

Р.І. Мерена, І.М. Будзуляк, В.І. Мандзюк, Р.П. Лісовський, Б.І. Рачій, Н.Я. Іванічок
Вплив виду електроліту на питому ємність електрохімічних конденсаторів

*Прикарпатський національний університет імені Василя Стефаника,
вул. Шевченка, 57, Івано-Франківськ, 76025, Україна*

Методами імпедансної спектроскопії та вольтамперометрії досліджено поведінку конденсаторних систем на основі вуглецевих матеріалів у водних і апротонних розчинах електролітів. Встановлено, що катіони K^+ , Li^+ та TEA^+ входять в пори АВМ в сольватованому стані, причому розміри даних іонів задовольняють ряду $K^+ < Li^+ < TEA^+$. Розмір аніона BF_4^- є меншим, порівняно з розмірами катіонів в апротонних розчинах. За рахунок цього ємність ЕК на основі водних розчинів електролітів є більшою за ємність відповідних ЕК у неводних електролітах.

Ключові слова: електрохімічний конденсатор, подвійний електричний шар, активований вуглецевий матеріал, водний і апротонний електроліт.

Стаття поступила до редакції 12.09.2010; прийнята до друку 15.12.2010.

Вступ

Енергетика та кінетика електродних процесів на межі розділу електрод/електроліт є визначальними для роботи пристроїв, що працюють за принципом заряду-розряду подвійного електричного шару (ПЕШ). Їх оцінка здійснюється, головним чином, за величиною густини струму через активну площу електроду та ємністю поведінкою ПЕШ на його поверхні як функції електродного потенціалу.

Для зведення до мінімуму впливу фарадеївських процесів у пристроях зберігання електричної енергії на процес накопичення заряду (ідеально поляризований електрод), коли струм використовується лише для зарядки подвійного електричного шару (ПЕШ), необхідно в процесі отримання і модифікації матеріалу електроду добиватися такого стану його поверхні, який би не приводив до редокс-реакцій на границі розділу електрод/електроліт. В якості такого матеріалу найбільш часто використовують високопористий вуглець, який, будучи дешевим і доступним, в той же час є хімічно стійким до більшості електролітів. Ці та ряд інших переваг (висока провідність, велика питома поверхня) є причиною значного наукового і практичного інтересу до нанопористого вуглецю як електродного матеріалу для електрохімічних конденсаторів. Не менш важливою складовою, яка визначатиме ефективність функціонування ЕК, є вид застосованого електроліту (водний чи апротонний) та склад розчиненої солі чи основи [1].

Мета роботи полягає у встановленні закономірностей перебігу електрохімічних процесів

на межі розділу АВМ/електроліт в залежності від стану розвинутої поверхні, яка формувалася шляхом підбору технологічних параметрів при його отриманні і модифікації, та виду застосованого електроліту.

І. Експеримент

В якості вихідного матеріалу було використано активоване вугілля, отримане із сировини рослинного походження методом активаційної карбонізації фруктових кісточок (ВК), та вугілля синтетичного походження, отримане методом карбонізації фенолформальдегідних смол (Аусфер) і дивінілбензолічного сополімеру (СКС). Хімічна модифікація та термічна обробка даних матеріалів істотним чином впливає на їх морфологію та адсорбційно-структурні характеристики – питому площу поверхні та повний об'єм пор (табл. 1).

Властивості досить широкого ряду систем, особливо електрохімічних, зручно вивчати за відгуком цієї системи на зовнішній синусоїдальний сигнал. У цьому плані найбільш доцільним є використання методу імпедансної спектроскопії для розв'язання вказаної вище задачі, оскільки він дає можливість проводити дослідження в досить широкому інтервалі частот ($\nu = 10^6 - 10^{-3}$ Гц) [2, 3]. Метод спектроскопії електрохімічного імпедансу базується на реєстрації частотних залежностей (спектрів, годографів) імпедансу електрохімічної комірки з подальшою їх інтерпретацією, використовуючи апарат електричних еквівалентних схем [2].

Таблиця 1
Вплив хімічної обробки різних АВМ на їх морфологічні властивості

Вид АВМ	Обробка	S, м ² /г	V, см ³ /г
ВК	Вихідний	645	0,697
	Обробка HNO ₃	895	1,09
	T = 773 К	1033	1,04
Аусфер	Вихідний	840	0,724
	Обробка HNO ₃	985	1,11
	T = 773 К	1129	1,1
СКС	Вихідний	1168	1,2
	Обробка HNO ₃	1195	1,24
	T = 773 К	1223	1,25

Для одержання діаграм Найквіста було використано трьохелектродну електрохімічну комірку [4], в якій в якості робочого електроду використовувався АВМ, допоміжний електрод був аналогічний робочому, а електродами порівняння служили хлор-срібний електрод Ag/AgCl [5], у випадку водного електроліту (потенціал вуглецевого матеріалу відносно електроду порівняння становив -0,33 – -0,28 В) і Li/Li⁺ електрод у випадку апротонного електроліту (потенціал нульового заряду відносно електроду порівняння становив 2,8-2,9 В).

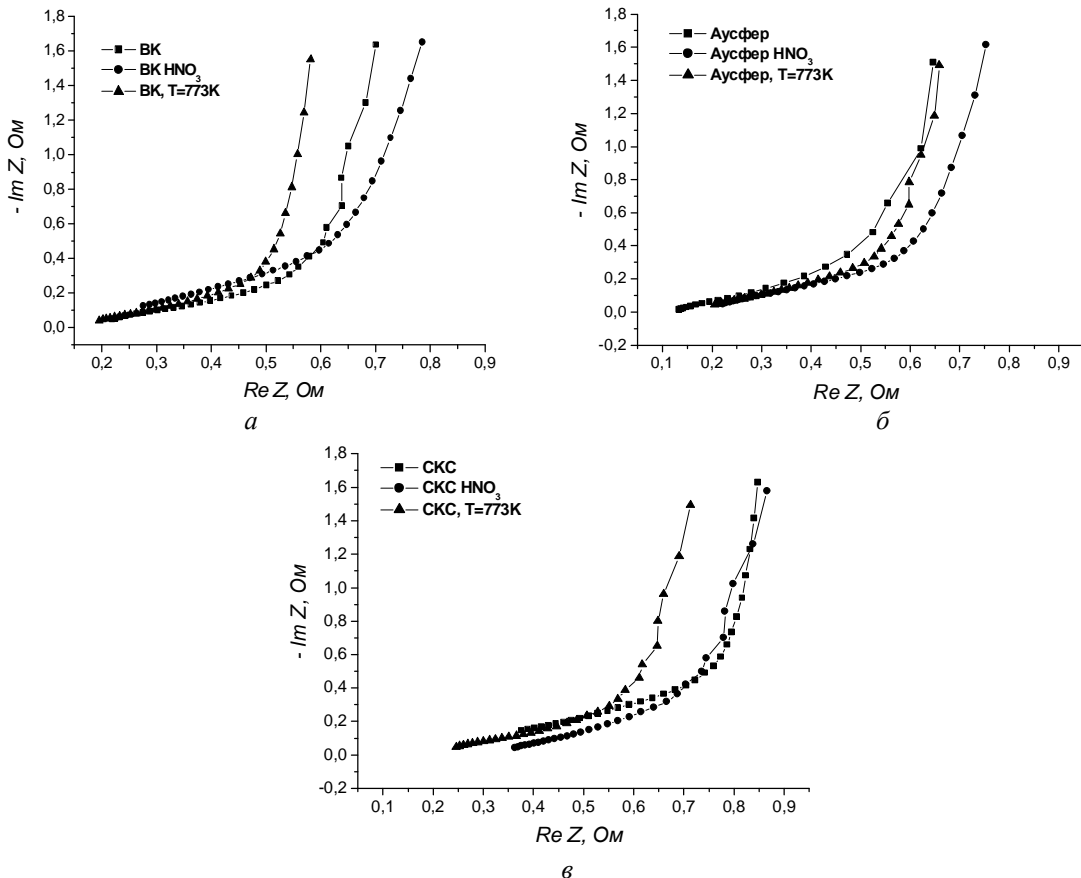


Рис. 1. Діаграми Найквіста для АВМ типу ВК (а), Аусфер (б) і СКС (є).

Потенціодинамічні дослідження проводились на потенціо/гальваностаті AUTOLAB PGSTAT100 з швидкістю розгортки потенціалу від 1 до 0,1 мВ/с.

II. Результати та обговорення

Конденсаторні системи на основі водних розчинів електролітів

Імпедансні спектри для трьох вихідних АВМ [6], а також для цих же матеріалів після хімічної та термічної обробки суттєво не відрізняються з точки зору їх якісного вигляду, а тільки характеризуються перерозподілом повного імпедансу системи (рис. 1). На одержаних діаграмах Найквіста в області високих частот спостерігається невелика ділянка у вигляді півкола, що вказує на наявність незначних фарадеївських процесів на межі розділу електрод – електроліт, а також на мінімальний внесок псевдоємності у загальну ємність ЕК [7].

Як виявилось, електронно-йонні процеси на межі розділу дрібнодисперсних вуглецевих матеріалів з електролітом істотно залежать як від природи катіонної складової йоногенної компоненти, так і аніонної. Вивчення поляризації ПЕШ для АВМ типу Аусфер йонами лужних металів (Li⁺, Na⁺, K⁺, Cs⁺) показали збільшення здатності до заряду для термічно модифікованого вуглецю в даному ряді: 97,5 Ф/г, 123 Ф/г, 178 Ф/г, 225 Ф/г, відповідно (рис. 2). Це можна пояснити зростанням розміру

гідратованої оболонки, оскільки густина заряду катіона вища (найвища для Li^+ , найнижча для Cs^+ , тоді як для Na^+ і K^+ спостерігається проміжна поведінка) [8]. Встановлена закономірність добре корелює з появою слабкої здатності Cs^+ до специфічної адсорбції внаслідок зростання йонного радіуса в ряді $\text{Li}^+ - \text{Cs}^+$, що призводить до зменшення енергії гідратації йона і збільшення здатності до адсорбції.

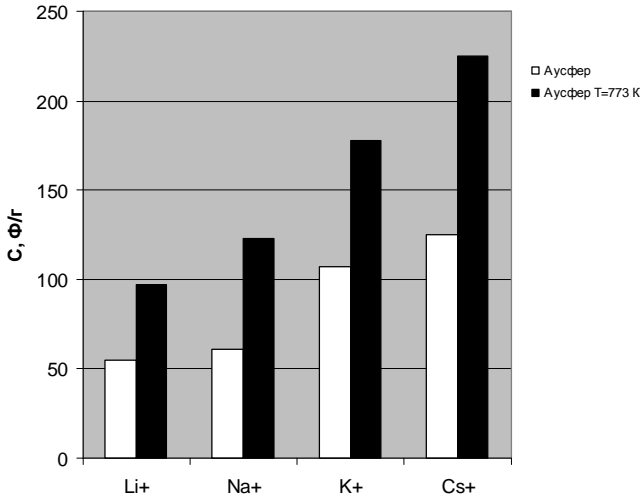


Рис. 2. Ємності ЕК на основі АВМ типу Аусфер до та після термічної обробки при температурі 773 К у різних розчинах водних електролітів.

Таким чином, всі досліджені йони (крім Cs^+) не зазнають дегідратації та десольватації за даних умов і, заряджаючи ПЕШ, займають місце у зовнішньому шарі Гельмгольца. Катіони Cs^+ мають деяку здатність до дегідратації, а тому займають проміжне положення між внутрішньою і зовнішньою частиною шару Гельмгольца.

методом, базується на системному підході, при якому досліджуваний об'єкт розглядається як еквівалентна електрична схема, яка містить в собі елементи, що характеризують дану міжфазну границю розділу. Зазвичай, імпедансні залежності для активованих вуглецевих матеріалів моделюють RC-еквівалентним ланцюжком. Проте, в цьому випадку виникають труднощі з підбором параметрів еквівалентної схеми, оскільки в своїй більшості вуглецеві матеріали мають складний розподіл пор за розміром. Одним із можливих способів подолання такої перешкоди є заміна RC-схеми еквівалентною схемою, поданою на рис. 3 [9]. Розрахунок параметрів елементів

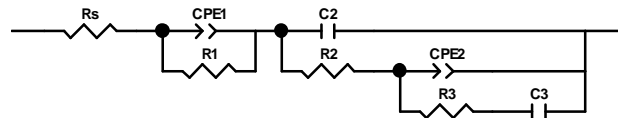


Рис. 3. Еквівалентна електрична схема для моделювання діаграм Найквіста, отриманих для системи АВМ/ органічний електроліт.

еквівалентної схеми здійснювався в автоматичному режимі за допомогою інсталюваної комп'ютерної програми FRA-2. Отримані значення використовувалися як вихідні для більш точного наближення $-\text{Im } Z = f(\text{Re } Z)$ – кривих за допомогою комп'ютерної програми обробки імпедансних спектрів ZView – 2 (результати наближення подані на рис. 4). Відносна похибка по кожному із параметрів еквівалентної схеми не перевищує 5 %, параметр $\chi^2 = 10^{-4} \div 10^{-5}$, що свідчить про правомірність запропонованого вибору. У даній еквівалентній схемі опір R_s відображає опір електроліту, підвідних контактів та провідників. Його можна вважати константою для даної електрохімічної системи, яка

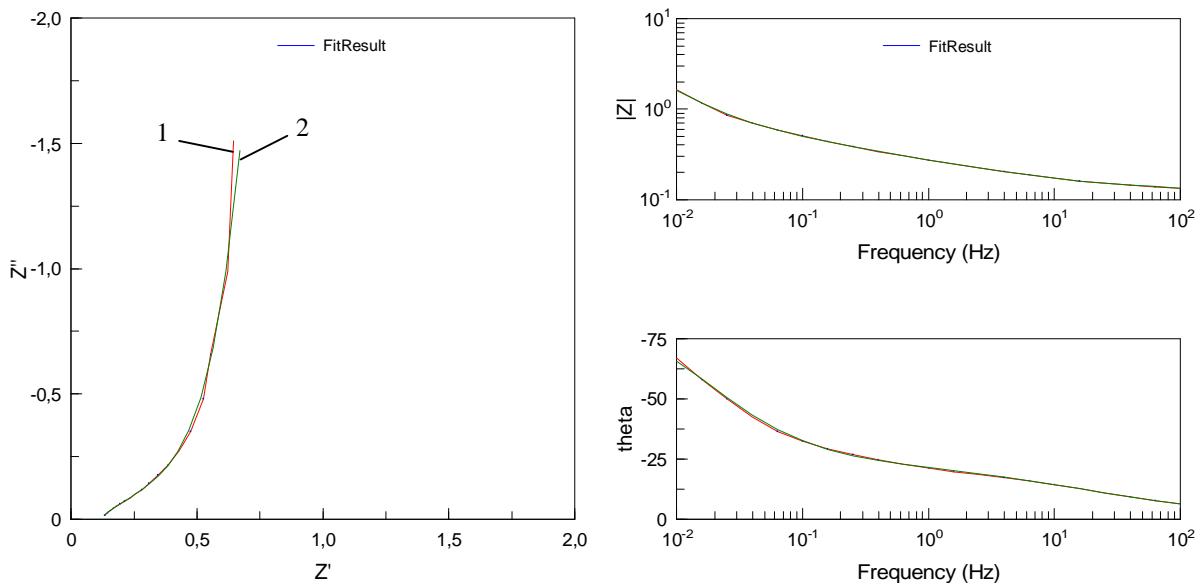


Рис. 4. Типові експериментальна (1) і теоретична (2) діаграми Найквіста (а) та Бode – криві (б) для АВМ типу ВК.

Структурне моделювання процесів на базі експериментальних даних, отриманих імпедансним

не залежить від величини поляризації. Елемент CPE_1 являє собою елемент постійної фази дифузійного

типу (значення експоненціального множника n , який входить у формулу для розрахунку імпедансу цього елемента $Z_{CPE}(j\omega) = A^{-1}(j\omega)^{-n}$, рівний 0,48), що відповідає дифузії іонів електроліту до міжфазної границі електрод-електроліт. Елемент R_1 являє собою опір даного дифузійного процесу. Наступна ланка еквівалентної схеми у вигляді $C_2 \parallel R_2$ відповідає за процес формування ПЕШ в транспортних порах, і являє собою неоднорідно розподілену ємність ПЕШ та опір, який чиниться цьому процесу. Елемент CPE_2 відповідатиме, згідно отриманих даних, процесу дифузії іонів в робочих порах вуглецевого матеріалу (значення $n = 0,58$), R_3 – опору їх проникнення в робочі пори, C_3 – накопиченій ємності ПЕШ в робочих порах.

Автоматичний розрахунок параметрів еквівалентної схеми (насамперед, сумарної ємності $C_2 + C_3$), дає можливість побудувати вольт-фарадні залежності для АВМ (рис. 5). Низьке значення питомої ємності в додатній області потенціалів характерне практично для всіх відомих матеріалів, зокрема і для водних розчинів гідроксиду калію. Це

просторового заряду в твердому тілі при його додатній поляризації. Тому існує необхідність симетризації вольт-фарадних характеристик, в першу чергу за рахунок забезпечення високої густини станів біля рівня Фермі активованого вуглецю. Положення останнього відіграє винятково важливу роль для процесів, які проходять на границі розділу електрод/електроліт, особливо в додатній області потенціалів для певного виду аніонів. Як видно з рис. 5, хімічна та термічна обробка кісточки вугілля приводить не тільки до зростання питомої ємності активного матеріалу, але й до незначної симетризації вказаних залежностей. Очевидно, хімічне відмивання ВК зумовлює очищення поверхні матеріалу від функціональних груп та домішок, сприяє прищепленню ОН-груп розчинника в додатній області потенціалів. Для матеріалів синтетичного походження суттєвих змін на залежностях $C = f(E)$ не спостерігається (рис. 5) [6, 9].

З метою виявлення протікання можливих хімічних реакцій, в першу чергу окисно-відновних, в області потенціалів $-1 \div 0,2$ В, які обумовлюють

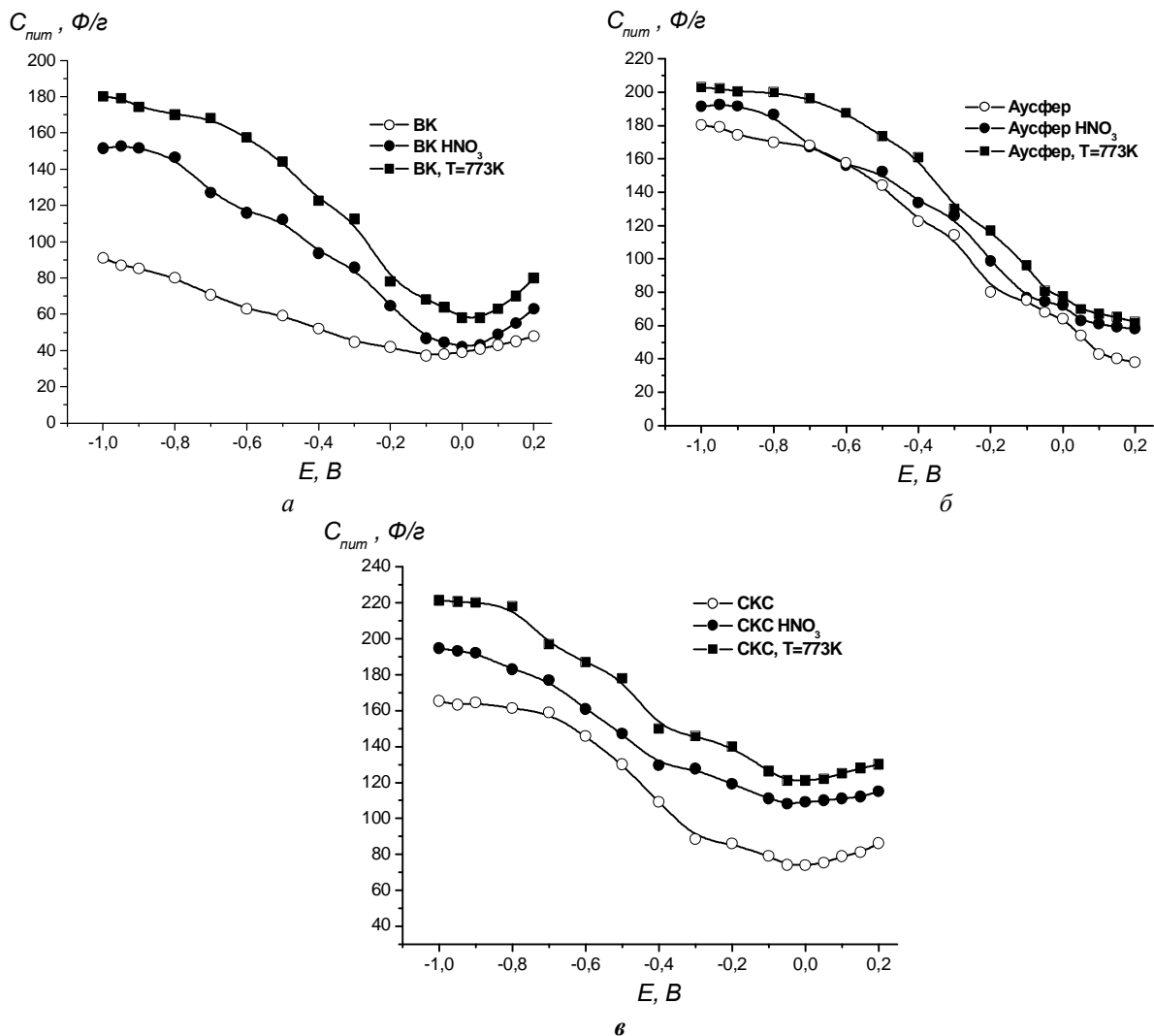


Рис. 5. Вольт-фарадні залежності для АВМ типу ВК (а), Аусфер (б) і СКС (в).

зумовлено, головним чином, шунтуванням ємності шару Гельмгольца, різким розширенням області

появу поряд із ємністю ПЕШ так званої псевдоємності, було отримано циклічні

вольтамперограми (рис. 6) вуглецевих електродів на основі ВК з використанням вище наведеної трьохелектродної комірки з хлор-срібним електродом порівняння. Швидкість сканування s становила 5, 8, 10, 20, 30, 40 і 50 мВ/с. З отриманих результатів слідує, що в зазначеному діапазоні потенціалів виміряні струми в основному неіндуктивні, тобто торкаються тільки електростатичних взаємодій йонів і поверхні електроду. Проте, характерною

При вищих швидкостях сканування добре виражені ефекти викривлення на потенціодинамічних кривих, спричинені високим внутрішнім опором ЕК, що є початком так званого ефекту “голодування” електроліту [11]. Даний ефект пов’язаний з вилученням йонів електроліту з пор завдяки їх адсорбції на поверхні ПЕШ.

Конденсаторні системи на основі органічних розчинів електролітів

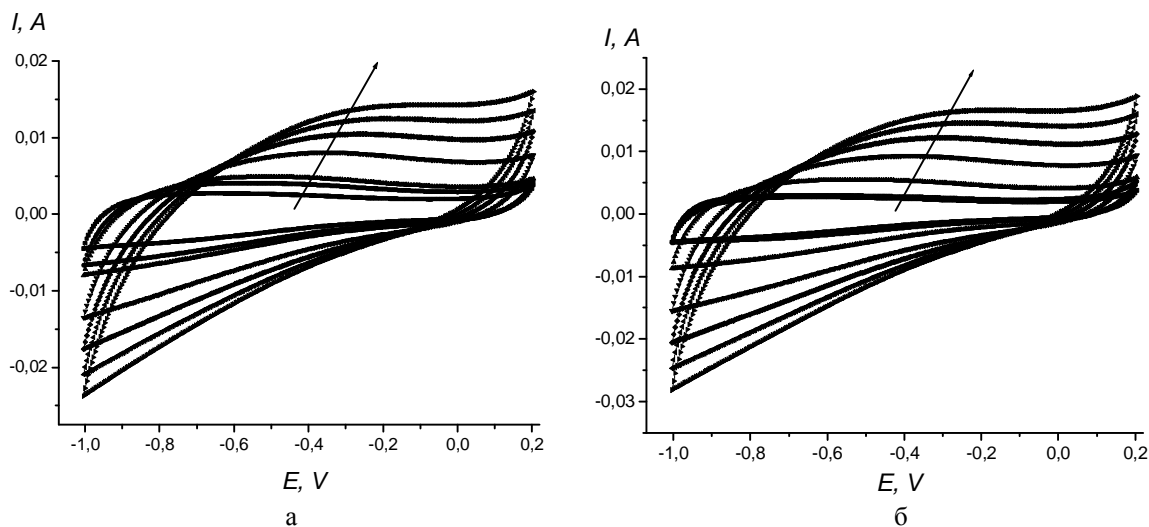


Рис. 6. Циклічні вольтамперограми АВМ типу ВК до (а) та після (б) хімічної обробки азотною кислотою (швидкість сканування становила 5, 8, 10, 20, 30, 40 і 50 мВ/с; стрілка вказує напрям збільшення s).

особливістю поведінки досліджуваних електрохімічних систем в залежності від швидкості сканування є чітко виражена несиметричність відносно нульового струму ($I = 0$), а також відмінність в кількості пропущеного заряду при анодній і катодній поляризації при малих значеннях s (5 ÷ 10 мВ/с). Приймаючи до уваги, що в даній області ємність матеріалу забезпечується в основному від’ємними йонами електроліту (ОН-групами), можна зробити висновок про активне входження цих груп в пори АВМ. Крім того, на отриманих вольтамперограмах помітна незначна опуклість, яку, згідно [10], можна приписати поверхневим функціональним групам, які вносять вклад в загальну ємність АВМ за рахунок так званої псевдоємності. Даний факт також підтверджує результати імпедансної спектроскопії щодо наявності останньої. Проте, при збільшенні швидкості сканування спостерігається зменшення вказаного піку та вирівнювання значень кількості електрики при анодному і катодному процесі. Можна припускати, що електрохімічні процеси в досліджуваній системі виявляються при менших значеннях розгортки потенціалу, тоді як при його збільшенні дані процеси не “встигають” проявити себе.

Потенціодинамічні криві також підтверджують факт збільшення ємності АВМ, відмитого в азотній кислоті. Несиметричність даних кривих відносно потенціалу нульового заряду вказує на відмінність між розмірами йонів K^+ і OH^- .

Дослідження АВМ проводилося паралельно у неводних (апротонних) розчинах електролітів. Вплив сольватації на взаємодію йон-пора в неводних розчинах може виявлятися більше, ніж у водних, описаних вище, за рахунок того, що сольватовані молекули більші за розмірами, ніж молекули H_2O . Тому перехід до неводних розчинів електролітів повинен зменшити питому ємність, яка забезпечується катіонами електроліту [1]. Для підтвердження цього було проведено дослідження АВМ в розчинах двох електролітів, які містили катіони літію (Li^+) і тетраетиламонію (TEA^+) з одним і тим же аніоном BF_4^- (рис. 7). Типові потенціодинамічні криві вуглецевих електродів для термічно модифікованого АВМ типу ВК в розчині тетрафторборату літію ($LiBF_4/PC$) і тетрафторборату тетраетиламонію ($TEABF_4/PC$) в пропілен карбонаті подано на рис. 8. Значення ємності, яка забезпечується катіонами Li^+ і TEA^+ та аніонами BF_4^- в апротонних електролітах подані в табл. 2.

З вигляду вольтамперограми, отриманої для термічно модифікованого АВМ (час термічної обробки $t = 90$ хв, температура обробки $T = 873$ К), зануреного в розчин $LiBF_4/PC$, можна зробити висновок, що розмір йонів Li^+ є більшим за розмір йонів BF_4^- , оскільки площа під кривою лівіше потенціалу нульового заряду, де ємність ПЕШ забезпечується катіонами, є меншою за площу справа, де ємність забезпечується аніонами. Беручи до уваги, що розмір несольватованого йона літію є значно меншим, ніж розмір BF_4^- , можна

Таблиця 2

Значення ємності, що забезпечується йонами апротонних електролітів для АВМ різних сортів

Тип вуглецю	ВК			Аусфер			СКС		
	Li ⁺	TEA ⁺	BF ₄ ⁻	Li ⁺	TEA ⁺	BF ₄ ⁻	Li ⁺	TEA ⁺	BF ₄ ⁻
С, Ф/г	21	27	46	23	31	50	26	33	55

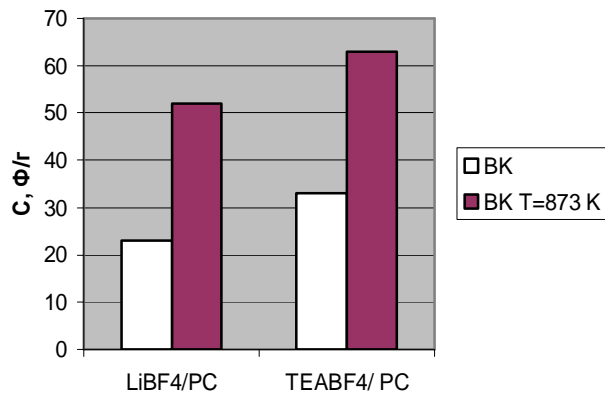


Рис. 7. Ємності ЕК, отримані для АВМ типу ВК до та після термічної обробки при температурі 873 К в розчинах органічних електролітів.

стверджувати, що йони літію входять в пори АВМ у сольватованому стані. Аналогічний спад ємності при потенціалах, нижчих потенціалу нульового заряду, виявлено також в розчині TEABF₄/PC. На основі вище наведених міркувань та згідно даних табл. 2 і рис. 8 можна зробити висновок, що розмір катіона TEA⁺ є меншим за розмір сольватованого йона Li⁺.

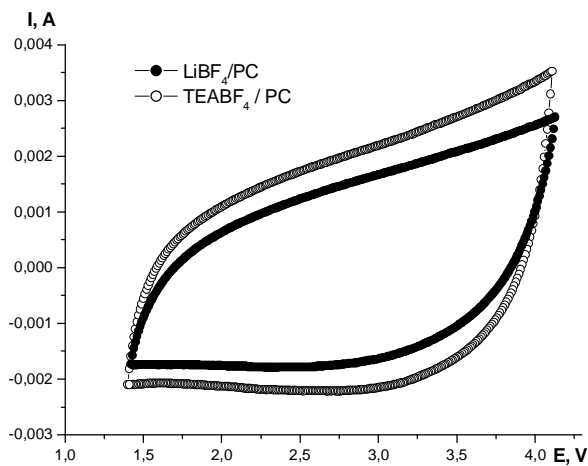


Рис. 8. Потенціодинамічні криві для АВМ типу ВК ($t = 90$ хв, $T = 873$ К) в апротонних електролітах LiBF₄/PC та TEABF₄/PC.

З імпедансних кривих (рис. 9) можна встановити, що досліджувані системи поведуть себе як типові конденсатори в частотному інтервалі 0,01-100 Гц. Крива на рис. 9 може бути поділена на три основні області [12]. В низькочастотному інтервалі ($f < 0,1$ Гц) АВМ поводить себе як пористий матеріал і ac -сигнал виявляє значну кількість пор в об'ємі. Ця область кривої $Z'' = f(Z')$ називається площинною

областю, а фазовий кут асимптотично наближається до $-80 \dots -90^\circ$.

Друга область знаходиться в межах $10 \text{ Гц} < f < < 0,1 \text{ Гц}$, де ac -сигнал детектує менш пористий матеріал, а нахил кривої на комплексній площині становить майже 45° . Характеристики плато з нахилом 45° залежать від багатьох чинників, що включають властивості вуглецю, товщину електроду, характеристики сепаратора і електроліту і т.д. ЕК за заданих умов відрізняються один від одного тільки вибором солі електроліту.

У високочастотній області пористий електрод поводить себе подібно до плоскої поверхні і тому отримана ємність є нижча порівняно з рівноважною ємністю при $\omega \rightarrow 0$. Ця область імпедансної кривої (зазвичай при $f = 100$ Гц) використовується для визначення послідовного опору ЕК, $Z'_{(w=0)} = R_{\text{int}}$. Для визначення провідності і опору електроліту використовували значення, отримане при апроксимації діаграми Найквіста в точці $Z'_{(w=\infty)} = R_{\text{int}}$.

Взаємозв'язок фазового кута з частотою (рис. 10) для досліджуваних систем дає підстави стверджувати, що ідеальна поведінка ЕК (зсув фаз $q = -90^\circ$ в області низьких частот) не досягається в жодному з використовуваних електролітів. Деяко

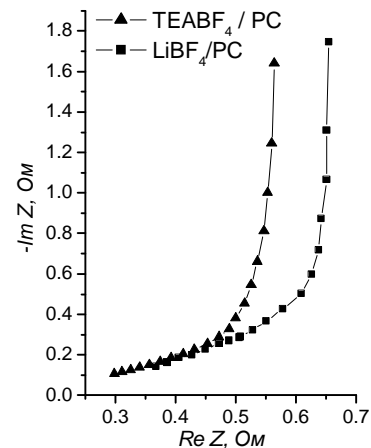


Рис. 9. Діаграми Найквіста для АВМ типу ВК ($t = 90$ хв, $T = 873$ К) в апротонних електролітах LiBF₄/PC та TEABF₄/PC.

нижче абсолютне значення фазового кута для LiBF₄/PC може бути викликано, як різницею розмірів катіонів електроліту, так і властивостями електроліту, насамперед його в'язкістю.

Висновки

1. Методами імпедансної спектроскопії та

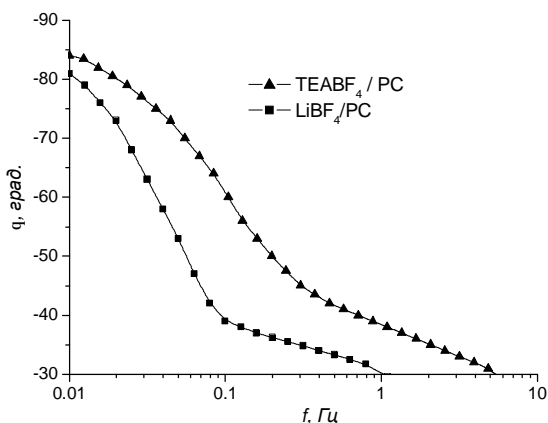


Рис. 10. Залежність фазового кута від частоти для АВМ типу ВК ($t = 90$ хв, $T = 873$ К) в апротонних електролітах LiBF₄/PC та TEABF₄/PC.

потенціодинамічного аналізу досліджено вплив складу електроліту на енергоємнісні характеристики ЕК на основі вуглецевих матеріалів. Для електрохімічних систем з електролітами різної природи підбрано еквівалентні електричні схеми, які задовільно описують процеси, що відбуваються як на межі розділу електроліт / електрод, так і в матриці вуглецевого матеріалу.

2. Встановлено, що питома ємність ЕК на основі

вуглецевих матеріалів визначається видом використовуваного електроліту і природою розчинених в ньому солей та основ. Розмір іона та його сольватної (гідратної) оболонки є ключовим чинником, який визначатиме експлуатаційне значення ємності конденсаторної системи.

Робота виконана в рамках проекту UKX2-9200-IF-08 за фінансової підтримки CRDF/USAID та МОН України (М/130-2009).

Мерена Р.І. – кандидат фізико-математичних наук, м.н.с. кафедри матеріалознавства і новітніх технологій;

Мандзюк В.І. – кандидат фізико-математичних наук, доцент кафедри радіофізики і електроніки;

Лісовський Р.П. – кандидат фізико-математичних наук, м.н.с. спільної науково-дослідної лабораторії фізики магнітних плівок;

Рачій Б.І. – кандидат фізико-математичних наук, м.н.с. кафедри матеріалознавства і новітніх технологій;

Іванічок Н.Я. – аспірант кафедри матеріалознавства і новітніх технологій.

- [1] G. Salitra, A. Soffer, L. Eliad, Y. Cohen, D. Aurbach. Carbon Electrodes for Double-Layer Capacitors I. Relations Between Ion and Pore Dimensions // *Journal of The Electrochemical Society*, **147** (7), pp. 2486-2493 (2000).
- [2] З.Б. Стойнов, Б.М. Графов, Б. Савова-Стойнова, В.В. Елкін. *Електрохімічний імпеданс*. Наука, М. 331 с. (1991).
- [3] Э. Егер, А. Залкинд. *Методы измерения в электрохимии*. Мир, М. 585 с. (1977).
- [4] А.П. Шпак, І.М. Будзуляк, Р.П. Лісовський, Р.І. Мерена, М.В. Беркешук. *Отримання та модифікація нанопористого вуглецю для молекулярних накопичувачів електричної енергії*. ІФМ НАН України, К. 82 с. (2006).
- [5] О.В. Білий. *Фізична хімія*. ЦУЛ, Фітосоціоцентр, К. 364 с. (2002).
- [6] І.М. Будзуляк, В.І. Мандзюк, Р.П. Лісовський, Р.І. Мерена, М.В. Беркешук. Електрохімічні характеристики конденсаторних систем, сформованих на основі хемічно модифікованого вуглецю // *Наносистеми, наноматеріали, нанотехнології*, **4** (3), сс. 569-583 (2006).
- [7] Ю.М. Вольфович, Т.М. Сердюк. Электрохимические конденсаторы // *Электрохимия*, **38** (9), сс. 1043 – 1068 (2002).
- [8] Б.П. Бахматюк, Б.Я. Венгрин, И.И. Григорчак. М.М. Мицов, Ю.О. Кулик Критерии и механизмы емкостного и псевдоемкостного накопления заряда в активированном углероде в свете его нанопористой структуры и электронного строения // *Электрохимическая энергетика*, **7** (2), сс. 78-83 (2007).
- [9] Б.К. Остафійчук, І.М. Будзуляк, І.І. Григорчак, І.Ф. Миронюк. *Наноматеріали в пристроях генерування і накопичення електричної енергії*. Видавничо-дизайнерський відділ ЦІТ, Івано-Франківськ. 200 с. (2007).
- [10] E. Frackowiak, K. Jurewicz, S. Delpeux, F. Béguin. Nanotubular materials for supercapacitors // *Journal of Power Sources*, **97-98**, pp. 822-825 (2001).
- [11] В. E Conway. Electrochemical supercapacitors. Scientific fundamentals and technological applications // Kluwer Academic / Plenum Publ., N. Y. 698 p. (1999).
- [12] M. Arulepp, L. Permann, J. Leis, A. Perkson, K. Rumma, A. Jānes, E. Lust. Influence of the solvent properties on the characteristics of a double layer capacitor // *Journal of Power Sources*, **133**, pp. 320-328 (2004).

R.I. Merena, I.M. Budzulyak, V.I. Mandzyuk, R.P. Lisovsky, B.I. Rachiy, N.Y. Ivanichok

The Effect of Electrolyte Type on Specific Capacity of Electrochemical Supercapacitors

Vasyl Stefanyk Precarpathian National University, 57 Shevchenko Street, Ivano-Frankivsk, 76025, Ukraine

The behavior of capacitor systems on carbon materials base in water and aprotic electrolytes is investigated by impedance spectroscopy and voltametry methods. It is set, that K^+ , Li^+ , and TEA^+ cations are introduced into activated carbon material in solvated state, moreover size of those ions satisfies a row $K^+ < Li^+ < TEA^+$. A size of BF_4^- anion is smaller than cation ones in aprotic solutions. As a result a capacity of electrochemical capacitors on water solution electrolyte base is higher than ones in aprotic electrolytes.

Keywords: electrochemical supercapacitor, electric double layer, activated carbon material, water and aprotic electrolytes,