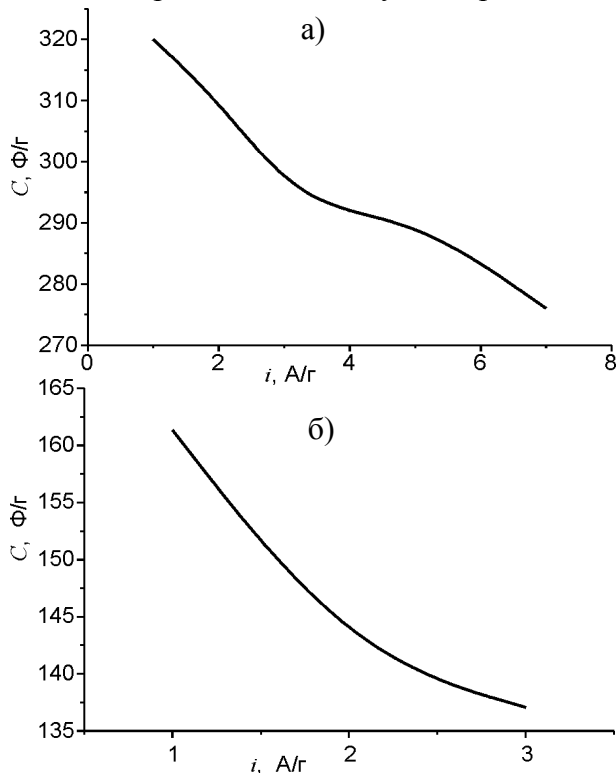


Рис. 7. Залежність C - i в 1 М КІ (а) і в 6 М КОН (б).

Гальваностатичні дослідження в системі прототипу електрохімічного гібридного конденсатора з цинковим анодом в $1 \text{ M LiI} + 1 \text{ M ZnCl}_2$ густиною струму $0,35 \text{ A/г}$ (рис. 8) показують кулонівську ефективність циклу $\eta = (526 \text{ Кл/г}/586 \text{ Кл/г}) \cdot 100 = 90\%$. Розрядна псевдоємність згідно (4), розрахована за даними які відповідають плато на розрядній кривій ($1,12 \div 1,24 \text{ В}$), приймає значення на грам нанопористого матеріалу рівне $C = 427 \text{ Кл/г}/0,12 \text{ В} = 3558 \text{ Ф/г}$. Як видно псевдоємнісний розряд відбувається в вузькому проміжку потенціалів $\Delta U = 0,12 \text{ В}$, що відповідає першій половині теоретично розрахованої вольт-фарадної залежності (рис. 4).

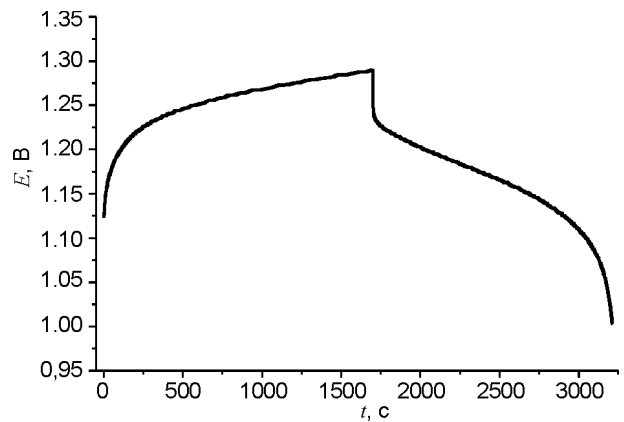
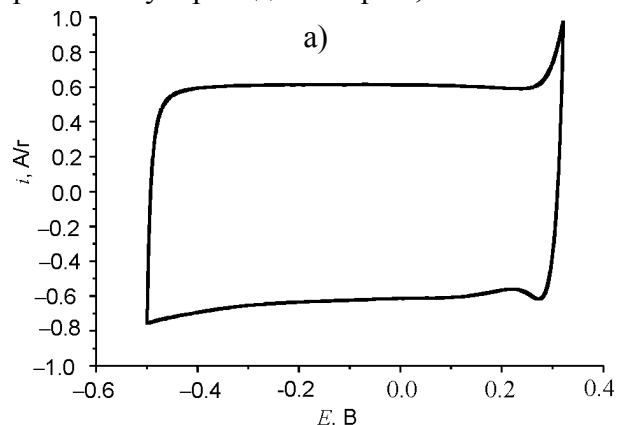


Рис. 8. Гальваностатичний заряд-розряд деревного вугілля в 1 М КІ ($i = 0,35 \text{ A/г}$).

ПОТЕНЦІОДИНАМІЧНІ ДОСЛІДЖЕННЯ ЗА ТРЬОХЕЛЕКТРОДНОЮ СХЕМОЮ

Для встановлення природи і механізму майже двохкратного зростання питомої ємності в йодидних було записано циклічну вольтамперну характеристику (ЦВА) електрода на основі активованого деревного вугілля в 1 М розчині КІ (рис. 9) в робочій області прототипу симетричного суперконденсатора $1,0 \text{ В}$.



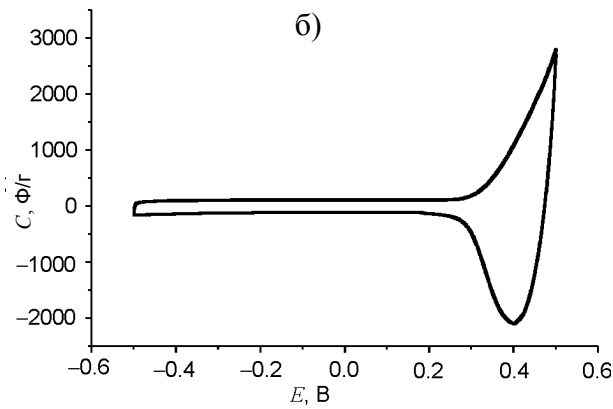


Рис. 9. ЦВА деревного вугілля в 1 М КІ $dE/dt=0,005$ В/с (а) і $dE/dt = 0,001$ В/с (б).

На ЦВА чітко видно дві області: 1) $0,26 \div -0,50$ В – типова залежність подвійного електричного шару без істотного вкладу псевдоємності (рис. 9а), 2) $0,26 \div 0,5$ В з домінуючою псевдоємністю (рис. 9б, ємність визначена відповідно до (3)). Для більш детального вивчення природи псевдоємності ЦВА була записана в досить вузькому проміжку $0,35 \div 0,5$ В (рис. 10а). Враховуючи добре відомий факт, відповідно до якого значення потенціалу розрядного мінімуму на рис. 10а $E = 0,469$ В ($C = 4680$ Ф/г) відрізняється від положення зарядного максимуму $E = 0,497$ В ($C = 8504$ Ф/г)

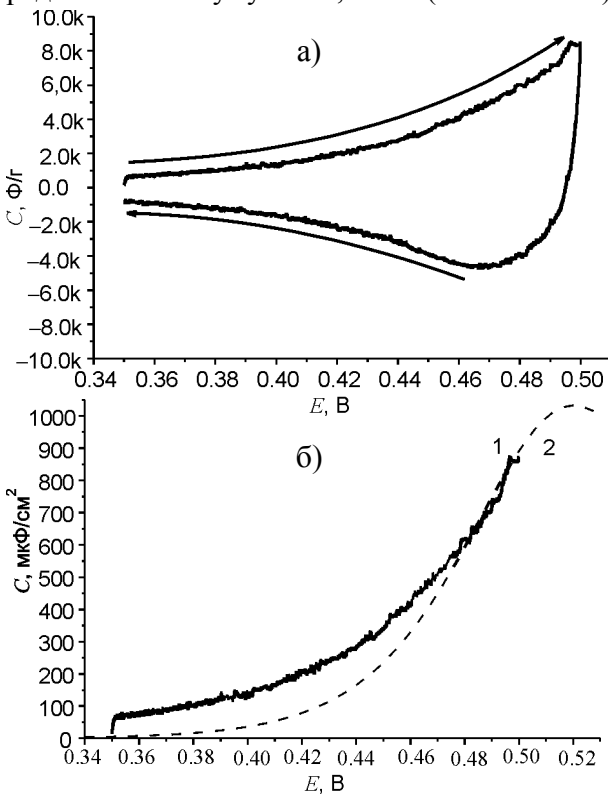


Рис. 10. а) – ЦВА деревного вугілля в 1 М КІ записана в координатах вольт-фарадної залежності згідно з (3) ($dE/dt = 2 \cdot 10^{-5}$ В/с; $m = 3$ мг), б) – частина ЦВА що відображає заряд електроду (крива 1) сумішена з лівою частиною рис. 4 (крива 2).

на $0,028$ В, що є дещо меншим від значення $(1/2) \cdot (R \cdot T/F) = 0,029$ В, процес псевдоємного заряд-розряду йонами йоду, згідно рівняння (6), можна вважати оборотнім з рівноважним потенціалом $(1/2) \cdot (0,497 \text{ В} + 0,469 \text{ В}) = 0,483$ В.

Розрядна ємність склала:

$$C = \frac{1,075 \text{ Кл}}{0,15 \text{ В} \times 3 \cdot 10^{-3} \text{ г}} = 2389 \text{ Ф/г} \quad (15)$$

Представлена на рис. 10б експериментальна вольт-фарадна залежність (крива 1), для максимального за наших умов заряду $0,85$ мФ/см², співпадає з першою половиною теоретичної вольт-фарадної залежності (9) при $0,49 \div 0,50$ В (крива 2).

ЕЛЕКТРОХІМІЧНА ІМПЕДАНСНА СПЕКТРОСКОПІЯ ПСЕВДОЄМНОСТІ І МОДЕЛЮВАННЯ ІМПЕДАНСНИХ ДАНИХ ДО ЕЕС

Діаграма Найквіста і залежності Бode (рис. 11) та частотна залежність ємності (рис. 13) при

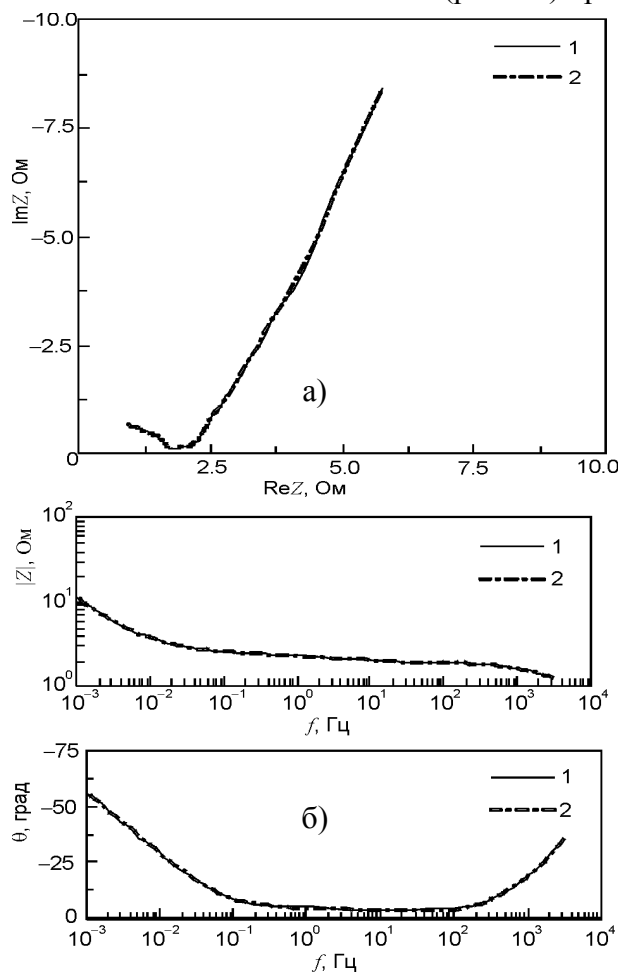


Рис. 11. Порівняння діаграм Найквіста (а) та залежностей Бode (б) для експериментальних даних (криві 1) та результатів моделювання до ЕЕС (криві 2).

$E = 0,47$ В мають типовий загальний вигляд, що характерний для ПЕШ межі розділу АДВ з електролітом. Для встановлення більш детального взаємозв'язку впливу пористої структури на ємнісні та кінетичні параметри заряд-розряду імпедансні дані моделювались згідно ЕЕС (рис. 12), яка враховує процеси внутрішньої релаксації пористої структури в процесі заряд-розряду [11]. Це дає можливість врахувати зміну внутрішніх характеристик пористої структури (внутрішній опір, ємність та опір перенесення заряду) на розблокованому електроді під час роботи електрода ЕХСК. Порам певного діаметра ставлять у відповідність RC -ланцюжок. Кожний RC -ланцюжок характеризується своєю сталою часу ($\tau = RC$). Як було показано в праці [12], пори з близькими значеннями сталої часу при роботі пористої структури проявляють себе однаково. Враховуючи вищеописані твердження обставини і використавши лінійну трансмісійну модель [13], для моделювання роботи пористої структури в йодидному розчині, імпедансні дані були змодельовані згідно ЕЕС (рис. 12) з наступною інтерпретацією складових елементів:

- R_{00} – опір провідності електроліту та матеріалів електрода;
- R_0 та C_0 – опір перенесення заряду через міжзеренні межі в матеріалі електрода та ємність міжзеренних меж;
- R_{jDL} та C_{jDL} – іонний опір провідності та ємність подвійного електричного шару в порах різного діаметру: $j = 1$ для макропор, $j = 2$ для мезопор, $j = 3$ для мікропор;
- R_{jPS} та C_{jPS} – опір переходу електрона з йону I на матеріал та ємність накопичена в результаті цього заряду в порах різного діаметру: $j = 1$ для макропор, $j = 2$ для мезопор з діаметрами від 5 нм до 50 нм, $j = 3$ для мезопор з діаметрами 2 ÷ 5 нм, $j = 4$ для мікропор з діаметрами від 1 до 2 нм, $j = 5$ для мікропор з діаметрами до 1 нм.

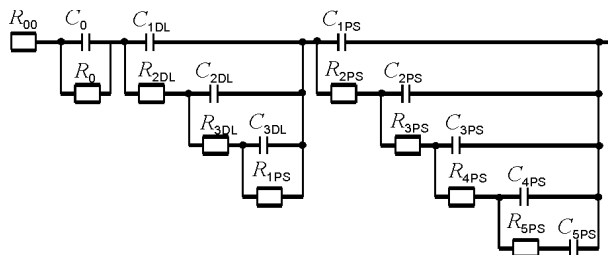


Рис. 12. Типова ЕЕС для моделювання ПЕШ та її параметри.

Вибір такої моделі пояснюється динамічною заряду електроду:

- спочатку електрони вимушені подолати міжчастинкові бар'єри і потрапити на поверхню АДВ;
- потім відбувається заряд ПЕШ на межі розділу електрод-електроліт;
- після повного заряду ПЕШ з подальшим збільшенням потенціалу відбувається розблокування електроду і починається процес псевдоємнісного накопичення заряду.

Очевидним є те що дана модель буде працювати виключно для процесів пов'язаних з псевдоємнісним накопиченням енергії, а у випадку відсутності псевдоємності R_{jPS} та C_{jPS} прямуватимуть до безмежності чим значно спростять схему.

Загальна ємність ПЕШ (без вкладу псевдоємності), визначена за параметрами ЕЕС (рис. 12), досягає 103 Ф/г з часом релаксації $\tau = 0,068$ с. Загальна псевдоємність отримана за результатами моделювання рівна 7279 Ф/г або 747 мкФ/см².

Таблиця 2

Параметри еквівалентної схеми

Параметр	Значення	Параметр	Значення	Параметр	Значення
R_{00} , Ом	0,109	R_{3DL} , Ом	0,1843	R_{3PS} , Ом	2,729
R_0 , Ом	1,199	C_{3DL} , Ф/г	93,055	C_{3PS} , Ф/г	1670
C_0 , Ф/г	0,0066	R_{1PS} , Ом	0,1972	R_{4PS} , Ом	10,08
C_{1DL} , Ф/г	0,0995	C_{1PS} , Ф/г	575,75	C_{4PS} , Ф/г	1941
R_{2DL} , Ом	0,4598	R_{2PS} , Ом	0,5245	R_{5PS} , Ом	46,76
C_{2DL} , Ф/г	9,915	C_{2PS} , Ф/г	1103	C_{5PS} , Ф/г	1988,5

Як видно з табл. 2 основна псевдоємність (54%) формується мікропорах АДВ. Часи релаксації псевдоємнісного накопичення заряду із збільшенням діаметра пор зменшу-

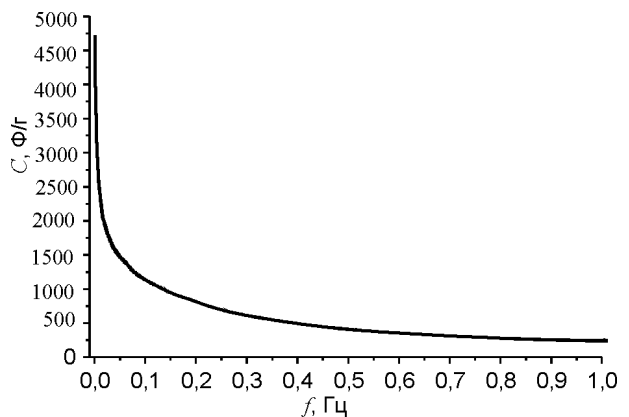


Рис. 13. Частотна залежність ємності АДВ в 1 М КІ при $E = 0,47$ В.

ються в ряду 372 с, 78 с, 18,2 с, 2,31 с, 0,45 с, які є значно більшими в порівнянні зі значеннями для суперконденсаторів без значного псевдоємнісного вкладу.

Як видно на рис. 13 максимальна ємність розрахована за формулою (1) становить $C = 4694$ Ф/г при частоті 10^{-3} Гц, що добре корелює із значенням розрядної ємності $C = 4680$ Ф/г згідно ЦВА (рис. 9а)

ВИСНОВКИ

1. Таким чином, в роботі показано, що використання псевдоємнісного вкладу в системі прототипу симетричного суперконденсатора, за рахунок заміни 6 М КОН на 1 М КІ в якості електроліту, збільшує майже вдвічі його ефективність і ємність.
2. Розрахований потенціал розблокування поверхні в йодиді калію 0,19 В корелює з початком фарадеївського процесу циклічної вольтамперної характеристики.
3. Визначені часи релаксації мають значно більші значення для псевдоконденсатора і досягають 372 с в порівнянні з 0,068 с для конденсатора подвійного електричного шару.
4. Отримані гальваностатичні, імпедансні і вольтамперометричні залежності дозволяють стверджувати, що процес електросорбції йоду відповідає добре відомій моделі без взаємодії між атомами в адсорбційному шарі з утворенням однієї фази C_xI . Експериментально визначений рівноважний електродний потенціал процесу становить 0,48 В.
5. Використання дослідженого ефекту дозволяє реалізувати досліджений нанопористий вуглецевий матеріал як оборотний електрод гібридного електрохімічного конденсатора, що циклює більше 500 Кл/г електрики.
6. Максимальна псевдоємність, що виміряна для активованого деревного вугілля складає 0,747 мФ/см² при максимально розрахованій псевдоємності 1,03 мФ/см².

ЛІТЕРАТУРА

1. Conway B.E. *Electrochemical Supercapacitors. Scientific Fundamentals and Technological Applications*. – Kluwer Academia. Plenum Publishers: New York, 1999.
2. Endo M., Takeda T., Kim Y.J., Koshiba K., Ishii K. High power electric double layer capacitor

(EDLC's); from operating principle to pore size control in advanced carbons//Carbon Science. – 2001. – Vol. 1, No. 3-4. – P. 117-128.

3. Frackowiak E., Beguin F. Carbon materials for the electrochemical storage of energy in capacitors//Carbon. – 2001. – Vol. 39. – P. 937-950.
4. Вольфович Ю.М., Сердюк Т.М. Электрохимические конденсаторы//Электрохимия. – 2002. – Т. 38. – С. 1043.
5. Дамаскин Б.Б., Петрий О.А. Электрохимия. – М.: Высшая школа, 1987. – 295 с.
6. Bakhmatyuk V.P., Venhryn V.Ya., Grygorchak I.I., Micov M.M., Kulyk Yu.O., On the hierarchy of the influences of porous and electronic structures of carbonaceous materials on parameters of molecular storage devices//Electrochimica Acta. – 2007. – Vol. 52. – P. 6604.
7. Bakhmatyuk V.P., Venhryn V.Ya., Grygorchak I.I., Micov M.M. Influence of chemical modification of activated carbon surface on characteristics of supercapacitors//Journal of Power Sources. – 2008. – Vol. 180. – P. 890-895.
8. Кютт Р.Н., Сморгонская Э.А., Гордеев С.К., Гречинская А.В., Данишевский А.М., Структурные исследования нанопористого углерода, получаемого из карбида кремния//ФТТ. – 1999. – Т. 41. – С. 1484.
9. Справочник по электрохимии/Под редакцией Сухотина А.М. – Л.: Химия, 1981. – 488 с.
10. Гуревич Ю.Я., Плесков Ю.В. Фотоэлектрохимия полупроводников. – М.: Наука, 1983. – 312с.
11. Изотов В.Ю. Оптимізація структури активованих вуглецевих матеріалів для суперконденсаторів//Наукові вісті НТУУ "КПІ". – 2009. – № 3. – С. 107-112.
12. Maletin Y.A., Strizhakova N.G., Izotov V.Y. et al. Novel type of storage cells based in electrochemical double-layer capacitors//New Promising Electrochemical Systems for Rechargeable Batteries. – 1996. – P. 363-372.
13. Hyun-Kon Song, Hee-Young Hwang, Kung-Hong Lee, H.Le Dao. The effect of pore size distribution on the frequency dispersion of porous electrodes//Electrochimica Acta. – 2000. – Vol. 45. – P. 2241-2257.

LITERATURA

1. Conway B.E. *Electrochemical Supercapacitors. Scientific Fundamentals and Technological Applications*. – Kluwer Academia. Plenum Publishers: New York, 1999.
2. Endo M., Takeda T., Kim Y., Koshiba K., Ishii K. High power electric double layer capacitor

- (EDLC's); from operating principle to pore size control in advanced carbons//Carbon Science. – 2001. – Vol. 1, No. 3-4. – P. 117-128.
3. Frackowiak E., Beguin F. Carbon materials for the electrochemical storage of energy in capacitors//Carbon. – 2001. – Vol. 39. – P. 937-950.
 4. Volfkovich Yu.M., Serdyuk T.M. Elektrokhimicheskiye kondensatory//Elektrokhimiya. – 2002. – T. 38. – S. 1043.
 5. Damaskin B.B., Petriy O.A. Elektrokhimiya. – M.: Vysshaya shkola, 1987. – 295 s.
 6. Bakhmatyuk B.P., Venhryn B.Ya., Grygorchak I.I., Micov M.M., Kulyk Yu.O., On the hierarchy of the influences of porous and electronic structures of carbonaceous materials on parameters of molecular storage devices//Electrochimica Acta. – 2007. – Vol. 52. – P. 6604.
 7. Bakhmatyuk B.P., Venhryn B.Ya., Grygorchak I.I., Micov M.M. Influence of chemical modification of activated carbon surface on characteristics of supercapacitors//Journal of Power Sources. – 2008. – Vol. 180. – P. 890-895.
 8. Kyutt R.N., Smorgonskaya E.A., Gordeyev S.K., Grechinskaya A.V., Danishevskiy A.M., Strukturnyye issledovaniya nanoporistogo ugleroda, poluchayemogo iz karbida kremniya//FTT. – 1999. – T. 41. – C. 1484.
 9. Spravochnik po elektrokhemii/Pod redaktsiyey. Sukhotina A.M. – L.: Khimiya, 1981. – 488 s.
 10. Gurevich Yu.Ya., Pleskov Yu.V. Fotoelektrokhi-miya poluprovodnikov. – M.: Nauka, 1983. – 312 s.
 11. Izotov V.Yu. Optimizatsiya strukturi aktivovanih vugletsevikh materialiv dlya superkon-densatoriv//Naukovi visti NTUU "KPI". – 2009. – № 3. – S. 107-112.
 12. Maletin Y.A., Strizhakova N.G., Izotov V.Y. et al. Novel type of storage cells based in lectrochemical double-layer capacitors//New Promising Electrochemical Systems for Rechargeable Batteries. – 1996. – P. 363-372.
 13. Hyun-Kon Song, Hee-Young Hwang, Kung-Hong Lee, H.Le Dao. The effect of pore size distribution on the frequency dispersion of porous electrodes//Electrochimica Acta. – 2000. – Vol. 45. – P. 2241-2257.