

**НАЦІОНАЛЬНА АКАДЕМІЯ НАУК УКРАЇНИ**  
**Інститут металофізики ім. Г. В. Курдюмова**

**НАНОСИСТЕМИ,  
НАНОМАТЕРІАЛИ,  
НАНОТЕХНОЛОГІЇ**

**ЗБІРНИК НАУКОВИХ ПРАЦЬ**  
**ТОМ 4, ВИПУСК 3**

**РВВ ІМФ**  
**КИЇВ — 2006**

PACS numbers: 81.05.Uw, 81.07.Bc, 81.16.Hc, 81.20.Ka, 82.45.-h, 84.32.Tt, 85.80.Dg

## Електрохімічні характеристики конденсаторних систем, сформованих на основі хемічно модифікованого вуглецю

І. М. Будзуляк, В. І. Мандзюк, Р. П. Лісовський, Р. І. Мерена,  
М. В. Беркещук

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

З'ясовано вплив хемічної модифікації активованого вуглецевого матеріалу на його питому місткість з використанням метод імпедансної спектроскопії, циклічної вольтамперометрії та хроноамперометрії. Показано, що загальна місткість є сумою двох складових — місткості подвійного електричного шару (ПЕШ) та псевдомісткості, причому, вклад останньої є незначним (2–6%). Легування хромом і манганом (Mn) призводить до підвищення питомої місткості на 69% і 71%, відповідно. Ймовірно, основною причиною такого зростання є трансформація валентної зони вуглецевого матеріалу за рахунок привнесення додаткових електронних станів від втілених металів, в результаті чого значно більша кількість йонів (насамперед, позитивних) буде приймати участь у формуванні ПЕШ і, отже, зумовлювати зростання питомої місткості.

Influence of chemical modification of the activated carbon material on its specific capacity is found out with the use of methods of impedance spectroscopy, cyclic voltammetry and chronoamperometry. As shown, the general capacity is the sum of two components—double electric-layer (DEL) capacity and pseudocapacity; the contribution of the last is insignificant (2–6%). The alloying by chrome and manganese results in the increase of specific capacity by 69% and 71%, respectively. Probably, the principal cause of such a growth is a transformation of the valence band of carbon material due to the introduction of additional electron states from the doping metals. As a result, the considerably greater amount of ions (especially, positive ones) will take part in DEL forming and predetermine the increase of specific capacity.

Выяснено влияние химической модификации активированного углеродного материала на его удельную емкость с использованием методов импедансной спектроскопии, циклической вольтамперометрии и хроноамперометрии. Показано, что общая емкость является суммой двух составляющих — емкости двойного электрического слоя (ПЕШ) и псевдоемко-

сти, приче́м, вклад останньої являється незначительним (2–6%). Легірування хро́мом і марганцем приводить до підвищення удельної ємкості на 69% і 71%, відповідно. Вероятно, основною причиною такого росту являється трансформація валентної зони вуглеродного матеріалу за рахунок привнесення додаткових електронних станів від вкраплених металів, внаслідок чого значально більше кількість іонів (в першу чергу, позитивних) буде брати участь у формуванні ПЕШ і, відповідно, визначати рі́вень росту удельної ємкості.

**Ключові слова:** активований вуглецевий матеріал, подвійний електричний шар, питома ємкість, Найквістова діаграма, циклічна вольтамперограма.

*(Отримано 17 квітня 2006 р.)*

## 1. ВСТУП

Широке використання активованих вуглецевих матеріалів (АВМ) в якості електродного матеріалу конденсаторів, що працюють за принципом заряду/розряду подвійного електричного шару (ПЕШ) часто стримується із-за недостатньо високої питомої ємкості його ПЕШ та невисокої електропровідності. Покращити вказані параметри АВМ в процесі його одержання, як правило, не вдається, тому вказану проблему частково вирішують шляхом використання струмопровідної добавки при формуванні електродів [1]. Хоча, збільшуючи таким чином електропровідність, ми зменшуємо інші питомі характеристики, зокрема питому ємкість та питому енергію.

Виходячи з загальних принципів фізики і топології розвинутої поверхні покращення питомих характеристик АВМ можливе як за рахунок зміни рівня Фермі електронної підсистеми АВМ, так і за рахунок залучення якомога більшої частини розвинутої поверхні до електрохімічних процесів, бо як відомо [2] до 50% робочих пор не змочуються електролітом із-за їх хеміко-структурних особливостей. Видається можливим змінити параметри АВМ в необхідному напрямку шляхом його допювання металами з високою густиною електронних станів (зокрема, Cr і Mn) [3]. Тому в даній роботі досліджувався вплив втілення вказаних металів в АВМ на його фізико-хімічні властивості та на експлуатаційні характеристики конденсаторів з подвійним електричним шаром, сформованих на його основі [4].

## 2. ОБ'ЄКТИ ТА МЕТОДИ ДОСЛІДЖЕННЯ

В якості об'єктів дослідження використовувався АВМ, одержаний із фруктових кісточок шляхом їх карбонізації з наступною активацією в закритому реакторі при високому тиску [5]. Допювання АВМ

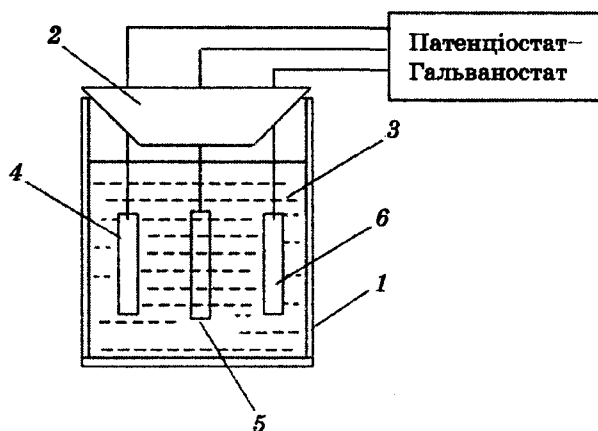


Рис. 1. Електрохімічна комірка: 1 — скляна комірка; 2 — герметизувальна кришка; 3 — електроліт; 4 — робочий електрод; 5 — електрод порівняння; 6 — допоміжний електрод.

хромом здійснювалося хемічним способом шляхом його відновлення з водного розчину солі  $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ . Для цього наважку солі, розчинену в дистильованій воді, змішували з активованим вуглецевим матеріалом до однорідної маси, додавали соляну кислоту для створення кислого середовища, в якому проводили відновлення і додавали цинковий порошок. Одержаний осад розчиняли у воді у відповідних пропорціях, перемішуючи з АВМ, і сушили при температурі  $140^\circ\text{C}$  до постійної маси. Допіювання Mn проводили з  $\text{KMnO}_4$ , де Mn має найвищу ступінь окислення, яка становить 7+. В порівнянні з  $\text{Mn}^{2+}$  в  $\text{MnSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  і  $\text{Mn}^{4+}$  в  $\text{MnO}(\text{OH})_2$  втілення  $\text{Mn}^{7+}$  дає кращі результати. В 5% розчин  $\text{KMnO}_4$  об'ємом  $100 \text{ cm}^3$  додали  $6,5 \text{ cm}^3$  етилового спирту. Після закінчення реакції додавали  $5 \text{ cm}^3 \text{ HNO}_3$  і нагрівали до температури  $80^\circ\text{C}$ . Одержаний осад промили декалетацією води до відсутності іонів  $\text{NO}_3^-$  і сушили при температурі  $20^\circ\text{C}$ . Після цього осад розчиняли у воді у відповідних пропорціях, перемішуючи з АВМ і сушили при температурі  $140^\circ\text{C}$  до постійної маси.

Для одержання Найквістових діаграм було використано трьохелектродну електрохімічну комірку (рис. 1), в якій в якості робочого електроду використовувався активований вуглецевий матеріал з відповідним процентним вмістом хрому чи мангану, допоміжний електрод був аналогічний робочому, а електродом порівняння служив хлор-срібний електрод  $\text{Ag}/\text{AgCl}$ . Потенціал вуглецевого матеріалу відносно електроду порівняння становив  $-0,33$ — $-0,28 \text{ В}$ . В якості електроліту використовувався 30% водний розчин  $\text{KOH}$  + 0,3% водний розчин  $\text{LiOH}$ . Імпедансні мірювання проводились із використанням спектрометра Autolab PGSTAT/FRA-2 (Голландія) в інтервалі частот  $10^{-2}$ — $10^5 \text{ Гц}$ .

Одержання циклічних вольтамперограм вуглецевих електродів проводилося в області потенціалів  $-1-0,2$  В з використанням вище наведеної трьохелектродної комірки з хлор-срібним електродом порівняння; швидкість сканування становила 5, 8, 10, 20, 30, 40 і 50 мВ/с.

### 3. РЕЗУЛЬТАТИ ЕКСПЕРИМЕНТУ ТА ЇХ ОБГОВОРЕННЯ

Властивості досить широкого ряду систем, особливо електрохімічних, зручно вивчати за відгуком цієї системи на зовнішній синусоїдальний сигнал. В цьому плані найбільш доцільним є використання методи 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).

На одержаних Найквістових діаграмах (рис. 2) в області високих частот спостерігається невелика ділянка у вигляді півкола. Згідно [6], даний факт вказує на наявність незначних Фарадеевих процесів на межі розділу електрод-електроліт, а також на мінімальний внесок псевдомісткості у загальну місткість суперконденса-

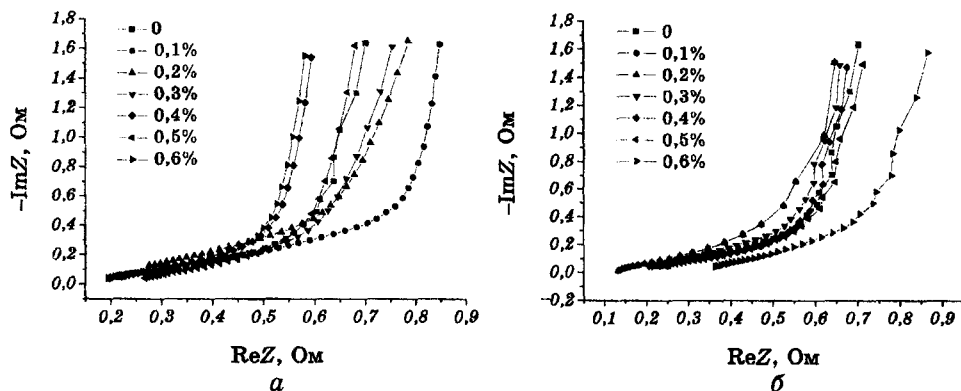


Рис. 2. Найквістові діаграми для активованого вуглецевого матеріалу з різним процентним вмістом: *a* — хрому; *б* — мангану.

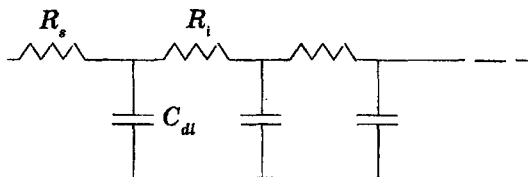


Рис. 3. Еквівалентна схема для суперконденсатора:  $R_s$  — опір електроліту зовні пори;  $R_i$  — опір електроліту всередині пори;  $C_{dl}$  — місткість подвійного шару всередині пори.



Рис. 4. Еквівалентна схема для Найквістових діаграм, одержаних для хемічно модифікованого АВМ.

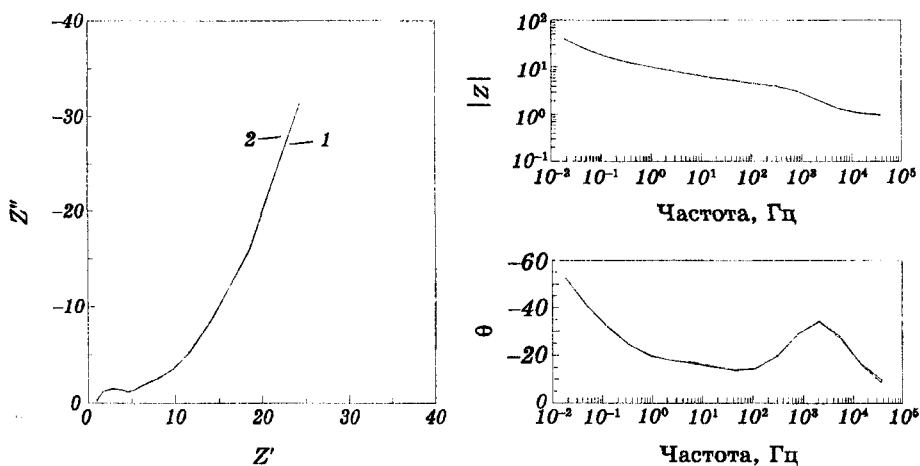


Рис. 5. Типові експериментальна (1) і теоретична (2) Найквістові діаграми (а) та Бодє-криві (б) для Cr, Mn-модифікованих АВМ.

тора.

Як правило, імпедансні залежності для активованих вуглецевих матеріалів моделюють RC-еквівалентним ланцюжком [6, 7] (рис. 3). Проте в цьому випадку виникають труднощі з підбором параметрів еквівалентної схеми через те, що в своїй більшості вуглецеві матеріали володіють досить складним розподілом пор за розміром. В результаті цього експериментальні діаграми значно відрізняються від ідеального годографу, запропонованого в [8, 9], який являє собою пряму лінію з фазовим кутом  $\phi = 45^\circ$ , та від годографу імпедансу пористого електроду, запропонованого в [10, 11] (при високих частотах ( $\omega \rightarrow \infty$ ) фазовий кут дорівнює  $45^\circ$ , і відрізок, який відсікається на вісі  $Z'$ , дорівнює опорі розчину ззовні пори; при  $\omega \rightarrow 0$  маємо вертикальну лінію, екстраполяція якої на вісь  $Z'$  дає суму йонного опорі всередині пористої структури та зовнішнього послідовного опорі).

Одним із можливих способів подолання такої перешкоди є заміна запропонованої вище схеми (рис. 3) еквівалентною схемою, поданою на рис. 4. В даній схемі  $R_s$ -послідовний еквівалентний опір, який включає в себе опір електроліту, опір підвідних проводів та контактів,  $CPE_f$ -елемент постійної фази місткісного типу, який враховує неоднорідність місткості, зумовленої Фарадеевими процесами.

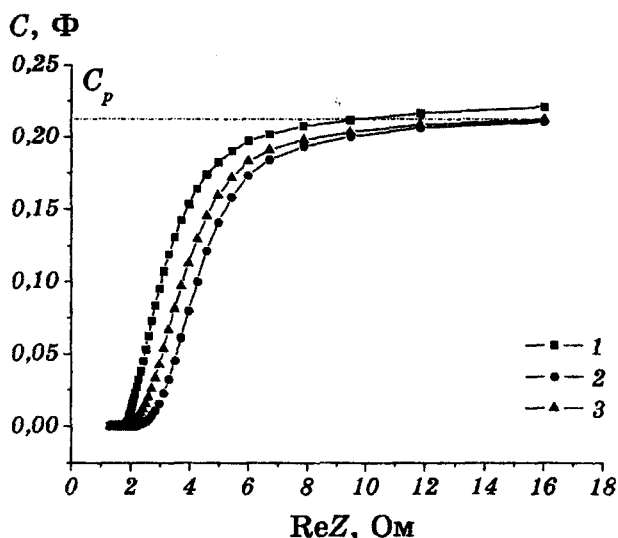


Рис. 6. Розрахункова місткість активованого вуглецевого матеріалу з 0,2 ваг. % вмістом хрому: 1 — згідно рівняння (2); 2 — згідно рівняння (3); 3 — згідно рівняння (4).

ми;  $R_f$  — Фарадеїв опір;  $CPE$  — елемент постійної фази, який враховує фрактальну (або пористу) структуру електрода;  $R$  — поляризаційний опір;  $C_{dl}$  — місткість подвійного електричного шару;  $W$  — дифузійний імпеданс Варбурга.

Розрахунок параметрів елементів еквівалентної схеми здійснювався в автоматичному режимі за допомогою інсталюваної комп'ютерної програми FRA-2. Одержані 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 подано на рис. 5). На основі одержаних даних слідує, що найбільшу місткість має активований вуглецевий матеріал з 0,2 ваг. % вмістом хрому та 0,3 ваг. % вмістом мангану.

Ще одним із способів знаходження місткості матеріалу є використання розрахункових формул, наведених в [12]:

$$C_p(\omega) = \frac{-(\text{Im} Z - \omega L)}{\omega \left[ (\text{Re} Z - R_s)^2 + (\text{Im} Z - \omega L)^2 \right]}, \quad (1)$$

де  $C_p$  — накопичувальна місткість;  $L$  — індуктивність;  $\omega$  — циклічна частота ( $\omega = 2\pi f$ , де  $f$  — частота прикладеного сигналу);  $R_s$  — послідовний еквівалентний опір, який включає в себе опір електроліту, опір підвідних проводів та контактів. Для суперконденсаторів, які володіють малим опором і невисокою місткістю, місткість мож-

на розрахувати за формулою:

$$C = \frac{-1}{2\pi f \operatorname{Im} Z}. \quad (2)$$

Для суперконденсаторів з високою місткістю і низьким внутрішнім опором накопичувальна місткість обчислюється згідно рівняння:

$$C_p(\omega) = \frac{-\operatorname{Im} Z}{\omega \left[ (\operatorname{Re} Z)^2 + (\operatorname{Im} Z)^2 \right]}. \quad (3)$$

Рівняння (3) впливає із (1) для  $R_s \rightarrow 0$  та  $L \rightarrow 0$ .

Враховуючи високу місткість досліджуваного матеріялу (рис. 5) та відсутність, згідно імпедансних досліджень, індуктивности  $L$ , а також приймаючи до уваги опір  $R_s$ , яким в даному випадку нехтувати не можна ( $R_s \sim 0,7-1,3$  Ом згідно імпедансних досліджень; похибка вимірювання не перевищувала 5%), доцільно використати формулу (1) для розрахунку місткості вуглецевого матеріялу, врахувавши величину  $R_s$ :

$$C_p(\omega) = \frac{-\operatorname{Im} Z}{\omega \left[ (\operatorname{Re} Z - R_s)^2 + (\operatorname{Im} Z)^2 \right]}, \quad (4)$$

Результати розрахунку місткості за формулами (2)–(4) наведено на рис. 6.

Слід зауважити, що згідно [12] величина місткості  $C_p$  визначається як точка перетину між віссю ординат (віссю  $C$ ) та горизонта-

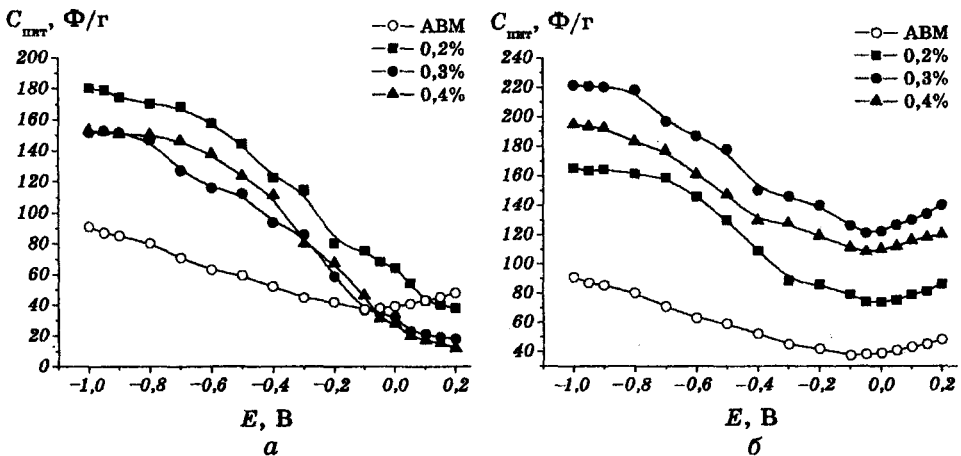


Рис. 7. Вольт-фарадні залежності для активованого вуглецевого матеріялу з різним процентним вмістом: а — хрому; б — мангану.



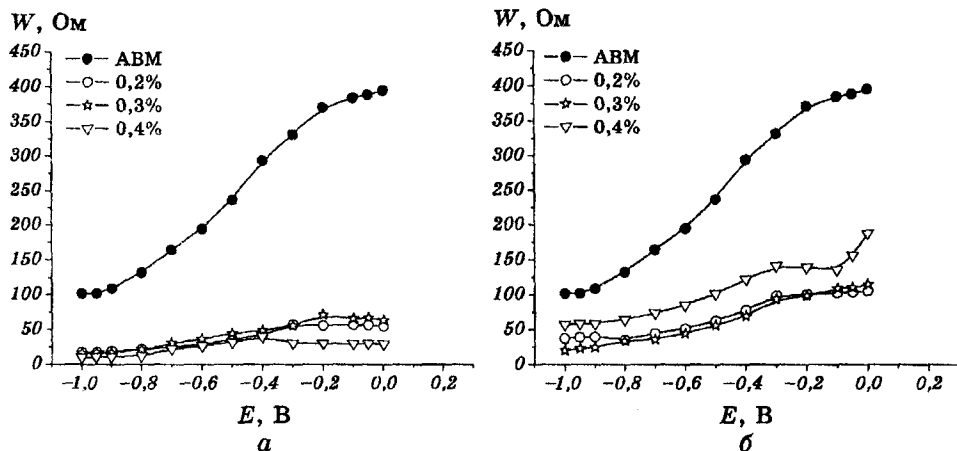


Рис. 8. Залежність імпедансу Варбурга від прикладеного потенціалу для АВМ з різним процентним вмістом хрому (а) і мангану (б).

льною прямою, екстрапольованою до кривої  $C = f(\text{Re}Z)$  в області низьких частот (на рис. 6 дотична показана штриховою лінією).

Одержання імпедансних кривих при потенціалах  $-1-0,2$  В (в даному випадку це — різниця потенціалів між робочим електродом та електродом порівняння) та автоматичний розрахунок параметрів еквівалентної схеми (насамперед, місткості), дало можливість побудувати вольт-фарадні залежності для досліджуваного активованого вуглецю з різним процентним вмістом легуючої добавки (рис. 7, а, б). Критерієм вибору інтервалу прикладених потенціалів є зміна параметрів еквівалентної схеми не більш, як на 10%. Крім цього, у негативній області потенціалів вихід кривої  $C = f(E)$  на максимум є також одним із факторів вибору прикладеного потенціалу.

Як слідує з даних залежностей, збільшення процентного вмісту мангану приводить не тільки до зростання питомої місткості активного матеріалу, але й до незначної симетризації вказаних залежностей. Можна припускати, що втілення мангану в нанопористий вуглець створює умови для прищеплення ОН-груп розчинника в додатній області потенціалів (дана ситуація має місце і для чистого АВМ), за рахунок чого спостерігається збільшення місткості в додатній області потенціалу зокрема, так і загальної місткості взагалі. Зовсім інша поведінка спостерігається при втіленні хрому: згідно залежностей  $C = f(E)$  допівнювання хрому не приводить до вирівнювання обох віток  $C-E$  залежностей, в результаті чого місткість таких матеріалів в додатній області потенціалів є меншою у порівнянні з чистим АВМ.

Слід зауважити, що розрахунок питомої місткості АВМ за формулою (4) приводить до аналогічного результату в області негатив-

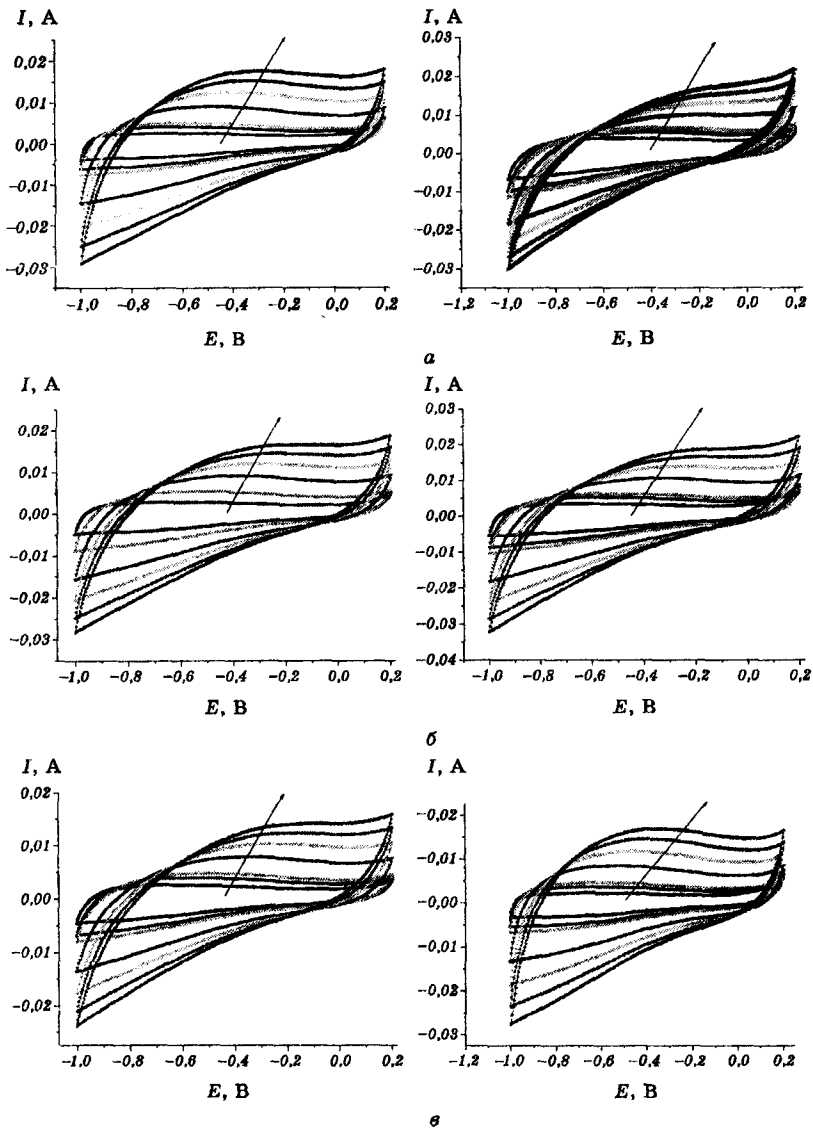


Рис. 9. Циклічні вольтамперограми АВМ з різним процентним вмістом хрому і мангану: а — 0,2 ваг.%; б — 0,3 ваг.%; в — 0,4 ваг.%. Швидкість сканування становила 5, 8, 10, 20, 30, 40 і 50 мВ/с. Стрілка вказує на напрям збільшення величини  $s$ .

них потенціалів (одержані дані відрізняються одне від одного не більш, як на 6%, що свідчить про правомірність використання обох методик), тоді як у додатній області спостерігається значне відхилення, особливо для Mn-допованих АВМ.

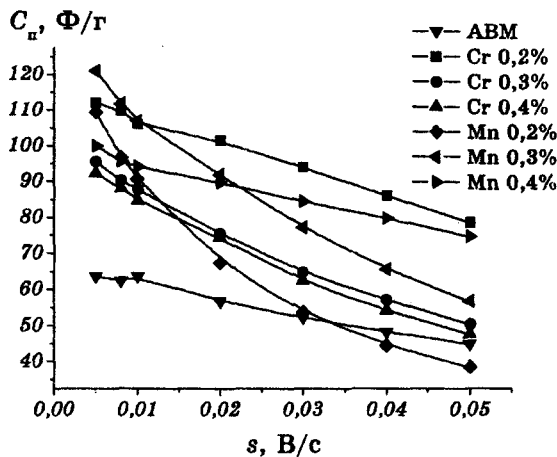


Рис. 10. Залежність питомої місткості вихідного та хемічно-модифікованого АВМ від швидкості сканування.

Оскільки на рис. 7 подається не загальна місткість матеріалу, а тільки місткість подвійного електричного шару на межі розділу електрод-електроліт, то можливість розбіжності обох кривих в додатній області потенціалів може свідчити про додатковий внесок у загальну місткість псевдомісткості за рахунок Фарадеевих процесів за участю функціональних груп (наприклад,  $\text{COOH} > \text{C}=\text{H}$ ,  $\text{OH}$ ). Відомо [6], що наявність функціональних груп може впливати на місткість суперконденсаторів, по-перше, внаслідок можливого протікання окисно-відновних Фарадеевих реакцій за участю цих груп [13–16] і, по-друге, внаслідок зміни питомої місткості на одиницю істинної міжфазної поверхні.

Характерною особливістю процесу хемічної модифікації АВМ вищевказаними металами є те, що хром і манган значно зменшують значення дифузійного імпедансу Варбурга (рис. 8) у порівнянні з немодифікованим матеріалом. Враховуючи те, що для всіх зразків спостерігається загальна тенденція до зменшення  $W$  при зміні потенціалу у негативну область, даний параметр можна пов'язати з дифузійними процесами з участю йонів калію  $\text{K}^+$  в матриці вуглецю.

Одержання циклічних вольтамперограм (рис. 9) вуглецевих електродів дало можливість розрахувати питому місткість  $C_n$  досліджуваних вуглецевих матеріалів при потенціалі  $-0,3$  В відносно хлор-срібного електроду порівняння за формулою

$$C_n = \frac{1}{2} \frac{\Delta I}{sm}, \quad (5)$$

де  $\Delta I$  — різниця струмів анодної і катодної гілок вольтамперограми;  $s$  — швидкість сканування;  $m$  — активна маса електрода. Вра-

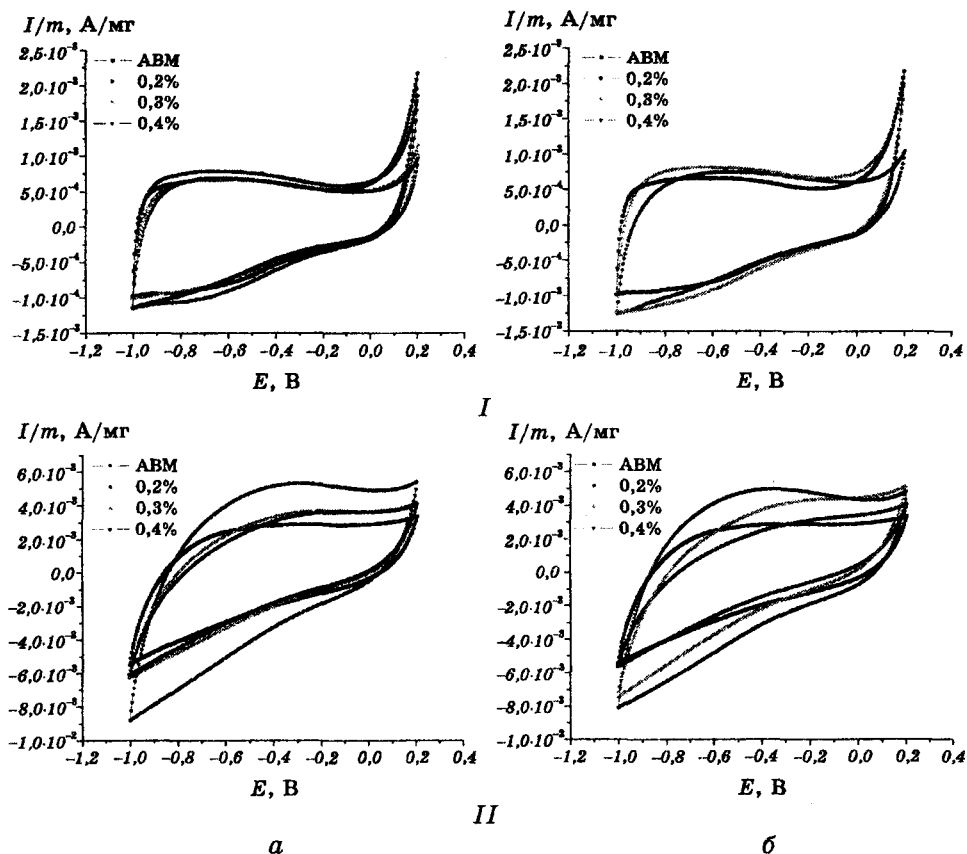


Рис. 11. Циклічні вольтамперограми АВМ з різним процентним вмістом хрому (а) і мангану (б) та різною швидкістю сканування:  $I - 5 \text{ мВ/с}$ ;  $II - 50 \text{ мВ/с}$ .

ховуючи те, що на одержаних вольтамперограмах не спостерігаються видимих піків, як це має місце при дослідженні гальванічних елементів (батареї живлення), можна стверджувати про хемічну та електрохімічну стійкість даного електроліту у прикладеній області потенціалів [17].

З одержаних результатів слідує (рис. 10), що збільшення процентного вмісту хрому збільшує питому місткість АВМ у порівнянні з вихідним матеріалом. Найбільшою місткістю володіє матеріал з 0,2 ваг. % вмістом Cr; подальше зростання легуючої добавки призводить до зменшення величини  $C_n$ . Можна припустити, що даний факт пов'язаний із зменшенням питомої поверхні вуглецевого матеріалу за рахунок блокування йонами хрому пор, в результаті чого менша кількість йонів калію бере участь у формуванні ПЕШ. Втілення мангану також приводить до зростання питомої місткості. Проте залежність останньої від швидкості сканування, на відміну від Cr-допованих зразків, має немонотонний характер щодо процентного вмісту йонів Mn.

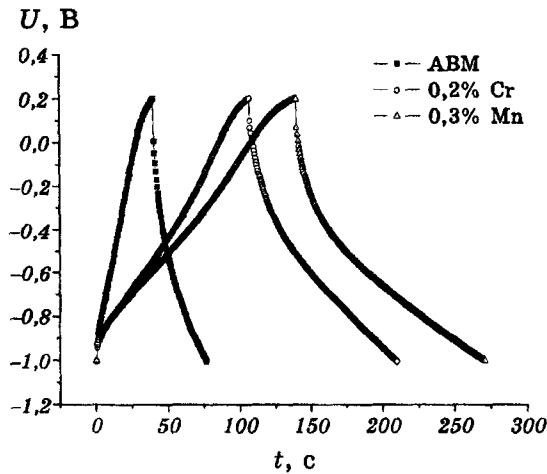


Рис. 12. Хроноамперограми чистого та хемічно-модифікованого АВМ.

Характерною особливістю поведінки досліджуваних електрохімічних систем в залежності від швидкості сканування є чітко виражена несиметричність відносно нульового струму ( $I = 0$ ), а також відмінністю в кількості пропущеного заряду при анодній і катодній поляризації при малій значеннях  $s$  (5–10 мВ/с) (рис. 11). Особливо чітко це спостерігається при  $s = 5$  мВ/с (рис. 11, Г), де в додатній області потенціалів має місце значний пік. Приймаючи до уваги, що в даній області місткість матеріялу забезпечується в основному негативними йонами електроліту — ОН-групами (не слід відкидати і можливі редокс-реакції з участю функціональних груп), можна зробити висновок при активне входження (інтеркаляцію) цих груп в пори АВМ. Даний результат підтверджується також виглядом Найквістових діаграм, які в області низьких частот являють собою лінії з кутом нахилу близько  $45^\circ$ , що характерно для інтеркаляційних процесів. Проте, при збільшенні швидкості сканування спостерігається зменшення вказаного піку (рис. 11, ІІ) та вирівнювання значень кількості електрики при анодному і катодному процесі. Можна припускати, що електрохімічні процеси в досліджуваній системі активізуються при менших значення розгортки потенціалу, тоді як при його збільшенні дані процеси не «встигають» проявити себе.

Крім того, на одержаних вольтамперограмах помітна незначна опуклість, яку, згідно [18], можна приписати поверхневим функціональним групам, які вносять вклад в загальну місткість АВМ за рахунок так званої псевдомісткості. Даний факт також підтверджує результати імпедансної спектроскопії щодо наявності останньої. Слід зауважити, що збільшення швидкості сканування приводить не тільки до зміщення даного максимуму в додатну область потенціалів, а й до повного його зникнення. Проте, його наявність при 50 мВ/с в АВМ, який

містить 0,2 ваг.% Cr і 0,4 ваг.% Mn, є причиною того, що саме ці матеріали мають найбільшу місткість за вказаної швидкості.

Враховуючи те, метода імпедансної спектроскопії дала можливість визначити місткість ПЕШ, а метода циклічної вольтамперометрії, крім цього, ще й враховує псевдомісткість (місткість матеріалу, зумовлену протіканням окисно-відновних реакцій), нами була визначена питома місткість досліджуваних зразків методом хроноамперометрії за формулою

$$C_n = \frac{It}{\Delta U m}, \quad (6)$$

де  $I$  — розрядний струм;  $t$  — час розряду;  $\Delta U$  — різниця потенціалів в крайніх точках розрядної кривої;  $m$  — маса АВМ. Типові заряд-розрядні криві подано на рис. 12.

Як слідує з табл. 1, де подано розрахункові значення питомої місткості вихідного та допованого АВМ, всі три використані методи дають майже однаковий результат. Із вище наведеного є зрозумілою відмінність в параметрах, одержаних з використанням імпедансної спектроскопії та циклічної вольтамперометрії. Значення  $C_n$ , одержані з хроноамперограм, є більшими за рахунок того, що у формулі (6) при обчисленні враховувався спад напруги на внутрішньому опорі матеріалу, в результаті чого величина  $\Delta E \neq 1,2$  В (як це мало місце при зйомці вольтамперограм), а була дещо меншою.

Аналізуючи одержані результати, приходимо до висновку, що допіювання металами зменшує вклад псевдомісткості у загальну місткість АВМ: для вихідного матеріалу він становить 14%, для хемічно модифікованих — 2–6% (для хрому) і 3,5–5% (для мангану). Враховуючи те, що псевдомісткість забезпечується поверхневими функціональними групами, можна припускати, що частина втілених йонів «зв'язується» з даними групами, «нейтралізуючи»

ТАБЛИЦЯ 1. Питома місткість АВМ в Ф/г.

Матеріал	Метода дослідження		
	Імпедансна спектроскопія	Вольтамперометрія	Хроноамперометрія
АВМ	56	64	69
АВМ + 0,2% Cr	104	106	115
АВМ + 0,3% Cr	85	88	94
АВМ + 0,4% Cr	80	85	90
АВМ + 0,2% Mn	88	91	97
АВМ + 0,3% Mn	105	110	118
АВМ + 0,4% Mn	100	105	112

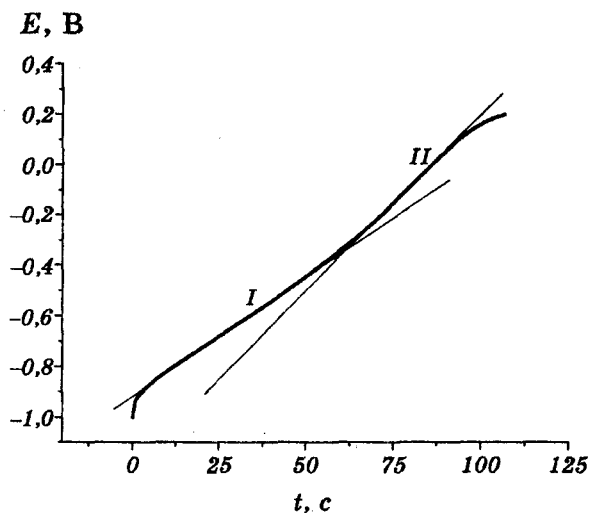


Рис. 13. Типова зарядна крива АВМ.

та «дезактивуючи» їх. Інша частина йонів, паралельно з йонами електроліту, приймає участь у формуванні ПЕШ.

Крім того, на зарядних кривих досліджуваних АВМ можна виявити дві області з різним нахилом: перша — від  $-1$  до  $-0,3$  В і друга — від  $-0,3$  до  $0,2$  В (рис. 13). Згідно [19] окремі поверхнево — активні речовини можуть сприяти адсорбції або аніонів, або катіонів, чи обох разом за рахунок електростатичних сил і особливої хемічної абсорбції. Процес в першій області відповідає забиранню катіонів з електроду і включенню аніонів в подвійний шар; процес в другій області включає забирання аніонів і акумуляцію катіонів. Автори [19] також виділяють перехідну область, яка стає більш явною при циклюванні системи.

Таким чином, хемічна модифікація АВМ хромом і манганом призводить до підвищення питомої місткості АВМ. Основною причиною такого зростання, згідно попередніх досліджень, є трансформація валентної зони вуглецевого матеріалу за рахунок привнесення додаткових електронних станів від втілених металів, в результаті чого значно більша кількість йонів (насамперед, позитивних) буде приймати участь у формуванні ПЕШ і, отже, зумовлювати ріст питомої місткості.

#### 4. ВИСНОВКИ

Згідно даних імпедансних і потенціодинамічних досліджень встановлено, що введення в матрицю АВМ хрому і мангану призводить до зменшення вкладу псевдомісткості (до 6%) в загальну місткість

електрохімічного конденсатора, сформованого на його основі.

Запропонована еквівалентна схема конденсаторної системи, на основі хемічно модифікованого АВМ, яка задовільно описує електрохімічні процеси як на межі розділу електрод–електроліт, так і в матриці АВМ.

З точки зору практичного застосування допіювання хромом і манганом призводить до зростання питомої місткості вихідного АВМ на 69 і 71%, відповідно.

## ЦИТОВАНА ЛІТЕРАТУРА

1. I. M. Budzulyak, Z. D. Kovalyuk, F. V. Motsnyi, and V. B. Orletskyi, *Semiconductor Physics: Quantum Electronics & Optoelectronics*, **5**, No. 1: 76 (2002).
2. А. Ю. Рыгачов, Н. А. Уриссон, Ю. М. Вольфович, *Электрохимия*, **37**, № 11: 1348 (2001).
3. В. В. Немошкаленко, *Рентгеновская эмиссионная спектроскопия металлов и сплавов* (Киев: Наукова думка: 1972).
4. І. М. Будзуляк, І. І. Григорчак, І. Ф. Миронюк, Б. К. Остафійчук, Молекулярний накопичувач енергії: Патент N 45576A. Україна МКП<sup>7</sup> H01G2/00, H01G4/00, H01G5/00, H01C7/00 (Заявлено 23.01.2001. Опубліковано 15.04.2002. Бюлетень № 4).
5. Р. П. Лисовський, Р. И. Мерена, *IV International Conference NEET 2005 (Zakopane, Poland, 21–24 June, 2005)*.
6. Ю. М. Вольфович, Т. М. Сердюк, *Электрохимия*, **38**, № 9: 1043 (2002).
7. В. Е. Conway, *Electrochemistry Encyclopedia* (<http://electrochem.cwru.edu/ed/encycl/>).
8. R. De Levie, *Electrochim. Acta.*, **8**: 751 (1963).
9. R. De Levie, *Electrochim. Acta.*, **9**: 1231 (1964).
10. В. Е. Conway, *Electrochemical Supercapacitors. Scientific Fundamentals and Technological Applications* (New York: Kluwer Academic–Plenum Publ.: 1999).
11. В. Е. Conway and W. Pell, *Proc. The 7<sup>th</sup> International Seminar on Double Layer Capacitors and Similar Energy Storage Devices (Deerfield Beach, Florida, USA, 1977)*, vol. 7.
12. P. Kurzwe, *Proc. The 14<sup>th</sup> International Seminar on Double Layer Capacitors and Similar Energy Storage Devices (Deerfield Beach, Florida, USA, 2004)*, vol. 7, p. 18.
13. F. Regisser, M. Laveoio, D. Champagne, and D. Belanger, *J. Electroanalyt. Chem.*, **415**: 47 (1996).
14. A. Momma, X. Lin, T. Osaka, Y. Ushio, and Y. Sawada, *J. Power Sources.*, **60**: 249 (1996).
15. M. Nakamura, M. Nakanishi, and K. Yamamoto, *J. Power Sources.*, **60**: 225 (1996).
16. A. Yoshida, I. Tanahashi, and A. Nishino, *Carbon*, **28**: 2611 (1990).
17. S. Nohara, H. Wada, N. Fukuwara, H. Inoue, M. Morita, and C. Iwakura, *Electrochim. Acta.*, **48**: 749 (2003).
18. E. Frackowiak, K. Jurewicz, S. Delpeux, and F. Béguin, *J. Power Sources*, **97–98**: 822 (2001).
19. D. Qu, *J. Power Sources*, **109**: 403 (2002).