

ФІЗИКА, ТЕХНОЛОГІЯ ТА ВИРОБНИЦТВО ЕЛЕМЕНТІВ, ПРИЛАДІВ ТА СИСТЕМ ЕЛЕКТРОННОЇ ТЕХНІКИ

УДК 541.136.88, 541.135, 544.65

Б.П. Бахматюк, А.С. Курепа
Національний університет “Львівська політехніка”,
кафедра інженерного матеріалознавства і прикладної фізики

ЕЛЕКТРОСОРБЦІЯ ЙОДУ В МІКРОПОРАХ АКТИВОВАНОГО ВУГЛЕЦЕВОГО МАТЕРІАЛУ

© Бахматюк Б.П., Курепа А.С., 2012

У роботі, використовуючи стандартні електрохімічні методики гальваностатичного заряду-розряду і циклічної вольтамперометрії, досліджено механізм електросорбції іонів йоду в мікропори активованого вуглецевого матеріалу з великою доступною для йоду поверхнею $1900 \text{ м}^2/\text{г}$. Визначено стандартний електродний потенціал процесу електросорбції і отримано близькі значення максимальних розрахованої та експериментальної псевдоємностей $8,14$ і $8,3 \text{ Ф/м}^2$, відповідно. Отримані порівняно доволі значні питомі характеристики дослідженого матеріалу в системі прототипу гібридного електрохімічного суперконденсатора, на 600-му циклі: $h = 91\%$, $P_n = 4,24 \text{ Вт/г}$, $C_n = 1164 \text{ Кл/г}$, $W_n = 0,343 \text{ Вт} \cdot \text{год/г}$.

Ключові слова: псевдоконденсатор, активований вуглецевий матеріал, електросорбція.

In this paper was investigated the mechanism of ion electrosorption of iodine into the micropores of activated carbon material with a large accessible for iodine surface $1900 \text{ м}^2/\text{g}$ using standard electrochemical methods cyclic voltammetry and galvanostatic cycling. Determined standard electrode potential of electrosorption and obtained close to the maximum of calculated and experimental values of the pseudocapacity 8.14 and 8.3 F/м^2 respectively. Obtained relatively high characteristics of investigated material in a system of the prototype of hybrid electrochemical supercapacitor: on 601-th cycle – $h = 91\%$, $P = 4.24 \text{ W/g}$, $C = 1164 \text{ C/g}$, $W = 0.343 \text{ W} \cdot \text{h/g}$.

Key words: pseudocapacitors, activated carbon material, electrosorption.

Вступ

Електрохімічні суперконденсатори (ЕСК) – джерела живлення, що нині динамічно розвиваються і займають проміжне місце між традиційними конденсаторами та акумуляторами – можна поділити за принципом роботи на дві основні групи. До першої групи зараховують конденсатори подвійного електричного шару (КПЕШ), робота яких базується на основі процесу блокування робочих електродів. До другої групи належать псевдоконденсатори (ПСК), що працюють на розблокованих електроосадженням, окисно-відновними або електросорбційними процесами електродах [1, 2]. Псевдоємнісні процеси дають змогу отримати від 10 до 100 разів більші електричні ємності порівняно з електростатичним накопиченням енергії. Добре вивчені процеси електроосадження свинцю на золоті та водню на платині при потенціалах, що не досягають

їх виділення у вільному стані [1]. Електросорбція аніонів CN^- та Γ нітридами перехідних металів для побудови ЕСК досліджена в роботах [3, 4]. Незважаючи на доволі велике різноманіття матеріалів (оксиди і нітриди металів, полімери, різні модифікації вуглецю), мікропористі активовані вуглецеві матеріали (АВМ) з добре розвиненою поверхнею $S_n = 1000\text{--}2600 \text{ м}^2/\text{г}$ залишаються найпоширенішими матеріалами для створення КПЕШ та доволі перспективними для ПсК. Так, наприклад, в роботах [5, 6] було показано здатність мікропористих активованих вуглецевих матеріалів з питомою поверхнею за методом Брунауера, Еммета і Теллера (БЕТ) $S_n = 1000 \text{ м}^2/\text{г}$ до значного псевдоємнісного заряду 2000 Ф/г в розчинах йодидів. Враховуючи добрі донорні властивості, розмір та низьку енергію гідратації іона йоду (Γ) [7, 8], він становить, на нашу думку, значний інтерес для дослідження процесу його електросорбції в мікропорах комерційного АВМ Norit DLC Supra 30. Дослідженню механізму електросорбції йоду з розчину йодидів металів в мікропори АВМ та дослідженню реалізації цього процесу для побудови гібридного електрохімічного суперконденсатора (асиметричний суперконденсатор) присвячена наша робота.

Методика експерименту

В якості АВМ використаний комерційний матеріал Norit DLC Supra 30 (NS) з загальною питомою площею $S_n = 1900 \text{ м}^2/\text{г}$ за БЕТ (відповідно до специфікації виробника) і розподілом поверхні мікропор $1810 \text{ м}^2/\text{г}$ та мезопор $90 \text{ м}^2/\text{г}$. А в роботі [9] показано, що діаметр мікропор ($1810 \text{ м}^2/\text{г}$) цього матеріалу перебуває в інтервалі $0,6 \text{ нм} < d < 2 \text{ нм}$. Для досліджень були використані електроди з активною масою $m_a = 1\text{--}14 \text{ мг}$ з добавкою $5\text{--}10 \%$ маси зв'язуючого і $10\text{--}20 \%$ ацетиленової сажі або графіту для підвищення електропровідності. Електрохімічні дослідження були проведені в двох- та трьохелектродних скляних комірках з цинковим протиелектродом (анод) та хлорсрібним електродом порівняння. Для запобігання впливу протиелектрода на виміряні значення досліджуваного електрода в трьохелектродних комірках використовувався великий оборотний цинковий свіжозачищений електрод. Всі виміряні електродні потенціали представлені відносно стандартного водневого електрода. В якості електроліту використаний водний розчин $20\% \text{ LiI} + 15\% \text{ ZnCl}_2$. Для його приготування застосовували солі марки "хч" та бідистильовану воду. Електрохімічні вимірювання здійснені з використанням вимірювального комплексу AUTOLAB PGSTAT30. Питомі характеристики: ємність, енергію, потужність та кулонівську ефективність, з гальваностатичних залежностей визначали за відомими формулами:

$$\begin{aligned} C_n &= I_p \times t_p / (\Delta U \times m_a), \\ W_n &= U_{\text{сеп}} \times I_p \times t / m_a, \\ P_n &= U_{\text{сеп}} \times I_p / m_a, \\ \eta &= (I_p \times t_p) / (I_3 \times t_3) \times 100\%, \end{aligned} \quad (1)$$

тут $U_{\text{сеп}}$ – середня розрядна напруга; I_p та I_3 – струми розряду та заряду; t_p та t_3 – відповідно час розряду та заряду.

Результати та їх обговорення

Добре відома здатність мікропор АВМ до адсорбції йоду з його розбавленого водного розчину для визначення йодного індексу. Йодний індекс являє собою фундаментальний параметр, що є мірою мікропор (до 2 нм). За оцінками [10, 11] йодний індекс може досягати $1,1 \text{ мг}$ адсорбованого йоду на 1 м^2 поверхні мікропор АВМ. Під час адсорбції кожен атом йоду відтягує на себе електрон поверхні АВМ, переходячи в адсорбований стан $I_{\text{адс}}$, що з врахуванням йодного індексу $1,1 \text{ мг/м}^2$ та електрохімічного еквівалента йоду $13,16 \times 10^{-4} \text{ г/Кл}$ відповідає електричному заряду поверхні $q = 0,836 \text{ Кл/м}^2$. Отримане значення $q = 0,836 \text{ Кл/м}^2$ приймаємо за максимальну здатність поверхні АВМ (заповнення поверхні $q = 1$) заряджатися адсорбованими атомами йоду. Кількість можливих

центрів заповнення залежать як від питомої поверхні, так і від густини станів на рівні Фермі. Отже, для дослідженого матеріалу максимальний питомий заряд $q \times q \times S_n = 0,836 \text{ Кл/м}^2 \times 1 \times 1810 \text{ м}^2/\text{г}$ ($1900 \text{ м}^2/\text{г}$) = 1513 Кл/г (1588 Кл/г). Значення йодного індексу для дослідженого матеріалу АВМ, з врахуванням діаметра атома йоду – 0,272 нм [12], відповідає 38% моношарового заповнення всієї поверхні мікропор. Максимально можлива величина адсорбції Γ_0 досягається за умови, що всі активні центри зайняті атомами адсорбованої речовини (адсорбата), тобто $q = 1$. Цей процес можна представити ізотермою Ленгмюра [13], що зв'язує величину адсорбції Γ з концентрацією адсорбата c :

$$\Gamma = \Gamma_0 \frac{c}{c + b}, \tag{2}$$

тут b – постійна величина для цієї пари адсорбент адсорбат (відношення констант десорбції і адсорбції), чисельно дорівнює концентрації адсорбата, при половині заповнених активних центрів ($q = 0,5$).

Для реалізації й дослідження процесу електросорбції йоду використали стандартні електрохімічні методи: гальваностатичний заряд-розряд і циклічну вольтамперометрію в системі прототипу асиметричного суперконденсатора:



тут C_x – поверхня АВМ.

Наведений на рис. 1 гальваностатичний цикл електрода ($m_a = 14 \text{ мг}$) показує добру здатність дослідженого матеріалу до оборотного процесу електросорбції йоду на катоді за рівнянням:



де $0 < \theta < 1$; K – константа адсорбційної рівноваги; c_{Γ^-} – концентрація іонів йоду в розчині; E – потенціал процесу.

А на аноді відбувається добре оборотний процес:

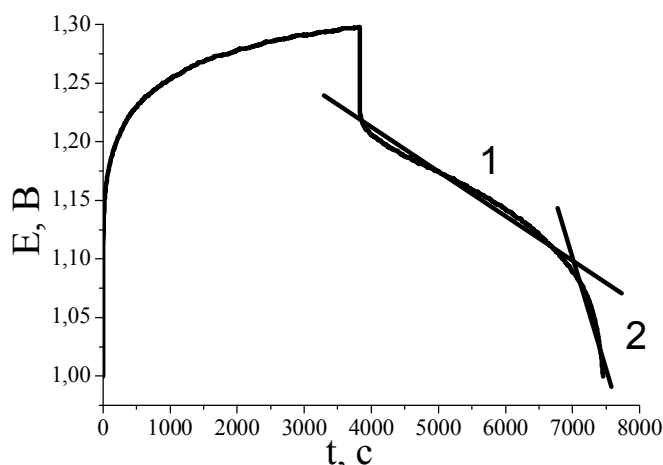


Рис. 1. Гальваностатичний цикл заряд-розряд електрода з АВМ, густина струму становила $i = 2,5 \text{ мА/см}^2$

Загальний струмотворчий процес суперконденсатора можна подати так:



Розрядна ємність циклу (рис. 1) становить 1293 Кл/г з кулонівською ефективністю 96%. Як відомо гальваностатичний заряд-розряд електрохімічного конденсатора являє собою пряму похилу лінію і відповідно до цього отриманий розряд (рис. 1), можна розбити на дві ділянки (рис. 1). Псевдоємність визначена на першій прямолінійній ділянці розряду дорівнює 12520 Ф/г та 2475 Ф/г – для другої (рис. 1). Електрохімічну оборотність процесу хемосорбції підтверджує розряд (рис. 2) електрода електричною ємністю 940 Кл/г після 48-годинної експозиції в 3% розчині I₂ в насиченому розчині KI. Тут потрібно відмітити значно більшу ефективність електрохімічного заряду електрода для отримання максимальної розрядної ємності.

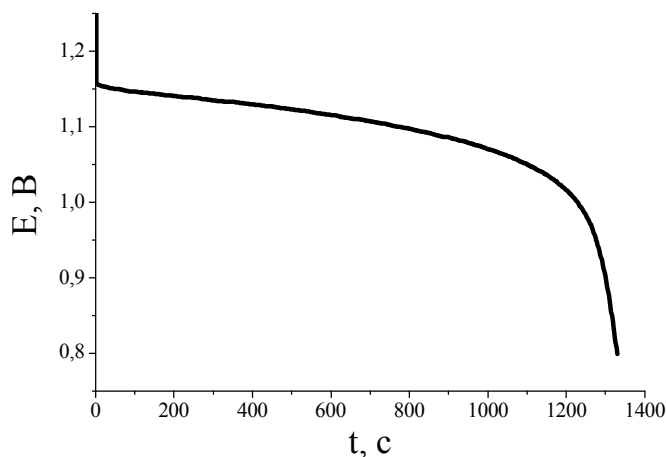


Рис. 2. Гальваностатичний розряд електрода з АВМ, після 48-годинної експозиції в розчині I₂, густиною струму $i = 5 \text{ mA/cm}^2$ ($t_e = 48 \text{ год}$)

Як видно з рис. 1 та 2 процес електросорбції відбувається в малому проміжку потенціалів – 150–200 мВ, що може бути доказом відсутності міжатомної взаємодії g в адсорбційному шарі [1, 2]. Досліджений процес електросорбції (4) можна зобразити ізотермою Ленгмюра. Ізотерму Ленгмюра за моделлю, що не враховує міжатомну взаємодію в адсорбційному шарі ($g = 0$), можна подати добре відомим співвідношенням [1]:

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

$$E = E_0 - \frac{R \cdot T}{F} \ln \frac{\theta_I}{1-\theta_I} \quad (8)$$

тут E – електродний потенціал.

Із рівняння (7) випливає, що досліджуваний нами процес електросорбції відбувається в деякій області електродного потенціалу, що відповідає зміні θ_I від 0 до 1. На відміну від електрохімічної реакції в акумуляторі, для якої в ідеальному випадку існує рівноважний потенціал електрохімічної реакції, для досліджуваної системи не існує єдиного потенціалу процесу електросорбції, як це добре видно на графічному зображенні ізотерми Ленгмюра, рис. 3.

Для реакції (4) ємність визначається співвідношенням:

$$C = q_I \cdot \frac{d\theta_I}{dE}, \quad (9)$$

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

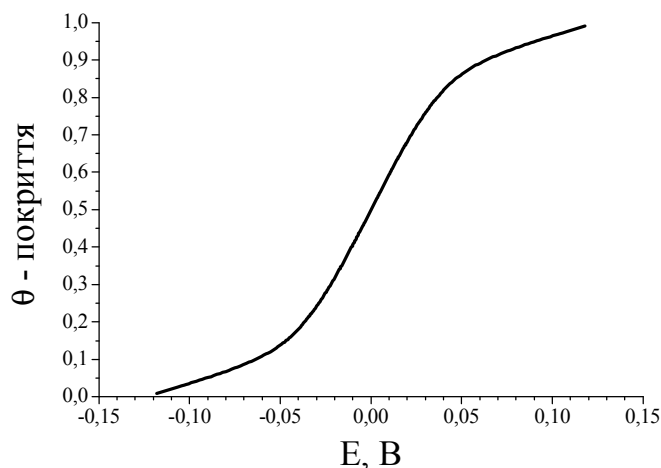


Рис. 3. Ізотерма Ленгмюра для параметра міжатомної взаємодії $g = 0$

Шляхом нескладних математичних перетворень з використанням рівнянь (2) і (3) в роботі [1] отримано співвідношення:

$$C = \frac{q_I \cdot F}{R \cdot T} \cdot \theta_I \cdot (1 - \theta_I), \tag{10}$$

що сигналізує про максимум C при $\theta_I = 0,5$, який для нашого досліджуваного процесу електросорбції йоду відповідає $8,14 \text{ Ф/м}^2$ (15552 Ф/г), а розрахована вольт-фарадна залежність для дослідженого процесу електросорбції йоду наведена на рис. 4.

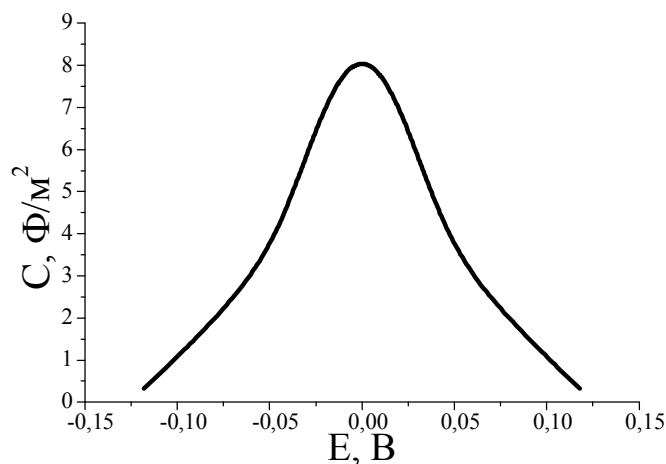


Рис. 4. Розрахована теоретична залежність питомої ємності від електродного потенціалу для процесу електросорбції йоду в пористу структуру АВМ

Стандартним електродним потенціалом поверхневої адсорбційної сполуки C_xI , як видно з рівняння (10), буде його потенціал при $\theta_I = 0,5$. Для визначення стандартного електродного потенціалу E^0 дослідженого процесу електросорбції йоду АВМ була записана циклічна вольтамперна (ЦВА) залежність електрода ($m_a = 1 \text{ мг}$) за трьохелектродною схемою (рис. 5).

Прямий і зворотний хід ЦВА відображає процеси електросорбції й деелектросорбції за схемою (4) та співвідношеннями (7, 8) можна подати добре відомим кінетичним рівняннями [1]:

$$i = z \cdot F \cdot k_I \cdot (1 - q) \cdot c_{I^-} \cdot e^{(1-b) \frac{E \cdot F}{R \cdot T}} \tag{11}$$

$$i = z \cdot F \cdot k_{-1} \cdot q \cdot e^{-\beta \frac{E \cdot F}{R \cdot T}} \quad (12)$$

тут k_1 , k_{-1} – константи швидкості прямої і зворотної реакції, β – коефіцієнт перенесення (фактор Бренстеда).

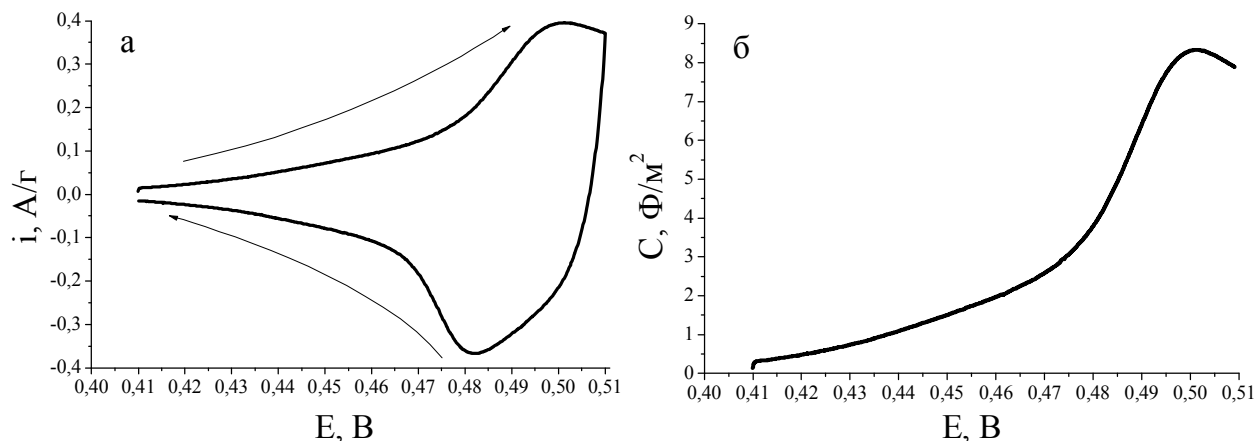


Рис. 5. Циклічна вольтамперограма електрода з NS ($m_a = 1 \cdot 10^{-3}$ г) записана з швидкістю лінійної розгортки $v_p = 2,5 \cdot 10^{-5}$ В/с (а) і вольт-фарадна залежність питомої ємності, побудована на основі представленої циклічної вольтамперограми (б)

На рис. 5а добре видно анодний максимум при 0,500 В і катодний мінімум при 0,483 В. Максимум відображає формування C_xI , а мінімум – відновлення цієї сполуки з утворенням вихідних компонент. Пікові струми $i = 0,396$ і $0,367$ А/г близькі за своїми значеннями, а їхні потенціали зсунені один відносно другого на 0,017 В, що менше від потенціалу $R \cdot T / F = 0,056$ В, який визначає оборотність реакції [14]. Незалежно від концентрації c_T , коефіцієнтів дифузії або швидкостей електронного перенесення, середнє арифметичне цих потенціалів $(0,483 + 0,500) / 2$ дорівнює стандартному електродному потенціалу процесу електросорбції йоду АВМ $E^0 = 0,492$ В. Враховуючи добре відоме співвідношення:

$$i = C \cdot \frac{dE}{dt} \quad (\text{А/м}^2), \quad (13)$$

побудована експериментальна вольт-фарадна залежність (рис. 5б) за прямим ходом ЦВА (рис. 5а) з максимумом $8,3 \text{ Ф/м}^2$, що є близьким до розрахованого значення.

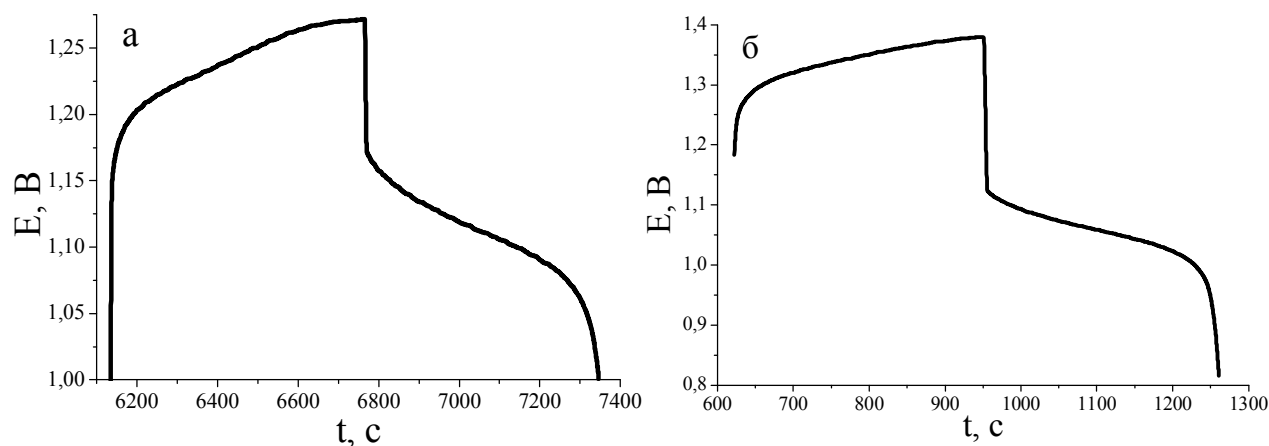


Рис. 6. Гальваностатичне циклювання заряд-розряд електрода з $m_a = 2$ мг: 500-й цикл з струмовим навантаженням $i = 2 \text{ А/г}$ (а) і 600-й цикл з $i = 4 \text{ А/г}$ (б)

Для визначення кулонівської ефективності (h) циклювання, ємнісних і енергоємнісних та потужних характеристик на масу дослідженого матеріалу використовувались маленькі електроди ($m_a = 2$ мг) з великою внутрішньою поверхнею пор $S_{вн} = 3,8$ м². Наведений на рис. 6а 500-й цикл характеризується $h = 92\%$ з розрядною псевдоємністю 11212 Ф/г, розрядними питомою ємністю, енергоємністю і потужністю відповідно $C_n = 1152$ Кл/г, $W_n = 0,358$ Вт×год/г, $P_n = 2,24$ Вт/г.

Підвищення потужності до 4,24 Вт/г на 600-му циклі відбувається без істотних змін характеристик циклу порівняно з меншою потужністю. Він характеризується $h = 91\%$, $C_n = 1164$ Кл/г, $W_n = 0,343$ Вт×год/г.

Висновки

1. Реалізовано процес електросорбції йоду на поверхні мікропористого активованого вугілля з великою вимірною розрядною електричною ємністю $C_n = 1293$ Кл/г, що є близькою до розрахованого максимального значення 1513 Кл/г.

2. Визначено стандартний електродний потенціал утворення адсорбційної сполуки C_xI , що становить 0,492 В.

3. Досліджено оборотність електросорбції йоду на поверхні вуглецевих матеріалів.

4. Отримані високі характеристики дослідженого матеріалу після значної кількості циклів (кулонівська ефективність $h = 91\%$, питома потужність $P_n = 4,24$ Вт/г, питома кількість електрики $C_n = 1164$ Кл/г, питома енергія $W_n = 0,343$ Вт×год/г) дають змогу вважати його перспективним для побудови гібридного електрохімічного суперконденсатора.

1. Conway B.E. *Electrochemical Supercapacitors* // N.Y.: Plenum Publishing, 1999. 698 p. 2. Shukla A.K., Sampath S. and Vijayamohan K. *Electrochemical supercapacitors: Energy storage beyond batteries* // *Current Science*. 2000. V.79. P.1656. 3. Yong Zhang, Hui Feng, Xingbing Wu, Lizhen Wang, Aiqin Zhang, Tongchi Xia, Huichao Dong, Xiaofeng Li, Linsen Zhang. *Progress of electrochemical capacitor electrode materials: A review*// *Int J Hydrogen Energy* .2009;34:4889–4899. 4. Choi D. *Synthesis, structure and electrochemical characterization of transition metal nitride supercapacitors derived by a two-step transition metal halide approach* // Pittsburgh: Carnegie Mellon University; 2005. 5. B.P. Bakhmatyuk, B.Ya. Venhryn, I.I. Grygorchak, M.M. Micov. *Influence of chemical modification of activated carbon surface on characteristics of supercapacitors* // *J. of Power Sources*, 180 (2008) 890-895. 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 – 6610. 7. Мищенко К.П., Полторацький Г.М. *Термодинамика и строение водных и неводных растворов электролитов* // Л.: Химия, 1976. 328 с. 8. Рабинович В.А., Хавин З.Я. *Краткий химический справочник* // Издательство “Химия”, Ленинградское отделение, 1978. 392 с. 9. Кравчик А.Е. *Исследование структуры и свойств нанопористых углеродных материалов, полученных методом термохимической обработки карбидов* // *Критические технологии. Мембраны*. – 2003. – №19. – С. 3–12. 10. *Activated carbon* [Електронний ресурс] / Wikimedia Foundation, Inc. Режим доступу : \WWW/ URL http://en.wikipedia.org/wiki/Activated_carbon - 10.05.2012 p. 11. Belyakov A.I., Brintsev A.M., Khodyrevskaya N. *Proc. 14-th International Seminar on Double Layer Capacitors and Hybrid Energy Storage Devices* // Deerfield Beach (USA). 2004. P.84. 12. *Йод* [Електронний ресурс] / Wikimedia Foundation, Inc. Режим доступу : \WWW/ URL <http://uk.wikipedia.org/wiki/Йод> - 16.05.2012 p. 13. Гельфман М.И., Ковалевич О.В., Юстратов В.П., *Коллоидная химия: Учебник для вузов* / Ред. О.П. Панайотти // СПб.: Издательство “Лань”, 2003. 336 с. 14. Дамаскин Б.Б., Петрий О.А., Цирлина Г.А. *Электрохимия*. – 2-е изд., испр. и перераб. – М.: Химия, КолосС, 2006. – 672 с.