

Міністерство освіти і науки України
Національний університет «Львівська політехніка»

На правах рукопису

Дупляк Іван Ярославович

**ЙОДИД- І БРОМІД-ДОПАНТНА МОДИФІКАЦІЯ НАНОПОРИСТИХ
ВУГЛЕЦІВ ТА ПОЛІАНІЛІНУ ДЛЯ ПСЕВДОКОНДЕНСАТОРІВ**

01.04.07 – фізика твердого тіла

Дисертація
на здобуття наукового ступеня
кандидата технічних наук

Науковий керівник –
кандидат хімічних наук
Бахматюк Б.П.

Львів – 2016

Зміст

Перелік умовних позначень.	5
Вступ.....	6
Розділ 1. Огляд літератури	13
1.1. Класифікація електрохімічних суперконденсаторів	13
1.2. Дослідження допування йодом і бромом вуглецевих матеріалів.	15
1.3. Використання допування поліаніліну для розроблення псевдоконденсаторів.	18
1.4. Здатність йоду до допування наноповерхні активованих вуглецевих матеріалів.	19
1.5. Фізичні властивості допованого йодом мікропористого активованого вуглецевого матеріалу.	22
1.6. Вплив йодид-допантної модифікації активованого вуглецевого матеріалу на його пористу структуру.	25
1.7. Розрахунок максимальних значень теоретичних характеристик допованого йодом нанопористого активованого вуглецевого матеріалу в системі гібридного суперконденсатора.	26
1.8. Основні положення фізичної адсорбції Фрумкіна.	29
1.9. Термодинаміка процесу допування йоду нанопористими активованими вуглецевими матеріалами.	30
1.10. Дослідження оборотності та ефективності циклювання електродів на основі активованого вуглецевого матеріалу в розчині йодиду.	35
1.11. Імпедансна спектроскопія допованих активованих вуглецевих матеріалів в розчинах йодидів.	37
Висновки до розділу 1.	40
Розділ 2. Методики досліджень галоген-допантної модифікації активованих вуглецевих матеріалів і поліаніліну.	42
2.1. Характеристики матеріалів для досліджень.....	42
2.2. Приготування зразків для вимірювань.	45

2.3. Гальваностатичний заряд-розряд в системі гібридного суперконденсатора.	47
2.4. Використання імпедансної спектроскопії для визначення кінетичних і ємнісних параметрів системи гібридного суперконденсатора ..	50
2.5. Моделювання даних імпедансної спектроскопії. Еквівалентні електричні схеми та визначення їх параметрів	52
2.6. Основи циклічної вольтамперометрії і її використання для дослідження оборотності системи гібридного суперконденсатора.....	55
2.7. Визначення питомої поверхні активованих вуглецевих матеріалів за рівнянням Брунауера, Еммета і Теллера.....	59
2.8. Метод електрорушійної сили та вимірювання її температурної залежності.	61
Висновки до розділу 2.	66
Розділ 3. Кінетичні та термодинамічні властивості активованого вуглецевого матеріалу з мікропористою структурою. Механізм процесу допування йоду. ..	67
3.1. Кінетичні властивості мікропористого АВМ1 допованого йодом ..	67
3.2. Кінетичні властивості мікропористих активованих вуглецевих матеріалів допованих способом експозиції електродів в водному розчині $Zn[I_3]_2$	70
3.3. Особливості механізму допування йоду мікропористих активованих вуглецевих матеріалів з водного розчину $Zn[I_3]_2$	71
3.4. Фазово-термодинамічні закономірності процесу допантної модифікації активованого вуглецевого матеріалу.....	72
3.5. Псевдоємність активованого вуглецевого матеріалу з бімодальною пористою структурою.....	78
3.6. Ефективність та особливості механізму роботи електрода на основі мікропористого АВМ1.....	79
3.7. Імпедансний аналіз допування йоду на мікропористій поверхні активованого вуглецевого матеріалу.	88

3.8. Електрохімічна імпедансна спектроскопія процесу допування йоду бімодальним активованим вуглецевим матеріалом.	98
Висновки до розділу 3.	105
Розділ 4. Кінетичні властивості та механізм процесу бромід-допантної модифікації активованих вуглецевих матеріалів.	107
4.1. Кінетичні властивості електродів на основі АВМ1 в системі гібридного суперконденсатора з 25% розчином $ZnBr_2$	107
4.2. Дослідження механізму процесу допування бромиду мікропористим АВМ1.	111
Висновки до розділу 4.	114
Розділ 5. Йодид- і бромід-допантна модифікація поліаніліну і її вплив на параметри псевдоємнісного накопичення енергії.	115
5.1. Дослідження розрядних характеристик катодів на основі ПАН в системі гібридного суперконденсатора з різними галогенідними електролітами.	115
5.2. Дослідження механізму роботи катодів на основі поліаніліну з різними галогенідними електролітами.	119
5.3. Дослідження імпедансних характеристик катодів на основі поліаніліну з різними галогенідними електролітами.	121
5.4. Розроблення гібридного суперконденсатора з катодом на основі поліаніліну.	123
Висновки до розділу 5.	127
Висновки до дисертації.	128
Список використаної літератури.	130
Додатки.	142

Перелік умовних позначень.

АВМ1 – активований вуглецевий матеріал “Norit DLC Super 30”.

АВМ2 – активований вуглецевий матеріал “Norit DLC Supra 30”.

АВМ3 – активований вуглецевий матеріал з фруктових кісточок

ПАН – поліанілін.

ПАН-Cl – поліанілін-хлорид

ПАН-SO₄ – поліанілін-сульфат

ПАН-Br – поліанілін-бромід

ПАН-I – поліанілін-йодид

Вступ.

Актуальність теми.

Інтенсивний розвиток промислового виробництва минулого століття привів до зменшення викопних запасів палива, що отримало назву енергетичної кризи та екологічних проблем. Початок третього тисячоліття характеризується інтенсивним розвитком досліджень для розв'язання енергетичної кризи і покращення екологічної ситуації. Це є одна із ключових проблем світового співтовариства. Людство змушене розробляти альтернативні джерела енергії, такі як біопаливо, гідроенергетика, енергія вітру і геотермальні джерела та інші види енергії. Але електрична енергія більшості альтернативних джерел не може вироблятися на постійній основі. А тому потрібні пристрої для зберігання електричної енергії.

Такими найбільш розповсюдженими пристроями для зберігання електричної енергії є суперконденсатори і акумулятори. Суперконденсатори як електрохімічні прилади мають суттєві переваги перед батареями за значеннями питомої потужності і кількості циклів, екологічною чистотою і низькою вартістю, але мають меншу питому енергію.

Конденсатори подвійного електричного шару симетричної конфігурації, що працюють на електричному заряді-розряді високорозвиненої нанопористої поверхні блокуючого електрода не здатні суттєво покращити ситуацію на відміну від електрохімічних суперкондеконденсаторів на основі активованого вуглецевого матеріалу несиметричної конструкції, в яких використовується один з відомих фарадеївських електродів (наприклад, PbO_2 , $Ni(OH)_2$, Zn). Використання таких систем дозволяє в 5 разів підвищити ємність в порівнянні з симетричними конструкціями. З іншої сторони реалізація механізму псевдоємнісного заряду поляризованого електрода може збільшити в 200 разів ємність в порівнянні з ємністю подвійного електричного шару. В цій роботі ми реалізували ці два напрямки в дослідженій системі гібридного суперконденсатора. Це здійснено шляхом використання цинкового анода і

реалізацією псевдоємнісних процесів допування-дедопування йодом і бромом нанопористої системи активованих вуглецевих матеріалів і поліаніліну.

Рівень енергетично-потужнісних характеристик і ефективність роботи гібридного суперконденсатора визначається особливостями механізму, термодинаміки й кінетики допування-дедопування йодом і бромом нанопористої системи активованих вуглецевих матеріалів і поліаніліну. Такі дослідження знаходяться в зародковому стані. Слід також відмітити досить високі відомі теоретичні максимальні питомі дані енергії і ємності допованого йодом активованого вуглецевого матеріалу і високий вихід їх практичних значень в системі гібридного суперконденсатора. Так наприклад, максимальне теоретичне значення питомої ємності мікропористого активованого вуглецевого матеріалу з питомою поверхнею $1000 \text{ м}^2/\text{г}$ має значення теоретичної розрядної ємності у 760 Кл/г , що перевищує добре відоме максимальне теоретичне значення питомої ємності 533 Кл/г літіймарганцевої шпінелі, що є класичним додатнім електродом сучасних літій-іонних батарей.

Допування бромом активованого вуглецевого матеріалу повинно мати ще більші значення питомих ємності і енергії. Це визначається його більшою електронегативністю, в 2 рази вищим стандартним електродним потенціалом, ніж для йоду, а також меншим геометричним розміром бромід-іона. Вивчення особливостей механізму, термодинаміки і кінетики допування активованого вуглецевого матеріалу і поліаніліну високо електронегативними атомами йоду і броду має наукове й практичне значення. Для практичного використання допованих галогенами активованих вуглецевих матеріалів і поліаніліну необхідно дослідити ефективність роботи електродів на їх основі в системі гібридного суперконденсатора. Гібридний суперконденсатор є добре відомим типом з асиметричною конструкцією електрохімічного суперконденсатора, що може бути використаний у різноманітних галузях електроніки і електротехніки в якості елементів блоків пам'яті, систем автономного живлення, тягових джерел струму малих транспортних засобів і для багатьох інших застосувань.

Об'єктом дослідження нанопористі активовані вуглецеві матеріали і поліанілін, а також їх межа розділу з йодидним та бромідним середовищами.

Предметом досліджень взаємозв'язок умов і ступеня йодид- та бромід-допантної модифікації активованих вуглецевих матеріалів і поліаніліну, їх властивостей з перебігом фізико-хімічних процесів псевдоємнісного накопичення електричної енергії.

Мета роботи Метою роботи є розроблення способів йодид- та бромід-допантної модифікації нанопористих вуглецевих матеріалів і поліаніліну, з'ясування основних їх властивостей з метою докорінного підвищення енергопотужнісних параметрів пристроїв псевдоємнісного накопичення енергії.

Для досягнення мети були поставлені наступні **задачі**:

- встановити електродний потенціал розблокування поверхні, зворотність процесу допування йоду мікропористим активованим вуглецевим матеріалом і визначити основні термодинамічні функції процесу допування йоду мікропористим активованим вуглецевим матеріалом з питомою поверхнею 1600 - 1900 м²/г;
- побудувати та порівняти теоретичні і експериментальні ізотерми адсорбції – десорбції, а також залежності питомої псевдоємності від фракційного покриття поверхні та визначити параметр міжатомної взаємодії в адсорбційному шарі;
- провести імпедансний аналіз і моделювання еквівалентних електричних схем процесів допування йоду активованих вуглецевих матеріалів та поліаніліну;
- дослідити залежності розрядних питомих енергетичних показників від потужностей та визначити їх максимальні теоретичні значення;
- дослідити ефективність циклювання електрода на основі активованого вуглецевого матеріалу в системі псевдоємнісного накопичувача енергії;
- вивчити вплив допуючого аніона на розрядну питому ємність поліаніліну.

Методи досліджень: термодинамічний метод електрорушійної сили, імпедансна спектроскопія, хронопотенціометрія, вольтамперометрія.

Зв'язок роботи з науковими програмами, темами. Дисертаційна робота виконувалася відповідно до наукового напрямку кафедри прикладної фізики та наноматеріалознавства Національного університету «Львівська політехніка» «Створення нанорозмірних матеріалів з фізичними характеристиками, які забезпечують практичне використання їх в техніці, зокрема, сучасній електроніці», яку виконували відповідно до тематики науково дослідних робіт «Нанотехнології і наноматеріали для потреб електроніки та високоємних накопичувачів енергії» (№ державної реєстрації 0114U001695)

Наукова новизна отриманих результатів:

1. Вперше показано, що процес йодид-допантної модифікації активованих вуглецевих матеріалів відбувається при від'ємних значеннях енергії Гіббса, $\Delta G < 0$ утворення фази CI при додатній ентальпії і надвисокій додатній зміні ентропії, що забезпечує високу густину псевдоємнісного накопичення енергії.
При бром-допантній модифікації значення $\Delta G < 0$ відповідають значно меншому вмісту галогену у фазі - CBr_{0,1}. На відміну від йоду цей адсорбат при анодній поляризації може включати додатковий бром, формуючи стабільні фази CBr_{0,12} і CBr_{0,2} з вищими значеннями зміни енергії Гіббса, а отже забезпечує вищі значення розрядної напруги;
2. Вперше встановлено, що йодид-допантна модифікація нанопористих активованих вуглецевих матеріалів з бімодальною пористою структурою забезпечує процес псевдоємнісного накопичення з надвисокими значеннями питомої псевдоємності у макропорах 4,5 Ф/м² та у мікропорах 8,32 Ф/м²;
3. Вперше з'ясовано, що процес йодид- та бромід-допантної модифікації активованих вуглецевих матеріалів відбувається при значенні параметра міжатомної взаємодії в адсорбційному шарі в межах від -1 до 1,6;

4. Доведено, що кінетика формування адсорбційного шару в межах до 5,7 А/г при йодид-допантній модифікації не впливає на енергетично-потужнісні параметри псевдоконденсатора;
5. Вперше встановлено, що використання йоду і бромиду, як допанта, забезпечує, на відміну від легуючих елементів іншого класу, більш як двохкратне зростання густини делокалізованих домішкових станів, що і викликає підвищення, в середньому, в 2,4-2,6 разів розрядну питому ємність поліаніліну в системі псевдоконденсатора.

Практичне значення отриманих результатів.

1. Активованій вуглецевий матеріал після йодид-допантної модифікації забезпечує великі значення розрядної питомої ємності у 1020 Кл/г при високих потужностях до 7,3 Вт/г, та високе середнє значення питомої енергії у 1311 Дж/г при потужності до 5,7 Вт/г, що є вищими відносно систем відомих на ринку;
2. Йодид-допантна модифікація активованого вуглецевого матеріалу забезпечує добру стабільність розрядної питомої ємності у 1065 Кл/г протягом 1000 циклів, із високою кулонівською ефективністю процесу, що не поступається системам відомих на ринку, а опір стадії перенесення заряду зменшується від 8,8 Ом на першому циклі до 3,5 Ом на тисячному циклі, що збільшує потужнісну спроможність псевдоконденсаторів;
3. Розроблено гібридний суперконденсатор з катодом на основі поліаніліну із значенням питомої електричної ємності до 300 А×год/кг, що майже вдвічі більше відомих світових аналогів, при значно більшому струмовому навантаженні;
4. Встановлено, що запропонована бромід-допантна модифікація мікропористого активованого вуглецевого матеріалу підвищує розрядну напругу, що призводить до значного зростання питомої енергії до

2245 Дж/г, що перевищує аналогічне значення для відомих систем у 1,5 рази, при цьому забезпечує високі питомі розрядні електричні ємності у 1336 – 1512 Кл/г.

Особистий вклад здобувача. Основні результати дисертаційної роботи, опубліковані у співавторстві, отримані за безпосередньої участі автора на всіх етапах роботи. Автором особисто досліджено параметри асиметричного електрохімічного конденсатора [115]. Досліджено ємнісно-потужнісні характеристики бімодального активованого вуглецевого матеріалу [105]. Встановлено механізм, та основні параметри йодид- та бромід-допантної модифікації поліаніліну [112]. Проведено імпедансний аналіз [109,108], досліджено механізм [107,99] та ефективність використання процесу [106,118] йодид-допантної модифікації активованого вуглецевого матеріалу для пристроїв псевдоємнісного накопичення енергії. Визначено термодинамічні параметри процесу йодид-допантної модифікації [104]. Досліджено механізм та ефективність використання процесу бромід-допантної модифікації активованого вуглецевого матеріалу для пристроїв псевдоємнісного накопичення енергії [117]. В роботі [69] автором розроблено алгоритм програми, та написано код програми.

Апробація результатів дисертації. Основні результати роботи представлено на таких конференціях:

- VII міжнародна наукова конференція “Релаксаційно-, нелінійно- та акустооптичні процеси, матеріали та методи їх отримання” (Луцьк – Шацькі озера, 2014);
- I міжнародна конференція, «Актуальні проблеми фундаментальних наук» (Луцьк– Шацькі озера, 2015);
- науково-технічна конференція «Мікро- та нанонеоднорідні матеріали: моделі та експеримент» (Львів, 2015).

Публікації. Основні результати дисертаційної роботи опубліковані в 12 роботах, серед яких: 6 наукових статей у наукових фахових журналах з них 3 у міжнародних базах даних «Scopus», один патент на корисну модель України, один сертифікат права власності на програмне забезпечення, 4 тез доповідей на конференціях, у тому числі 2 міжнародних.

Структура та об'єм дисертації. Дисертація складається з вступу, п'яти розділів, висновків, списку використаних джерел та додатку. Повний обсяг дисертації становить 148 сторінок друкованого тексту, який включає: 77 рисунків, 12 таблиць, список використаних джерел з 118 найменувань.

Розділ 1. Огляд літератури

1.1. Класифікація електрохімічних суперконденсаторів

Теперішній час характеризується бурхливим розвитком досліджень цілого ряду нових типів конденсаторів, які ґрунтуються на протіканні різних електрохімічних процесів [1-11]. Вони беруть свій початок від запатентованої симетричної системи конденсатора подвійного електричного шару на активованому вуглецевому матеріалі в 1957 році [12]. Відповідно до Конвея, електрохімічними конденсаторами є електрохімічні пристрої, в яких протікають квазіоборотні електрохімічні заряд-розрядні процеси і форма гальваностатичних зарядних і розрядних кривих, яких близька до лінійної, тобто близька до форми відповідних залежностей для звичайних електростатичних конденсаторів [1]. Електрохімічні конденсатори можна поділити на електролітичні і суперконденсатори. А усі суперконденсатори можна поділити на три види, у відповідності до механізмів процесів, які відбуваються на електродах. Перший тип - конденсатори подвійного електричного шару, де на великій площі поверхні активного електроду відбувається електростатичне накопичення електричного заряду (іонного і електронного), а другий - псевдоконденсатори, на електродах яких, відбуваються редокс процеси і електросорбція (наприклад, RuO_2 , NiO , MnO_2 , провідні полімери, тощо). Псевдоконденсатори відрізняються від конденсатора подвійного електричного шару протіканням фарадеевських процесів. Третій тип суперконденсаторів - гібридні, накопичення заряду між двома електродами такого пристрою відрізняються за природою. Більш детальний поділ був представлений у роботі [13]. Так, окрім поділу вказаного вище, усі конденсатори були поділені на симетричні та асиметричні (рис 1.1.). Симетричними тут вважаються такі електрохімічні суперконденсатори, у яких на обох електродах ідентичний активний матеріал (псевдоємнісний чи подвійного електричного шару). Найпростішими прикладами таких систем є

згадані вище конденсатори подвійного електричного шару та псевдоконденсатори. Якщо електроди електрохімічного суперконденсатора відрізняються один від одного, то такі пристрої у роботі [13] вважають асиметричними.

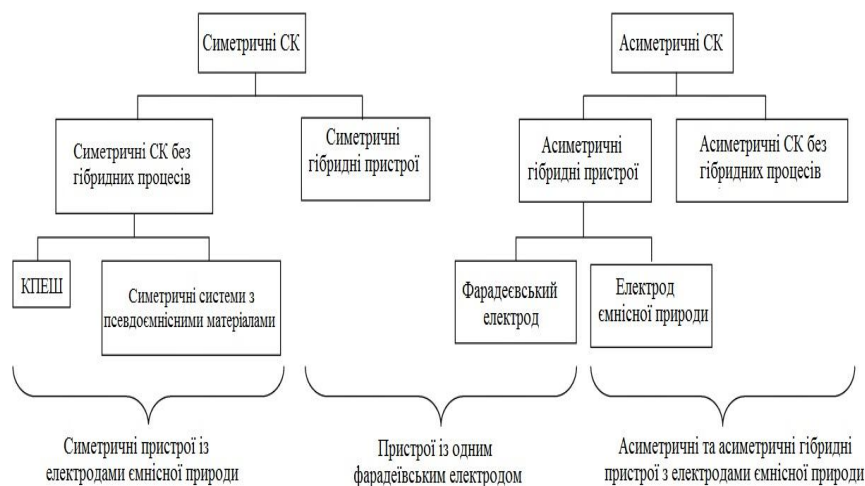


Рис. 1.1. Класифікація електрохімічних конденсаторів, яка враховує природу накопичення електричного заряду та матеріалу на кожному електроді [13].

Так, для прикладу, асиметричними суперконденсаторами без гібридних процесів може вважатись система кожен електрод якої виготовлено із активованого вуглецевого матеріалу іншого походження, або електроди якого суттєво відрізняються за активною масою. Відповідно до Конвея [1] конденсатори подвійного електричного шару доповнюються конденсаторами, принцип накопичення заряду в яких базується на так званій псевдоємності. Псевдоємність виникає при електросорбції та редокс реакціях на поверхнях електродів на основі провідних полімерів, оксидів й нітридів металів. Хоча псевдоємність, подібно до конденсаторів подвійного електричного шару, також виникає на поверхні, накопичення заряду відбувається за зовсім іншим механізмом. Воно має фарадєєвське походження, тобто відбувається перехід

заряду через подвійний електричний шар, подібно до того, як відбувається накопичення заряду в акумуляторах. Поряд з оксидами й нітридами металів, які мають здатність до високого псевдоємнісного заряду, високі псевдоємнісні характеристики активованого вуглецевого матеріалу забезпечують процеси електрохімічної інтеркаляції воднем і електросорбції йодом [8,14]. В праці [15] обґрунтована природа і теоретичні основи псевдоємнісного заряду, що забезпечує більші до 100 разів питомі ємності в Ф/г в порівнянні з ємностями подвійного електричного шару. В роботі [14] досліджено енергетичні показники процесу електросорбції йоду мікропористим активованим вуглецевим матеріалом з питомою поверхнею ($S_{\text{п}} = 1900 \text{ м}^2$), розраховано максимальний питомий електричний заряд моношарового покриття атомами йоду ($q_{\text{I}} = 0,76 \text{ Кл/г}$), показано, що досліджений процес добре вписується до моделі фізичної адсорбції за Ленгмюром з малим параметром міжатомної взаємодії в адсорбційному моношарі (g).

1.2. Дослідження допування йодом і бромом вуглецевих матеріалів.

Напівметалічний вуглець (C) і високо електронегативний йод (I) формують цікаві комбінації матеріалів для фундаментальних вивчень. Взаємодія йоду з вуглецем досліджена для різних графітізованих вуглецевих наноструктур [16, 17]. Часто, C-I взаємодія вивчалась використовуючи нанографіт як базовий будівельний блок.

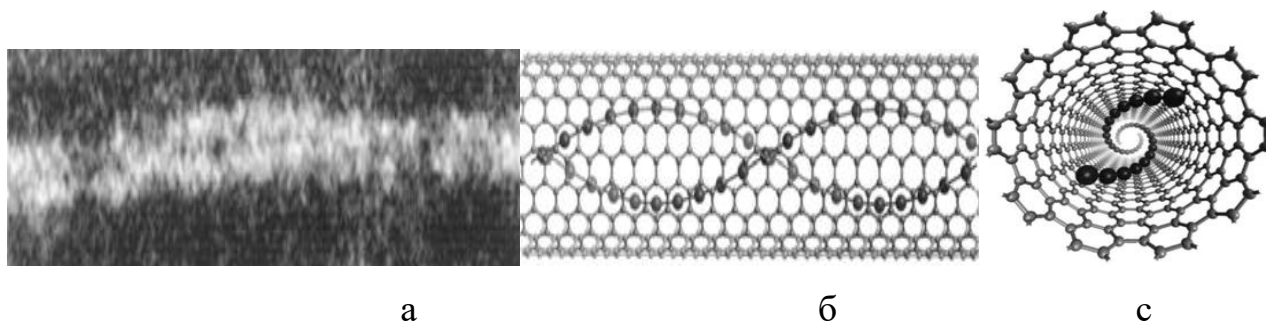


Рис.1.2: З контрастне зображення трансмісійного електронного мікроскопу показує подвійне гвинтове ланцюгове формування йоду в одностінних нанотрубках, схематично показано для окремої стінки (10,10) нанотрубок (а) і вигляд збоку (б) та зверху [18].

Впроваджений йод може реагувати з краєвими і базовими вуглецевими атомами. Йод є слабим акцептором, що не здатний формувати сполуки шляхом перенесення заряду з деякими вуглецевими структурами на відміну від низькорозмірного полімеру такого як ацетилен [19]. Але деякі дослідження показали невелику ступень перенесення заряду йодом в допованих одностінних вуглецевих нанотрубках [20] і вуглецевих волокнах [21,22]. Празад та інші в роботі [16] показали інтеркальовані йодом нанографітові структури. Впровадження йоду було здійснене газотранспортним методом, де сторона йоду (гаряча випаровуюча зона) і вуглецева сторона (холодна конденсуюча зона) підтримувались при 200 °С і 60 °С, відповідно протягом 24 годин. Гравіметричний метод аналізу вказує на утворення за цим способом структури C₆₅I. А в дослідженні [18] показано фізико-сорбційне акумулювання йоду (полійодиду) з утворенням подвійного гвинтового ланцюгового формування в середині вуглецевих нанотрубок: рис. 1.2.

Взаємодія галогенів з вуглецем є більш виражена для бромю а порівнянні з йодом, внаслідок меншого іонного радіуса, вищої активності, більшої електронегативності і здатності до перенесення заряду. Ефект бромювання і функціональні властивості вуглецевих наноструктур (нанографіти, одностінні нанотрубки, мультистінні нанотрубки) широко повідомляються в [23-28]. В цій серії статей Смоллі з співавторами рапортують, що заморожений бром з зразком вуглецевої суспензії над ним знаходились а скляній ампулі. При поступовому нагріванні пари бромю проникали у вуглецеву структуру (просмоктування протягом 3 годин). В той час як йод не готовий формувати сполуки з перенесенням заряду з вуглецем, викликані бромю реакції перенесення заряду можна спостерігати раманівським скануванням [24]. Раманівська спектроскопія цих бромюваних вуглеців показує можливість формування полібромідів і хімічно зв'язаного бромю [23, 25]. А дистанційний зсув G піка і збільшення аморфності (вище співвідношення I_D/I_G) спостерігається внаслідок реакції перенесення заряду. В цих бромюваних

вуглецах присутність бромів спостерігається і підтверджується трансмісійним електронним мікроскопом з високою роздільною здатністю (рис. 1.3) і енергетичною дисперсією рентгенівського мікроаналізу [29].

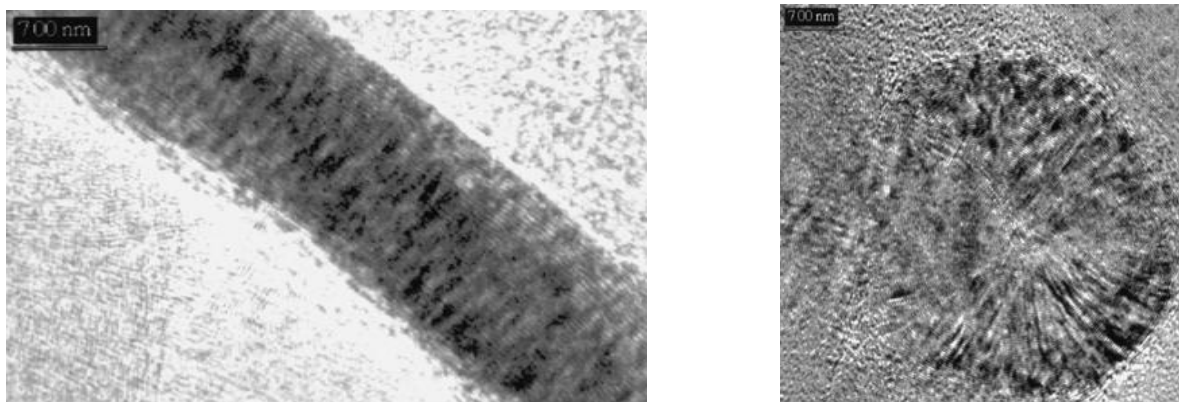
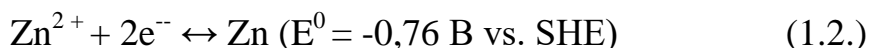


Рис. 1.3. Фотографії трансмісійного електронного мікроскопу з високою роздільною здатністю показують присутність бромів вздовж стінок вуглецевих нанотрубок [29].

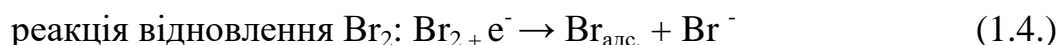
Цинк-бромні батареї є добре відомими [30]. Використання редокс пари Br_2/Br^- як додатного електрода для цинк-бромних батарей ґрунтується на електрохімічному процесі:



А використання редокс пари Zn^{2+}/Zn як негативного електрода цинк-бромної батареї пов'язано з електрохімічним процесом:



В [31, 32], було показано, що добавки мікропористого активованого вуглецевого матеріалу до матеріалу додатного електрода збільшує робочу густину струму до $20\text{-}40\text{ mA/cm}^2$ завдяки адсорбції бромів в мікропорах активованого вуглецевого матеріалу. В статті [33], визначені стадії окислення Br^- і відновлення Br_2 у вигляді:



1.3. Використання допування поліаніліну для розроблення псевдоконденсаторів.

Поліанілін (ПАН) та його похідні справедливо вважають одними з найбільш перспективних спряжених полімерів внаслідок високої стабільності, відносно низької собівартості та різноманітності електронних [34], оптичних [35], електрохімічних [36] та сенсорних властивостей [37]. Методи одержання ПАН під дією хімічних і електрохімічних чинників досліджено і описано в ряді видань [38-40]. Реакції окиснення-відновлення полімерів з системою спряжених подвійних зв'язків є достатньо електрохімічно - оборотними [34, 40], крім того, добре відома здатність тонких плівок ПАН витримувати умови високої потужності, що зумовлює застосування ПАН як активного електродного матеріалу в електрохімічних суперконденсаторах [1,15,41]. ПАН характеризується низькою питомою масою, високою теоретичною питомою ємністю, відносно високим потенціалом розкладу, що робить його у поєднанні з відповідними анодними матеріалами (такими як літій або цинк) перспективним кандидатом для розроблення акумуляторів з високою енергією.

Починаючи від першої спроби розробити на основі ПАН акумуляторну батарею [42] і до сьогодні, велика кількість даних була накопичена по ефективності його застосування, як матеріалу катода в електрохімічних джерелах енергії [43]. Отримані величини питомих значень ємності і енергії ПАН катодів, що повідомляються в літературі, є дуже різними. Але найвищі значення питомої ємності були в межах від 170 А×год/кг [44] у водних електролітах та 160 А×год/кг [45] в пропілен карбонаті. Це пов'язано з тим, що заряд/розрядні властивості поліанілінових катодів сильно залежать від розчинника, складу електроліту і його концентрації, товщини плівкових електродів і густини струму розряду. Крім того ПАН характеризується дуже швидкою гетерогенною кінетикою переносу електрона, низьким опором його провідного стану, що забезпечує високі питомі потужності. В ряді робіт, наприклад [14, 46], повідомляється про значний вплив на підвищення питомих

ємнісних і псевдоємнісних показників суперконденсаторів використання йодидного редокс-активного електроліта з вмістом окисно-відновної пари $3I^-/I_3^-$ ($E^0 = 0,545$ В). Незважаючи на те, що максимальне теоретичне значення питомої ємності ПАН складає $148 \text{ А} \times \text{год} / \text{кг}$ розраховане на 2^x електронний перехід на 4 структурних одиниці ПАН, в роботі [44] теоретично показана можливість підвищити це значення до $245 \text{ А} \times \text{год} / \text{к}$, використовуючи тонкі плівки. Проте досі не вирішена проблема підвищення питомої ємності ПАН, виготовлених з його дисперсій, шляхом використання редокс-активних електролітів.

1.4. Здатність йоду до допущення наноповерхні активованих вуглецевих матеріалів.

Вперше здатність активованого вуглецевого матеріалу до адсорбції йоду із водних, бензольних та хлороформових розчинів було показано у роботі [47]. Тут було розроблено методику визначення площі поверхні активованого вуглецевого матеріалу методом визначення йодного числа моношарової фізичної адсорбції наноповерхні активованих вуглецевих матеріалів. У досліджах використовувався $0,3 \text{ N}$ водний розчин йоду у йодиді калію (14 молей KI на 1 моль йоду), в якому проводилась експозиція різних видів активованого вуглецевого матеріалу. Здатність різних активованого вуглецевого матеріалу до адсорбції йоду добре проілюстрована на рис. 1.4.

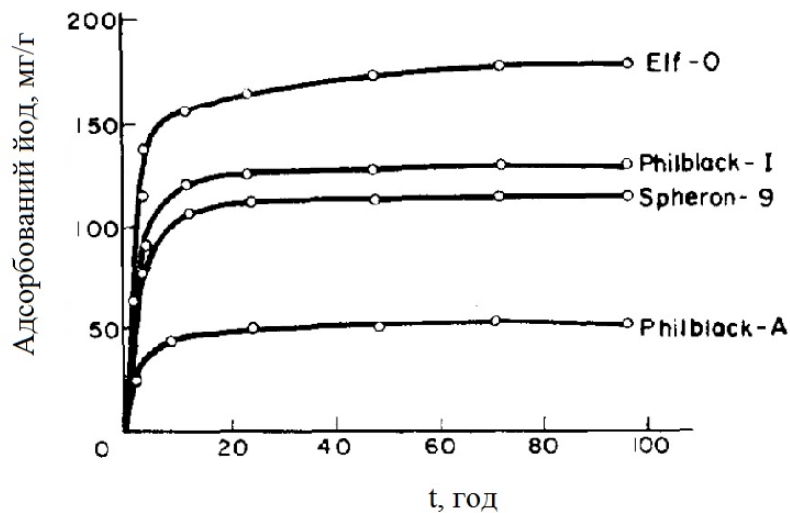


Рис. 1.4. Часова залежність адсорбції активованих вуглецевих матеріалів із водного розчину йоду у йодиді калію. [7]

Також, тут було показано, що процес не залежить від природи активованого вуглецевого матеріалу, а лише від його площі поверхні, з чого було зроблено висновки про фізичну природу адсорбції. Методику визначення площі поверхні таким методом покращили у роботі [48] та зробили порівняльний аналіз площі поверхні визначеної за BET методикою та визначенням йодного адсорбційного числа, як це проілюстровано на рис. 1.5.

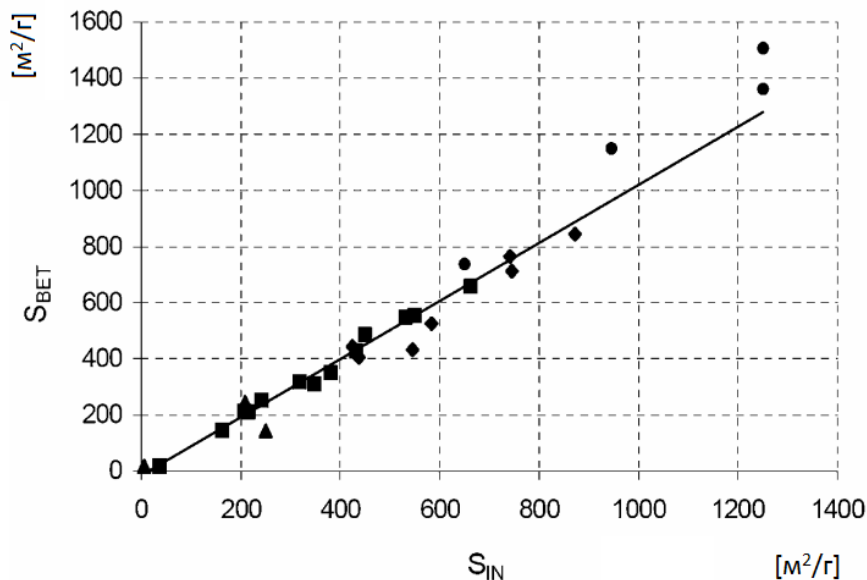


Рис. 1.5. Співвідношення між площею поверхні відповідно до методів BET та йодного числа адсорбції IN , для різних активованих вуглецевих матеріалів[48].

Результати представлені на рис. 1.5. показують що дві вищезгадані методики визначення площі поверхні активованих вуглецевих матеріалів дають майже ідентичний результат. У роботі [49] вперше проведено визначення йодного числа активованого вуглецевого матеріалу шляхом прямого електрохімічного відновлення. Тут, значення йодного числа адсорбції визначалось за формулою:

$$I_N = \left[\left(\frac{Q_S}{W_S} \right) - \left(\frac{Q_B}{W_B} \right) \right] * E \quad (1.5.)$$

де I_N - йодне число адсорбції (мг/г), Q_S - інтегрований електричний заряд отриманий струмом прямого відновлення, Q_B - інтегрований заряд контрольного зразку, W_S - маса зразку при Q_S вимірюваннях, W_B - маса зразку при Q_B вимірюваннях, E - електрохімічний еквівалент йоду (1,315 мг/Кл). Результати отримані методом прямого електрохімічного відновлення є близькі до результатів отриманих традиційним методом титрування на йод (рис. 1.6.).

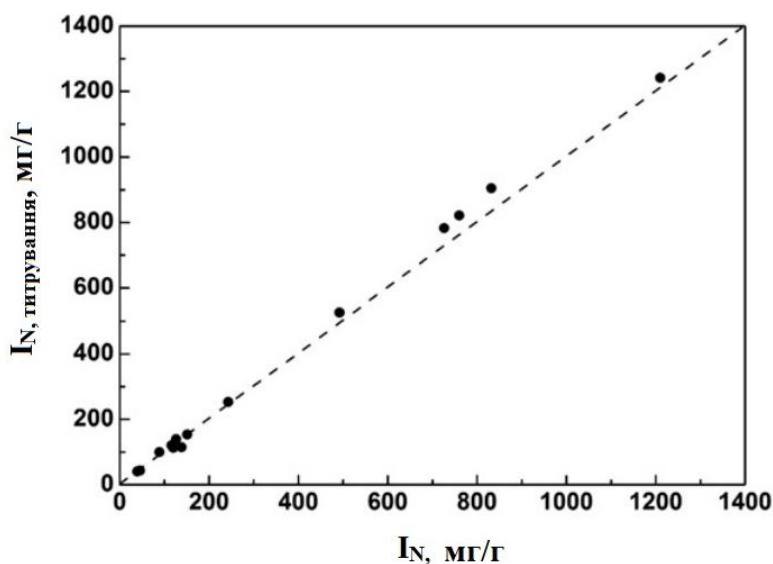


Рис.1.6. Графік залежності значень йодного числа адсорбції отриманого методом титрування від отриманого методом прямого електрохімічного відновлення.

Похибка вимірювання йодного числа адсорбції не перевищує 4-5%, а отже значення площі поверхні матеріалу в йодидній системі виміряне таким методом має високу точність. Ці результати показують надійність прямого катодного електрохімічного відновлення, як методу визначення площі поверхні активованого вуглецевого матеріалу

1.5. Фізичні властивості допованого йодом мікропористого активованого вуглецевого матеріалу.

Електросорбовані йодом електроди на основі мікропористого комерційного активованого вуглецевого матеріалу “Norit DLC Supra 30” (АВМ2) з використанням електронної мікроскопії, рентгенівської енергетичної дисперсії і раманівської спектроскопії були досліджені в роботі [14]. Фотографії трансмісійного електронного мікроскопа досліджених плівок матеріалу на основі АВМ2 (рис. 1.7.) показують добре розвинену сітку транспортних пор, що забезпечує іонну електричну провідність та їх транспортування до високо розвиненої нанопористої структури активованого вуглецевого матеріалу.

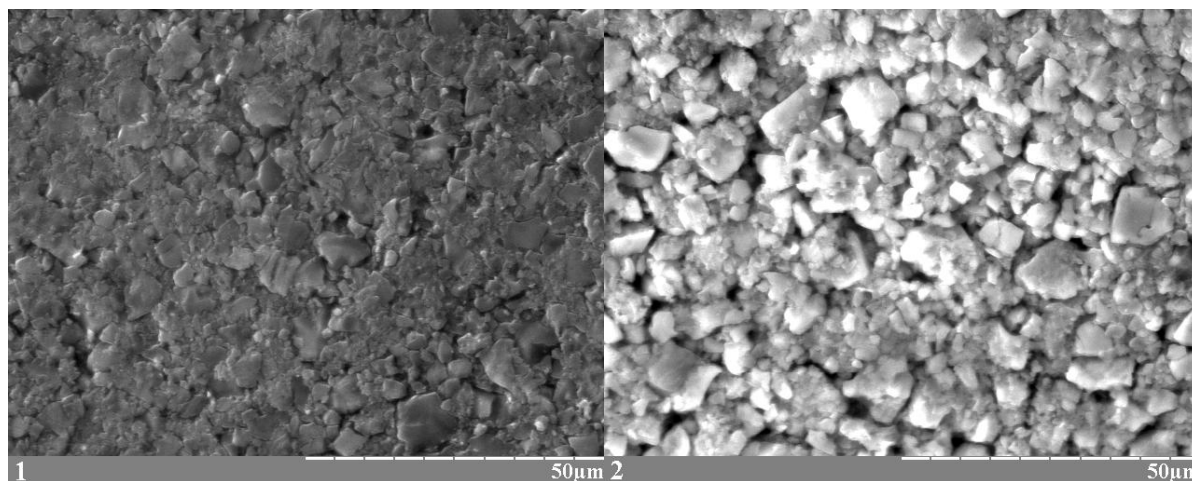


Рис. 1.7. Зображення скануючого електронного мікроскопу: 1–вихідний матеріал; 2–гальваностатично заряджений електрод.

Рентгенівська енергетична дисперсія вихідного зразка АВМ2 показує домішки калію, хлору, алюмінію (рис. 1.8. а). А для гальваностатично зарядженого зразка (рис. 1.8. б) спостерігається значне підвищення піку йоду.

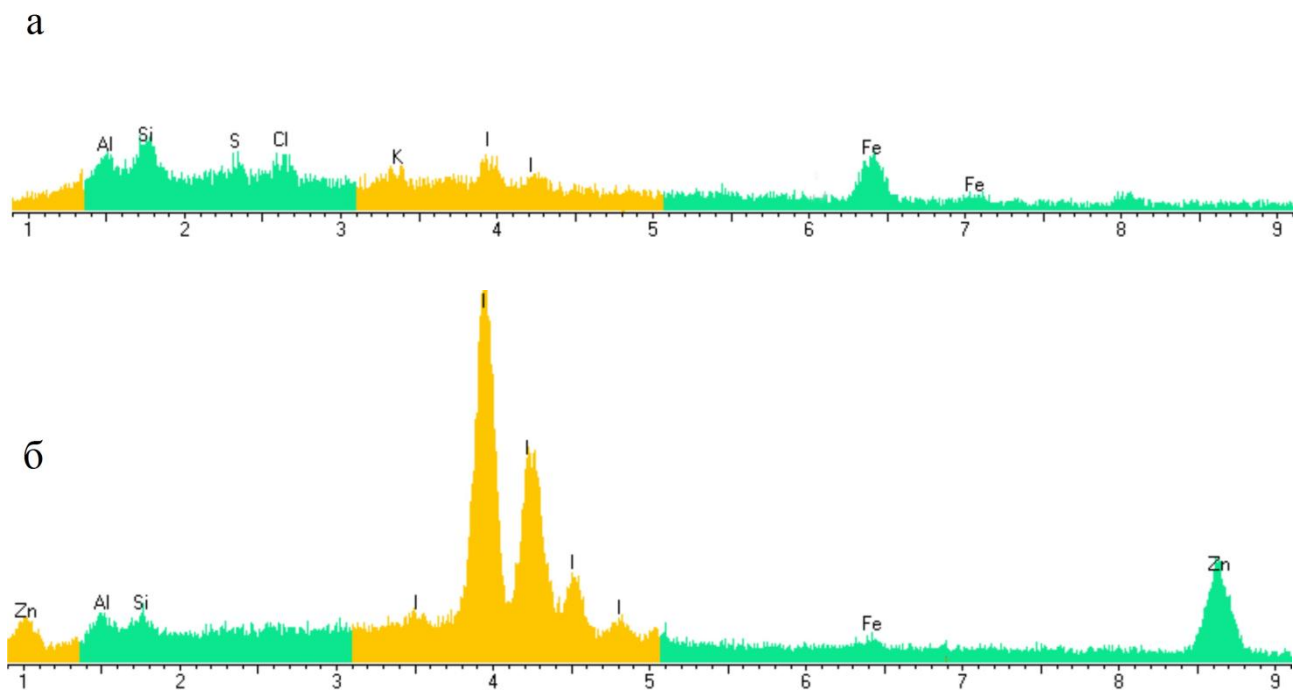


Рис. 1.8. Енергетична дисперсія рентгенівської спектроскопії: а–вихідний матеріал; б–гальваностатично заряджений електрод.

Раманівські спектри АВМ2 вихідного, зарядженого йодом і розрядженого зразків показані на рис. 1.9. а,б.

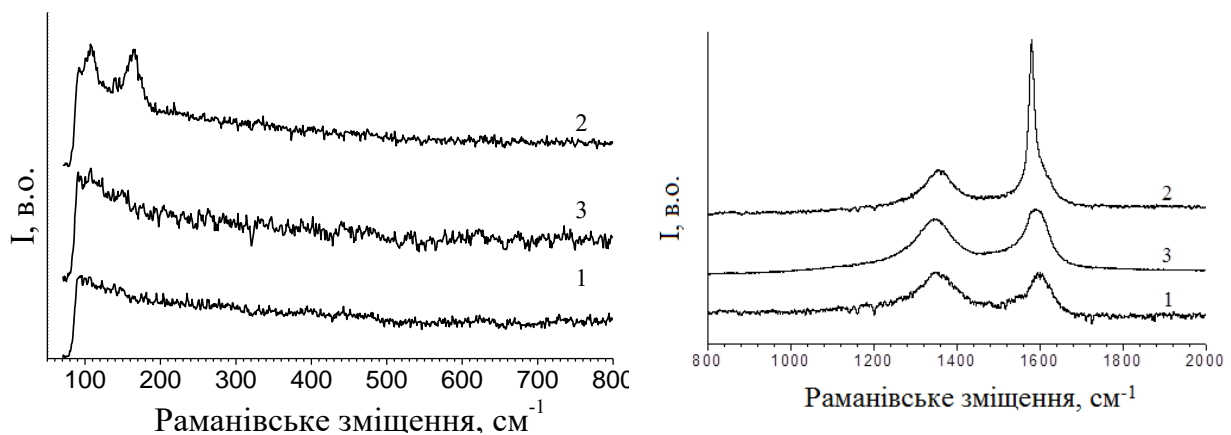


Рис. 1.9. Раманівські спектри: 1–вихідний матеріал; 2 – гальваностатично заряджений електрод; 3 – розряджений електрод. Низько хвильовий проміжок показує поліїодиди (I_3^- I_5^-) для гальваностатично зарядженого електрода (а). Високо хвильовий проміжок показує D і G зони вуглецю (б).

Аналіз деталізованих спектрів Раманівської дисперсії на проміжку малих обернених довжин хвиль показує наявність поліїодидів в матеріалі гальваностатично зарядженої структури (106 см^{-1} для I_3^- і 164 см^{-1} для I_5^-) і

відсутність молекулярного йоду (181 cm^{-1}). В той же час слідів I_3^- , I_5^- , I_2 для вихідного і розрядженого матеріалів не виявлено. Раманівські спектри всіх вуглеців мають загальний вигляд в проміжку 800 cm^{-1} , який характеризується G і D піками при 1590 cm^{-1} та 1350 cm^{-1} відповідно. G і D піки викликаними sp^2 гібридизацією. G (E_{2g} симетрії) пік є викликаний розтягом пар sp^2 атомів в кільцях і ланцюгах. D (A_{1g} симетрія) пік викликаний дихальними модами sp^2 атомів в кільцях. Зміни і відмінності G і D піків використовуються для вивчення внутрішніх структурних змін в вуглецах. G пік пов'язаний розширюючим рухом sp^2 пар є добрий індикатор розпорядкування. Як добре видно з таблиці 1.1, після гальваностатичного заряду положення D піку не міняється.

Таблиця 1.1. Дані Раманівської спектроскопії.

Матеріал	I_D/I_G	D(Пік), cm^{-1}	G(Пік), cm^{-1}	I_3 (Пік), cm^{-1}	I_5 (Пік), cm^{-1}	I_5/I_3
Вихідний ABM2	1.0	1349	1600	-	-	
Заряджений ABM2	0.58	1353	1580	107	164	0.98
Розряджений ABM2	0.92	1348	1591	-	-	-

Положення G є зміщене в сторону менших cm^{-1} від 1600 cm^{-1} до 1580 cm^{-1} . Інтенсивність відношення $I(D)/I(G)$ зменшується від 1.0 для вихідного зразка до 0,58 для зарядженого активованого вуглецевого матеріалу (таблиця 1.1.). Раманівський спектр показує суттєве збільшення розрихлюючих рухів sp^2 пар гальваностатично адсорбованого матеріалу в порівнянні з вихідним і розрядженим матеріалами. Відсутність ліній молекулярного йоду в спектрі може бути доказом моношарового розташування йоду на поверхні активованого вуглецевого матеріалу.

1.6. Вплив йодид-допантної модифікації активованого вуглецевого матеріалу на його пористу структуру.

В роботі [50] для експериментів використовувався нанопористий активований вуглецевий матеріал, отриманий активаційною карбонізацією фруктових кісточок і хімічно модифікований іонами Mn^{2+} . Вплив зарядження його пористої структури йодом було досліджено методом малого куткового рентгенівського розсіювання з використанням рентгенівського дифрактометра ДРОН – 3 в, рис.1.10.

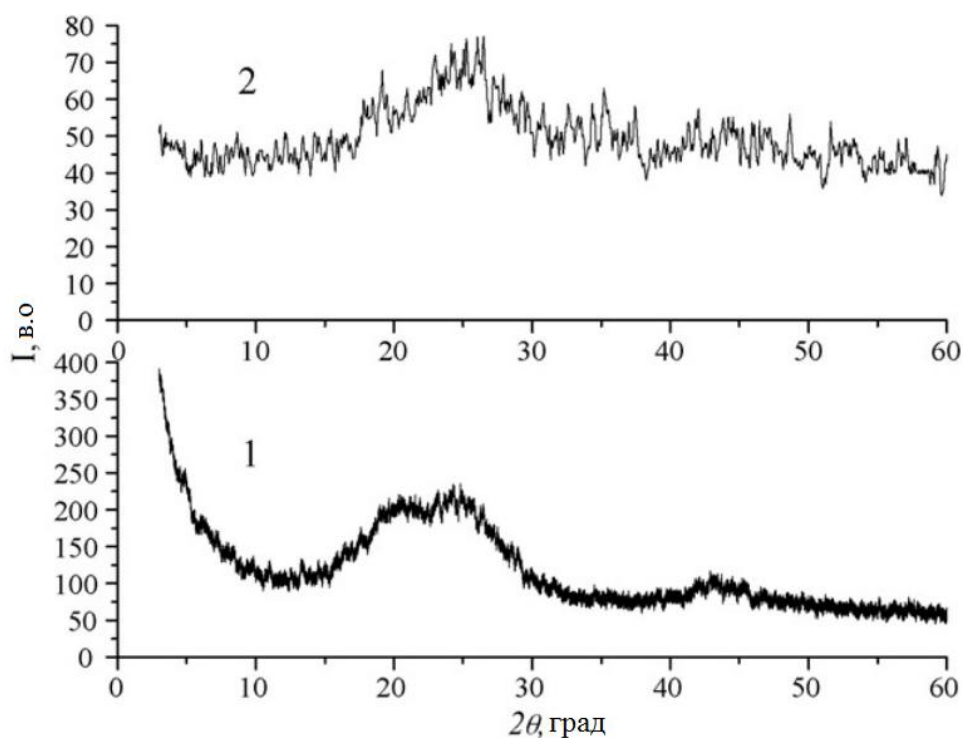


Рис. 1.10. Рентгенодифракційні криві активованого вуглецевого матеріалу, отриманого активаційною карбонізацією фруктових кісточок і хімічно модифікованого іонами Mn^{2+} незарядженого йодом (1), зарядженого йодом (2).

На кривій для вихідного матеріалу спостерігається суттєве зростання інтенсивності в зоні малих кутів розсіювання (3-10 град.), що викликано розвиненою пористою структурою активованого вуглецевого матеріалу, отриманого активаційною карбонізацією фруктових кісточок і хімічно модифікованого іонами Mn^{2+} (рис.1.10, крива1). В результаті інтеркаляції

йодом, спостерігається значне зниження інтенсивності на малих кутах розсіяння, що зумовлено процесами заповнення мікропор (рис.1.10, крива 2). Положення головного максимуму практично не змінюється, тоді як інтенсивність суттєво зменшується. Значних структурних змін в атомній будові в процесі інтеркаляції вуглецевого матеріалу йодом не спостерігається. Однак є суттєві зміни його пористої структури, що свідчить про заповнення мікропор молекулами йоду. Оскільки йод зосередженим в мікропорах з характерними розмірами 1-2 нм, розсіяння рентгенівських променів від таких областей не приводить до виникнення гострих дифракційних максимумів йоду.

1.7. Розрахунок максимальних значень теоретичних характеристик допованого йодом нанопористого активованого вуглецевого матеріалу в системі гібридного суперконденсатора.

Процес, який протікає під час анодної поляризації АВМ2 в 25% ZnI_2 розглядається в роботі [14] як процес електросорбції з Γ відповідно до схеми з [28-31]:

К



$$\theta \quad E \quad 1-\theta \quad c_{\Gamma}^-$$

тут, К константа адсорбційної рівноваги; c_{Γ}^- - концентрація іонів йоду в розчині; C^* - поверхня нанопористого активованого вуглецевого матеріалу; $0 < \theta < 1$ - фракційне покриття поверхні C^* ; E-електродний потенціал.

Беручи до уваги розмір іонів: Γ^- менше (0,53 нм), I_3^- (1,8 нм) та I_5^- (2,0 нм), проникнення іонів I_3^- і I_5^- в систему вуглецю є незначним. Зрозуміло, що мікропори і невеликі мезопори вуглецю є найбільш пристосовані для електросорбції оскільки в процесах заряду-розряду за схемою (1.6.), крім електростатичного притягання іонів, беруть участь фарадеївські реакції, що пов'язані з йодид/йодним перенесенням електронів. В основі вищесказаного,

вплив поліїодидів (іонів I_{-3} , I_{-5}) не розглядається (вони, ймовірно, розташовані в мікропорах АВМ2).

Максимальні значення питомого поверхневого і гравіметричного ($\theta = 1$) зарядів, для комерційного АВМ2, в роботі [14], були обчислені відповідно до формул:

$$q_I = S_I^{-1} e = 1.6 \times 10^{-19} \text{ Кл} \times (0.2096 \text{ нм}^2)^{-1} = 0,76 \text{ Кл/м}^2 \quad (1.7.)$$

та

$$C_I = q_I S_{заг.} = 0.76 \text{ Кл/м}^2 \times 1900 \text{ м}^2/\text{г} = 1444 \text{ Кл/г}, \quad (1.8.)$$

тут було використане відоме значення параметру поверхні йоду S_I ($S_I = 0,2096 \text{ нм}^2$ [32]). Значення максимальної питомої обчислювалось за формулою (1.9.), яке склало $7,4 \text{ Ф/м}^2$ ($\theta = 0,5$)

$$C_F = (q_I F) \times (RT)^{-1} \times \{ \theta_I(1 - \theta_I) \}, \quad (1.9.)$$

Значення електродного потенціалу при $\theta = 0,5$ приймається за стандартний електродний потенціал (E^0).

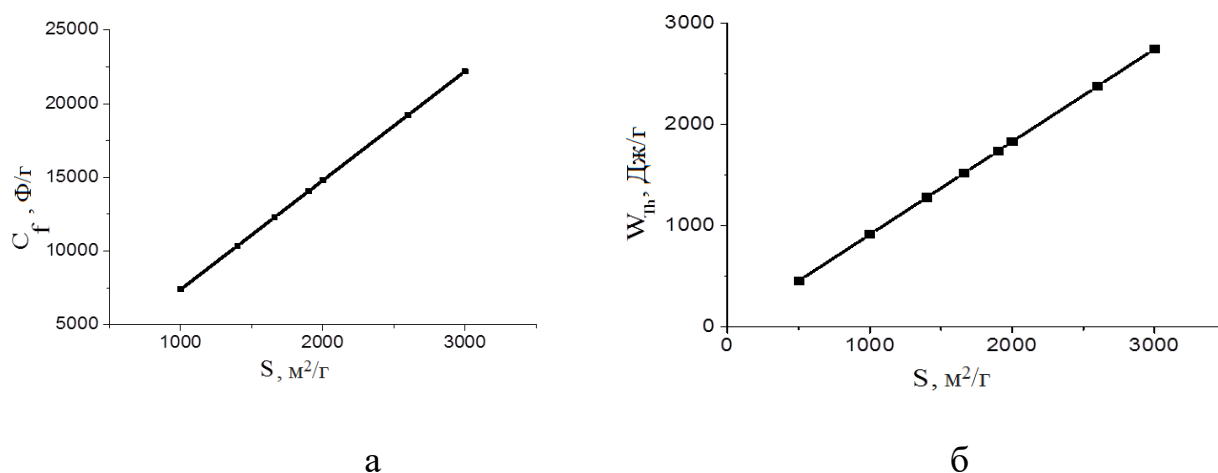


Рис. 1.11. Залежності теоретичних значень питомої псевдоємності (а), максимальних теоретичних значень енергії (б) на 1 г активованого вуглецевого матеріалу на доступній питомій поверхні активованого вуглецевого матеріалу.

В роботі [14] показано, що теоретичне значення питомої псевдоємності (на 1 г активованого вуглецевого матеріалу) для досліджуваного матеріалу має високі значення $C_F = 14060 \text{ Ф/г}$ і що, зі збільшенням поверхні до $3000 \text{ м}^2/\text{г}$, вона становить 22200 Ф/г (рис. 1.11. а).

Використовуючи значення $C_I = 1444$ Кл/г, C_F , а також виміряна електрорушійна сила гальванічної пари Zn|C*I у 1,21 В, в роботі [14] були розраховані максимальні теоретичні значення енергії в гібридному суперконденсаторі на один грам активованого вуглецевого, в залежності від площі доступної поверхні матеріалу. Так, для 1900 м²/г максимальне теоретичне значення енергії становить 1747 Дж/г, і зростає до 2748 Дж/г при площі доступної поверхні 3000 м²/г (рис. 1.11.б). В роботі [14] представлені дані експериментально отриманого циклу гальваностатичного заряду-розряду (рис. 1.12) електрода на основі АВМ2 в системі прототипу гібридного суперконденсатора.

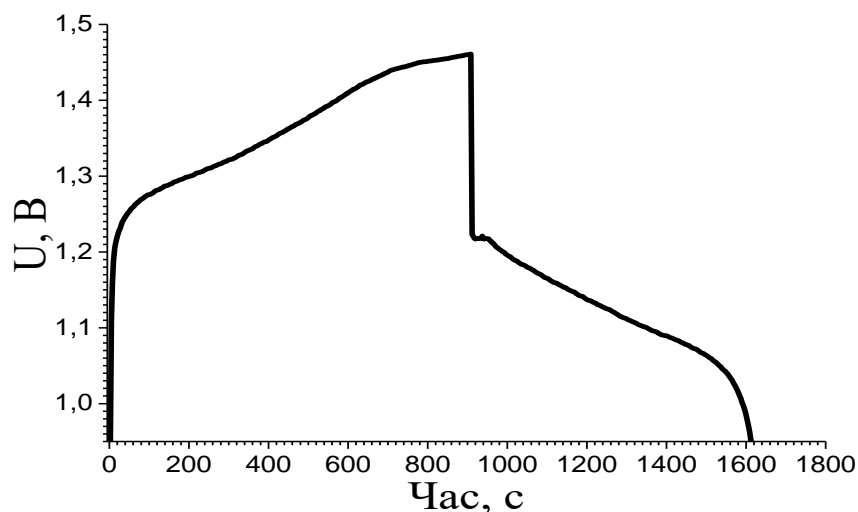


Рис. 1.12. Гальваностатичний заряд-розряд ($i_z = i_p = 2$ А/г) в системі прототипу гібридного суперконденсатора

Він забезпечує розрядну електричну ємність 1254 Кл/г, що складає 87% від максимального теоретичного значення у 1444 Кл/г. При цьому значення розрядної питомої енергії при питомій потужності 2,28 Дж/г складає 1426 Дж/г (82 % від максимального теоретичного значення у 1747 Дж/г).

1.8. Основні положення фізичної адсорбції Фрумкіна.

Активованій вуглецевий матеріал характеризуються екологічною чистотою, хімічною стійкістю, доброю поляризуемістю й електричною провідністю, розвиненою пористою структурою з великою поверхнею, низькою вартістю й відносно нескладною технологією отримання з природної сировини. Завдяки цьому активований вуглецевий матеріал використовуються в електрохімічних суперконденсаторах, сонячних фотоперетворювачах, паливних елементах тощо [51-53]. Активованій вуглецевий матеріал є найбільш доступним й розповсюдженим матеріалом для побудови конденсаторів подвійного електричного шару. Поряд з оксидами й нітридами металів, які мають здатність до високого псевдоємнісного заряду, високі псевдоємнісні характеристики активованого вуглецевого матеріалу забезпечують процеси електрохімічної інтеркаляції воднем і електросорбції йодом [14,15]. В роботі [14] досліджено енергетичні показники процесу електросорбції йоду мікропористим активованим вуглецевим матеріалом з питомою поверхнею ($S_{\text{п}} = 1900\text{м}^2$), розраховано максимальний питомий електричний заряд моношарового покриття атомами йоду ($q_{\text{I}} = 0,76 \text{ Кл/г}$), показано, що досліджений процес добре вписується до моделі адсорбції за Ленгмюром з малим параметром міжатомної взаємодії в адсорбційному моношарі (g). В роботах [1, 15] проведено аналіз ізотерми адсорбції в електрохімічному вигляді на прикладі процесу електросорбції водню на платині за моделлю Фрумкіна. Вона показує зміну електродного потенціалу E від величини фракційного покриття моношарової поверхні (θ):

$$\theta \times (1 - \theta)^{-1} = (K \times c_{\text{H}}) \times \exp(-g \theta) \times \exp(EF \times (RT)^{-1}), \quad (1.10.)$$

$$E - E^0 = (RT/F) \ln \theta / (1 - \theta) + (RT/F) g \theta, \quad (1.11.)$$

тут E^0 є стандартний електродний потенціал.

А також в цих роботах представлені формули для розрахунку залежності псевдоємності (C_{F}) від θ з врахування питомого заряду поверхні (q_{H}):

$$C_F = q_H(d\theta_H \times dE^{-1}), C_F = q_H F \times (RT)^{-1} \times \theta(1-\theta) \times \{(1 + g\theta(1-\theta))\}^{-1}. \quad (1.12.)$$

Співвідношення для адсорбції за моделлю Фрумкіна (1.10.), (1.11.), (1.12.) при $g = 0$ відповідають адсорбції Ленгмюра з максимумом C_F при $\theta=0,5$ і E^0 . Ефективний електрод для гібридного суперконденсатора, що працює на оборотному акумулюванні електричного заряду на високорозвиненій поверхні мікропор з розміром ($d \leq 20$ нм) повинен забезпечити максимальні значення θ і q і кінетичну оборотність процесу.

1.9. Термодинаміка процесу допування йоду нанопористими активованими вуглецевими матеріалами.

Здатність АВМ2 до адсорбції йоду підтверджує розряд (рис. 1.13.) електрода на його основі, з електричною ємністю 940 Кл/г, після 48 годинної експозиції в 3% розчині I_2 в насиченому розчині KI в роботі [54]. Тут слід відмітити значно більшу ефективність гальваностатичного заряду електрода для отримання максимальної розрядної ємності.

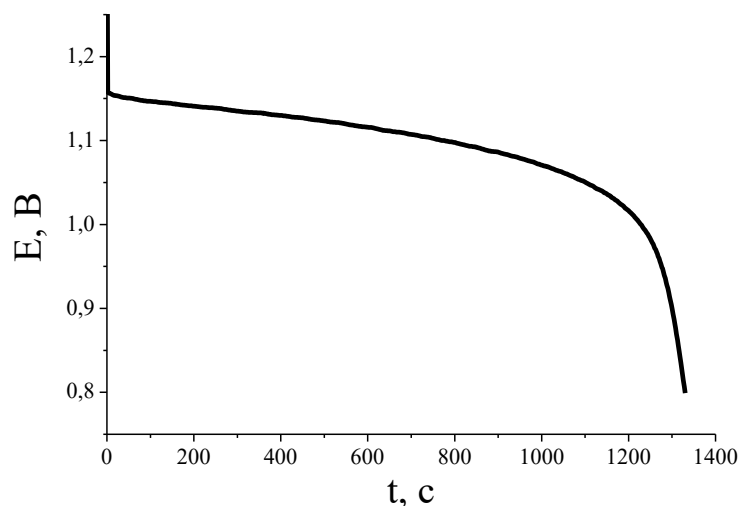


Рис. 1.13 Гальваностатичний розряд електрода з АВМ2, після 48 годинної експозиції в 3% розчині I_2 в насиченому розчині KI, із густиною струму $i = 5$ мА/см².

Максимально можлива величина адсорбції Γ_0 досягається за умови, що всі активні центри заняті атомами адсорбованої речовини (адсорбата), тобто $\theta = 1$.

Цей процес можна представити ізотермою Ленгмюра [55], що зв'язує величину адсорбції Γ з концентрацією адсорбата c :

$$\Gamma = \Gamma_0 \frac{c}{c+b}, \quad (1.13.)$$

тут b – постійна величина, для даної пари адсорбент-адсорбат (відношення констант десорбції і адсорбції), яка чисельно рівна концентрації адсорбата, при половині заповнених активних центрів ($\theta = 0,5$).

Відповідно до роботи [14] процес електросорбції йоду при анодній поляризації на поверхні активованого вуглецевого матеріалу (перехід йонів йоду в адатомний стан) можна представити рівнянням (1.14.). Процес електросорбції йоду в роботах [55, 56] представлений рівняннями ізотерми Ленгмюра в електрохімічній формі:

$$\theta_I \times (1-\theta_I)^{-1} = (Kc_I) \times \{exp(EF) \times (RT)^{-1}\}, \quad (1.14.)$$

Отримана за рівнянням (1.14.) теоретична ізотерма адсорбції (залежність поляризації електрода ($\Delta E = E - E^0$) від фракційного покриття) має прямолінійний характер, при $\Delta E = 0,1$ В (рис. 1.14. а). Це є типовим для гальваностатичного заряду-розряду електрохімічних конденсаторів [14]. Прямолінійний розряд з $\Delta E = 0,1$ В є характерний й для практичного розряду (рис. 1.14. б).

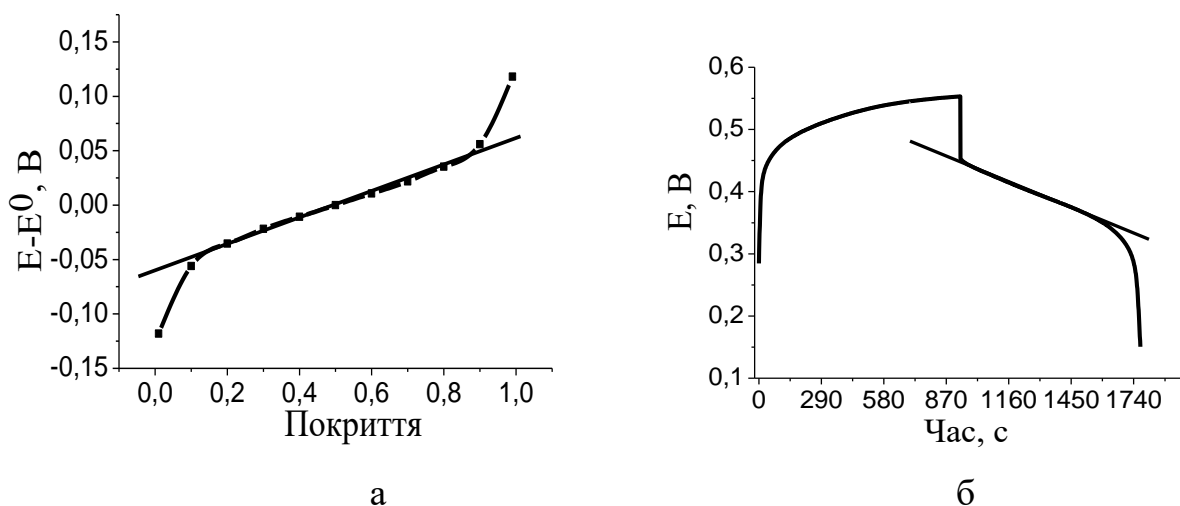


Рис.1.14. (а) Теоретична ізотерма Ленгмюра отримана відповідно до рівняння (1.14.) і (б) експериментальна ізотерма десорбції (гальваностатичний цикл при $i_s = i_p = 1,5$ А/г виміряний за 3-електродною схемою).

Експериментальна ізотерма десорбції представляє собою гальваностатичний розряд виміряний за 3-електродною схемою вимірювання, показаний на рис. 1.14. б. В цих роботах залежність псевдоємності від фракційного покриття представлена співвідношенням (1.9.), що сигналізує про максимум ємності при $\theta_l = 0,5$, а розрахована теоретична вольт-фарадна залежність для дослідженого процесу електросорбції йоду представлена на рис. 1.15а. Порівняння отриманої експериментальної вольт-фарадної залежності (рис. 1.15б) з теоретичною дає близьке значення експериментального максимуму $7,0 \text{ Ф/м}^2$ до теоретичним $7,4 \text{ Ф/м}^2$. В роботі [14] процес електросорбції йоду на нанопористій поверхні АВМ2 був досліджений за моделлю адсорбції Ленгмюра.

Для визначення головних термодинамічних функцій процесу електросорбції йоду були використані добре відомі термодинамічні співвідношення [57, 58] і табличні дані [59, 60]. Температурні залежності електро рушійної сили були виміряні в системі прототипу гібридного суперконденсатора в зарядженому стані ($\theta = 0,5$):



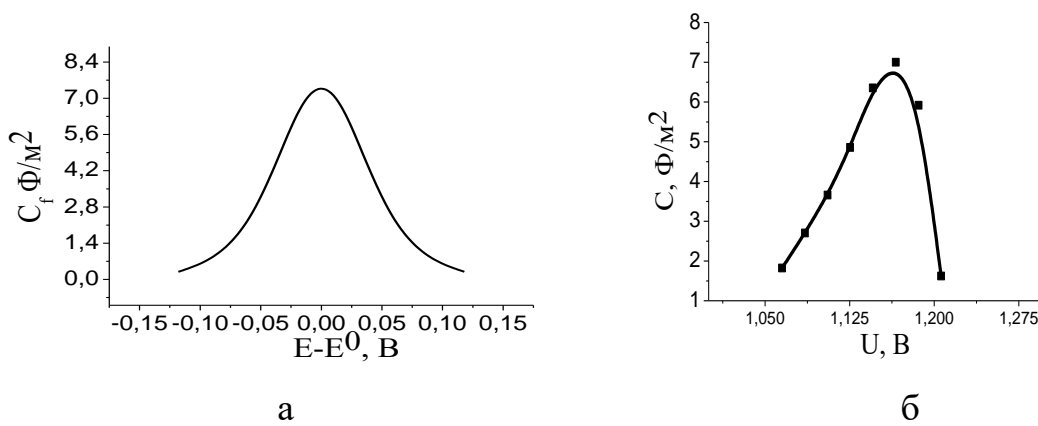


Рис. 1.15. Теоретична вольт - фарадна характеристика за моделлю Ленгмюра(а) і експериментальна вольт - фарадна характеристика отримана за даними гальваностатичного розряду (б).

тут C^*I адсорбційна поверхнева сполука. А струмотворчий процес для даної системи можна представити [14]:



Для даної системи нами була отримана залежність електрорушійної сили від температури, в межах від 25 °С до 60 °С, яка представлена на рис. 1.16. Відповідно до рис. 1.16., було визначено параметри dE^0/dT та E^0 , для гальваностатично зарядженого матеріалу АВМ2, який склав $dE^0/dT = -0,6$ мВ/К ($E^0 = 1,236$ В).

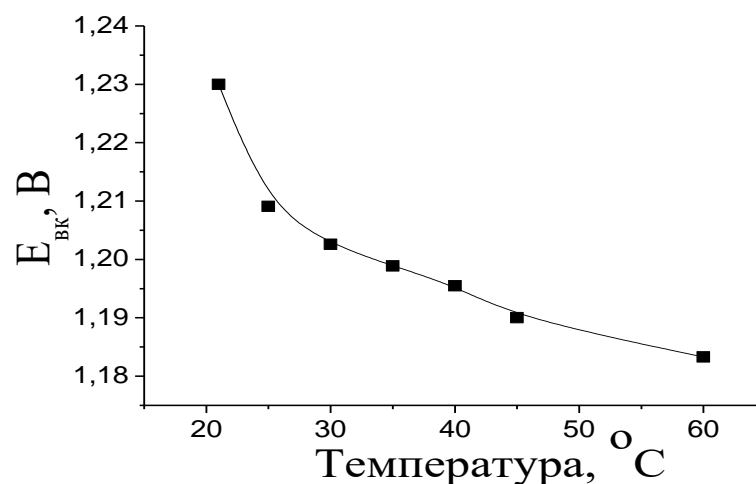


Рис. 1.16. Температурна залежність електрорушійної сили.

Визначені значення струмотворчого процесу (1.16.) $\Delta G_{\text{пр}}^0 = -119,255$ кДж і $\Delta G_{\text{пр}}^0 = -116,747$ кДж є достатні для її практичного використання. А від'ємні значення $\Delta H_{\text{пр}}^0$ відповідають екзотермічному процесові (таб. 1.2.). Числові значення таб. 1.2. показують домінуючий вклад ентропійного члена $TS^0(C^*I)$ на зміну вільної енергії Гіббса $\Delta G_{\text{ф}}^0(C^*I)$.

Таблиця 1.2. Термодинамічні параметри.

ЕРС, В (298К)	$-\Delta G_{\text{пр}}^0$, кДж	$-\Delta H_{\text{пр}}^0$, кДж	$-\Delta S_{\text{пр}}^0$, кДж/К	$-\Delta G_{\text{ф}}^0(C^*I)$, кДж/моль	$\Delta H_{\text{ф}}^0(C^*I)$, кДж/моль	$S^0(C^*I)$, Дж/моль К	$-S^0(C^*_x)$, Дж/моль К
1,21	116,678	133,93	57,891	8,842	0,21	30,38	123,6

На записаних в роботі [56] циклічних вольтамперограмах деревного активованого вуглецевого матеріалу в 1 М водному розчині KI чітко видно дві області: 1) 0,26 ÷ -0,50 В – типова залежність подвійного електричного шару без істотного вкладу псевдо ємності; 2) 0,26 ÷ 0,5 В з домінуючою псевдоємністю (рис. 1. 17).

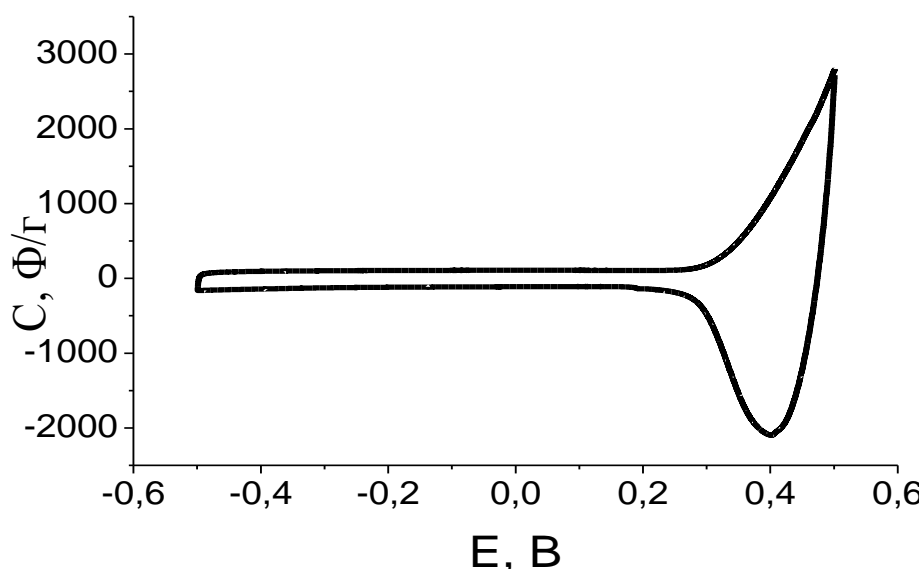


Рис. 1.17. Циклічних вольтамперограма деревного активованого вуглецевого матеріалу в 1 М водному розчині KI ($dE/dt = 0,005$ В/с).

Псевдоємнісний заряд викликаний розблокуванням поверхні електросорбційними і окисно - відновними процесами [61]. Термодинамічною

умовою розблокування поверхні є рівність електрохімічних потенціалів електрона на вуглеці і йонів йоду [56]:

$$\bar{\mu}_{e^-}^C = \bar{\mu}_{e^-}^{I^-} \quad (1.17.)$$

Записавши відомі співвідношення для електрохімічних потенціалів через їх хімічні потенціали (μ_{e^-}) і внутрішні (електричні) потенціали (φ) маємо:

$$\begin{aligned} \bar{\mu}_{e^-}^C &= \mu_{e^-}^C - e^- \cdot \varphi_C \\ \bar{\mu}_{e^-}^{I^-} &= \mu_{e^-}^{I^-} - e^- \cdot \varphi_{I^-} \end{aligned} \quad (1.18.)$$

Вираз для оборотного, відносно електрона, гальваніпотенціалу межі розділу електроліту з активованим вуглецевим матеріалом:

$$\mu_{e^-}^C - e^- \cdot \varphi_C = \mu_{e^-}^{I^-} - e^- \cdot \varphi_{I^-} \Rightarrow \mu_{e^-}^{I^-} - \mu_{e^-}^C = e^- \cdot (\varphi_{I^-} - \varphi_C) = e^- \cdot \varphi_{адс} \quad (1.19.)$$

$$\varphi_{адс} = \frac{\mu_{e^-}^{I^-} - \mu_{e^-}^C}{e^-} \quad (1.20.)$$

Процес електросорбції–інтеркаляції протікає при електродних потенціалах які перевищують потенціал розблокування поверхні ($\varphi_{адс}$), що визначається співвідношенням (1.21.), значення якого наприклад для деревного вугілля в 1 М водному розчині KI [56]:

$$\varphi_{адс} = \frac{-3,95 \text{ В} + 4,14 \text{ В}}{e^-} = 0,19 \text{ В} \quad (1.21.)$$

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

1.10. Дослідження оборотності та ефективності циклювання електродів на основі активованого вуглецевого матеріалу в розчині йодиду.

Для більш детального вивчення кінетичної оборотності електросорбції йоду в порах деревного активованого вуглецевого матеріалу в розчині йодиду циклічна вольтамперограма була записана в вузькому проміжку $0,35 \div 0,5 \text{ В}$ (рис. 1.18.) [56]. Враховуючи добре відомий факт, відповідно до якого значення потенціалу розрядного мінімуму для деревного активованого вуглецевого

матеріалу $E = 0,469$ В ($C = 4680$ Ф/г) відрізняється від положення зарядного максимуму $E = 0,497$ В ($C = 8504$ Ф/г) на $0,028$ В, що є дещо меншим від значення $R \cdot T / F = 0,058$ В, процес псевдоємнісного заряд–розряду йонами йоду, можна вважати оборотнім з рівноважним потенціалом у $0,483$ В.

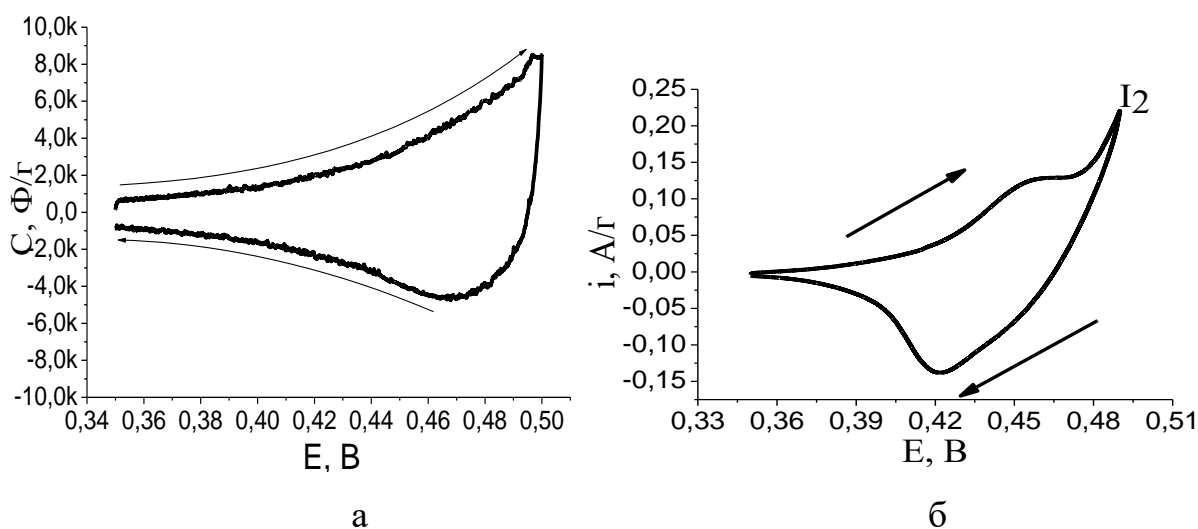


Рис. 1.18. Циклічна вольтамперограма: (а) деревного активованого вуглецевого матеріалу в 1 М водному розчині KI ($dE/dt = 2 \times 10^{-5}$ В/с; $m_a = 3$ мг) і (б) АВМ2 в 25% водному розчині ZnI_2 з використанням трьохелектродної схеми вимірювань на швидкості розгортки $v = 10^{-5}$ В/с.

На циклічній вольтамперограмі межі розділу АВМ2 з 25% водним розчином ZnI_2 , як це показано в роботі [14], значення піків густини струму $i_k = 0,128$ А/г і $i_a = 0,139$ А/г (рис. 1.18.), а їхні потенціали зсунені на $0,039$ В, що є менше критерію оборотності електрохімічного процесу у $0,056$ В [62]. А оборотній рівноважний потенціал має значення $(0,46 + 0,42)/2 = 0,44$ В.

Добру здатність до циклювання АВМ2 з великою кількістю циклів гальваностатичного заряду-розряду було показано в роботі [54]. Представлений на рис. 1.19.а. 500-ий цикл характеризується кулонівською ефективністю $\eta = 92\%$ з розрядною псевдоємністю у 11212 Ф/г, розрядними питомою ємністю у $C_n = 1152$ Кл/г, енергоємністю у $W_n = 0,358$ Вт×год/г і потужністю у $P_n = 2,24$ Вт/г. Підвищення потужності до $4,24$ Вт/г на 600-ому циклі

відбувається без суттєвих змін характеристик циклу в порівнянні з меншою потужністю. Він характеризується $\eta = 91\%$, $C_n = 1164$ Кл/г, $W_n = 0,343$ Вт×год/г.

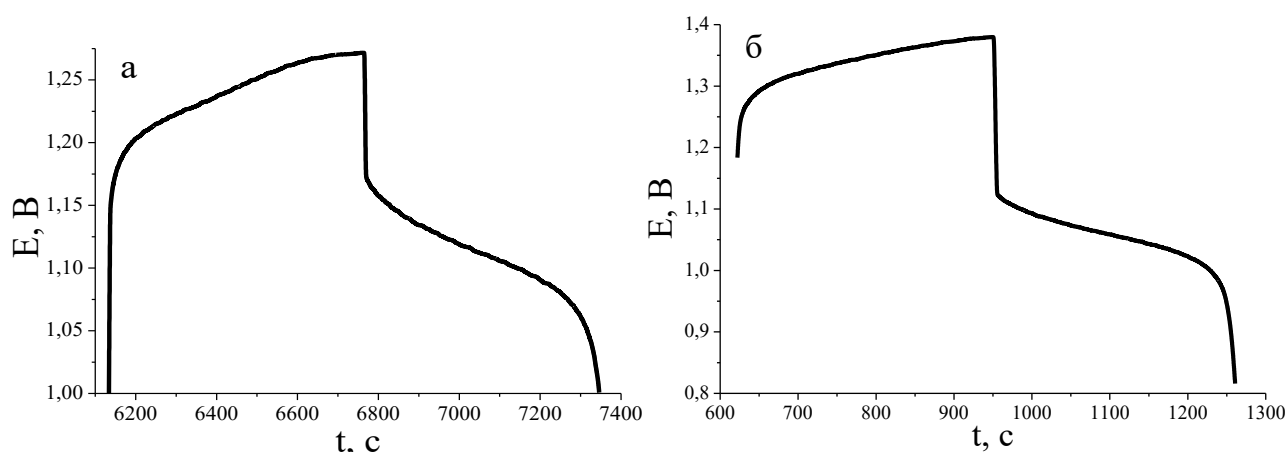


Рис. 1.19. Гальваностатичне циклювання (заряд–розряд) АВМ2 електроду з $m_a = 2$ мг: 500-ий цикл з струмовим навантаженням $i = 2$ А/г (а) і 600-ий цикл з $i = 4$ А/г (б).

В роботі [14] використання АВМ2 в системі модуля прототипу гібридного суперконденсатора також дозволяє отримати високі енерго - ємнісні значення гальваностатичного розряду ($P = 2,28$ Вт/г, $C = 1254$ Кл/г, $C_f = 7376$ Ф/г, $W = 1426$ Дж/г).

1.11. Імпедансна спектроскопія допованих активованих вуглецевих матеріалів в розчинах йодидів.

Псевдоємнісні і кінетичні характеристики активованих вуглецевих матеріалів (отриманих високотемпературною карбонізацією з природної сировини з питомою поверхнею приблизно рівною 1000 м²/г) в розчинах йодидів, були досліджені в роботах [50, 61] з використанням методів запису гальваностатичного заряду - розряду і імпедансної електрохімічної спектроскопії. Відповідно до роботи [50] імпедансні залежності (рис. 1.20.а,б) електродів на основі активованого вуглецевого матеріалу з фруктових кісточок і модифікованих марганцем, в 4m водному розчині КІ мають в частотній області $0,28 - 2 \times 10^3$ Гц (а) і $268 - 2 \times 10^3$ Гц (б) чітко виражену фарадеївську петлю. Вона пов'язана з псевдоємнісним зарядом йонами Γ , активованого

вуглецевого матеріалу з фруктових кісточок і модифікованих марганцем, який описується лінійною трансмісійною еквівалентною електричною схемою та інтеркаляційним механізмом відповідно до інтеркаляційної теорії [61]. Визначений (за проекцією петлі на вісь абсцис) інтеркаляційний опір (R_{int}) зменшується від $17,9694 \text{ Ом} \times \text{см}^2$ до $12,94 \text{ Ом} \times \text{см}^2$ при анодній поляризації $0,32 \text{ В} - 0,45 \text{ В}$. Це непогано інтерпретується здатністю іонів Γ до дегідратації (внаслідок невисокої енергії гідратації). А також в цій роботі показано зменшення кута зсуву фаз в 4M водному розчині KI в порівнянні з $7,6\text{M}$ водним розчином KOH від -80° до -60° і -32° , що може служити доказом зростання псевдоємнісного вкладу до заряду електрода.

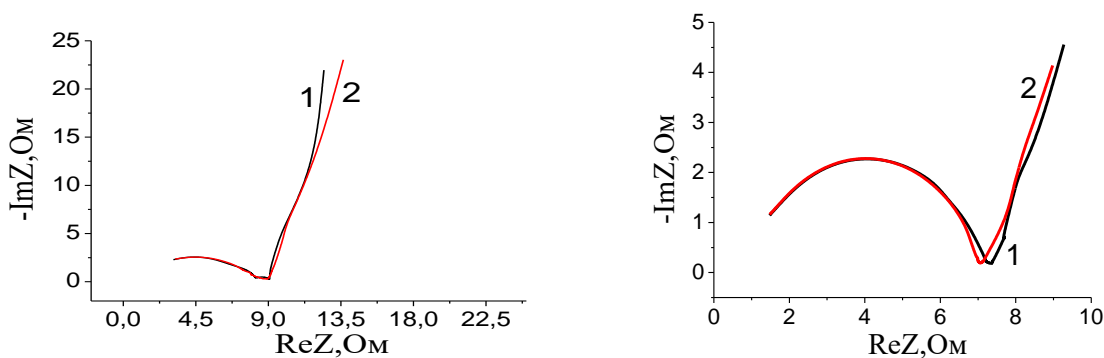


Рис. 1.20. Імпедансні залежності активованого вуглецевого матеріалу з фруктових кісточок і модифікованих марганцем в 4M водному розчині KI при $0,32 \text{ В}$ (а): 1- теоретична (відносно еквівалентної електричної схеми), 2- еспериментальна; (б) при $-0,42 \text{ В}$ (1), $-0,45 \text{ В}$ (2).

Імпедансні дані в низькочастотних областях $0,0015 - 268 \text{ Гц}$ при $0,42 \text{ В}$ і $0,45 \text{ В}$ (рис. 1.20.а,б) задовільно відповідають трансмісійній моделі пористого електрода [63,64]. Електрод на основі активованого вуглецевого матеріалу з фруктових кісточок і модифікованих марганцем забезпечує великий псевдоємнісний заряд 2262 Ф/г ($f = 10^{-3} \text{ Гц}$) при анодній поляризації до $0,45 \text{ В}$ (рис. 1.21. крива 3). Аналогічні псевдоємнісні характеристики ($\approx 2200 \text{ Ф/г}$, $f = 10^{-3} \text{ Гц}$) отримано в роботі [61] для активованих вуглецевих матеріалів, отриманих з полімерів.

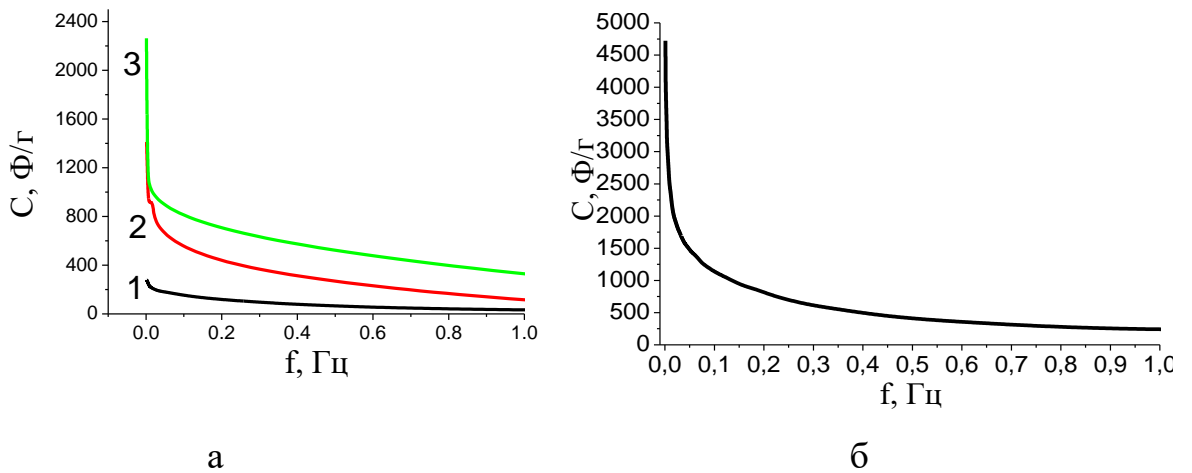


Рис. 1.21. Частотні залежності ємності: (а) активованого вуглецевого матеріалу з фруктових кісточок і модифікованих марганцем в 4 молярному розчині KI при 0,32 В (1), 0,42 В(2) и 0,45 В (3) і (б) деревного активованого вуглецевого матеріалу в 1 M LiI + 1 M ZnCl₂ при E = 0,47 В.

Як добре видно на рис. 1.21. виміряна питома псевдоємність на найменшій частоті електрода на основі деревного активованого вуглецевого матеріалу в 1 M LiI + 1 M ZnCl₂ має значно більше значення питомої псевдо ємності (4721 Ф/г) при E = 0,47 В [56]. Це по всій ймовірності пов'язано із збільшенням вкладу більших мікропор до загальної поверхні так як середній розмір пор деревного активованого вуглецевого матеріалу складає 1,37 нм.

Велике значення псевдоємностей отриманих за даними електрохімічної імпедансної спектроскопії підтверджується даними гальваностатичного заряду - розряду. Так, наприклад, гальваностатичні дослідження в системі прототипу гібридного суперконденсатора з цинковим анодом при густині струму в 0,35 А/г (рис. 1.22.а) показують кулонівську ефективність циклу в $\eta = 90\%$. Розрядна псевдоємність згідно [56], розрахована за даними, які відповідають плато на розрядній кривій (1,12 В ÷ 1,24 В), приймає значення $C_F = 3558$ Ф/г. Як видно псевдоємнісний розряд відбувається в вузькому проміжку потенціалів $\Delta U = 0,12$ В.

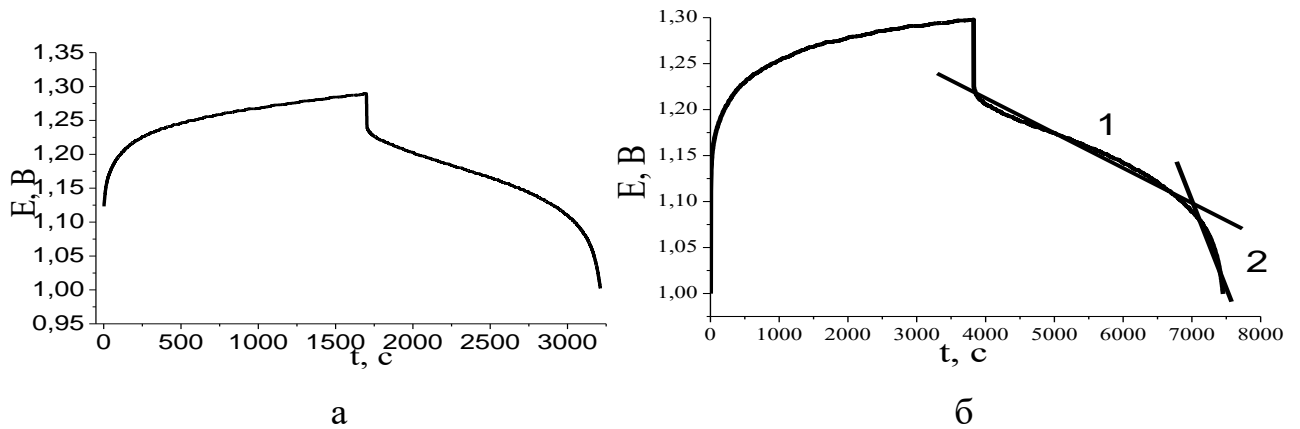


Рис. 1.22. (а) Гальваностатичний заряд-розряд деревного активованого вуглецевого матеріалу ($i=0,3 \text{ A/g}$), (б) АВМ2 ($i = 2,5 \text{ mA/cm}^2$).

Розрядна ємність АВМ2, з загальною питомою площею $S_3 = 1900 \text{ м}^2/\text{г}$, в системі гібридного суперконденсатора (рис. 1.22. б) складає 1293 Кл/г з кулонівською ефективністю 96% . Як відомо гальваностатичний заряд-розряд електрохімічного конденсатора представляє собою пряму похилу лінію і відповідно до цього отриманий розряд, можна розбити на дві ділянки. Псевдоємність визначена на першій прямолінійній ділянці розряду дорівнює $6,6 \text{ Ф/м}^2$ і $1,3 \text{ Ф/м}^2$ – для другої. Псевдоємність $6,6 \text{ Ф/м}^2$ близька за своїм значенням до розрахованої в [14] максимальної псевдоємності $7,4 \text{ Ф/м}^2$.

Висновки до розділу 1.

1. Допування йоду вуглецевих матеріалів відбувається з малим значенням перенесення заряду за механізмом фізичної мономолекулярної адсорбції, а допування бромидів цих матеріалів з істотним вкладом перенесення заряду.
2. Дані малокутового рентгеноструктурного аналізу, рентгенівської енергетичної дисперсії, раманівської спектроскопії допованого йодом мікропористого активованого вуглецевого матеріалу сигналізують про утворення поверхневої сполуки C^*I .
3. Реалізація процесів допування йоду й бромидів активованого вуглецевого матеріалу для досягнення високого псевдоємнісного заряду з розчинів йодидів й бромидів, а також високої ефективності роботи електрода в системі

гібридного суперконденсатора показує залежності від термодинамічних, кінетичних параметрів, особливостей механізму, величини доступної поверхні пор і електронної будови активованого вуглецевого матеріалу.

4. Допований провідний полімер поліанілін є перспективним матеріалом для псевдоконденсаторів. Найвище практичне значення питомої розрядної ємності для нього досягає $170 \text{ А} \times \text{год} / \text{кг}$.

5. Літературний огляд показує перспективність досліджень допування йодом й бромом активованого вуглецевого матеріалу і ПАН для підвищення питомих енергетичних, ємнісних й потужних показників й ефективності роботи електродів на їх основі в системі гібридного суперконденсатора.

Розділ 2. Методики досліджень галоген-допантної модифікації активованих вуглецевих матеріалів і поліаніліну.

2.1. Характеристики матеріалів для досліджень.

Для досліджень в роботі були використані активовані вуглецеві матеріали і поліанілін (ПАН). В якості активованих вуглецевих матеріалів в роботі були досліджені комерційні матеріали “Norit DLC Super 30” (ABM1) і “Norit DLC Supra 30” (ABM2).

Ці активовані вуглецеві матеріали є мікропористими матеріалами, як це добре проілюстровано у таблиці 2.1. Відповідно до роботи [65] вся поверхня мікропор 1810 м²/г ABM2 знаходиться в порах з діаметром 0,7 нм < d > 2 нм. А середній розмір мікропор ABM1 складає 1,24 нм [66]. Представлені в таблиці 2.1. поверхні мікропор відповідають порам більшого розміру до 2 нм.

Таблиця 2.1. Фізико-хімічні параметри ABM1 і ABM2.

Параметр	ABM1	ABM2
Назва	Norit DLC Super 30	Norit DLC Supra 30
Загальна питома поверхня, м ² /г	1600	1900
Питома поверхня мікропор, м ² /г	1540	1810
Об'єм мікропор, см ³ /г	0,42	0,61
Питома поверхня мезопор, м ² /г	60	90
Об'єм мезопор, см ³ /г	0,184	0,25
Зольність, %	2	2
Вологість, %	3	3
Розмір частинок, μм	13-20	13-20

А третій активований вуглецевий матеріал виготовлений із абрикосових кісточок (АВМЗ) був отриманий високотемпературною активаційною карбонізацією у водяній парі з природної сировини: фруктових кісточок. Активація відбувалась в два етапи. На першому етапі була проведена активаційна карбонізація в середовищі водяної пари при тиску $(12 - 15) \cdot 10^5$ Па і температурі 1153 К протягом 3 - 4 годин. На другому етапі отриманий матеріал доактивувався в киплячому шарі суміші гарячого повітря і аргону при температурах 573-873 К протягом 2,7 години. Питома поверхня і розподіл за розмірами пор АВМЗ була визначена шляхом адсорбції азоту при 77 К за допомогою порометра Quantachrome.

Як добре видно на рис. 2.1. [105] ізотерми адсорбції-десорбції N_2 АВМЗ можна віднести до IV типу. Вони мають гістерезис для P/P_0 від 0,42 до 0,9, що сигналізує про великий вміст мезопор [67]. А різні кількості адсорбованого азоту для P/P_0 нижче 0,1 вказує на наявність мікропор.

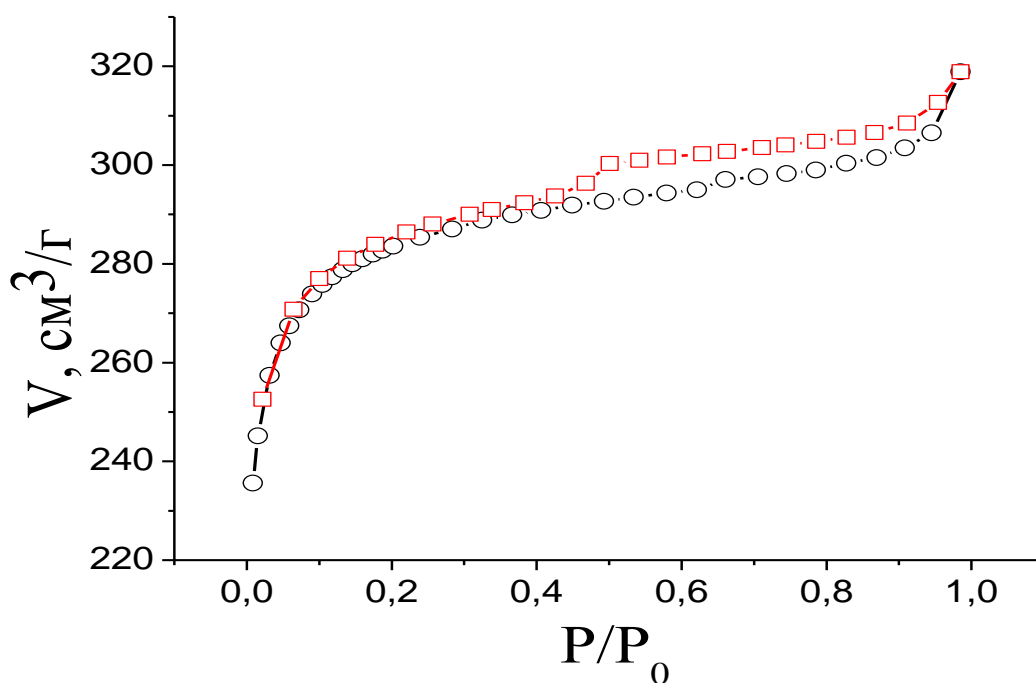


Рис. 2.1. Ізотерми адсорбції-десорбції N_2 АВМЗ.

Як проілюстровано на рис. 2.2. пори дослідженого зразка сконцентровані на проміжку за d від 1,5 нм до 5 нм. Що відповідає бімодальній пористій структурі з розподілом мікропор 1,5 нм – 2 нм і мезопор 2 - 5 нм з середнім розміром пор 2,94 нм. Площа поверхні S_z активованого вуглецевого матеріалу склала $1076 \text{ м}^2/\text{г}$, а загальний об'єм пор склав $0,493 \text{ см}^3/\text{г}$.

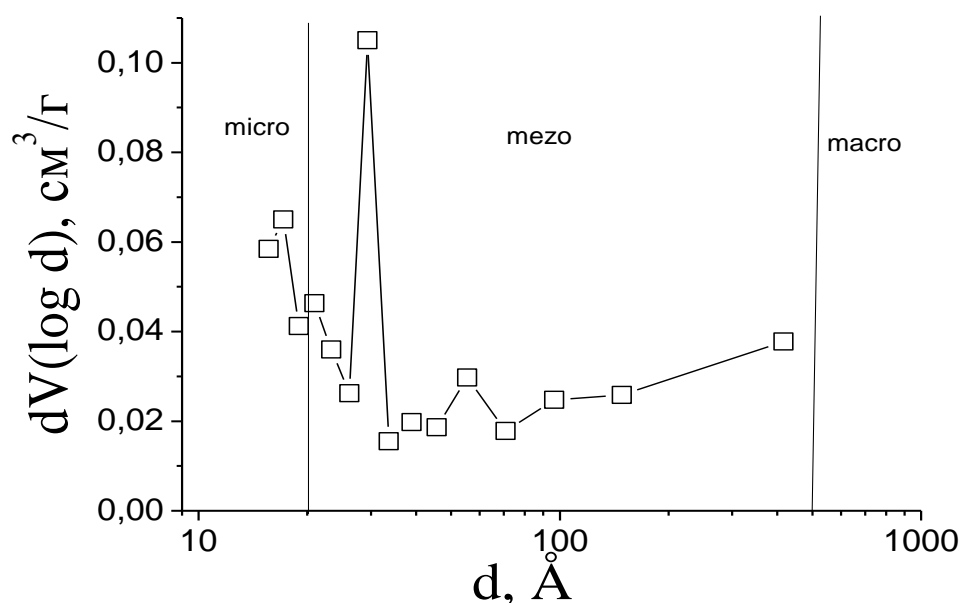


Рис. 2.2. Розподіл за розмірами пор АВМЗ.

Як активний матеріал для катода використовували, також, високодисперсний поліанілін, легований різними аніонами: поліанілін-хлорид (ПАН-Cl), поліанілін-сульфат (ПАН-SO₄), поліанілін-бромід (ПАН-Br), поліанілін-йодид (ПАН-I), що були отримані окисною полімеризацією. Для отримання ПАН, легованого сульфатною, йодидною, бромідною або хлоридною кислотою, хімічним способом, до 50 мл 1 М розчину HCl, HI, HBr або H₂SO₄ (марки хч), при неперервному перемішуванні, додавали 2 мл перегнаного аніліну (99%, Aldrich). Розчин охолоджували до 5°C і, перемішуючи, додавали 50 мл розчину персульфату амонію (Aldrich) (2,5 г) в

1 М НСІ або Н₂SO₄. Утворену забарвлену реакційну суміш (зелена, темно-зелена) на 24 години залишали для завершення процесу. Отриманий продукт відфільтровували, промивали водою на фільтрі та висушували до постійної маси. Всі зразки отримували у вигляді порошку з розмірами частинок 730 ± 50 нм.

Для адсорбції зразків використовувався насичений розчин Zn[I₃]₂ у воді, який приготівлявся шляхом розчинення I₂ ($\geq 98\%$, Aldrich) в насиченому розчині ZnI₂.

2.2. Приготування зразків для вимірювань.

Активні матеріали (активовані вуглецеві матеріали і поліанілін) перемішували із зв'язуючим (тефлон, Aldrich) та струмопровідною добавкою (Sigma Aldridge Graphite) для утворення суміші із співвідношенням активований вуглецевий матеріал (ПАН) - 85%, струмопровідна добавка - 10%, зв'язуюче - 5% (масові відсотки). Дана суміш перемішувалась, з додаванням дистильованої води, до однорідної суміші-консистенції подібної до пластиліну. Отримана суміш-консистенція поміщалась поміж двох пластин фольги з нержавіючої сталі та піддавалась вальцюванню з мінімальним кроком. Слід відмітити, що під час вальцювання з системи буде виходила надлишкова вода у вигляді водяних крапель. Вальцювання проводилось до досягнення товщини плівки 120 мкм. Отримана плівка, з метою ущільнення, піддавалась пресуванню під тиском 200 атм.. Після пресування товщина плівки сягала значення у 100 мкм. Отримана композиційна плівка на основі активованого вуглецевого матеріалу (ПАН) характеризується пористістю не меншою 60% та питомим електричним опором не менше 2 Ом×см. Дана композиційна плівка, запресовувалась під тиском 100 атм на струмовивід із сталльної сітки або

графітової фольги. Геометричні розміри робочих електродів були $0,3 - 1 \text{ см}^2$ з масами активного компонента (m_a) 1-10 мг. Струмовивід зі сталльної сітки (графітової фольги) попередньо віддавався вальцюванню, проварювався у кип'ячому спирті з метою "обезжирення", та висушувався для видалення залишків спирту. Допоміжний електрод з цинкової фольги (Zn - 99.999%, Aldrich), шліфувався за допомогою шліфувальної шкурки, промивався дистильованою водою, та обезжирювався ацетоном. Геометрична поверхня Zn електрода (анод) складала $20-40 \text{ см}^2$.

Для вимірювань збирались двох і трьохелектродні комірки з цинковим анодом та насиченим хлорсрібним електродом порівняння (Ag/AgCl) (рис. 2.3.). Електродні потенціали перераховувались відносно стандартного водневого електрода.

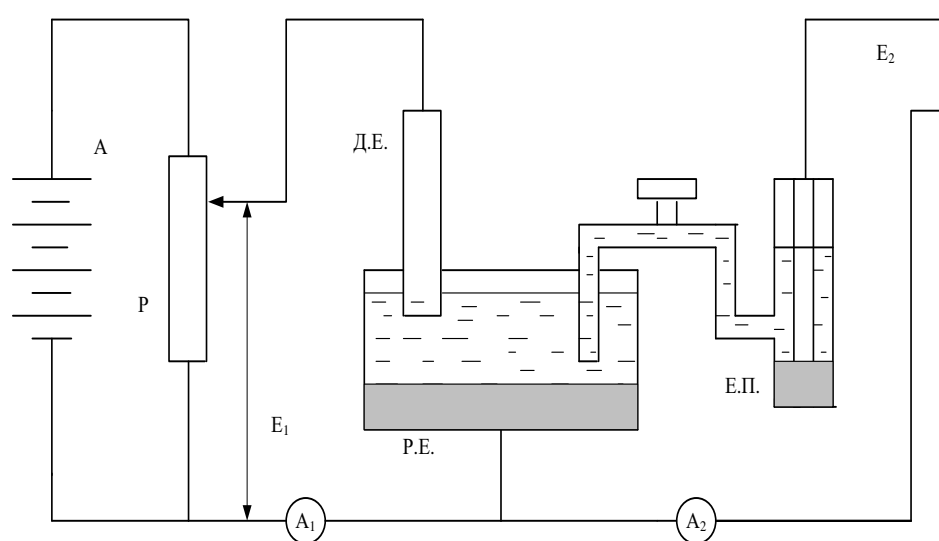
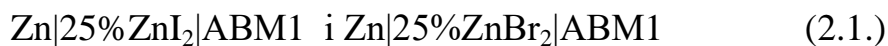


Рис. 2.3. Принципова схема електрохімічних вимірювань за дво- і триелектродними схемами.

Двохелектродну електрохімічну комірку, яка є прототипом гібридного суперконденсатора схематично можна представити:



Для приготування ефект ролітів використовувались ZnI_2 ($\geq 98\%$, Aldrich), ZnBr_2 ($\geq 98\%$, Aldrich) і бідистильована H_2O .

Двохелектродну електрохімічну комірку, яка є прототипом електрохімічного джерела енергії схематично можна представити:



тут A^- (Br^- , I^- , Cl^- , SO_4^{2-}) – аніони розчину електроліту.

В якості електролітів використовувались напіврозведені суміші водних насичених розчинів з вмістом KI або KBr : ел. I – 0,5 (н.р. ZnCl_2 + н.р. KI), ел. II – 0,5 (н.р. ZnSO_4 + н.р. KI), ел. III – 0,5 (н.р. ZnCl_2 + н.р. KI), ел. IV – 0,5 (н.р. ZnCl_2 + н.р. KBr), а також напіврозведені водні насичені розчини ел. Ia – 0,5 н.р. ZnCl_2 , ел. IIa – 0,5 (н.р. ZnSO_4 (без вмісту KI або KBr)). Всі використані солі були марки хч.

2.3. Гальваностатичний заряд-розряд в системі гібридного суперконденсатора.

Гальваностатичний заряд-розряд заснований на методі хронопотенціометрії – методі дослідження і аналізу зміни електродного потенціалу E у часі при контрольованому постійному значенні струму, який пропускається через робочий електрод [1,68]. Заряд-розряд проводять при постійному струмі, записуючи зміну напруги від часу, як це представлено на рис.2.4. для прототипу гібридного суперконденсатора.

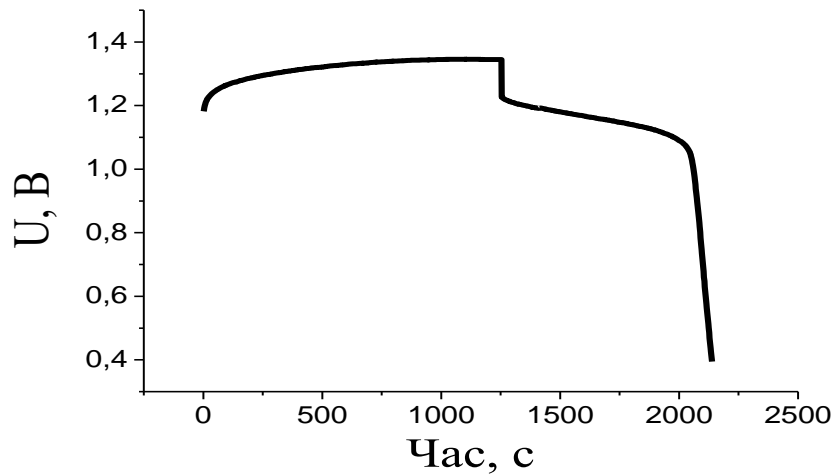


Рис. 2.4.. Гальваностатичний цикл (з використанням двохелектродної схеми вимірювання; $i_z = i_p = 1,5 \text{ A/g}$) системи прототипу гібридного суперконденсатора.

Відповідно до Конвея [1], гальваностатичний заряд-розряд електрохімічних конденсаторів представляє собою квазіпрямую лінію, тому в цій роботі поляризація ΔE досліджуваного електрода визначалась лінійними сегментами гальваностатичного циклу в системі гібридного суперконденсатора. (рис. 2.4). Порівняння поляризації гальваностатичного циклу ($i_z = i_p = 1,5 \text{ A/g}$, з використанням трьохелектродної схеми вимірювання), тобто порівняння експериментальної ізотерми десорбції з поляризацією теоретичної ізотерми адсорбції Ленгмюра показує добре співпадіння поляризації електрода ΔE , що дорівнює 0,1 В (рис. 1.14.), з ΔE теоретичної ізотерми Ленгмюра (рис. 1.15.), без врахування параметра міжатомної взаємодії $g = 0$ [1,15].

Поляризація Zn-електрода в системі гібридного суперконденсатора є близькою до нуля (рис. 2.5.б), а тому гальваностатичний цикл (з використанням двохелектродної схеми вимірювання; $i_z = i_p = 1,5 \text{ A/g}$) всієї системи гібридного суперконденсатора визначається поляризацією робочого електрода.

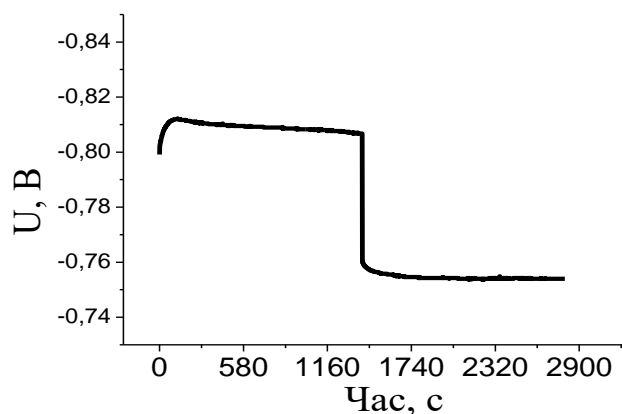


Рис. 2.5. Поляризація Zn-електрода в системі гібридного суперконденсатора (з використанням трьохелектродної схеми вимірювання).

Теоретичні і експериментальні ізотерми адсорбції були представлені для поляризації електрода $\Delta E = E - E^0$, відповідно до співвідношення (1.7). Експериментальні $C_{п,р}$ були визначені з однаковим кроком $dU = 0,01$ В і використанням відповідних змін $d\theta_I$ за відомою формулою[15]:

$$C_{п} = q_I (d\theta_I/dU), \quad (2.3.)$$

тут, $q_I = 0,76$ Кл/м², що є максимальним електричним заряд моношарового покриття атомами йоду 1 квадратного метра поверхні активованого вуглецевого матеріалу ($\theta_I = 0,99$).

Основні параметри гальваностатичного циклу були визначені за відомими формулами:

$$C_3 = I_3 \times t_3 (m_a)^{-1} \text{ (а)}, C_p = I_p \times t_p (m_a)^{-1} \text{ (б)}, \theta_I = C_p \times (C_{I,мак})^{-1} \text{ (в)}; \quad (2.4.)$$

$$C_{I,мак} = q_I S_T \text{ (а)}, \eta = (C_d) \times (C_c)^{-1} \times 100\% \text{ (б)}. \quad (2.5.)$$

Тут C_3, C_p – зарядна і рорядна питома ємність, відповідно; I_3, I_p –зарядний і розрядний струм, відповідно; t_3, t_p – час заряду і розряду, відповідно; $C_{I,мак}$ – максимальний електричний заряд моношарового покриття атомами йоду 1 г

поверхні активованого вуглецевого матеріалу ($\theta_1 = 0,99$); η - кулонівська ефективність гальваностатичного циклу.

А розрядні питомі енергія і потужність визначались за формулами:

$$W = I_p/m_a (t_1 \int^{t_2} U(t) dt) (a), P = W \times t_p^{-1} (б), \quad (2.6.)$$

тут, t_1 і t_2 – початковий і кінцевий час розряду.

Вимірювання гальваностатичного заряду-розряду було здійснено з використанням вимірювального комплексу AUTOLAB PGSTAT 30 “ECO CHEMIE”. Побудова експериментальних залежностей $C_{\text{п}}$ від θ та експериментальних ізотерм десорбції було здійснено з використанням комп’ютерної програми [69] (додаток 1).

2.4. Використання імпедансної спектроскопії для визначення кінетичних і ємнісних параметрів системи гібридного суперконденсатора

Імпедансна спектроскопія, відповідно до робіт [70-73], полягає у збуренні досліджуваної системи синусоїдальним сигналом та вимірі викликаного цим сигналом відгуку.

В свою чергу, електрохімічна імпедансна спектроскопія заснована на вимірюванні відгуку на пропускання змінного струму на частотах 10^{-3} - 10^5 Гц через електрохімічні системи, що дозволяє отримати суттєву інформацію про кінетичні властивості та ємнісні показники досліджуваних процесів. Електрохімічна імпедансна спектроскопія має широкий спектр застосовувань. За допомогою неї досліджують системи літєвих, літій-іонних і сонячних акумуляторів, конденсаторів на основі подвійного електричного шару, псевдоконденсаторів тощо [74-77]. Теоритична база для електрохімічної імпедансної спектроскопії пористого електрода була розроблена в роботах [78,79]. Так, еквівалентна електрична схема електроду із псевдоємним

принципом накопичення енергії, відповідно до [1], включає дві паралельно з'єднані R-C ланок. R_s - C_{dl} – опір електроліту і ємність подвійного електричного шару, R_F - C_P – фарадеївський опір і псевдоємність, рис.2.6. (вставка). Молекулярні накопичувачі енергії, як відомо, працюють на процесах заряду-розряду активованого вуглецевого матеріалу відповідно до механізму фізичної адсорбції [13]. В роботі [1] було виведено рівняння для імпедансу псевдоємнісного електрода:

$$Z(p) = (\sigma A)^{-1}(\coth ml) \times m^{-1}; \quad (2.7.)$$

$$m = [(\sigma')^{-1} \{pC_{dl} + pC_P(p C_{dl} R_F l + 1)^{-1}\}]^{0.5}; \quad (2.8.)$$

тут, p - оператор Лапласа, σ - електрична провідність електроліту, l - довжина пори.

Суттєву інформацію про систему можна отримати шляхом аналізу так званих діаграм Найквіста, або залежність дійсної частини комплексного імпедансу від уявного. Так, для суперконденсатора із фарадеєвським накопиченням енергії діаграми Найквіста приймають вигляд так званої «фарадеївської» петлі на високих частотах та прямої лінії на низьких частотах. Проекція петлі на вісь дійсної частини комплексного імпедансу визначає фарадеївський опір (R_F), або опір стадії перенесення заряду, який представлений на еквівалентній електричній схемі (рис. 2.6., вставка). А пряма на низьких частотах визначає частотну залежність псевдоємності C_P (рис. 2.6., вставка) відповідно до рівняння (2.9.):

$$C_P = -(2\pi \times f \times \text{Im}Z)^{-1}, \quad (2.9.)$$

тут, f – частота змінного струму, $\text{Im } Z$ – уявна складова імпедансу.

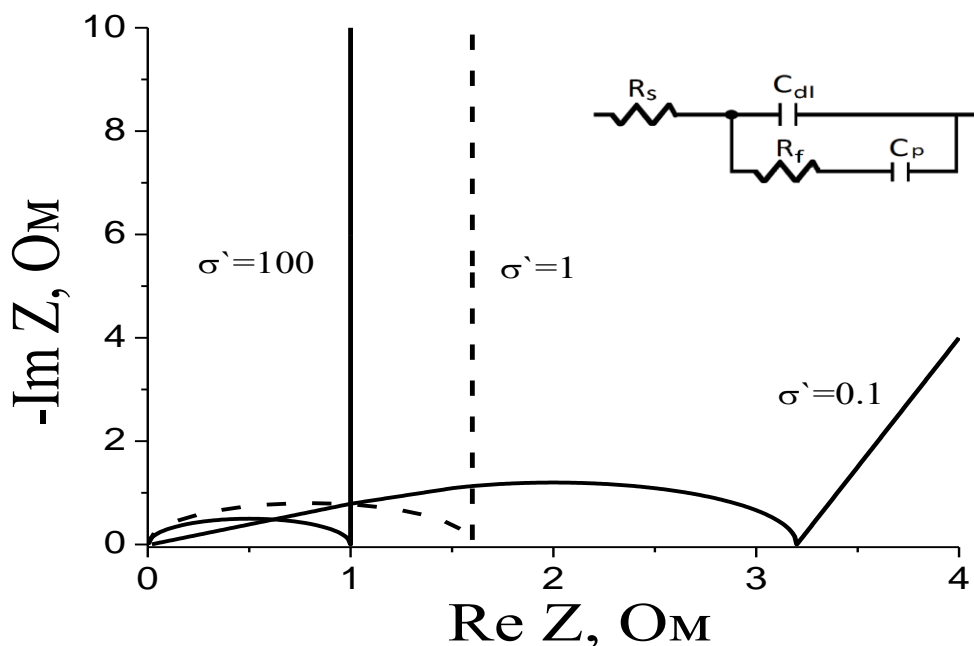


Рис. 2.6. Теоретичні діаграми Найквіста в електролітах з різною провідністю і еквівалентна електрична схема псевдоємнісного електрода (вставка).

Дослідження проводились на імпедансному спектрометрі, виготовленого голандською компанією EcoChemі, AUTOLAB PGSTAT30 та за допомогою модуля FRA2. Усі дослідження проводились в межах від 10^{-3} Гц до 10^5 Гц.

2.5. Моделювання даних імпедансної спектроскопії. Еквівалентні електричні схеми та визначення їх параметрів

Найважливішим етапом у аналізі отриманих експериментальних імпедансних даних є побудова еквівалентної електричної схеми відповідно до робочої моделі досліджуваної системи.

Відповідно до побудованої еквівалентної електричної схеми проводиться параметрична ідентифікація за допомогою спеціального програмного забезпечення (у даній роботі ZView 2).

У зв'язку з тим, що еквівалентна електрична схема будується відповідно до умовної моделі, наприкінці параметричної ідентифікації обов'язково необхідно проводити перевірку адекватності моделі, що описано у роботі [73].

Імпедансні моделі повинні [73]:

- бути оперативного типу – закладені в них структури і параметри повинні бути спостережувані, тобто повинні визначатися на основі експериментальних даних.
- бути кількісного типу – це означає, що імпедансні моделі не тільки логічно правильні, але і кількісно точні;
- бути вільними від внутрішніх протиріч – ця вимога означає, що при побудові моделі не можна приймати допущень, які суперечать один одному або, які без спеціальних обумовлень суперечать основним робочим гіпотезам імпедансного методу або іншим фізичним міркуванням.

Окрім кількісної інформації про властивості об'єкта в частотній області, імпедансні моделі несуть інформацію про фізичні основи досліджуваних процесів у даному об'єкті, оскільки імпедансні моделі, зазвичай, будуються із елементів, які відповідають модельованим процесам.

Яскравим прикладом ефективного застосування параметричної ідентифікації еквівалентних електричних схем шляхом моделювання імпедансних даних є дослідження пористих електродів для суперконденсаторів [80]. Для прикладу в роботі [1], моделювання імпедансних даних псевдоємнісного електроду із RuO_2 в середовищі сірчаної кислоти відбувалось за лінійною трансмісійною еквівалентною електричною схемою з великою кількістю послідовно з'єднаних ланок електричного опору пори з її ємністю.

Важливим прикладом особливості використання еквівалентної електричної схеми, яка розглядає ємність подвійного електричного шару та ємність області просторового заряду, яку під'єднано послідовно дозволяє експериментально визначити енергію Фермі матеріалу, як це описано в роботі [50]. Загальна ємність подвійного електричного шару у такому випадку визначатися співвідношенням:

$$C = \frac{C_H \cdot C_{SC}}{C_H + C_{SC}}, \quad (2.10.)$$

де, C_H – ємність подвійного електричного шару (шар Гельмгольца), C_{SC} – ємність області просторового заряду.

Побудувавши прямолінійну залежність оберненого квадрата ємності області просторового заряду від електродного потенціалу можна визначити положення рівня Фермі у матеріалі (перетин прямолінійної ділянки з віссю абсцис) [81,82].

$$C_{SC} = e^- \cdot \sqrt{\varepsilon \cdot \varepsilon_0 \cdot D(E_F)}, \quad (2.11.)$$

Окрім того, C_{SC} зв'язана з густиною станів на рівні Фермі відомим співвідношенням 2.11.[83]:

У цій роботі ми використовували запропоновані у роботі [64] еквівалентні електричні схеми, що ґрунтуються на лінійній трансмісійній моделі з розподілом за розмірами пор блокуючого пористого електрода із активованих вуглецевих матеріалів.

2.6. Основи циклічної вольтамперометрії і її використання для дослідження оборотності системи гібридного суперконденсатора.

Циклічна вольтамперометрія – один з класичних методів дослідження в електрохімії [84,85] і один з ключових методів дослідження суперконденсаторів [1]. Вона дозволяє отримати суттєву інформацію ємнісній залежності і оборотності системи гібридного суперконденсатора. За допомогою методу циклічної вольтамперометрії з лінійною розгорткою електродного потенціалу в часі визначаються циклічні залежності струму від потенціалу E при його лінійній розгортці за час t на лінійній швидкості $v = dE/dt$. Він ще носить назву потенціодинамічного циклювання. При цьому основні параметри системи зв'язані формулою (2.12).

$$I = v \cdot C, \quad (2.12.)$$

де, C – поляризаційна ємність.

Детальний опис методики представлено в роботі [86]. На рис. 2.7., записано потенціодинамічну криву для конденсатора подвійного електричного шару в потенціальних межах від E_1 до E_2 . У зв'язку з тим, що конденсатор подвійного електричного шару є симетричним, тобто складається з двох ідентичних електродів, то їх потенціали також були рівні. При розряді потенціал негативного електроду буде збільшуватися, а потенціал позитивного буде зменшуватися.

З врахуванням того, що значення потенціалу E_0 відповідає умові рівності значень інтегральних зарядів Q_1 і Q_2 обох електродів [86], а $C_i = I/v$, значення ємності кожного із електродів є залежним від потенціал, як це видно на ділянках АВ і DN потенціодинамічної кривої:

$$\int_{E_1}^{E_0} I dE = - \int_{E_2}^{E_0} I dE = vQ_i. \quad (2.13.)$$

В процесі заряду такої системи потенціальні залежності ємності електродів визначаються для негативного і позитивного електродів відповідно до відрізків ND і BA циклічної кривої на рис. 2.7.

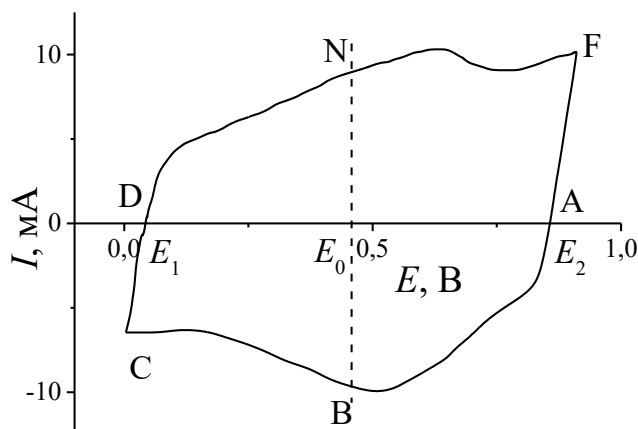


Рис. 2.7. Потенціодинамічна крива конденсатора подвійного електричного шару, отримана в інтервалі потенціалів $0 \div 0,9$ В.

Значення поляризаційної ємності C_1 і C_2 усіх електродів потрібно розрахувати для кожної із значень E_1 і E_2 , та врахувавши еквівалентну схему (конденсатори з'єднано послідовно).

Однією із особливостей суперконденсаторних систем є залежність динаміки іонів в електроліті від швидкості розгортки потенціалу. Це, в свою чергу, спричиняє проявлення додаткових областей на потенціодинамічних кривих при низьких значеннях швидкості розгортки. Прикладос зміни вигляду потенціодинамічних кривих із збільшенням швидкості розгортки є представлені в роботі [61] потенціодинамічні криві конденсаторів подвійного електричного шару при різних швидкостях розгортки потенціалу (рис. 2.8.).

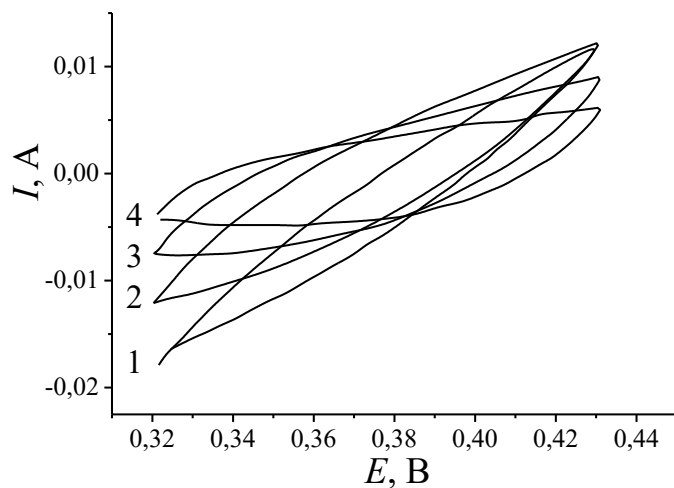


Рис. 2.8. Типові потенціодинамічні криві конденсаторів подвійного електричного шару при різних швидкостях розгортки потенціалу: $v_p = 1, 2, 5, 10$ мВ/с, для (1), (2), (3), (4) відповідно.

Ідеальний випадок потенціодинамічних кривих конденсаторів подвійного електричного шару (цикл заряду – розряду) мають вигляд прямокутника, як це показано в роботі [15] (рис. 2.9.). Зарядну та розрядну ємність можна знайти за рівнянням:

$$C_{DL} = I * \frac{dt}{dE}, \quad (2.14.)$$

де, C_{DL} –ємність подвійного електричного шару.

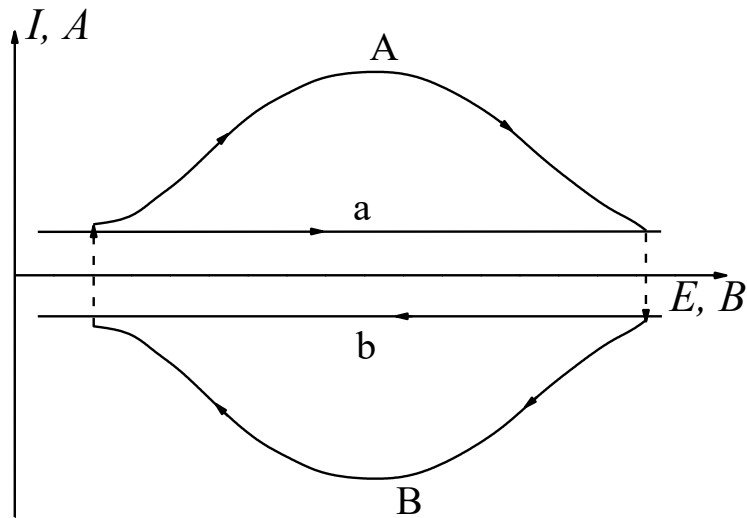


Рис. 2.9. Оборотні ідеальні залежності псевдоємності (A, B) і конденсатора подвійного електричного шару (a, b)[15].

Слід також відмітити, що C_{DL} залежить від швидкості розгортки потенціалу, внаслідок наявності омичного опору.

В свою чергу вигляд потенціодинамічної кривої для псевдоконденсатора також залежить від величини швидкості розгортки потенціалу [15], але для фарадеївських процесів таке має місце залежність оборотності від величини швидкості розгортки потенціалу. Так, для різної швидкості розгортки ми можемо спостерігати як повну оборотність між анодною і катодною гілками потенціодинамічної кривої ($v < v_0$), так і часткову оборотність, при $v \approx v_0$, аж до повної необоротності, коли $v > v_0$ або $v \gg v_0$, якщо розглядати v_0 як деяку критичну швидкість розгортки потенціалу. Визначити критичну швидкість можна шляхом оцінки зміщення зарядних і розрядних піків, яке не повинне перевищувати значення рівноважного потенціалу оборотності, що для кімнатної температури складає 0,056 В [62]. Як видно з рівняння (2.15) значення рівноважного потенціалу оборотності є прямопропорційне до температури

$$E_A - E_B = 2,22 RT/nF, \quad (2.15.)$$

де, E_A і E_B прямий і зворотній піки потенціодинамічної кривої.

Всі потенціодинамічні дослідження проводились на імпедансному спектрометрі, виготовленого голандською компанією EcoChemі, AUTOLAB PGSTAT30.

2.7. Визначення питомої поверхні активованих вуглецевих матеріалів за рівнянням Брунауера, Еммета і Теллера.

Відповідно до кінетичної моделі адсорбції згідно теорії Ленгмюра, на досліджуваній поверхні відбувається моношарове осідання молекул (розглянемо випадок - азот на поверхні активованого вуглецевого матеріалу). Знаючи природу осідаючої молекули можна розрахувати площу проекції цієї молекули, а для визначення площі досліджуваної поверхні необхідно лише визначити масу адсорбованого газу. Це і є основним принципом методики визначення площі питомої поверхні за рівнянням Брунауера, Еммета і Теллера, або ж БЕТ методика.

Теорія полімолекулярної адсорбції розроблена Брунауер, Еммет і Теллер (БЕТ) базується на аналізі різних типів ізотерм адсорбції, які описують ріст об'єму адсорбованого газу в часі, із сталим значенням температури в залежності від тиску газу (P) і тиску насиченого газу (P_s) в системі [87]. Типова крива адсорбції представлена на рис. 2.10.:

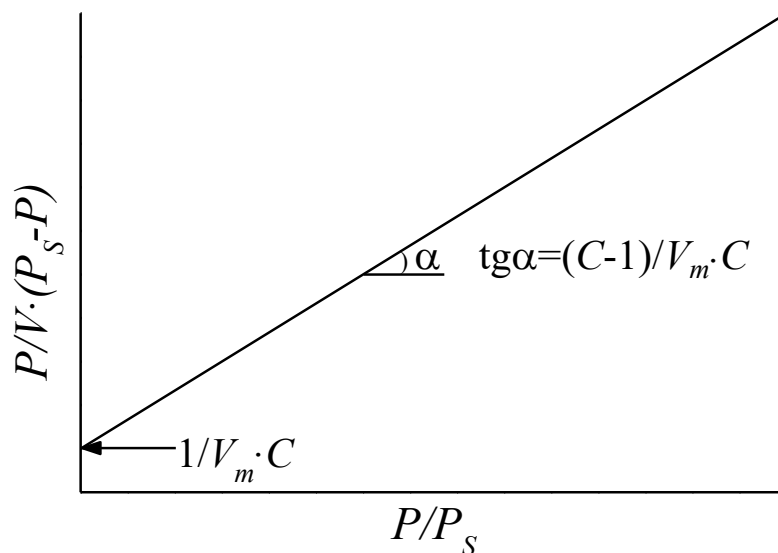


Рис. 2.10. Графічний розв'язок рівняння БЕТ.

Згідно з рівнянням БЕТ і об'єм газу V адсорбований поверхнею, може бути визначений за наступним співвідношенням $V = V_m CP / (P_s - P) [1 + (C - 1)P / P_s]$, де C - константа, V_m - об'єм газу у вигляді моношару. Графічна залежність $P/V(P_s - P)$ від P/P_s має вигляд прямої лінії з кутом нахилу $(C - 1) / V_m \times C$, яка відсікає від осі ординат відрізок $1/V_m * C$. Константа C в рівнянні БЕТ визначається співвідношенням:

$$C = (E_1 - E_L) (*RT)^{-1}, \quad (2.16)$$

де, E_1 є теплота адсорбції першого шару, а E_L є теплота адсорбції другого й вищого шару (теплота зрідження). Отриману залежність яка виначає V_m можна використовувати для аналізу ізотерм побудованих при відношенні P/P_s в межах 0,05-0,35. Із розрахованого об'єму V_m см³, адсорбованого газу у вигляді

моношару, проводять розрахунок поверхні тіла, яка відповідає цьому моношару: $S = (V_m / V_\mu) N_A \sigma, \Delta e V_\mu = 22414 \text{ cm}^3 / \text{моль}$ - молекулярний об'єм, $N_A = 6,023 \cdot 10^{23}$ молекул/моль – число Авогадро, σ – площа, яку займає одна адсорбована молекула газу. Площа поверхні $S_\sigma = S / m$ де m – маса досліджуваної наважки. При температурі - 196°C адсорбована молекула азота займає площу $0,162 \text{ nm}^2$. Загальний об'єм пор розрахований за значенням адсорбції азоту при відносному тиску $P/P_s = 0,95$ [88]. Об'єм мікропор (<2 нм) розрахований за ізотермою адсорбції N_2 з використанням рівняння Дубініна, Радушкевича. А баланс загального об'єму і об'єму мікропор при $P/P_s = 0,95$ дає значення об'єму мезопор (2-50 нм). Враховуючи природу мікропор вуглецю, теорія Дубініна, Радушкевича [89-91] була імплементована для визначення характеристичної енергії (E_o) наявної мікропористості. Середній розмір мікропор (L_o) і значення поверхні мікропор (S_{micro}) розраховані за співвідношеннями:

$$L_o \text{ (нм)} = 10,6 / E_o \text{ (кДж моль}^{-1}\text{)} - 11,4 \quad (2.17)$$

$$S_{\text{micro}} \text{ (м}^2\text{/г)} = 2000 V_{\text{micro}} \text{ (см}^3 \text{ г}^{-1}\text{)} / L_o \text{ (нм)} \quad (2.18)$$

Площа поверхні і розподіл за розмірами мезопор визначені за методом Баррета, Джонера, Геленда для N_2 ізотерм [92].

2.8. Метод електрорушійної сили та вимірювання її температурної залежності.

Поряд з традиційними термохімічними методами, основаними на калориметричній техніці вимірювання теплових ефектів, існує спосіб

розрахунку вільної енергії, ентальпії і ентропії реакції (ΔG , ΔH , ΔS), коли вона протікає електрохімічним шляхом в гальванічному елементі.

Важливою перевагою останнього є простота і більш висока точність в порівнянні з класичними калориметричними вимірюваннями. Для розрахунку електрохімічним шляхом ΔG , ΔH , ΔS реакції, достатньо знати значення електрорушійної сили гальванічного елемента, в якому ця реакція протікає і температурний коефіцієнт електрорушійної сили [93,94].

Основним співвідношенням методу є термодинамічна рівність (2.19.).

$$\Delta G_{\text{пр}} = \Delta H_{\text{пр}} - T\Delta S_{\text{пр}} = -\delta A \quad (2.19.)$$

тут $\Delta G_{\text{пр}}$ - вільна енергія Гіббса, H -ентальпія, S - ентропія, δA - робота виконана в ході процесу. Вона накладає наступні обмеження на досліджуваний процес: 1) хімічний процес повинен проводитись термодинамічно зворотно; 2) рівняння (2.19) справедливо для ізобарно-ізотермічних процесів; в подальшому індекс пр буде опускатися. Далі розглядаючи реакцію, під час якої збільшення об'єму несуттєве

$$\Delta G = -\delta A^*, \quad (2.20.)$$

Тоді відповідно [94] максимальна робота δA^* для зворотного процесу буде дорівнювати електрорушійній силі (E) елемента помноженій (для одного моля речовини) на nF , тут F -число Фарадея; n -число електронів, яке бере участь в реакції. Таким чином:

$$\Delta G = -nFE = \sum v_j \Delta G_j - \sum v_i \Delta G_i \quad (2.21.)$$

де v_i , ΔG_i ; v_j , ΔG_j — стехіометричні коефіцієнти і зміна вільної енергії утворення вихідних речовин і продуктів реакції, відповідно.

Для кількісної характеристики впливу температури на електрорушійну силу гальванічних елементів користуються температурним коефіцієнтом

електрорушійної сили. Якщо електроди гальванічного елемента знаходяться при однаковій температурі (ізотермічні умови), то зміна електрорушійної сили під впливом температури вимірюється похідною $(dE/dT)_{\text{ізот}}$, так званим ізотермічним температурним коефіцієнтом електрорушійної сили [93]. Електрорушійну силу гальванічного елемента вимірюють при різних температурах, які відрізняються один від одного на $5-7^\circ$ в інтервалі $20-50^\circ\text{C}$. Комірку витримують при заданій температурі 25-30 хв. Побудовану криву залежності електрорушійної сили від температури і її графічним диференціюванням визначають температурний коефіцієнт. По одержаним результатам будують криву залежності електрорушійної сили від температури і її графічним диференціюванням визначають температурний коефіцієнт. Представляючи $\Delta S_{\text{пр}}$ як алгебраїчну суму ентропій всіх реагентів, які беруть участь в електрохімічній реакції, будемо мати

$$\Delta S_{\text{пр}} = (\sum v_j S_j - \sum v_i S_i) = nF(dE/dT)_{\text{ізот}}, \quad (2.22.)$$

де v_i і v_j — стехіометричні коефіцієнти вихідних речовин і продуктів реакції, відповідно.

Рівняння (2.22.) справедливе для елементів, в яких відбувається хімічна реакція і для концентраційних або амальгамних елементів. Ряд значень ізотермічних температурних коефіцієнтів деяких простих електродів не узгоджується із рядом напруг і це повністю зрозуміло: похідну dE/dT визначає ентропія реакції, а стандартний електродний потенціал залежить від зміни вільної енергії Гібса.

Виходячи із закону Гесса можна записати рівняння вільної енергії реакції ΔG із зміною вільної енергії Гіббса утворення інтеркалатів, $\Delta G_{\text{утв}}$:



$$\Delta G = \Delta G_{\text{ут}}(\text{Li}_x\text{TiS}_2) - \Delta G_{\text{ут}}(\text{TiS}_2) - \Delta G_{\text{ут}}(x \text{Li}^+ + x\text{e}^-), \quad (2.24.)$$

або

$$\Delta G_{\text{утв}}(\text{Li}_x \text{TiS}_2) = \Delta G + \Delta G_{\text{ут}}(\text{TiS}_2) + \Delta G_{\text{ут}}(x \text{Li}^+ + x\text{e}^-), \quad (2.25.)$$

тут ΔG -величина, яка експериментально вимірюється; $\Delta G_{\text{ут}}(\text{TiS}_2)$ і

$\Delta G_{\text{утв}}(x\text{Li}^+ \pm x\text{e}^-)$: табличні дані.

Проводячи температурні вимірювання E , можна визначити основні термодинамічні функції [95,97].

Разом із цим відповідно [98], для ΔG можна записати:

$$\Delta G = N_A (\mu_i - \mu_v), \quad (2.26.)$$

тут μ_i і μ_v - хімічні потенціали впровадженого атому і не впровадженого, відповідно.

$$\mu_i = (\partial G / \partial n_i)_{T,p,n_j},$$

тут індекс n_i означає, що при диференціюванні число всіх компонентів n_i залишається сталим, а індекс n_j показує, що сталі всі n , крім n_i ($n_j \neq n_i$). Отже

$$\Delta G = -nFE = N_A (\mu_i - \mu_v), \quad (2.27.)$$

тут N_A -число Авогадро. Слід відмітити, що концентрація іонів Li^+ в розчині електроліту елементу або комірки постійна, то і μ_v - константа при даній температурі. Позначимо $N_A \mu_v / nF = A$. Тоді ЕРС комірки

$$E(x,T) = - N_A \mu_i(x,T) / nF + A, \quad (2.28.)$$

Для комірок із літійметалічним електродом ($\text{Li}_x \text{TiS}_2 | \text{Li}$), відповідно до [54] електродний потенціал літію відносно літійового електрода порівняння, є

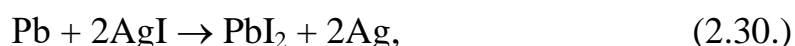
$$E = -\mu_{\text{Li}} / e^-, \quad (2.29.)$$

де μ_{Li} - хімічний потенціал впровадженого літію в матеріалі “ господаря ”,
 e^- - заряд електрона.

Похибка, яка допускається в оцінці вільної енергії, якщо електрорушійна сила вимірюється з точністю до 0,1 мВ, складає близько 10 Дж/моль для $n = 1$ (одноелектронний перехід) і зростає із збільшенням n . Температурний

коефіцієнт електрорушійної сили має порядок 10^{-4} В/К і його величину потрібно вимірювати щонайменше до п'ятого знаку. Тоді похибка у визначенні ентальпії складе майже 300 Дж/моль. Таким чином, точність у визначенні ΔG і ΔH різна, але вона переважає точність, яку досягається при прямому термохімічному розрахунку цих величин. Можна стверджувати, що для ΔG похибка знаходиться в межах $\pm 0,1\%$, а для ентальпії $\pm 1\%$ [93].

Точні вимірювання електрорушійної сили і її температурного коефіцієнту, було визначеного Харднером [93], в роботі якого розглядається обмінна реакція



при 298°C електрорушійна сила рівна 0,21069 В, а температурний коефіцієнт електрорушійної сили: $-1,38 \cdot 10^{-4}$ В/К.

$$\Delta G = -2EF = -2 \times 96450 \times 0,21069 = -40,642 \text{ кДж/моль};$$

$$\Delta S = 2F(dE/dT) = 2 \times 96450 \times 1,38 \cdot 10^{-4} = -26,62 \text{ Дж/моль}^\circ\text{К}.$$

Відповідно зміна ентальпії складе (при 298°C)

$$\Delta H = \Delta G + T\Delta S = -40,642 - 298 \times 0,02662 = -48,575 \text{ кДж/моль} [93].$$

Вимірювання електрорушійної сили було проведено за допомогою вимірювального комплексу AUTOLAB PGSTAT 30 "ECO CHEMIE". з точністю до 0,1 мВ. Похибка в оцінці вільної енергії з врахуванням одноелектронного переходу складає біля 10 Дж/моль. Температурний коефіцієнт електрорушійної сили в температурному інтервалі $20-60^\circ\text{C}$ був виміряний з використанням водяного термостата TW2.

Висновки до розділу 2.

1. Для досліджень вибрані мікропористі активовані вуглецеві матеріали з великою питомою поверхнею 1600-1900 м²/г і активований вуглецевий матеріал з питомою поверхнею 1076 м²/г бімодальної пористої структури, які за розмірами пор є повністю доступні для адсорбції йодом і бромом.

2. Використання гальваностатичного заряду-розряду в системі гібридного суперконденсатора дозволяє отримати ємнісні, енергетичні, потужні характеристики, визначити ефективність циклу, побудувати залежності псевдоємності від фракційного покриття поверхні і експериментальні ізотерми десорбції.

3. Циклічна вольт-амперометрія з лінійною швидкістю розгортки напруги дає суттєву інформацію про межу напруг протікання псевдоємнісного процесу і його оборотність, та про потенціали редокс-процесів.

4. Вимірювання частотної залежності імпедансу дозволяє вивчити ємнісні і кінетичні параметри, визначити параметри еквівалентних електричних схем, а отже отримати суттєву інформацію про енергетичні і потужні характеристики процесу, який відбувається на електроді.

5. Метод електрорушійної сили, як спосіб розрахунку вільної енергії, ентальпії і ентропії реакції (ΔG , ΔH , ΔS), коли вона протікає електрохімічним шляхом в гальванічному елементі є простим та більш точним в порівнянні з класичними калориметричними вимірюваннями.

Розділ 3. Кінетичні та термодинамічні властивості активованого вуглецевого матеріалу з мікропористою структурою. Механізм процесу допування йоду.

В цьому розділі досліджені комерційні мікропористі активовані вуглецеві матеріали “Norit DLC Super 30” (ABM1) і “Norit DLC Supra 30” (ABM2) і активований вуглецевий матеріал з бімодальною пористою структурою, що був отриманий високотемпературною активаційною карбонізацією у водяній парі природної сировини: абрикосових кісточок (ABM3).

3.1. Кінетичні властивості мікропористого ABM1 допованого йодом .

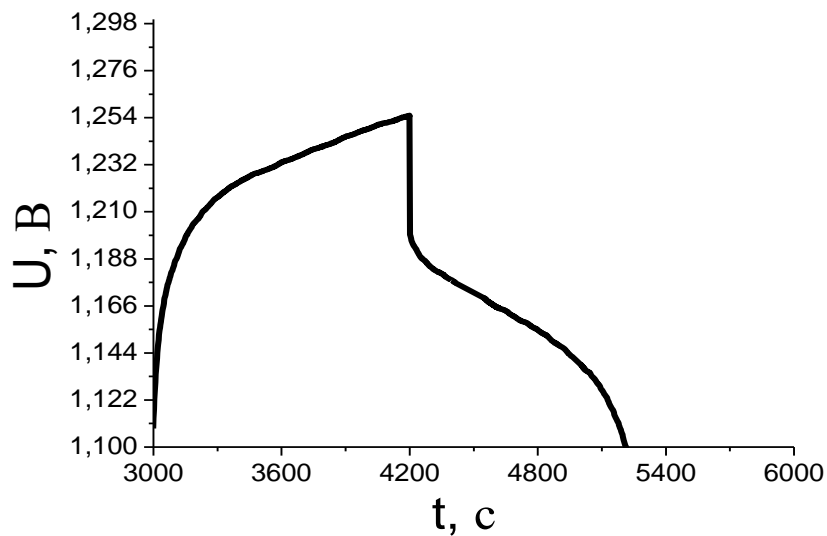


Рис. 3.1. Гальваностатичний цикл ABM1 виміряний за двоелектродною схемою вимірювання в 25% водному розчині ZnI_2 при $i = 1A/г$.

Електрохімічні властивості ABM1 були досліджені в системі прототипу гібридного суперконденсатора [99]. Як видно на рис. 3.1. гальваностатичний цикл від 1,1 В до 1,26 В характеризується досить великою $C_p = 997$ Кл/г ($\theta = 0,82$) з $\eta = 83\%$. Для встановлення характеру процесів на ABM1 - катоді і Zn-аноді були виміряні відповідні їм гальваностатичні цикли за 3^х електродною

схемою на проміжку 0,4 - 0,58 В (рис. 3.2. а). Тут добре видно, що АВМ1 має розрядну поляризацію електрода $\Delta E = 0,15$ В і розрядну ємність 1021 Кл/г ($\theta = 0,84$). В той же час поляризацію на Zn-аноді (рис. 3.2. б) можна прийняти за 0.

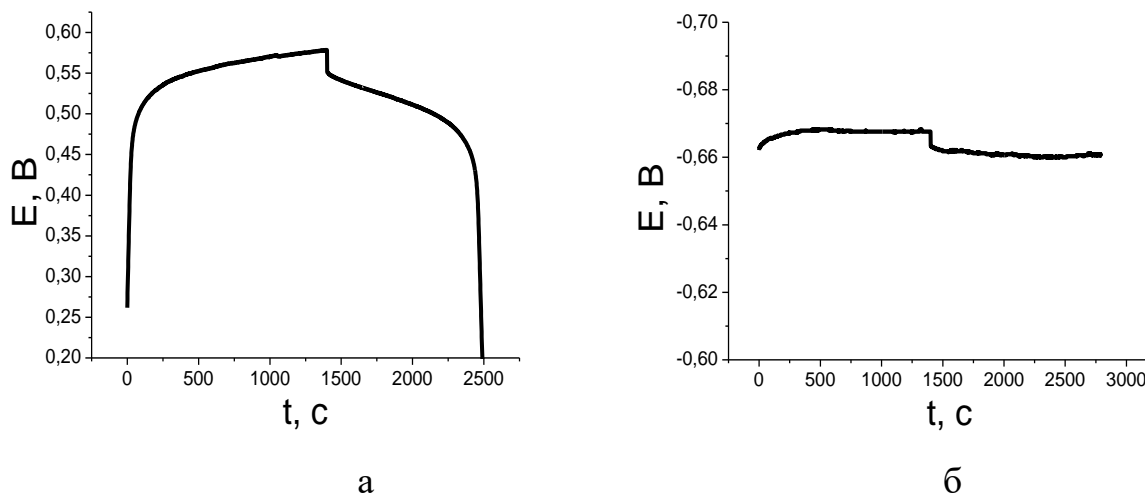


Рис. 3.2. Гальваностатичний цикл АВМ1 (при $i = 1$ А/г) і Zn (при $i = 1$ А/см) виміряні за трьохелектродною схемою вимірювання в 25% водному розчині ZnI_2 .

Дані вимірювання в системі гібридного суперконденсатора (рис. 3.1., рис. 3.2.) показують, що гібридний суперконденсатор складається з поляризованого електрода на основі АВМ1 з поляризацією $\Delta E = 0,1-0,15$ В і неполяризованого цинкового електрода $\Delta E = 0$. Поляризація (ΔU) всієї системи молекулярного накопичувача енергії визначається ΔE , тобто $\Delta U = \Delta E$. Порівнюючи розміри іонів в розчині Γ^{-1} (0,53 нм) є значно менші ніж I_3^{-1} (1,8 нм) [100, 101], які можуть утворюватись на електроді в процесі заряду за рівнянням:



приходимо до висновку, що впровадження в мікропористу структуру активованого вуглецевого матеріалу з розмірами $d \leq 2$ нм іонів I_3^{-1} є проблематичним. Тому вплив редокс пари $3\Gamma^{-} / I_3^{-}$ в цій роботі не враховується.

Для визначення проміжку псевдоємнісного заряду-розряду і потенціалу розблокування поверхні АВМ1 була записана циклічна вольтамперограма, рис.

3.3. а. На циклічній вольтамперограмі чітко видно область, яка є типовою залежністю подвійного електричного шару в межах $0,35 \div -0,30$ В та область з домінуючою псевдоємністю в межах $0,35 \div 0,55$ В. Визначений потенціал розблокування поверхні $0,35$ В на циклічній вольтамперограмі (рис. 3.3. а) можна виразити відомим співвідношенням (1.20.).

Як видно на рис. 3.3. б циклічна вольтамперограма, яка була записана у проміжку $0,325 \div 0,55$ В має анодний максимум $E_{\text{макс}} = 0,51$ В і катодний мінімум $E_{\text{мін}} = 0,46$ В. З даної залежності видно, що значення потенціалу розрядного мінімуму відрізняється від положення зарядного максимуму на $0,05$ В.

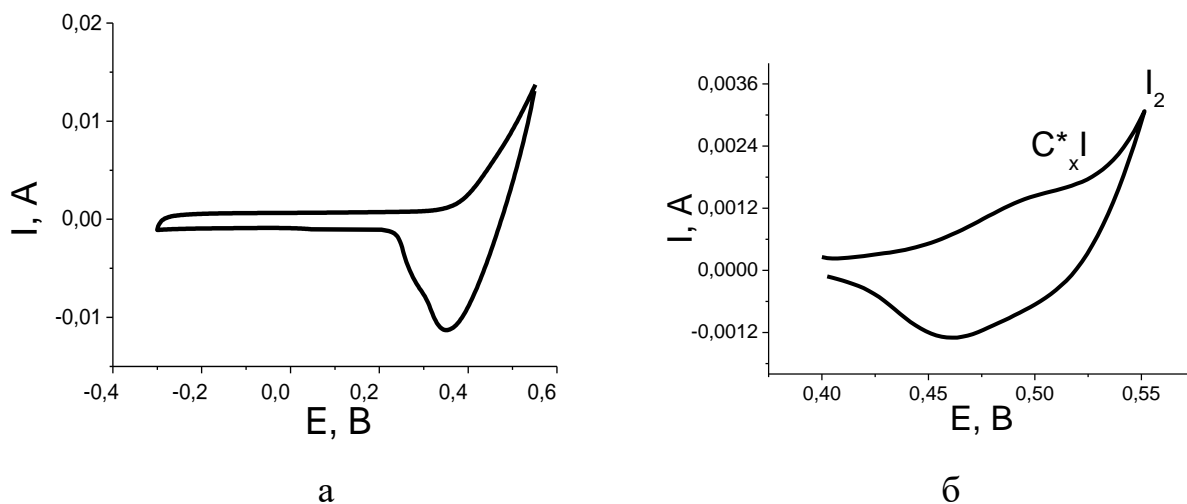


Рис. 3.3. Потенціодинамічні залежності АВМІ в 25% водному розчині ZnI_2 виміряні за трьохелектродною схемою на $v_p = 10^{-3}$ В/с (а) і $v_p = 2 \cdot 10^{-5}$ В/с (б).

Різниця між анодним максимумом і катодним мінімумом на циклічній вольтамперограмі (рис. 3.3. б), не перевершує чинний критерій оборотності рівний $0,056$ В, а тому процес псевдоємнісного заряд-розряду йонами йоду можна вважати кінетично оборотнім.

3.2. Кінетичні властивості мікропористих активованих вуглецевих матеріалів допованих способом експозиції електродів в водному розчині $Zn[I_3]_2$.

Доповані способом експозиції електродів в розчині $Zn[I_3]_2$ піддавались гальваностатичному розряду (рис. 3.4. а і рис. 3.5. а). Гальваностатичний розряд АВМ1 (рис. 3.4. а) характеризується $C_p = 1200$ Кл/г, що відповідає майже повному фракційному покриттю поверхні активованого вуглецевого матеріалу $\theta = 0,98$. А гальваностатичний розряд АВМ1 (рис. 3.5. а) показує менше значення $C_p = 972$ Кл/г при значно меншому $\theta = 0,67$. [99]

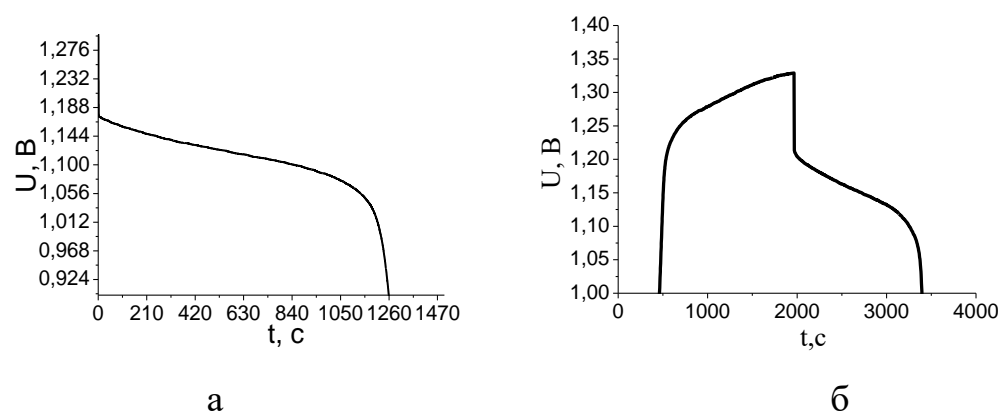


Рис. 3.4. Гальваностатичний розряд АВМ1 в 25% ZnI_2 при $i = 1$ А/г після 1,5 год. експозиції в Γ_3 (а) і його гальваностатичний цикл при $i = 1$ А/г (б).

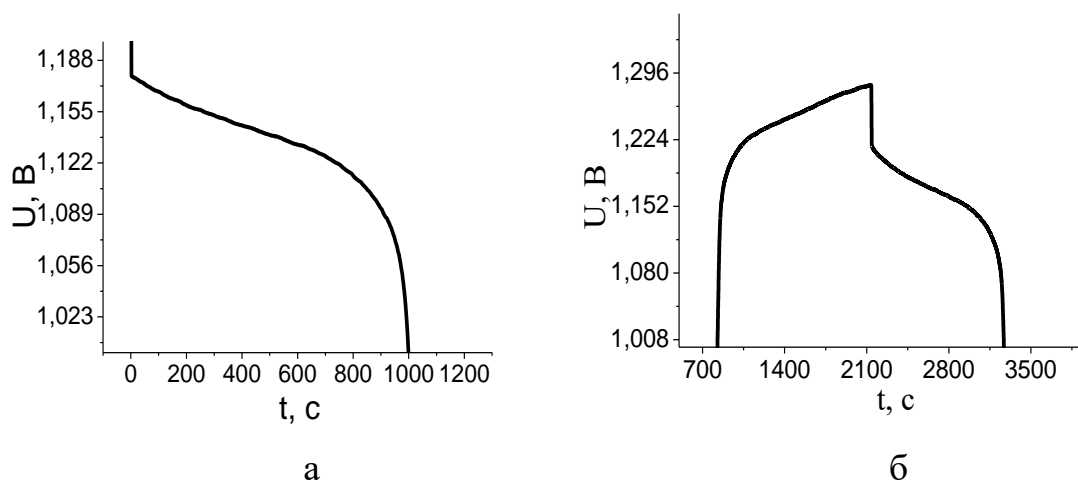


Рис. 3.5. Гальваностатичний розряд АВМ2 в 25% водному розчині ZnI_2 при $i = 1$ А/г після 1,5 год. експозиції в Γ_3 (а) і гальваностатичний цикл при $I = 1$ А/г (б).

Отримання практично повного фракційного заповнення поверхні АВМ1 ($\theta = 0,98$) з середнім розміром мікропор 1,24 нм іонами йоду в процесі процесі адсорбції є повна доступність поверхні матеріалу, а матеріал АВМ2 ($\theta = 0,75$) показує меншу доступність поверхні.

Розряджені зразки відповідно до (рис. 3.4. а і рис. 3.5. а) були піддані звичайному гальваностатичному циклюванню (рис. 3.4. б і рис. 3.5. б). При цьому АВМ1 не зменшив своєї розрядної ємності, а характеризується $C_p = 1200$ Кл/г і $\eta = 95\%$ (рис. 3.4. б). А матеріал АВМ2 дещо підвищує свій розряд $C_p = 1079$ Кл/г і $\eta = 91\%$ (рис. 3.5. б).

3.3. Особливості механізму допування йоду мікропористих активованих вуглецевих матеріалів з водного розчину $Zn[I_3]_2$.

Для встановлення механізму допування йоду і визначення параметра міжатомної взаємодії g , за даними гальваностатичного розряду (рис. 3.4. а і рис. 3.5. а) були побудовані експериментальні залежність питомої розрядної псевдоємності ($C_{п,р}$) від фракційного покриття поверхні (θ) та ізотерми десорбції. Експериментальні залежності C_p від θ (рис. 3.6.) були побудовані з використанням формул (2.3.) і (2.4.в) [99]. Шляхом підставлення максимальних значень C_p і θ в формулу (1.10.), розраховано значення параметра g . Теоретичні ізотерми десорбції і залежність $C_{п}$ від θ були побудовані за співвідношеннями (1.12.) з врахуванням визначених параметрів g , рис. 3.6.

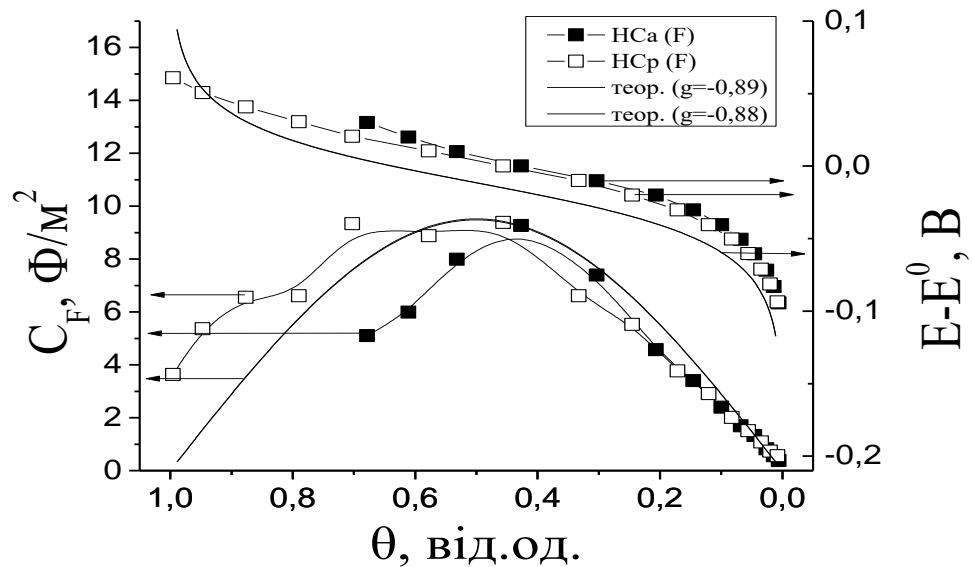


Рис. 3.6. Залежність псевдоємності C_n та поляризації $E-E_0$ від фракційного покриття поверхні θ , для матеріалів АВМ2, АВМ1 та відповідні їм теоретичні залежності.

Порівняння експериментальних і теоретичної ізотерм десорбції показує їх подібність й співпадіння експериментальних і теоретичної залежності C_n від θ_1 при $\theta_1 \leq 0,42$. При цьому спостерігаємо близькі значення їх максимумів $\theta_1 = 0,5$, $C_n = 9,5 \text{ Ф/м}^2$ (теоретична) до якої найближчий максимум ($\theta_1 = 0,46$, $C_n = 9,4 \text{ Ф/м}^2$) для АВМ1 і трохи більше зсунений ($\theta_1 = 0,42$, $C_n = 9,2 \text{ Ф/м}^2$). Це дозволяє віднести досліджуваний процес до процесу адсорбції за Фрумкіним. Визначені мінусові значення параметрів g ($-0,88$ і $-0,89$) вказують на притягання між атомами в адсорбційному моношарі і вони визначають ентальпійний вклад довільної енергії Гіббса $\Delta G_{\phi}^{\circ}(C^*I)$.

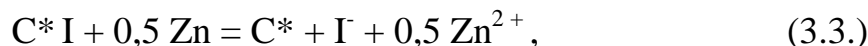
3.4. Фазово-термодинамічні закономірності процесу допантної модифікації активованого вуглецевого матеріалу.

Для визначення головних термодинамічних функцій для процесу електросорбції йоду були використані добре відомі термодинамічні співвідношення [57, 58] і табличні дані [102,103]. Температурні залежності

електрорушійної сили були виміряні в системі прототипу молекулярного накопичувача енергії в зарядженому стані ($\theta = 0,5$):



тут $\text{C}^* \text{I}$ адсорбційна поверхнева сполука. А струмотворчий процес для даної системи можна представити [14]:



Для даної системи нами була отримана залежність електрорушійної сили від температури, в межах від 25°C до 60°C , яка представлена на рис. 3.7. Відповідно до рис. 3.7., нами було визначено параметри dE^0/dT та E^0 , для гальваностатично зарядженого матеріалу АВМ1, який склав $dE^0/dT = -0,62 \text{ мВ/К}$ ($E^0 = 1,236 \text{ В}$). Також дані параметра dE^0/dT було визначено для матеріалів АВМ2 та АВМ1 після експозиції в розчині $\text{Zn}[\text{I}_3]_2$, які склали $dE^0/dT = -0,56 \text{ мВ/К}$ та $dE^0/dT = -0,76 \text{ мВ/К}$ ($E^0 = 1,236 \text{ В}$ та $E^0 = 1,21 \text{ В}$) відповідно.

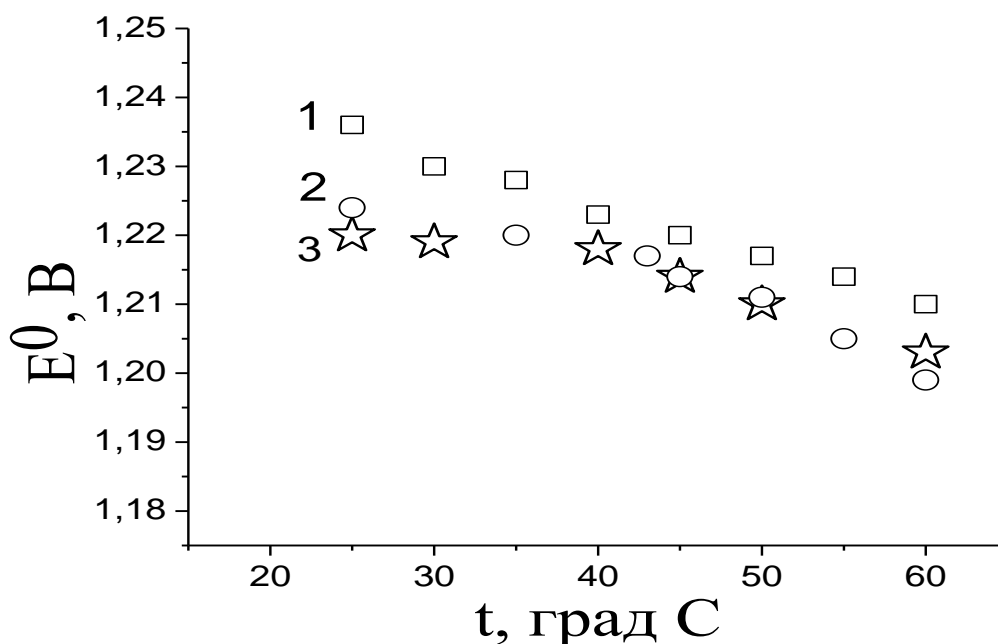


Рис. 3.7. Температурні залежності електрорушійної сили системи молекулярного накопичувача енергії в зарядженому стані: АВМ1 заряджений гальваностатично (1), АВМ1 заряджений з розчину (2), АВМ2 заряджений з розчину (3).

Стандартне значення ентропії процесу було визначено за відомою формулою:

$$\Delta S_{\text{пр}}^0 = nF dE^0/dT \quad (3.4.)$$

Зміна вільної енергії Гіббса струмотворчого процесу (3.3.) при 298 К була розрахована за відомою формулою:

$$\Delta G_{\text{пр}}^0 = -nFE^0 \quad (3.5.)$$

Використавши табличні значення $\Delta G_{\text{ф}}^0(\Gamma)$ та $\Delta G_{\text{ф}}^0(\text{Zn}^{2+})$, за відомим співвідношенням було визначено стандартну енергію Гіббса утворення сполуки $\Delta G_{\text{ф}}^0(\text{C}_x\text{I})$:

$$\Delta G_{\text{ф}}^0(\text{C}_x\text{I}) = \Delta G_{\text{ф}}^0(\Gamma) + 0,5 \Delta G_{\text{ф}}^0(\text{Zn}^{2+}) - \Delta G_{\text{пр}}^0 \quad (3.6.)$$

Розраховані значення представлені в таблиці 3.1.

Таблиця 3.1. Значення термодинамічних параметрів струмотворчого процесу (3.3.) при 298 К.

Матеріал	$\Delta G_{\text{пр.}}^0$, кДж	$\Delta H_{\text{пр.}}^0$, кДж	$\Delta S_{\text{пр.}}^0$, Дж/К
АВМ1(гальван.)	-119,255	-137,082	-59,821
АВМ2 (розчин $\text{Zn}[\text{I}_3]_2$)	-119,255	-135,357	-54,032
АВМ2 (розчин $\text{Zn}[\text{I}_3]_2$)	-116,747	-138,599	-73,329

Визначені значення $\Delta G_{\text{пр.}}^0$ струмотворчого процесу дорівнюють максимальній питомій енергії цього процесу, яку представимо на 1г активованого вуглецевого матеріалу. Для цього використаємо відомі значення електрохімічного еквіваленту йоду $\varepsilon_{\text{I}} = 1,315 \times 10^{-3}$ г/Кл і максимальний теоретичний заряд АВМ2 $C_{\text{теор.}} = 1444$ Кл/г та розраховане максимальне значення питомого заряду АВМ1 $C_{\text{теор.}} = 1216$ Кл/г. Отримані теоретичні значення $W_{\text{тер.}}$

для АВМ1 і АВМ2 складають 1510 Дж/г і 1750 Дж/г, відповідно[104]. За відомим співвідношенням розраховуємо стандартну ентальпію процесу:

$$\Delta H_{\text{пр}}^0 = \Delta G_{\text{пр}}^0 + \Delta S_{\text{пр}}^0 T \quad (3.7.)$$

Стандартну ентальпію $\Delta H_{\text{ф}}^0(\text{C}^*\text{I})$ утворення сполуки визначили, скориставшись табличними значеннями $\Delta H_{\text{ф}}^0(\Gamma)$ та $\Delta H_{\text{ф}}^0(\text{Zn}^{2+})$:

$$\Delta H_{\text{ф}}^0(\text{C}^*\text{I}) = \Delta H_{\text{ф}}^0(\Gamma) + 0,5\Delta H_{\text{ф}}^0(\text{Zn}^{2+}) - \Delta H_{\text{пр}}^0 \quad (3.8.)$$

Тоді стандартна ентропія $S^0(\text{C}_x\text{I})$ рівна:

$$S^0(\text{C}^*\text{I}) = (\Delta H_{\text{ф}}^0 - \Delta G_{\text{ф}}^0) / T \quad (3.9.)$$

Використовуючи значення отримані в (3.4.), а також добре відомі значення для $S^0(\text{Zn}^{2+})$, $S^0(\Gamma)$, $S^0(\text{Zn})$, нами було визначено стандартну ентропію активованого вуглецевого матеріалу:

$$S^0(\text{C}^*) = \Delta S_{\text{пр}}^0 - S^0(\Gamma) - 0,5S^0(\text{Zn}^{2+}) + S^0(\text{C}^*\text{I}) + 0,5S^0(\text{Zn}) \quad (3.10.)$$

Визначені значення термодинамічних функцій представлені в таблиці 3.2.

Таблиця 3.2. Значення термодинамічних параметрів формування сполуки C^*I при 298 К.

Матеріал	$\Delta G_{\text{ф}}^0(\text{C}^*\text{I}), \frac{\text{кДж}}{\text{моль}}$	$\Delta H_{\text{ф}}^0(\text{C}^*\text{I}), \frac{\text{кДж}}{\text{моль}}$	$S^0(\text{C}^*\text{I}), \frac{\text{Дж}}{\text{моль} \cdot \text{К}}$	$S^0(\text{C}^*), \frac{\text{Дж}}{\text{моль} \cdot \text{К}}$
NSp(гальв ан.)	-6,265	3,362	32,304	-60,782
NSp (розчин $\text{Zn}[\text{I}_3]_2$)	-6,265	1,636	26,515	-60,782
NSa (розчин $\text{Zn}[\text{I}_3]_2$)	-8,773	4,879	45,812	-60,782

Активований вуглецевий матеріал допувався йодом до заданого значення його відношення, що припадає на одну формульну одиницю (θ).

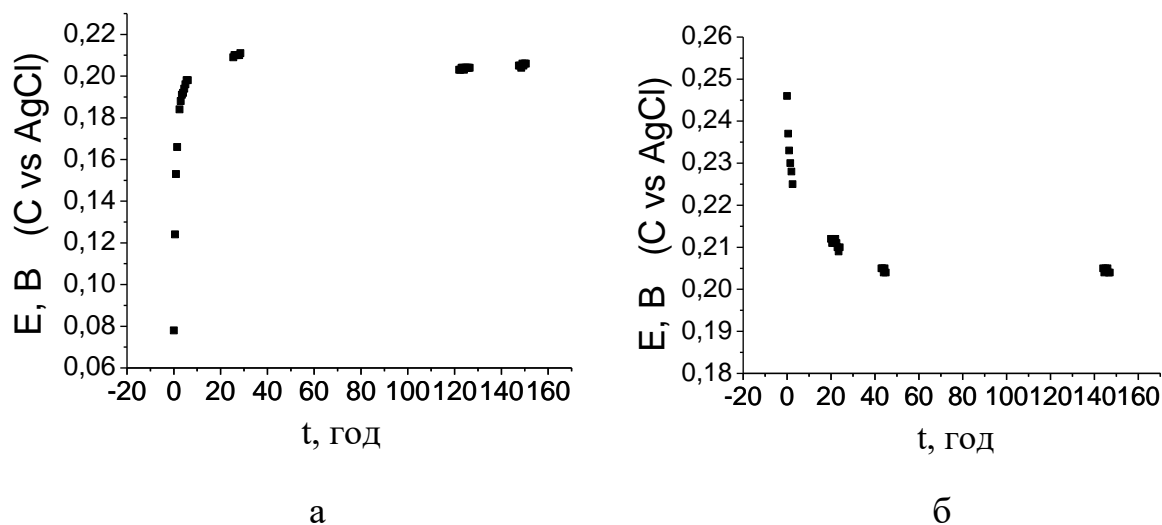


Рис. 3.8. Хронопотенціограми вихідного вугілля (а) і хронопотенціограми вугілля після поляризації до $\theta = 0,2$ (б) записані відносно хлорсрібного електроду порівняння в 25% водному розчині ZnI_2 .

Як слідує з отриманої хронопотенціограми (рис. 3.8. а), вихідне вугілля, занурене в йодидний електроліт впродовж практично 26 годин, зсуває свій рівноважний потенціал в додатну (відносно хлор-срібного електроду порівняння) область від 0,08 до 0,21 В і надалі на цьому значенні стабілізується.

Після поляризації вугільного електроду впродовж часу, що відповідає $\theta = 0,2$ (рис. 3.8. б) потенціал зріс від 0,21 до 0,25 і під час релаксації за 43 години опустився знову до 0,21 і стабілізувався на цьому значенні.

Аналогічна ситуація спостерігалася і для значень $\theta = 0,4$; $\theta = 0,6$; $\theta = 0,8$; $\theta = 1,0$ за винятком майже удвічі меншого часу релаксації до значення 0,21В.

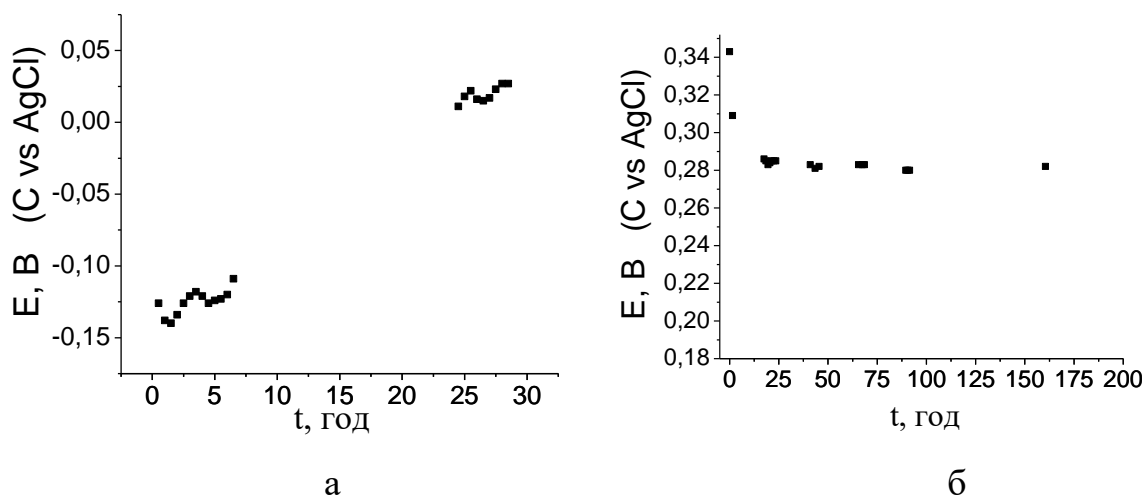


Рис.3.9. Хронопотенціограми вихідного вугілля (а) і хронопотенціограми вугілля після поляризації до $\theta = 1$ (б) записані відносно хлорсрібного електроду порівняння в 25% водному розчині $ZnBr_2$.

В свою чергу вихідне вугілля(при $\theta = 0$), занурене в бромідний електроліт, як слідує з отриманої хронопотенціограми (рис. 3.9. а), впродовж практично 25 годин (майже так, як і для йодидного) зсуває свій рівноважний потенціал в додатну (відносно хлор-срібного електроду порівняння область) від -0,13 до +0,03 В і надалі на цьому значенні стабілізується

Після поляризації вугільного електроду впродовж часу, що відповідає $\theta = 0,2$ потенціал зріс від +0,03 В до +0,36 В і під час релаксації опустився до +0,10 і стабілізувався на цьому значенні. Після поляризації впродовж часу, що відповідає $\theta = 0,4$ потенціал зріс від +0,10 В до +0,34 і під час релаксації опустився до стабільного потенціалу у +0,15. Аналогічне зростання потенціалу можна було спостерігати аж до потенціалу у +0,28 при $\theta = 1$ (рис.3.9. б).

Досліджуване вугілля у застосованому водному розчині ZnI_2 спонтанно сорбує з нього йод у кількості $\theta = 0,65$ (у випадку лінійності ділянки ізотерми адсорбції до насичення), яка забезпечує формування адсорбату формули $CI_{0,65}$. Він не може рівноважним чином адсорбувати більшу кількість йоду. Надалі участь у анодній поляризації бере адсорбат $CI_{0,65}$, який може включати нерівноважним чином йод, без формування стабільних високойодистих фаз.

У випадку водного розчину $ZnBr_2$, досліджуване вугілля спонтанно сорбує з електроліту Br у кількості $\theta = 0,1$ (у випадку лінійності ділянки ізотерми адсорбції до насичення), яка забезпечує формування адсорбату формули $CBr_{0,1}$. Але на відміну від йоду цей адсорбат при анодній поляризації може рівноважним чином включати додатковий бром, формуючи стабільні фази $CBr_{0,12}$ і $CBr_{0,2}$ з вищими рівноважними потенціалами відповідно $+0,10$; $+0,15$ В. Водночас електрод поляризується великою кількістю нерівноважного броду.

3.5. Псевдоємність активованого вуглецевого матеріалу з бімодальною пористою структурою.

Вивчення характеристик електродів на основі АВМЗ було проведено в системі (3.2.) гібридного суперконденсатора в зарядженому стані, в якому протікає струмотворчий процес (3.3.) [105]. Така система забезпечує надійні і практичні дані для визначення ефективності роботи суперконденсатора. Процес, який протікає при анодній поляризації АВМЗ в 25% ZnI_2 до електродного потенціалу $0,46$ В, є менший від електродного потенціалу виділення йоду у вільному стані $0,536$ В, а формування редокс пари I_3/I^- розглядається в цій роботі як процес допування йоду I^- (перехід I^- до адатомного стану при неоптимальному потенціалі відносно основної реакції). На рис. 3.8. представлено типовий гальваностатичний заряд-розряд АВМЗ в системі гібридного суперконденсатора при $i = 1,0$ А/г. Вимірне значення зарядної напруги $U_z = 1,222$ В (рис. 3.10.) є менше ніж $1,3$ В гальванічної пари $Zn|I_2$ в стандартному стані. Гальваностатичний розряд з поляризацією $\Delta U = 1,19$ В – $1,0$ В = $0,19$ В показує значення питомої електричної ємності у 827 Кл/г.

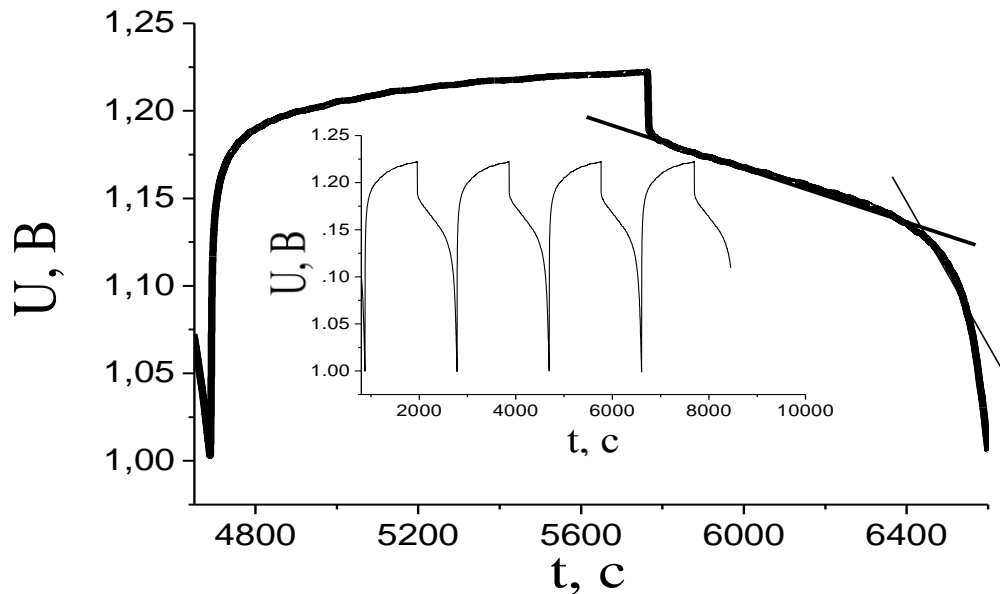


Рис. 3.10. Гальваностатичний цикл ($i = 1 \text{ A/g}$) АВМ3 в системі гібридного суперконденсатора.

Відповідно до роботи [1], для електрохімічних конденсаторів, загальний вигляд зарядних і розрядних гальваностатичних залежностей є близькими до прямих ліній. Гальваностатичний розряд при $\Delta U = 1,184 \text{ В} - 1,133 \text{ В} = 0,051 \text{ В}$ є цим лінійним сегментом гальваностатичного розряду, показує значення питомої розрядної псевдоємності

$$C_F = 675 \text{ Кл/г} (0,051 \text{ В})^{-1} = 13235 \text{ Ф/г} (12,3 \text{ Ф/м}^2).$$

3.6. Ефективність та особливості механізму роботи електрода на основі мікропористого АВМ1.

Система гібридного суперконденсатора в зарядженому стані складається з поляризованого електрода АВМ1 (катода) і неполяризованого цинкового електрода (анода). Тому поляризація розрядних кривих відповідає поляризації катода ($\Delta E = U_{\text{мак}} - U_{\text{мін}}$, тут $U_{\text{мак}}$, $U_{\text{мін}}$ – максимальна і мінімальна розрядні напруги), а анод тільки підвищує розрядні напруги.. Гальваностатичний розряд суперконденсатора представляє собою прямолінійну залежність в координатах

зміни розрядної U від t . Це добре проілюстровано на рис. 3.11., на якому представлені гальваностатичні розряди залежності активованого вуглецевого матеріалу в системі гібридного суперконденсатора на густинах струму (i_p) від 0,86 А/г до 6,86 А/г [106, 107]. При збільшенні i_p до 5,1 А/г спостерігаються великі значення питомої розрядної ємності від 1100 Кл/г до 1200 Кл/г і тільки при $i_p = 6,86$ А/г ємність спадає до 959 Кл/г.

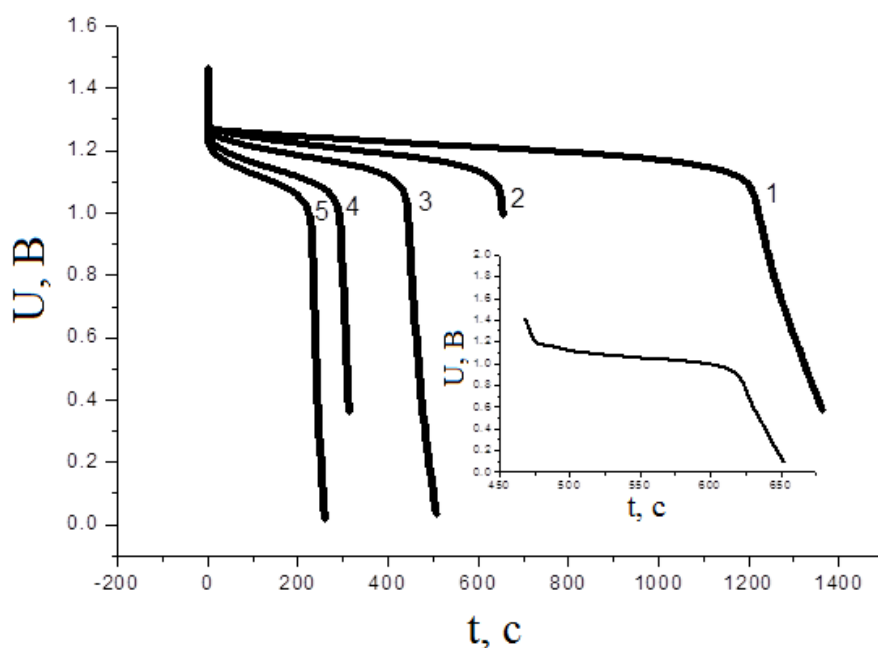


Рис. 3.11. Гальваностатичний розряд активованого вуглецевого матеріалу в системі гібридного суперконденсатора при 0,86 А/г (1), 1,71 А/г (2), 2,57 А/г(3), 4,39 А/г (4), 5,1 А/г (5), 6,86 А/г (вставка).

Для визначення впливу струмового навантаження на механізм протікання процесу допування йоду на пористій поверхні активованого вуглецевого матеріалу через зміну θ і параметра міжатомної взаємодії в адсорбційному шарі (g), було побудовано залежності питомої псевдоємності від фракційного покриття атомів йоду поверхні активованого вуглецевого матеріалу, рис. 3.12.

Використовуючи значення координат максимуму залежностей $C_F-\theta$ і рівняння (1.10.) визначено параметр g , рис. 3.12.

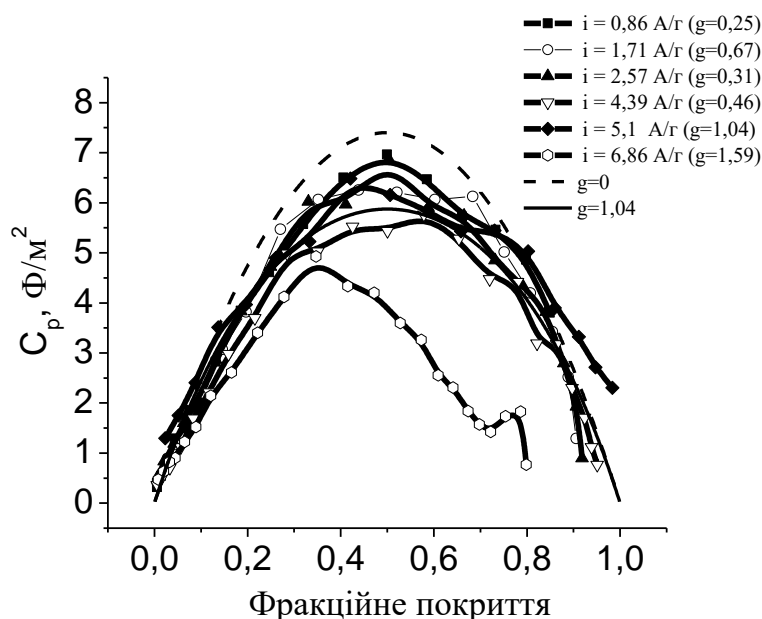


Рис. 3.12. Залежності питомої псевдоємності активованого вуглецевого матеріалу від фракційного покриття його поверхні йодом для гальваностатичних розрядів при різних струмових навантаженнях.

Побудовані теоретичні залежності $C_F-\theta$ з використанням рівняння (1.12) з значеннями параметра $g = 0$ і $g = 1$ представлені на рис. 3.12.

Порівняння експериментальних (рис. 3.12.) залежностей $C_F-\theta$ з відповідною теоретичною (при $g = 0$) показує зменшення максимуму експериментальних залежностей (при i_p від 0,86 А/г до 5,1 А/г) до 5 - 6 Ф/м² від теоретичного значення 7,4 Ф/м², а також зсув значення θ від 0,5 до 0,45 (рис. 3.12.). При цьому найбільшу деформації проявляє залежність $C_F-\theta$ для найбільшого $i_p = 6,86$ А/г. Це пов'язано з впливом C_F за рівнянням (1.12.) параметра g відповідно до моделі Фрумкіна. Значення g міняються від 0,25 до 1,6. Теоретична залежність $C_F-\theta$ для $g = 1,4$ є близькою з відповідною експериментальною залежністю, що може служити додатковим доказом досліджуваного процесу за Фрумкіним [106]. Відносно невеликі додатні

значення параметра g відповідають відштовхуванню між атомами йоду в адсорбційному шарі, а його зростання приводить до збільшення поляризації електрода [7]. Так наприклад, збільшення для нашого випадку поляризації електрода від 0,15 В до 0,26 В добре корелює із збільшенням g від 0,25 до 1,6, як це видно на побудованих теоретичних ізотермах адсорбції [6, 8] і експериментальних ізотермах десорбції йоду (рис. 3.13.).

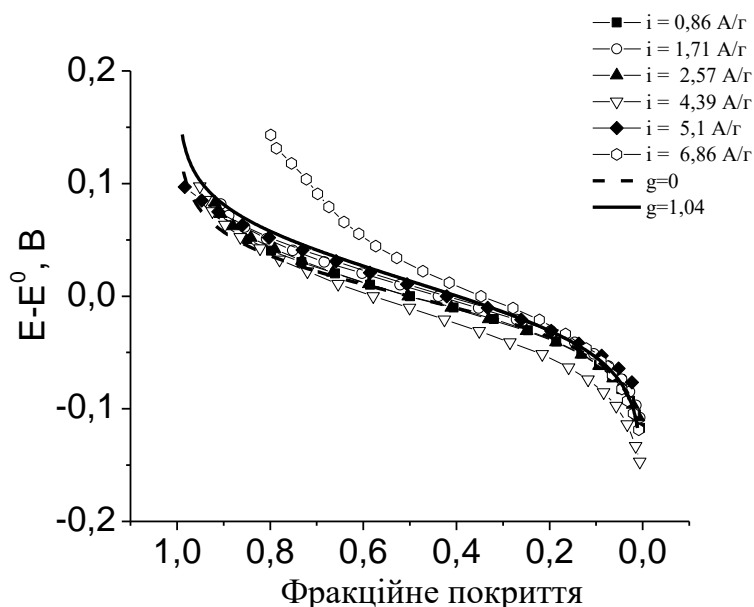


Рис. 3.13. Теоретичні і експериментальні ізотерми адсорбції й десорбції йоду на нанопористій поверхні активованого вуглецевого матеріалу.

Теоретичні і експериментальні ізотерми показують близькі залежності (крім $i = 6,86$ А/г), що дозволяє віднести досліджуваний процес на нанопористій поверхні активованого вуглецевого матеріалу до механізму за Фрумкіним.

Побудована за даними гальваностатичних розрядів залежність Рагоні (W - P) і C_p - P показує майже постійні великі значення середньої розрядної питомої ємності 1020 Кл/г (86% від $C_{I, \text{мак}} = 1216$ Кл/г) при збільшенні потужності від 1,1 Вт/г до 7,3 Вт/г, рис. 3.14.

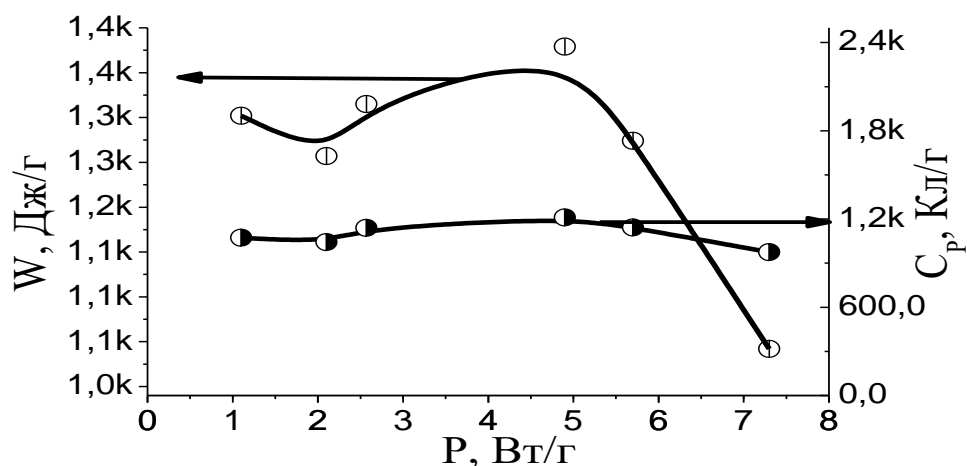


Рис. 3.14. Залежності питомих розрядних енергії і ємності від потужності активованого вуглецевого матеріалу в системі гібридного суперконденсатора.

А також вона показує високе середнє значення $W \approx 1311$ Дж/г при зміні потужності від 0,9- 5,7 Вт/г, що складає 87% від максимального теоретичного значення 1510 Дж/г. Високі числові значення і добра стабільність характеристик від потужності активованого вуглецевого матеріалу добре корелює з близькими значеннями параметра $\theta \approx 0,9$ і збільшенням $\theta = 0,97$ при $i_p = 4,4$ А/г, а також збільшенням g від 0,25 до 1,6, рис. 3.12. [106, 107]. Теоретичні розрядні залежності побудовані за теоретичними ізотермами адсорбції для різних значень g , що визначає поляризацію електрода ($\Delta E = E - E^0$) з врахуванням виміряного значення електрорушійної сили 1,3 В повністю зарядженої системи гібридного суперконденсатора. На рис. 3.13. а,б представлені теоретичні і експериментальні розрядні залежності при струмовому навантаженні 5,1 А/г (рис. 3.15. а) і 6,86 А/г (рис. 3.15. б). Розряд (5,1 А/г) показує 99% (1257 Дж/г) від значення теоретичного розряду 1268 Вт×год/г.

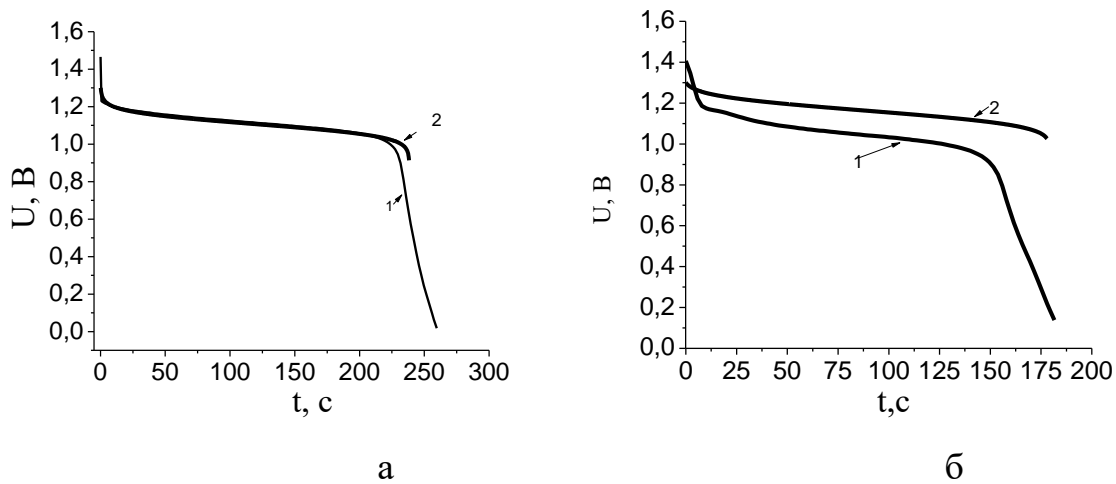


Рис. 3.15. Розрядні залежності активованого вуглецевого матеріалу в системі гібридного суперконденсатора: (а) 1- експериментальна ($i = 5,1 \text{ A/g}$) і 2-теоретична ($g = 1,04$); (б) 1-експериментальна ($i = 6,86 \text{ A/g}$) і 2-теоретична ($g = 1,6$).

Відносно різке зменшення W до 1072 Дж/г на потужності $7,3 \text{ Вт/г}$ пов'язано із збільшенням g до $1,6$ і зменшенням $\theta = 0,8$, рис. 3.15. б. Це значення складає 81% від теоретичного значення у 1323 Дж/г .

Ефективність циклювання активованого вуглецевого матеріалу в системі гібридного суперконденсатора досліджена за даними вивчених 1000 гальваностатичних циклів при струмовому навантаженні 5 A/g , рис. 3.16. а.

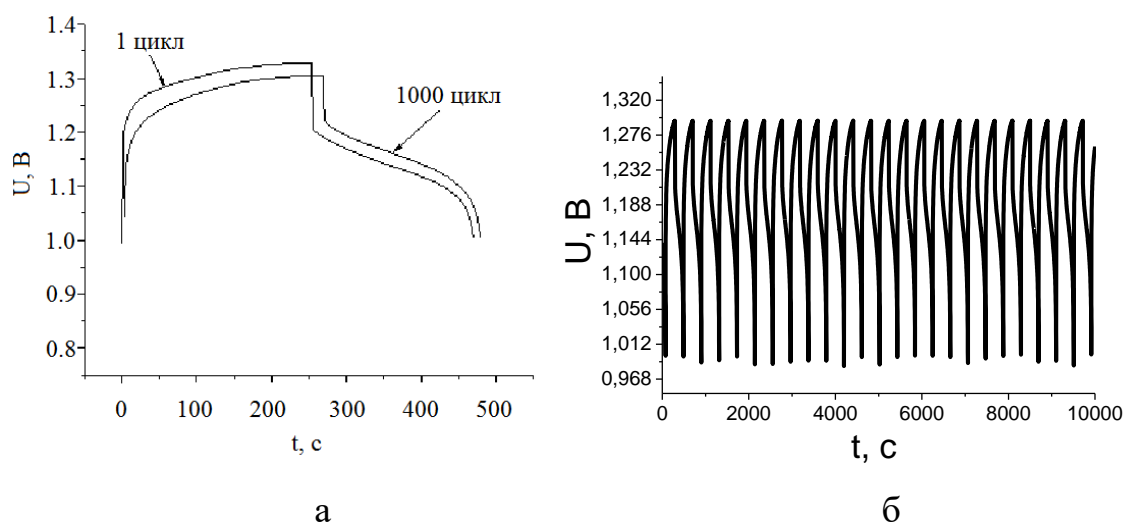


Рис. 3.16. Перший і тисячний (а) і $576^{\text{й}}$ - $600^{\text{й}}$ (б) гальваностатичний цикл ($i = 5 \text{ A/g}$) активованого вуглецевого матеріалу в системі гібридного суперконденсатора.

Вони представляють собою рівні гальваностатичні цикли, як це добре видно на прикладі від 576 до 600 циклу, які представлені на рис. 3.16. б.

Досліджений матеріал показує добру стабільність розрядної питомої ємності 1065 Кл/г–1064 Кл/г протягом 1000 циклів, рис. 3.17. а.

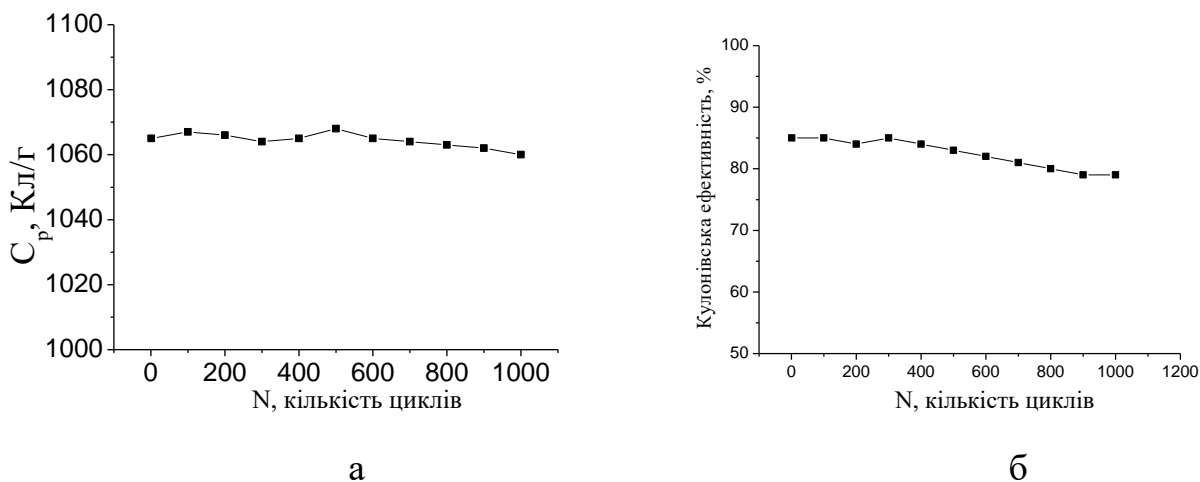


Рис. 3.17. Залежності змін кулонівської ефективності циклювання (а) і розрядної питомої ємності від кількості циклів активованого вуглецевого матеріалу в системі гібридного суперконденсатора.

Кулонівська ефективність процесу трохі зменшується від 85 % до 79% протягом 1000 циклів, рис. 3.17. б. що в два рази перевищує добре відоме максимальне теоретичне значення питомої ємності 533 Кл/г літіймарганцевої шпінелі, що є класичним додатнім електродом сучасних літій-іонних батарей.

Електрохімічна імпедансна спектроскопія заснована на вимірюванні відгуку на пропускання змінного струму на частотах 10^{-3} - 10^5 Гц через електрохімічні системи, дозволяє отримати суттєву інформацію про кінетику і ємнісні показники досліджуваних процесів. Імпедансні залежності в частотній області 10^{-2} - 10^5 Гц активованого вуглецевого матеріалу в розрядженій системі гібридного суперконденсатора були записані після $1^{го}$, $500^{го}$ і $1000^{го}$ циклів, рис. 3.18. [106]. Розряджений електрод на основі активованого вуглецевого матеріалу має типову характеристику подвійного електричного шару. Діаграми Найквіста таких електродів мають петлю при високих частотах і прямолінійну ємнісну залежність при низьких частотах. Петля моделюється паралельно

під'єднаним поляризаційним опором (R_p) до ємності подвійного електричного шару. R_p рівний проекції петлі на вісь ReZ , рис. 3.18. Визначений R_p зменшується від 8,8 Ом після першого циклу до 7,1 Ом після 500 циклу і 3,5 Ом після 1000 циклу, що говорить про поліпшення роботи пористої матриці активованого вуглецевого матеріалу.

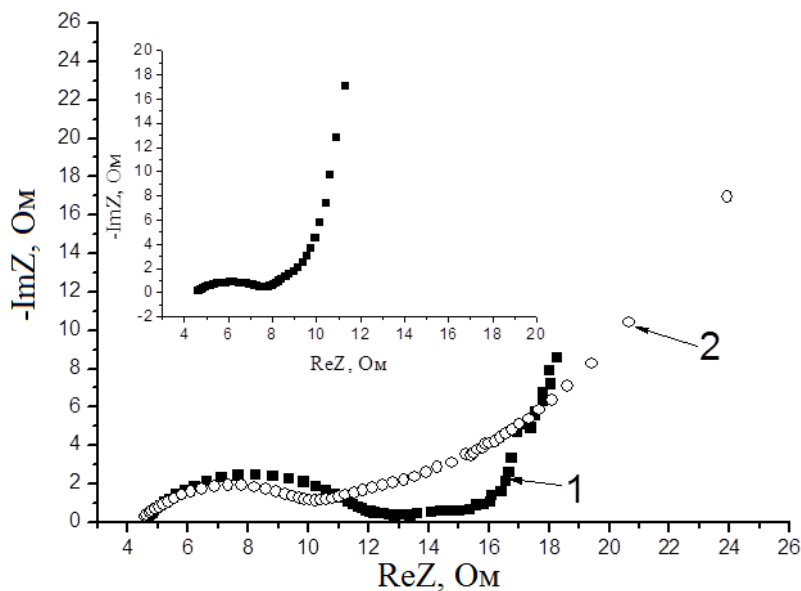


Рис. 3.18. Діаграми Найквіста для 1(1), 500(2) і 1000-го (вставка) циклів електродів активованого вуглецевого матеріалу в системі гібридного суперконденсатора.

Вплив циклювання на ємнісні показники незарядженого електрода активованого вуглецевого матеріалу було досліджено при частотах 10^{-3} - 10^5 Гц шляхом аналізу імпедансних даних незарядженого електрода активованого вуглецевого матеріалу і зарядженого в системі гібридного суперконденсатора, рис. 3.19. і рис. 3.20.

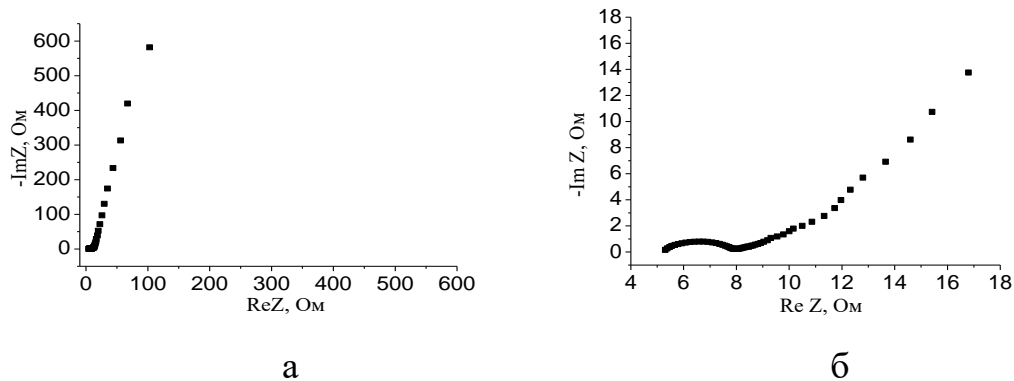


Рис. 3.19. Діаграми Найквіста розрядженого $U_{вк} = 1,11 \text{ В}$ (а) і зарядженого $U_{вк} = 1,22 \text{ В}$ (б) електродів активованого вуглецевого матеріалу після 850- го циклу в системі гібридного суперконденсатора.

Діаграми Найквіста розрядженого і зарядженого електродів активованого вуглецевого матеріалу після 850-го циклу (рис. 3.19. а,б) були записані на наругах відкритого кола ($U_{вк}$), та мають типовий характер ємнісного і псевдоємнісного електродів, відповідно. Вони характеризуються опором поляризації при високих частотах, що зменшується від 4 Ом до 3 Ом для зарядженого електрода, і частотною залежністю ємності при низьких частотах, рис. 3.20. а,б. Розряджений електрод характеризується типовою для заряду подвійного електричного шару максимальною ємністю $0,17 \text{ Ф/м}^2$ на частоті 10^{-3} Гц.

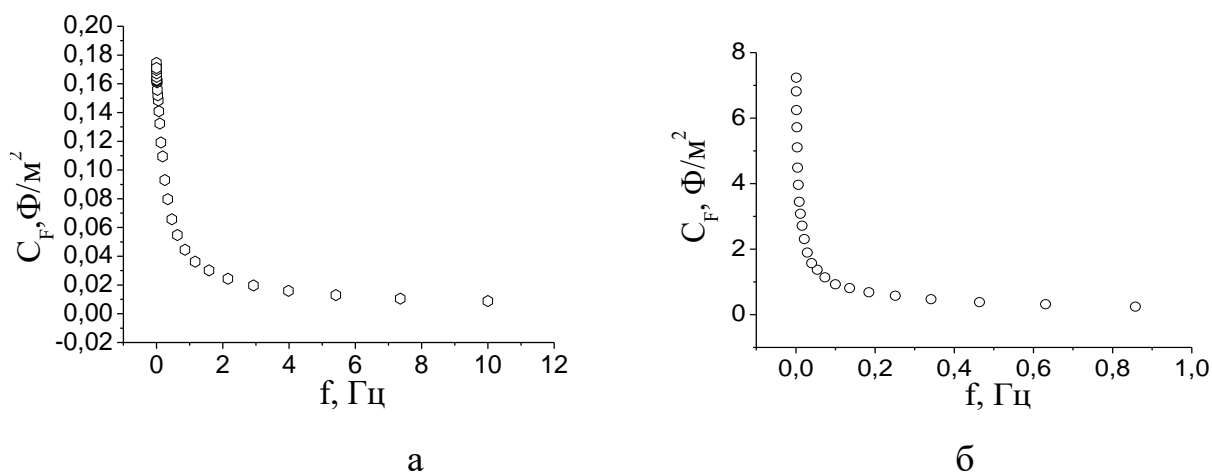


Рис. 3.20. Частотні залежності незарядженого електрода активованого вуглецевого матеріалу (а) і зарядженого електрода активованого вуглецевого матеріалу (б) після 850- го циклу в системі гібридного суперконденсатора.

А заряджений електрод (рис. 3.20. б) характеризується більшою в 43 рази псевдоємністю $7,2 \text{ Ф/м}^2$ (10^{-3} Гц), яка майже співпадає з максимальною теоретичною псевдоємністю йоду $7,4 \text{ Ф/м}^2$ [106].

3.7. Імпедансний аналіз допущання йоду на мікропористій поверхні активованого вуглецевого матеріалу.

На рис. 3.21. а, крива 1 і рис. 3.21. б представлені діаграми Найквіста вихідних зразків, виміряні на їх електродних потенціалах. Вони показують на частоті 10^{-3} Гц значення $C_F = 0,11 \text{ Ф/м}^2$ (ABM2) і $C_F = 0,09 \text{ Ф/м}^2$ (ABM1), що є типовими для ємності подвійного електричного шару активованого вуглецевого матеріалу [108, 109].

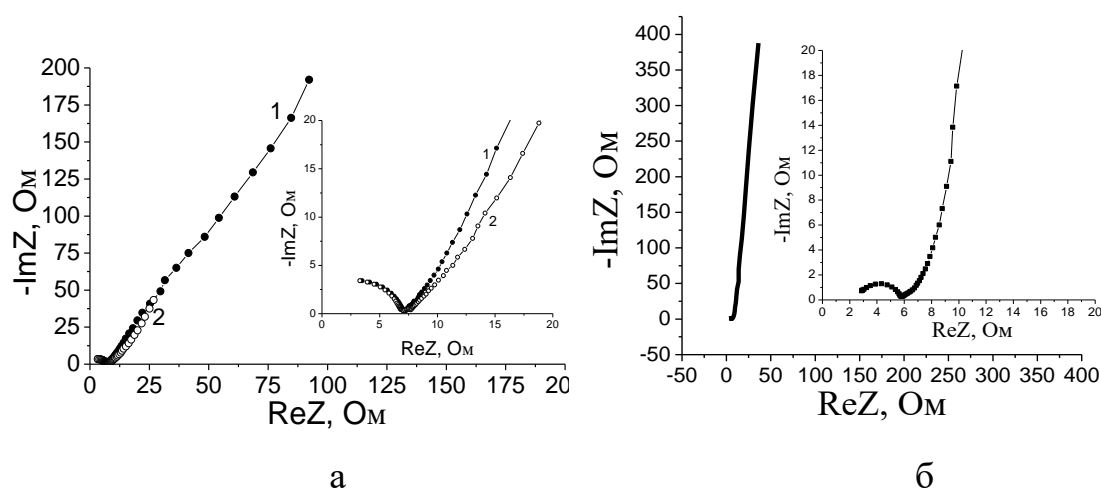
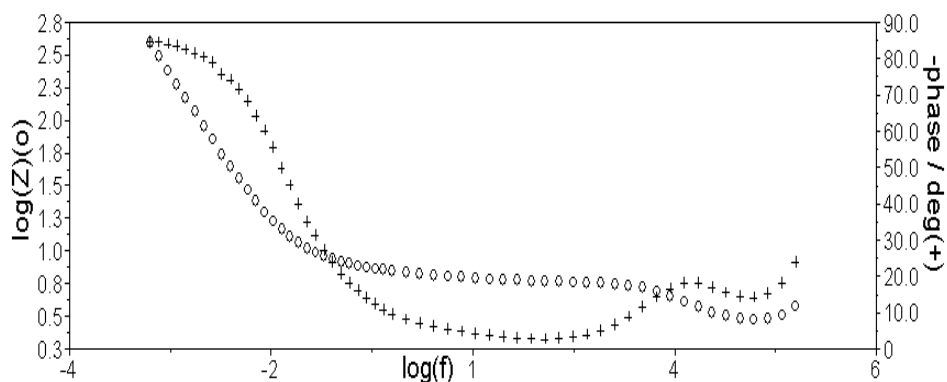


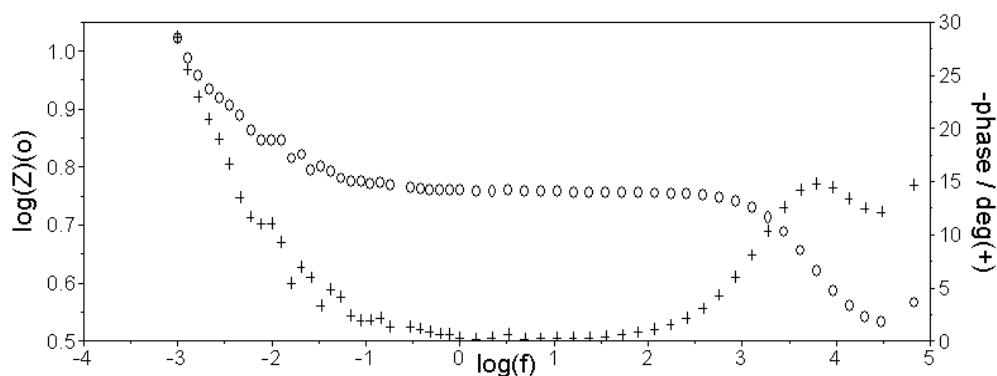
Рис. 3.21. Діаграми Найквіста електродів ABM1 (а) при $E = 0,34 \text{ В}$ (1), $E = 0,4 \text{ В}$ (2) і ABM2 (б) при $E = 0,3 \text{ В}$ в $25\% \text{ ZnI}_2$.

Залежності подвійного електричного шару характеризуються великим фазовим кутом близьким до 90° при низьких частотах, як це добре продемонстровано на рис. 3.22. б. Збільшення анодної поляризації електрода приводить до зменшення фазового кута і зменшення модуля імпедансу при

його типовій зигзагоподібній частотній залежності, як це видно на залежностях Боде (рис. 3.22. а,б).



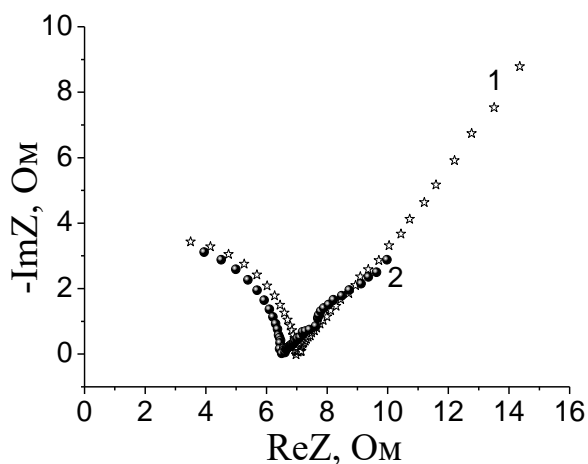
а



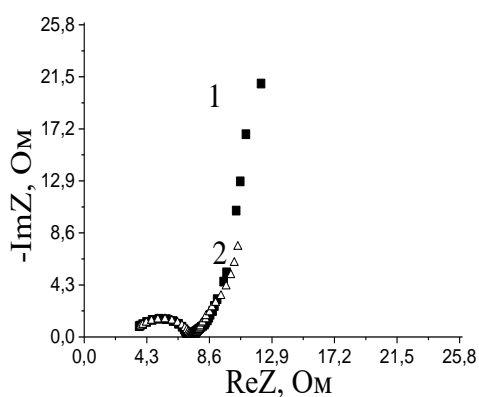
б

Рис. 3.22. Боде залежності вихідного електрода АВМ2 при $E = 0,3 \text{ В}$ (а) та при $E = 0,5 \text{ В}$ (б) в 25% ZnI_2 .

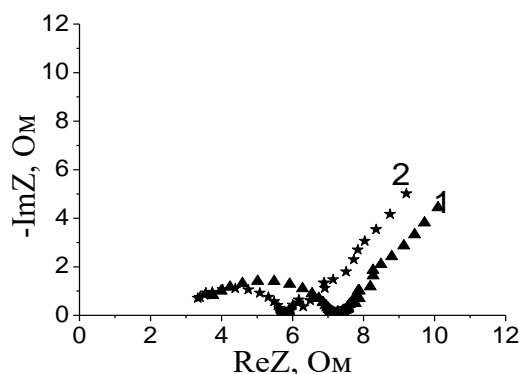
Збільшення анодної поляризації електрода на основі активованого вуглецевого матеріалу супроводжується незначними змінами R_F (проекції петлі на вісь $\text{Re}Z$) значними зменшеннями значення $-\text{Im}Z$ на найменшій частоті 10^{-3} Гц, що є обернено пропорційним до C_F , відповідно до формули (2.13.). Це добре проілюстровано на рис. 3.21. а, майже чотириразовим зменшенням $\text{Im}Z$ при 10^{-3} Гц (крива2) поляризованого електрода до 0,4 В в порівнянні з вихідним АВМ2 (крива 1). Це характерно й для всіх діаграм Найквіста (рис. 3.23.).



а



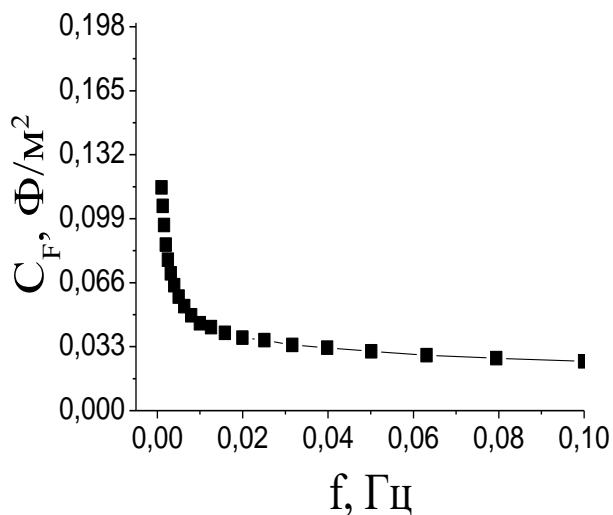
б



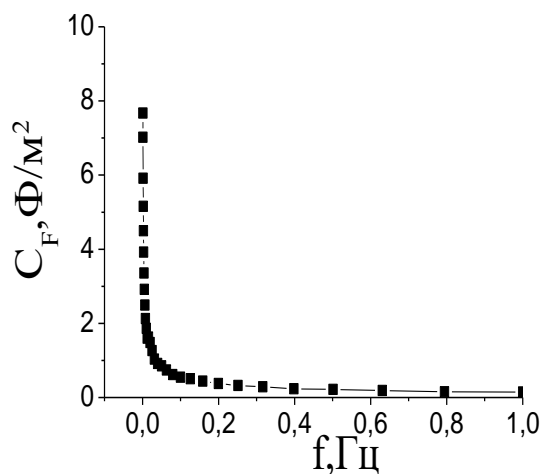
в

Рис. 3.23. Діаграми Найквіста електродів АВМ1 (а) при $E = 0,45 \text{ В}$ (1), $E = 0,5 \text{ В}$ (2); АВМ2 (б) при $E = 0,4 \text{ В}$ (1), $E = 0,43 \text{ В}$ (2) і АВМ2 (в) $E = 0,48 \text{ В}$ (1), $E = 0,5 \text{ В}$ (2) в 25% ZnI_2 .

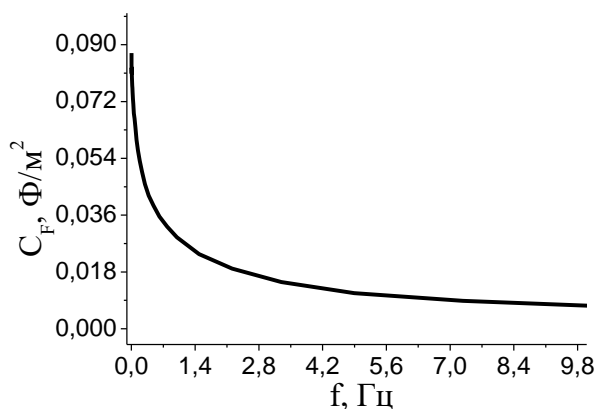
Частотні залежності псевдоємності для всіх випадків досліджених матеріалів характеризуються лавиноподібним наростанням ємності при найменших частотах близьких до 10^{-3} Гц (рис. 3.24.), при цьому перехід до процесу добування йоду при анодній поляризації електрода до максимального потенціалу супроводжується зростанням псевдоємнісного заряду електрода АВМ1 при $E = 0,5 \text{ В}$ в 67 разів а порівнянні з вихідним електродом, рис. 3.24. а,б.



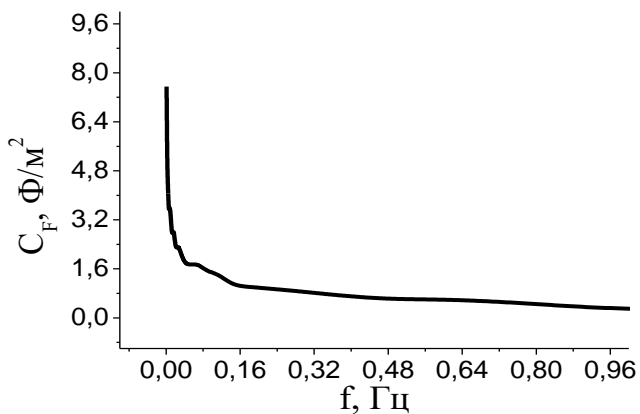
а



б



в



г

Рис. 3.24. Частотні залежності ємності АВМ1 при $E = 0,34 \text{ В}$ (а), $E = 0,5 \text{ В}$ (б) і АВМ2 при $E = 0,3 \text{ В}$ (в), $E = 0,45 \text{ В}$ (г) в 25% ZnI_2 .

Максимальне значення псевдоємності АВМ2 при $E = 0,45 \text{ В}$ в 88 разів перевищує ємність вихідного електрода заблокованого для часткового перенесення заряду, рис. 3.24. в,г.

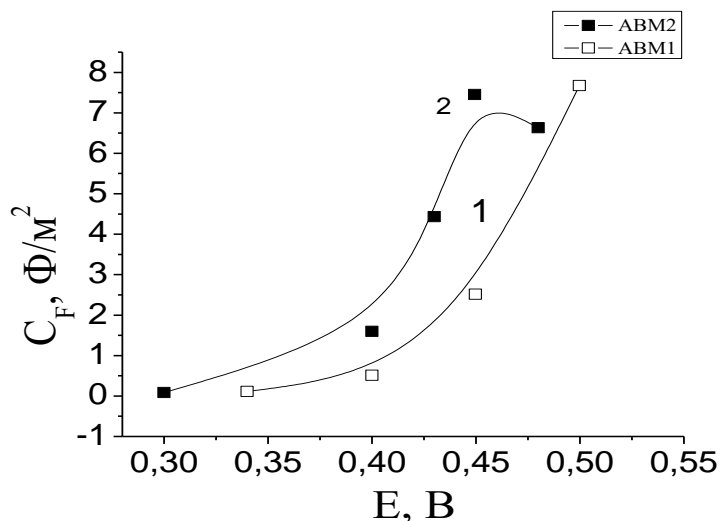


Рис. 3.25 .Вольт-фарадні залежності АВМ1(1) і АВМ2(2).

На побудованих за отриманими даними C_F на частоті 10^{-3} Гц залежностями питомої псевдоємності від електродного потенціалу видно майже однакове максимальне значення $C_F = 7,7 \text{ Ф/м}^2$ для АВМ1 і $C_F = 7,5 \text{ Ф/м}^2$ для АВМ2. Воно майже співпадає з теоретичним максимальним значенням $C_{F, \text{макс.}} = 7,4 \text{ Ф/м}^2$ за даними роботи [14], розрахованого для процесу допування йоду на поверхні активованого вуглецевого матеріалу за моделлю Ленгмюра, рис. 3.25. [108, 109].

Моделювання отриманих імпедансних даних за лінійними трансмісійними еквівалентними електричними схемами з розподілом за розміром пор, дає добре співпадіння з експериментальними даними. Відомо, що пористий електрод для гібридного суперконденсатора повинен мати добре розвинену сітку каналів для підведення іонів електроліту до високорозвиненої нанопористої структури активованого вуглецевого матеріалу. Відповідно до цього еквівалентна електрична схема побудована від фронтальної до тильної сторони електрода. Вона починається ланкою R1 – CPE (неідеальна ємність) транспортних каналів електрода, які не дають суттєвого псевдоємнісного вкладу й можуть бути знехтувані, на відміну від суттєвого електричного заряду, який дають мезо- і мікропори. Вони розбиті на два рівні інтервали (більші й менші нанопори) для

АВМ1 і три рівні інтервали (більші, середні й менші нанопори) для АВМ2 в напрямку зменшення їхнього діаметра (d). Ланки R2-C2 (більші нанопори), R3-C3 (менші або середні нанопори), R4-C4 (менші нанопори) відповідають всій доступній для заряду нанопористій структурі активованого вуглецевого матеріалу. При цьому еквівалентна електрична схема для АВМ1 не має ланки менших нанопор, які заповнюються тільки при максимальному заряді $E = 0,5$ В. Визначені параметри еквівалентних електричних схем (таб. 3.3. , таб. 3.4.) показують великі значення загального питомого псевдоємнісного заряду активованого вуглецевого матеріалу від $0,08 - 9,6$ Ф/м² при малих значеннях τ , що змінюються від 1 - 192,8 с для АВМ2, а для АВМ1 $0,08 - 8,7$ Ф/м² і τ змінюється від 5 до 187 с. А тоді розрахований час розряду максимально зарядженого електрода АВМ1 до $E = 0,5$ В буде дорівнювати постійній часу (τ) всієї активної пористої структури $\tau = \tau_2 + \tau_3 + \tau_4 = 18 + 15 + 187 = 220$ (с). І це відбувається при невеликих значеннях поляризації електрода $\Delta E = 0,15 - 0,16$ В. А великий псевдоємнісний заряд при малій поляризації електрода буде забезпечувати великі питомі енергетичні характеристики електрода на основі активованого вуглецевого матеріалу в системі гібридного суперконденсатора [108, 109].

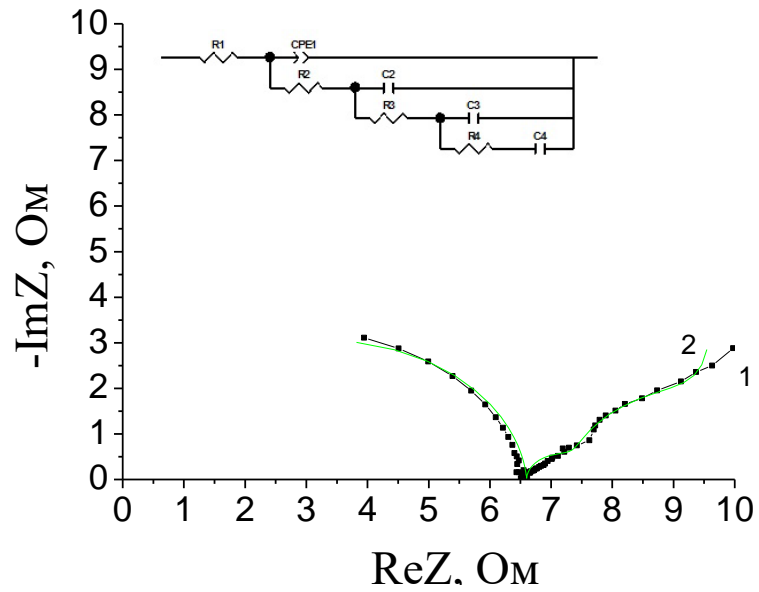


Рис. 3.26. Діаграми Найквіста АВМ1 експериментальна (1) і модельна (2) еквівалентна електрична схема (вставка) в 25% ZnI₂ при E = 0,5 В.

Таблиця 3.3. Параметри еквівалентної електричної схеми АВМ1 в 25% ZnI₂.

E, В	R _F , Ом	τ ₂ , с	C ₂ , Ф	τ ₃ , с	C ₃ , Ф	τ ₄ , с	C ₄ , Ф	C _T , Ф/м ²
0,34	8,3	5	0,27	70,2	0,4	-	-	0,08
0,40	8,3	10	1,0	48,6	1,6	-	-	0,3
0,45	6,3	45,0	3,6	121,0	15,6	-	-	2,4
0,50	5,8	18	2.3	15	14	187	53	8,7

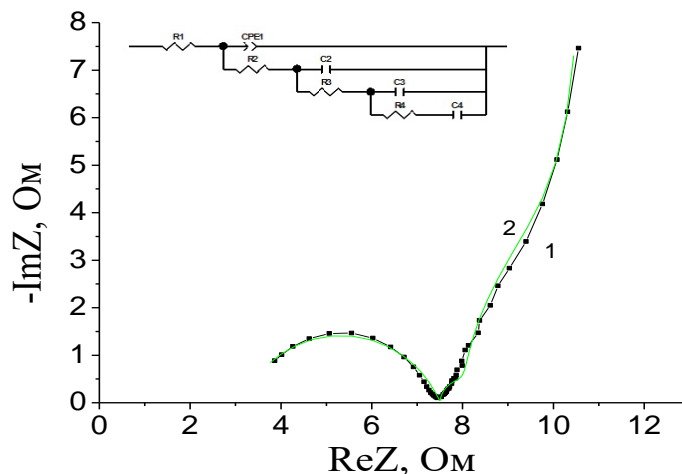


Рис. 3.27. Діаграми Найквіста ABM2 експериментальна (1) і модельна (2) та еквівалентна електрична схема (вставка) в 25% ZnI₂ при E = 0,45 В.

Таблиця 3.4. Параметри еквівалентної електричної схеми ABM2 в 25% ZnI₂.

E, В	R _F , Ом	τ ₂ , с	C ₂ , Ф	τ ₃ , с	C ₃ , Ф	τ ₄ , с	C ₄ , Ф	C _T , Ф/м ²
0,30	3,4	1,0	0,19	2,6	0,18	42,0	0,026	0,08
0,40	3,8	3,9	0,9	7,5	4,1	52	2,75	1,6
0,43	4,2	11,4	2,6	8,2	9,1	118	12,95	4,98
0,45	4,0	16,2	3,88	12	13,76	172,4	27,81	9,6
0,48	2,8	11,3	4,18	31,7	16,11	192,8	24,07	9,3

При цьому збільшення електродного потенціалу при анодній поляризації дає більший вклад до питомого заряду менших нанопор, що супроводжується збільшенням τ . Еквівалентна електрична схема не змінюється якісно для блокуючого і розблокованого електрода. Аналіз динаміки зміни R_F від прикладеної анодної поляризації електродів активованого вуглецевого матеріалу показує невеликі зміни їх значень від вихідного потенціалу блокуючого електрода (таб. 3.3., таб. 3.4.), на яких петля визначається частотною залежністю об'ємного опору електрода. А перехід електрона з йона йоду на додатні центри поляризованого електрода (опір стадії перенесенням

заряду) активованого вуглецевого матеріалу, мали б давати значно більший вклад до R_F . Це свідчить на користь відомого механізму специфічної адсорбції йоду на металах з частковим перенесенням заряду. Відповідно до цього механізму при потенціалах розблокування поверхні йони йоду звільнюються від своєї гідратної оболонки і ефективно заповнюють нанопористу поверхню активованого вуглецевого матеріалу у вигляді моношару, що забезпечує їм великий псевдоємнісний заряд. Підчас цього відбувається зменшення d гідратованого йона йоду від 0,53 нм [101] до 0,456 нм для несольватованого [48].

Діаграми Найквіста вихідних й допованих зразків способом експозиції електродів в розчині $Zn[I_3]_2$ і діаграми Найквіста відповідно до еквівалентної електричної схеми, представлені на рис. 3.29. (вставка) [99]. Вихідні зразки виміряні на електродних потенціалах, які не досягають потенціалів розблокування мають на частоті 10^{-3} Гц $C_F = 0,2 \text{ Ф/м}^2$ (АВМ1) і $C_F = 0,1 \text{ Ф/м}^2$ (АВМ2) [108, 109].

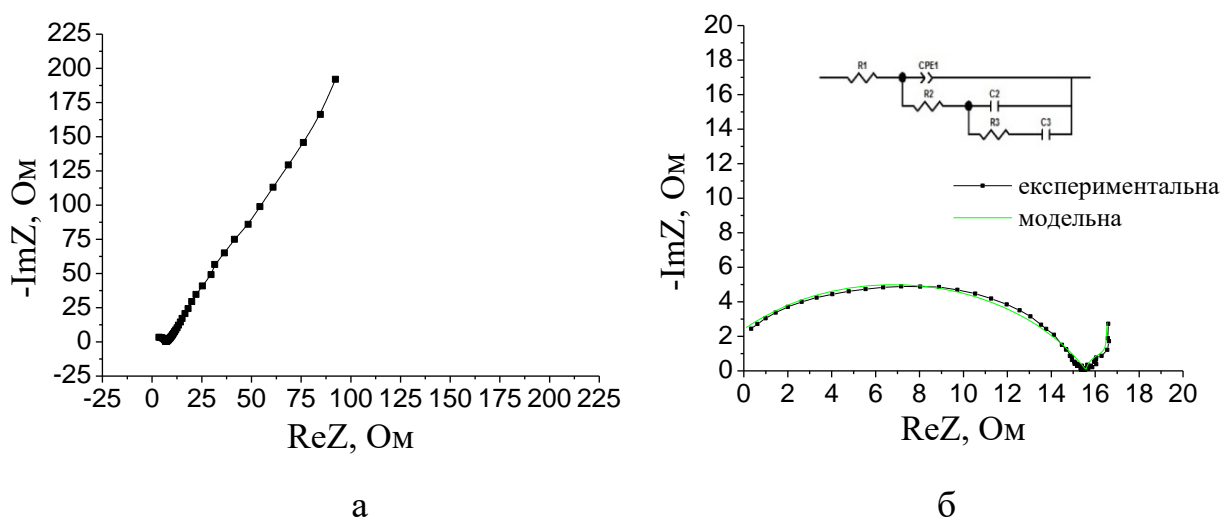


Рис. 3.88. Імпедансні діаграми АВМ1 (вихідний) і АВМ1 (адсорбований в розчині $Zn[I_3]_2$) і еквівалентна електрична схема (вставка) (б).

Ситуація радикально змінюється для адсорбованих зразків, які досягають максимальних потенціалів 0,55В заряджених йодом зразків і великими псевдоємностями на частоті 10^{-3} Гц $C_F = 8,5 \text{ Ф/м}^2$ (АВМ1) і

$C_F = 8,1 \text{ Ф/м}^2$ (АВМ2) та отриманими за даними еквівалентних електричних схем $C_F = 8,8 \text{ Ф/м}^2$ (АВМ1) і $C_F = 7,01 \text{ Ф/м}^2$ (АВМ2).

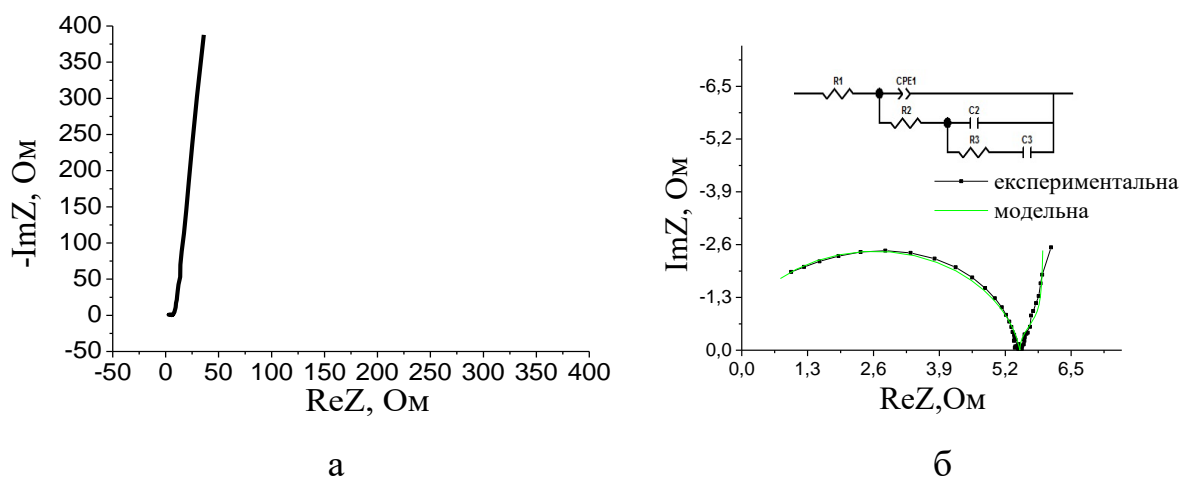
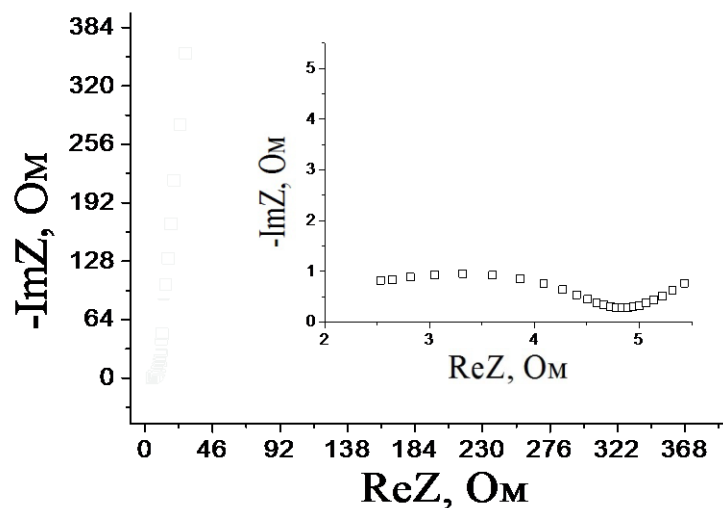


Рис. 3.29. Імпедансні діаграми АВМ2 (вихідний) (а) АВМ2 (адсорбований) (б).

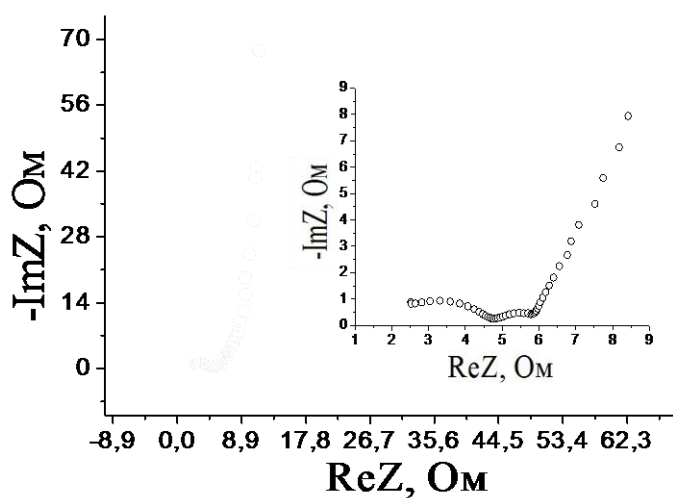
Проведене моделювання, (рис. 3.28., вставка) при якому ланка R- CPE представляє опір і неідеальну ємність (CPE) транспортних пор, а ланки R2 - C2 і R3 – C3 розбита на два діапазони вся доступна для заряду іонами йоду поверхня активованого вуглецевого матеріалу, при цьому R2 - C2 відповідає більшим порам, а R3 – C3 меншим. Дані моделювання для кожної ланки представлені у вигляді перехідного часу $\tau = RC$, які мають значення $\tau_2 = 315 \text{ с}$ і $\tau_3 = 82 \text{ с}$ (АВМ1) і $\tau_2 = 182 \text{ с}$ і $\tau_3 = 61 \text{ с}$ (АВМ2). Ми отримали поряд з більшими значеннями параметра τ в цілому досить малі значення, які не перевищують 100с, що є типовим для конденсаторів подвійного електричного шару. Кореляція імпедансних даних, а також співпадіння експериментальних діаграм Найквіста з модельними, з похибкою не більшою 10%, дозволяють рахувати представлену еквівалентну електричну схему як еквівалентну електричну схему межі розділу C^*I з електролітом.

3.8. Електрохімічна імпедансна спектроскопія процесу допування йоду бімодальним активованим вуглецевим матеріалом.

Типові діаграми Найквіста незарядженої межі розділу $C^*_x | 25\%ZnI_2$ і зарядженої $C^*_x I | 25\%ZnI_2$ показані рис. 3.30., рис. 3.31., відповідно



а



б

Рис. 3.30. Діаграми Найквіста АВМЗ при $E = 0,35$ В (а), $E = 0,39$ В (б).

Уявна складова імпедансу ($Im Z$), як функція дійсної складової ($Re Z$) має дві характерні частини. Діаграми Найквіста ($-Im Z \sim Re Z$) мають петлю (для високих частот $79 - 4,5 \times 10^4$ Гц) і пряму лінію з нахилом $60^\circ - 86^\circ$ (для малих

частот 10^{-3} -79 Гц). Діаметри петель, які дорівнюють опору стадії перенесення заряду (R_F), зменшується при додатній поляризації до $E = 0,46$ В. Це показує, що електрод має ефективно менший $R_F = 1,4 \text{ Ом} \times \text{см}^2$ при $E = 0,46$ В. Значення R_F визначені в такий спосіб зменшуються від $1,8 \text{ Ом} \times \text{см}^2$ до $1,4 \text{ Ом} \times \text{см}^2$, а заряд від $0,35$ В до $0,46$ В не змінює значення R_s .

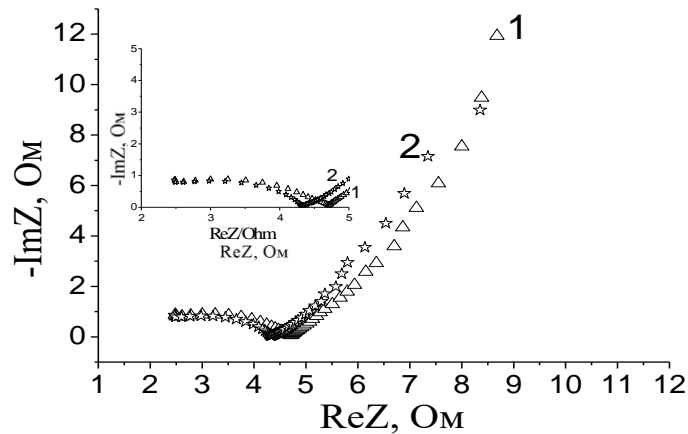


Рис. 3.31. Діаграми Найквіста АВМЗ при $E = 0,43$ В (1), $E = 0,46$ В (2).

Середньо частотний проміжок імпедансу, представлений прямою лінією з нахилом 45° (що в основному викликаний дифузією електроліту в середині пор) не спостерігається в цьому випадку. А прямі лінії з нахилом $60^\circ - 86^\circ$ в низько частотному проміжку $10^{-3} - 79$ Гц діаграм Найквіста відповідають частотній залежності псевдоємності (C_F) генерованої на наноповерхні електрода на основі АВМЗ. Ідеальна ємнісна залежність представлена прямою вертикальною лінією на діаграмах Найквіста [1, 110]. Але цього можна досягти лише для капаючого ртутного електрода без псевдоємнісного вкладу. Імпеданс більшості твердих електродів відрізняється від її ідеальної залежності. Неідеальність частотної дисперсії імпедансу може бути результатом різних впливів домінуючої дифузії [64], геометричного фактора, поверхневої реконструкції в адсорбційному шарі і кристалографічними неоднорідностями.

Відповідно до [1], значення $C = (\omega Z'')^{-1} = (2\pi f Z'')^{-1}$ для традиційних конденсаторів є постійним. Але для псевдоємнісного заряду, як це можна

побачити на (рис. 3.32. а, б), що $(\omega Z'')^{-1}$ значення не є постійними і строго залежить від частоти, що забезпечує частотну залежність псевдоємності електрода. В усіх випадках при найменшій частоті 1 мГц значення $(\omega Z'')^{-1}$ набувають максимального значення. А при збільшенні частоти значення $(\omega Z'')^{-1}$ суттєво зменшується. Імпедансні дані, які отримані при електродному потенціалі $E = 0,35$ В на $f = 10^{-3}$ Гц, $C_F = 344$ Ф/г ($0,32$ Ф/м²) і великий фазовий кут -85° є типовим для механізму конденсаторів подвійного електричного шару [15] без суттєвого впливу псевдоємності (рис. 3.32. а). Додатна поляризація електрода до $E = 0,46$ В спричиняє до майже 40 – разового збільшення ємності, від $C_F = 344$ Ф/г до $C_F = 13600$ Ф/г ($12,7$ Ф/м²) при найменшій частоті $f = 10^{-3}$ Гц (рис. 3.32. б) [105].

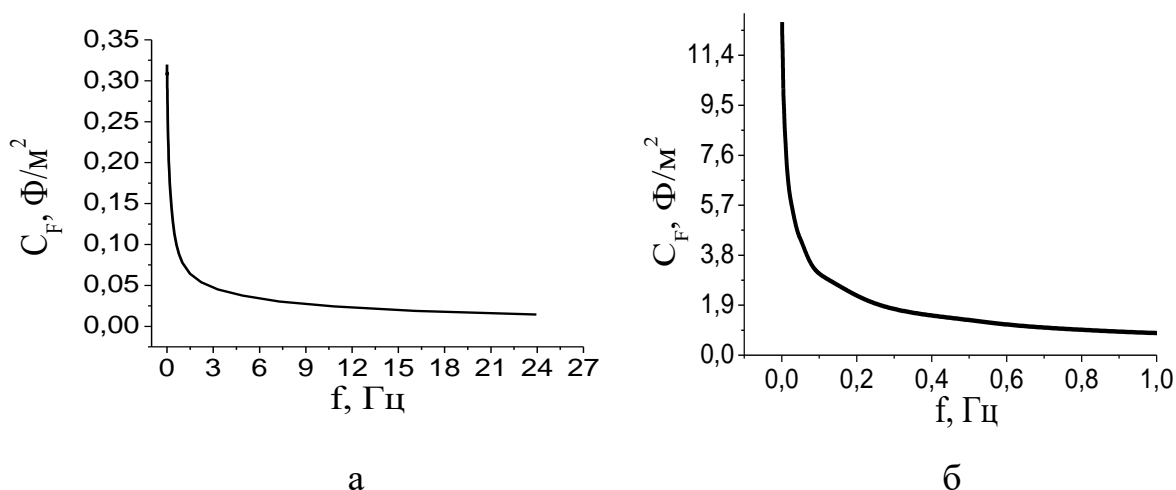
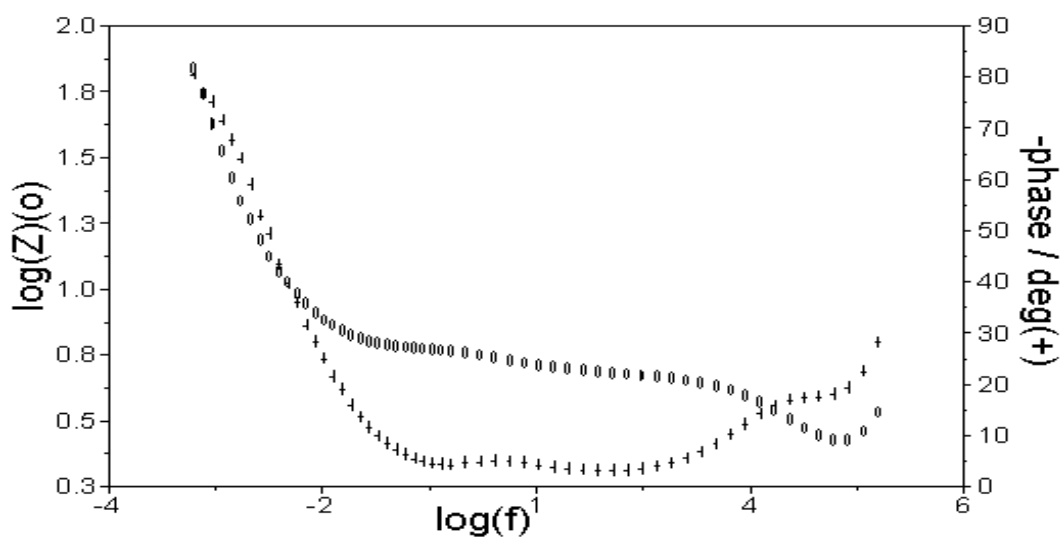


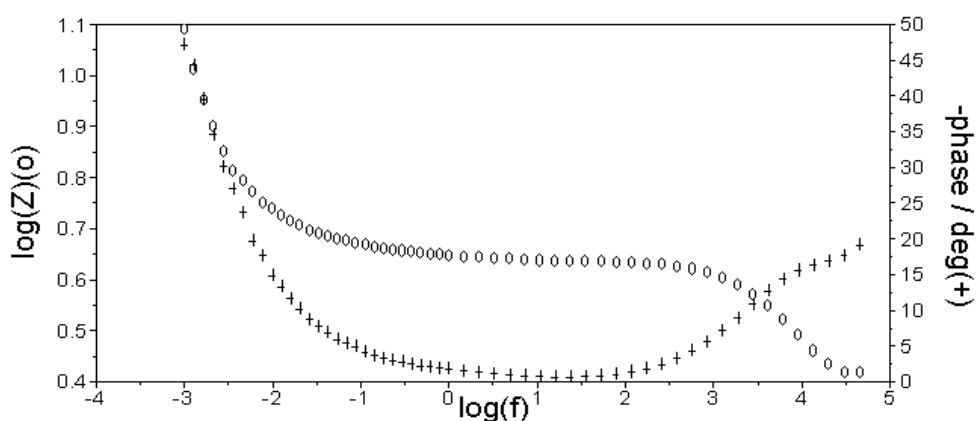
Рис. 3.32. Частотні залежності ємності АВМЗ в 25% ZnI_2 при 0,35 В (а), 0,46 В (б).

Це є можливо завдяки псевдоємнісному механізму заряду, що може переважати до 200 разів заряд подвійного електричного шару. Враховуючи добре відоме значення максимальної питомої ємності $0,3$ Ф/м² для механізму подвійного електричного шару без суттєвого вкладу псевдоємності [1], виміряні значення питомих ємностей, що перевищують $0,3$ Ф/м² можна розглядати як генеровані псевдоємнісним механізмом заряду.

Боде залежності АВМЗ при різних електродних потенціалах представлені на рис. 3.33. а, б.



а



б

Рис. 3.33. Типові Боде залежності при $E = 0,35 \text{ В}$ (а) , $E = 0,46 \text{ В}$ (б).

Тут показано, що модуль імпедансу зменшується від збільшення частоти у вигляді S-подібному вигляді і плато імпедансу спостерігається при середніх значеннях частот. Числові значення модуля імпедансу зменшуються від 0,35 В до 0,46 В. Плато починається при вищих частотах для 0,35 В і зменшується від 0,35 В до 0,46 В. Все це показує, що 0,46 В це є найбільш ефективний потенціал електрода для досягнення найменшого електричного опору. А частотна

дисперсія фазового кута (ϕ) приводить до похилої лінії з $\phi < \pi/2$. Фазовий кут зменшується від 0,35 В до 0,46 В. На основі вимірних даних питомих псевдоємностей на найменшій частоті 10^{-3} Гц, залежність питомої псевдоємності від електродного потенціалу (C_F –E) є отримана (рис. 3.34.).

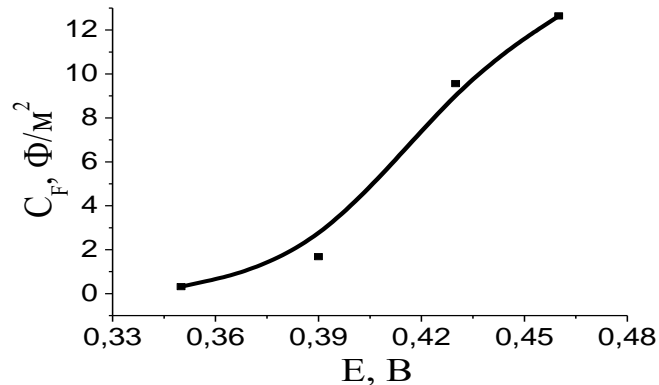


Рис. 3.34. Залежність питомої псевдоємності від електродного потенціала.

Ця залежність показує максимальне значення питомої псевдоємності $12,7 \text{ Ф/М}^2$ (13600 Ф/г) при $E = 0,46 \text{ В}$ [105].

Потужним методом моделювання електрохімічної системи є встановлення її еквівалентної схеми і визначення її параметрів. Еквівалентна схема представляє собою концептуальну композицію лінійного ланцюга елементів, яка будучи імплементована в устаткування буде генерувати ідентичні відгуки імпедансу, що й досліджувана електрохімічна система. Трансмісійна лінійна модель де Леві [78] використовується багатьма вченими [64]. В науковій літературі Трансмісійна лінійна модель найбільш часто використовується для заряд - розрядних залежностей матеріалів з рівномірним розподілу діаметра пор. Для таких як провідні полімери, світло чутливі оксиди металів в сонячних комірках і корозійні плівки [111]. Універсальна еквівалентна схема для симетричного вуглецевого суперконденсатора містить вертикальну драбинкову сітку з RC паралельними ланками [111].

Фітінг імпедансних даних до базової еквівалентної електричної схеми псевдоємнісного електрода (рис. 3.35. а) що був здійснений в цій роботі не дав задовільного результату (рис. 3.35. б).

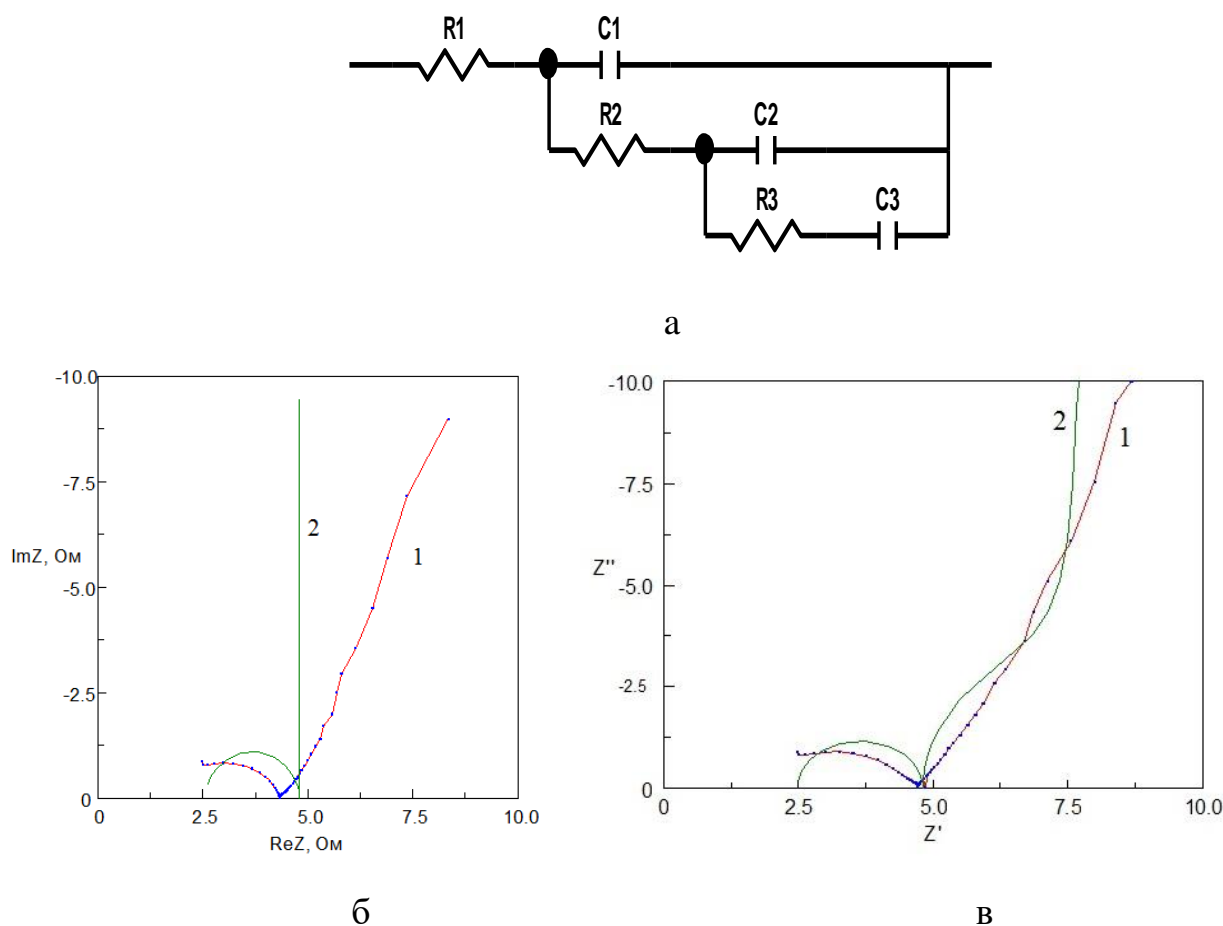


Рис. 3.35. Еквівалентна електрична схема 2 межі розділу АВМЗ /25% ZnI₂ (а), діаграми Найквіста (б) відповідно до еквівалентної електричної схеми 2 (крива 2) і експериментальна (крива 1), діаграми Найквіста (б) відповідно до еквівалентної електричної схема 1 (крива 2) і експериментальна (крива 1).

Малі відхилення експериментальних даних від модельних отримані для трансмісійної лінійної моделі з розподілом за розмірами пор (рис. 3.35. в) [64]. Відповідно до трансмісійної лінійної моделі з розподілом за розмірами пор (рис. 3.35. а) ланка R1-C1 представляє опір і ємність пор з діаметрами від 4 нм до 5 нм. Ланки R2-C2, R3-C3, представляють опори і ємності АВМЗ мікро- і мезопор в двох проміжках їхніх діаметрів 1.5 нм-3 нм і 3 нм-4 нм, відповідно. При $E = 0,46$ В розподіл псевдоємності АВМЗ мікро- і мезопор зростає в наступному порядку: $C1 = 0,0077$ Ф/г, $C2 = 4846$ Ф/г, $C3 = 8954$ Ф/г (таб. 3.5.).

Таблиця 3.5. R_F і параметри еквівалентної електричної схеми.

Е, В	R_F , Ом \times см ²	τ_1 , с	C_1 , Ф/м ²	τ_2 , с	C_2 , Ф/м ²	τ_3 , с	C_3 , Ф/м ²	τ_T , с	C_T , Ф/м ²
0,35	1,8	0,68	0,1	3,7	0,208	207,8	0,032	212	0,342
0,39	1,75	0,0035	0,006	2,5	0,9036	21	0,784	23,5	1,687
0,43	1,65	0,00004	1E-05	11,3	3,5028	64	6,506	75,4	10,008
0,46	1,4	0,00002	7,1E-05	14	4,504	43	8,322	57	12,825

Постійна часу в еквівалентній електричній схемі при $E = 0,46$ В має значення $\tau_1 = 0,0000023$ с, $\tau_2 = 14$ с, і $\tau_3 = 43$ с (таб. 3.5.), що відповідає вимогам для ідеального застосування електрохімічного суперконденсатора [105].

Висновки до розділу 3.

Отримані термодинамічні функції для процесу допування йоду активованого вуглецевого матеріалу (АВМ1, АВМ2) показують ентальпійний і ентропійний вклад до вільної енергії процесу при домінуванні ентропійного, що є типовим для процесу адсорбції за Фрумкіним. Гальваностатичні і вольтамперометричні дослідження показують майже повний оборотній заряд поверхні АВМ1 на рівні 1200 Кл/г. Подібність розряду зразків допованих з розчину з отриманими електрохімічно, а також їх близька термодинаміка свідчить про однаковий продукт взаємодії йоду з вуглецем С*І.

Досліджений матеріал АВМ1 допований йодом показує добру стабільність розрядної питомої ємності 1065 Кл/г – 1064 Кл/г протягом 1000 циклів, а кулонівська ефективність процесу дещо зменшується від 85 % до 79% на протязі 1000 циклів в системі гібридного суперконденсатора.

Циклювання АВМ1 протягом 1000 циклів характеризується зменшенням опору поляризації від 8,8 Ом після першого циклу до 7,1 Ом після 500 циклу і 3,5 Ом після 1000 циклу, при цьому заряджений електрод характеризується більшою в 43 рази псевдоємністю 7,2 Ф/м² (10⁻³ Гц), яка майже співпадає з максимальною теоретичною псевдоємністю йоду 7,4 Ф/м². Все це говорить про високу ефективність роботи пористої матриці активованого вуглецевого матеріалу протягом 1000 циклів.

Добре співпадіння експериментальних даних з модельними відповідної лінійної трансмісійної еквівалентної схеми з розподілом за розмірами пор і визначення параметрів цієї схеми дозволяє визначити здатність електродів на основі активованого вуглецевого матеріалу з мікропористою і бімодальною структурою в 25% водному розчині ZnI₂ до високих питомих енергетичних і потужних характеристик.

Адсорбовані в розчині $Zn[I_3]_2$ зразки мікропористого активованого вуглецевого матеріалу досягають максимальних потенціалів 0,55 В з великими псевдоємностями на частоті 10^{-3} Гц $C_{\pi} = 8,5 \text{ Ф/м}^2$ (АВМ1) і $C_{\pi} = 8,1 \text{ Ф/м}^2$ (АВМ2) та отриманими за даними моделювання $C_F = 8,8 \text{ Ф/м}^2$ (АВМ1) і $C_F = 7,01 \text{ Ф/м}^2$ (АВМ2). Дані моделювання для кожної ланки представлені у вигляді перехідного часу мають значення $\tau_2 = 315 \text{ с}$ і $\tau_3 = 82 \text{ с}$ (АВМ1) і $\tau_2 = 182 \text{ с}$ і $\tau_3 = 61 \text{ с}$ (АВМ2).

Дані проведеного імпедансного аналізу активованого вуглецевого матеріалу і моделювання до еквівалентних електричних схем при його анодній поляризації в 25% водному розчині ZnI_2 дозволяють вважати їх перспективними матеріалами для створення гібридного суперконденсатора з високими ємнісними і потужними характеристиками.

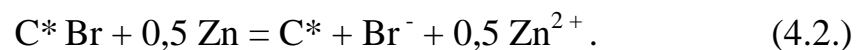
Розділ 4. Кінетичні властивості та механізм процесу бромід-допантної модифікації активованих вуглецевих матеріалів.

4.1. Кінетичні властивості електродів на основі АВМ1 в системі гібридного суперконденсатора з 25% розчином $ZnBr_2$.

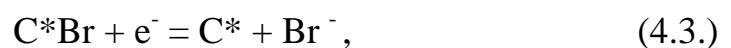
АВМ1 досліджений в двохелектродній системі використовуючи водний $ZnBr_2$ електроліт, яка є прототипом гібридного суперконденсатора в зарядженому стані:



В якій відбувається струмотворчий процес:



Процес, який протікає під час анодної поляризації АВМ1 в 25% $ZnBr_2$ розглядається в цій роботі як процес допування бромід-іонів (перехід Br^- до адатомного стану) відповідно до схеми [1, 14, 33, 15]:



тут C^* це нанопориста поверхня АВМ1, θ -фракційне покриття Br^- на C^* ($0 < \theta < 1$). Деяка кількість Br_3^{-1} формується під час заряду електрода. Враховуючи розміри іонів (Br^- є значно менший від Br_3^{-1}), що погіршує проникнення Br_3^{-1} в нанопористу структуру активованого вуглецевого матеріалу. Мікропори і малі мезопори активованого вуглецевого матеріалу є більш адаптовані до допування за схемою (4.2.). Тому, крім електростатичного притягання іонів, протікає фарадеївська реакція перенесення електрона з броміда в процесі заряду. На

основі цього, вплив Vr^-_3 у цій роботі не був врахований. Іони Vr^-_3 , по всій ймовірності, локалізуються в макропорах АВМ1 [117, 118].

На рис. 4.1. а, показано гальваностатичний заряд до потенціалу $U=1,93$ В (1,08 В відносно Ag/AgCl) АВМ3 електрода (товщина електрода $l = 0,2$ мм) при $14 \text{ mA}/\text{cm}^2$ в системі гібридного суперконденсатора, та відповіданий гальваностатичний розряд при $i_p = 7 \text{ mA}/\text{cm}^2$ з високим значенням $C_p = 1083$ Кл/г) при напрузі від 1,71 В (0,9 В) до 1,05 В (0,27 В) з широкою поляризацією ($\Delta E = 0,66$ В) електрода. Широка розрядна $\Delta E = 0,66$ В при великому значенні $C_p = 1083$ Кл/г, суттєво зменшує W . Гальваностатичний цикл із аналогічними умовами ($i_z = 14 \text{ mA}/\text{cm}^2$, $i_p = 7 \text{ mA}/\text{cm}^2$) Zn електрода (рис. 4.1. б) показує ΔE близьке до 0.

Загальний вигляд циклічних вольтамперограм АВМ1 електрода, які записані відповідно до двохелектродних і трьохелектродних схем вимірювання, показані на рис. 4.1. в і рис. 4.2. г. Циклічні вольтамперограми мають ідентичні анодні максимуми ($i_a = 47,9 \text{ mA}/\text{cm}^2$) і близькі катодні мінімуми ($i_k = 40 \text{ mA}/\text{cm}^2$, рис. 4.1. в, і $i_k = 33,6 \text{ mA}/\text{cm}^2$, (рис. 4.1. г).

Отримані гальваностатичні дані для електродів із АВМ1 та Zn, а також дані циклічних вольтамперограм АВМ1 електрода (рис. 4.1. а, б, в, д) показують, що поляризація всієї системи гібридного суперконденсатора є рівною поляризації електрода із АВМ1.

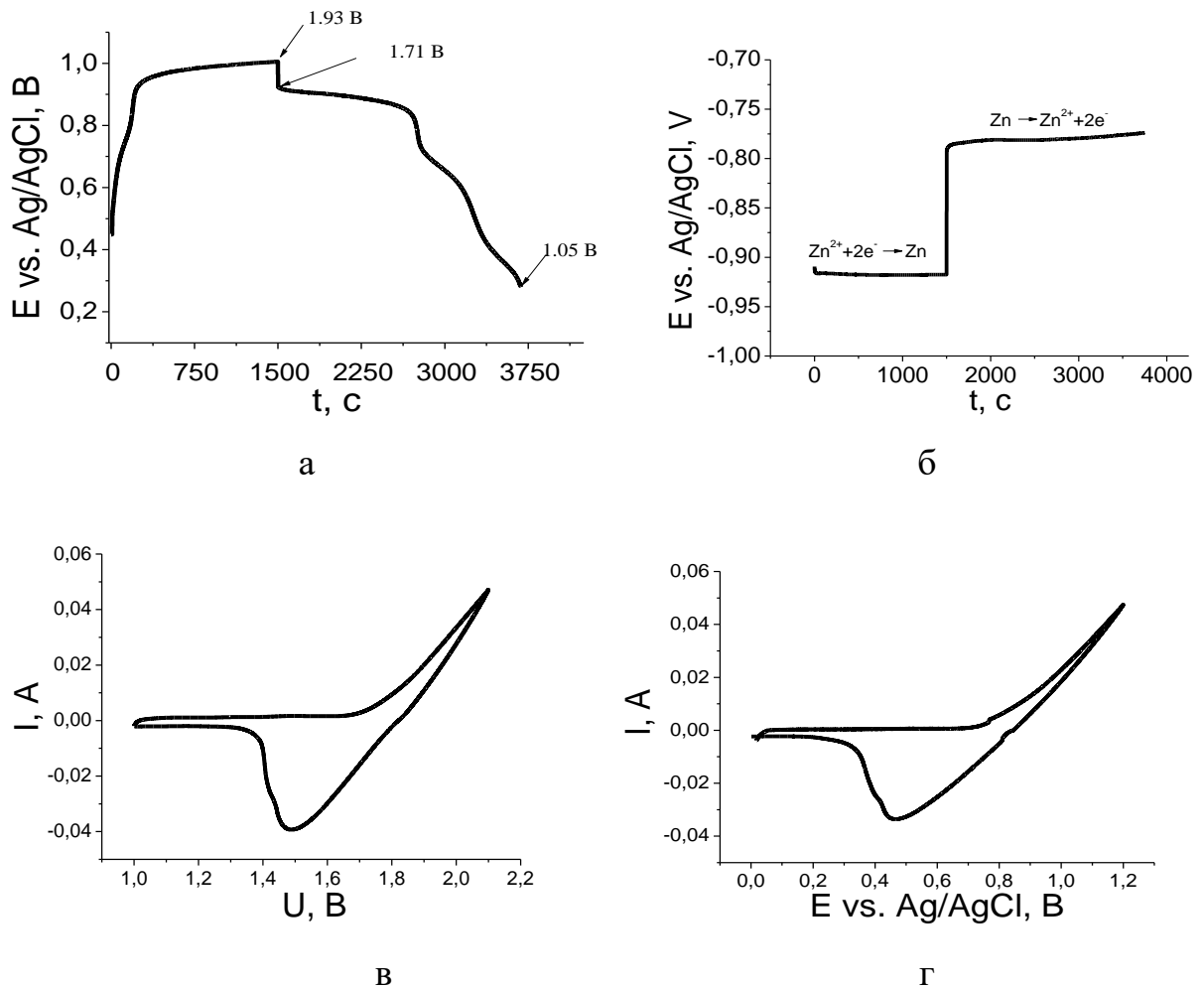


Рис. 4.1. Гальваностатичний заряд при 14 mA/cm^2 і гальваностатичний розряд при 7 mA/cm^2 (з використанням 3^x електродного вимірювання) АВМ1 (а) в системі гібридного суперконденсатора і Zn електрода (б). Циклічні вольтамперограми з швидкістю розгортки 10^{-3} V/s АВМ1 в системі гібридного суперконденсатора з використанням 2^x -електродного вимірювання (в) і 3^x електродного вимірювання (г).

Використання вдвічі тоншого АВМ1 електрода ($l = 0,1 \text{ мм}$) суттєво змінює гальваностатичний розряд (рис. 4.2. а). Гальваностатичні розряди (рис. 4.2. а) при різних i_p в межах $5 - 50 \text{ mA/cm}^2$ були записані для цього електрода в системі гібридного суперконденсатора. Гальваностатичні розрядні криві мають плато з помірними значеннями ΔE . Разом з цим, збільшення розрядної густини струму супроводжується збільшенням θ нанопористої поверхні АВМ1 від 0,8 до 0,9, при цьому ΔE збільшується від 0,15 В до 0,31 В.

Рис. 4.2. б показує 24 однакових гальваностатичних цикла при i_p рівне 40 mA/cm^2 . рис. 4.2. в показує типовий вигляд 24th-циклу електрода із АВМ1 при 1,0 В – 2,07 В. Виміряне значення електрорушійної сили (ЕРС = 1,77 В) в системі гібридного суперконденсатора є менше ніж 1,83 В гальванічної пари $\text{Zn}|\text{Br}_2$ [117,118].

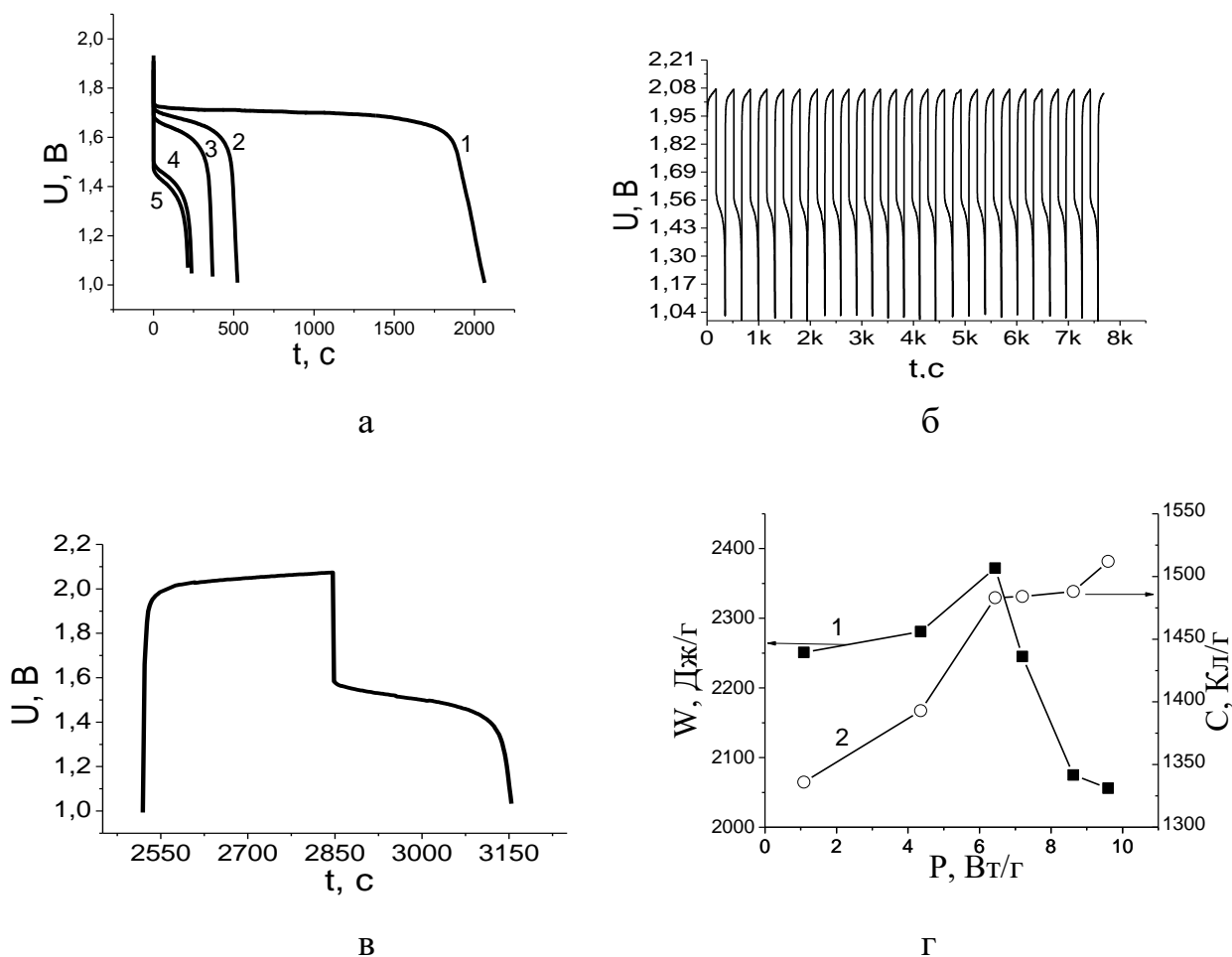


Рис. 4.2. (а) Гальваностатичний розряд АВМ1 в системі гібридного суперконденсатора при $i_p = 5 \text{ mA}/\text{cm}^2$ (1), $i_p = 20 \text{ mA}/\text{cm}^2$ (2), $i_p = 45 \text{ mA}/\text{cm}^2$ (3), $i_p = 50 \text{ mA}/\text{cm}^2$ (4), $i_p = 50 \text{ mA}/\text{cm}^2$ (5). Гальваностатичні цикли АВМ1 в системі гібридного суперконденсатора при $i_s = i_p = 40 \text{ mA}/\text{cm}^2$: 24 гальваностатичних цикл (б) і 24th цикл (в). (д) АВМ1 в системі гібридного суперконденсатора: залежність Рагоні (1) і залежність C_p від P (2).

Залежність Рагоні (рис. 4.2. г, крива1), що побудована за даними гальваностатичного розряду (i_p від $5 \text{ mA}/\text{cm}^2$ до $50 \text{ mA}/\text{cm}^2$) показує досить високі W, C і P характеристики АВМ1 в системі гібридного суперконденсатора. Збільшення P від $1,1 \text{ Вт}/\text{г}$ до $9,6 \text{ Вт}/\text{г}$ приводить до незначного зменшення W від

2251 Дж/г до 2056 Дж/г. І в той же час до збільшення C_p від 1336 Кл/г (371 мА год/г) до 1512 Кл/г (420 мА год/г) (Рис. 4.2. г, крива 2), що в 2,5-2,8 рази перевищує добре відоме максимальне теоретичне значення питомої ємності 533 Кл/г літіймарганцевої шпінелі, що є класичним додатнім електродом сучасних літій-іонних батарей. При цьому при збільшенні потужності від 1,1 до 7,1 Вт/г електрод має середнє значення 2287 Дж/г [117, 118].

4.2. Дослідження механізму процесу допування брому мікропористим АВМ1.

Розряд (рис. 4.2. в) на плато від 1,58 В до 1,42 В характеризується значеннями $C_p = 1488$ Кл/г, $W = 2245$ Дж/г, $P = 8,6$ Вт/г і $\eta = 91\%$. Розраховане максимальне значення АВМ1 питомого поверхневого заряду ($\theta = 0,99$) відповідно до формул $q_{Br} = (s_{Br^-})^{-1} e^- = (2 \times 0,196 \text{ нм})^{-2} \times 1,6 \times 10^{-19} \text{ Кл} = 1,04 \text{ Кл/м}^2$ і $C_{Br, \text{макс}} = q_{Br} S_{\text{total}} = 1,04 \text{ Кл/м}^2 \times 1600 \text{ м}^2/\text{г} = 1664 \text{ Кл/г}$ [118]. Тут використано добре відоме значення іонного радіуса брому ($r_{Br^-} = 0,196 \text{ нм}$) [102]. Співвідношення (4.4.) для допування брому може бути представлена в наступному вигляді [117, 118]:

$$E = E^0 + RT/F \times \ln(\theta_{Br}/1-\theta_{Br}) \text{ і } E-E^0 = RT/F \times \ln(\theta_{Br}/1-\theta_{Br}). \quad (4.4.)$$

Підставляючи q_{Br} в формули (4.7.), отримано теоретичну залежність C_p від θ і теоретичну ізотерму адсорбції, відповідно. Теоретичне значення питомої псевдоємності брому складає $10,1 \text{ Ф/м}^2$ при $\theta = 0,5$ (рис. 4.3. крива 4). Порівняння експериментального значення $C_p = 1488 \text{ Кл/г}$ з максимальним теоретичним значенням $C_{Br, \text{макс.}} = 1664 \text{ Кл/г}$ ($\theta = 0,99$) показує досягнення високого фракційного покриття $\theta = 0,89$ бромом.

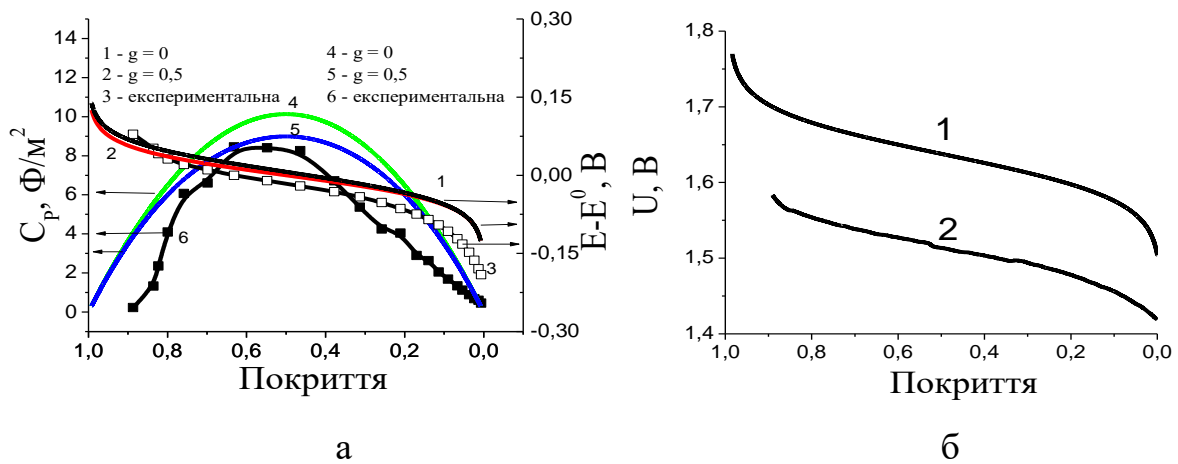


Рис. 4.3. АВМ1 в 25% ZnBr₂: (а) теоретична ізотерма адсорбції при $g = 0$ (1), $g = 0,5$ (2), і експериментальна ізотерму адсорбції $g = 0,5$ (3); теоретичні залежності C_n від θ : $g = 0$ (4), $g = 0,5$ (5) і експериментальні залежності $C_{n,p}$ від θ при $g = 0,5$ (6); (б) Теоретичний гальваностатичний розряд ($g = 0,5$) (крива 1) і експериментальний гальваностатичний розряд (2) при 40 мА/см^2 .

Це добре проілюстровано експериментальною ізотермою десорбції, рис. 4.3. а, крива 3. Побудована за даними гальваностатичного розряду ($i_p = 40 \text{ мА/см}^2$). Залежність $C_{n,p}$ від θ має максимум $C_{n,p} = 8,4 \text{ Ф/М}^2$ при $\theta = 0,63$ (рис. 4.3. крива б), який є значно менший від максимуму $C_{n,теор.} = 10,1 \text{ Ф/М}^2$ при $\theta = 0,5$ (рис. 4.3. крива 4) теоретичної залежності при $g = 0$. Такі відхилення викликані впливом фактора g за моделлю фізичної адсорбції Фрумкіна.:

$$\theta_{Br}/(1 - \theta_{Br}) = (K \times c_{Br^-}) \times \exp(-g \theta_{Br}) \times \exp(EF/RT) \quad (4.5.)$$

$$E - E^0 = (RT/F) \ln (\theta_{Br}/1 - \theta_{Br}) + (RT/F)g\theta_{Br}. \quad (4.6.)$$

$$C_p = q_{Br} F \times (RT)^{-1} \times \theta_{Br}(1 - \theta_{Br}) \times \{(1 + g\theta_{Br}(1 - \theta_{Br}))\}^{-1} \quad (4.7.)$$

Підставляючи вище наведені експериментальні дані $C_{n,p} = 8,4 \text{ Ф/М}^2$ при $\theta = 0,63$ (рис. 4.3., крива б) в формулу (4.7.), отримано практичне значення $g = 0,5$. Розраховані таким способом параметри g для інших i_d мають значення від -1 до 0,6 (таб. 4.1.). Позитивні і негативні значення параметра g спричиняють зміни ΔE електрода.

Таблиця 4.1. Вплив параметра g на значення $W_{\text{Теор.}}$.

i_d , А/Г	4.3	-	5.7	7.1
g	-1.0	0	0.5	0,6
$W_{\text{Теор.}}$, Дж/Г	2715	2693	2682	2680

Малі відхилення між теоретичною ізотермою десорбції при $g = 0$ і $g = 0,5$ можна побачити на рис. 4.3. І більш значні відхилення мають місце між експериментальною ізотермою десорбції і відповідними теоретичними. рис. 4.3. б показує порівняння теоретичної і експериментальної розрядної залежностей ($g = 0,5$). Теоретична розрядна крива була побудована з використанням виміряного значення гальванічної пари ($E_{\text{РС}} = 1,77$ В для $\theta = 0,9$) і $\Delta E_{\text{Теор.}} = 0,27$ В (рис. 4.3. а, крива 2). Теоретична питома енергія ($W_{\text{теор}}$) і відповідна до неї експериментальна W були розраховані за даними рис. 4.3. б і з використанням формули (2.6.). Вони мають значення $W_{\text{Теор}} = 2682$ Дж/г і $W = 2253$ Дж/г, відповідно. Отримане експериментальне значення W складає 84 % від теоретичного значення $W_{\text{Теор.}}$, для інших i_p набувають значень від 2680 Дж/г до 2715 Дж/г.

Висновки до розділу 4.

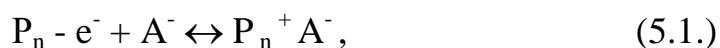
Процес допущання броду мікропористим АВМ1 забезпечує високі питомі розрядні електричні ємності 1336 – 1512 Кл/г при струмових навантаженнях від 5 мА/см² до 50 мА/см². Процес добре описується моделлю фізичної адсорбції за Фрумкіним з малим параметром міжатомної взаємодії в адсорбційному шарі $g = 0,5$. Допущання броду АВМ1 характеризується високими значеннями фракційного покриття поверхні 0,8-0,9. Отримане практичне значення розрядної W складає 77% - 84% від його значення $W_{\text{теор.}}$.

Все це дозволяє розглядати досліджені матеріали в бромідному електродіті перспективними додатними електродами для системи гібридного суперконденсатора.

Розділ 5. Йодид- і бромід-допантна модифікація поліаніліну і її вплив на параметри псевдоємнісного накопичення енергії.

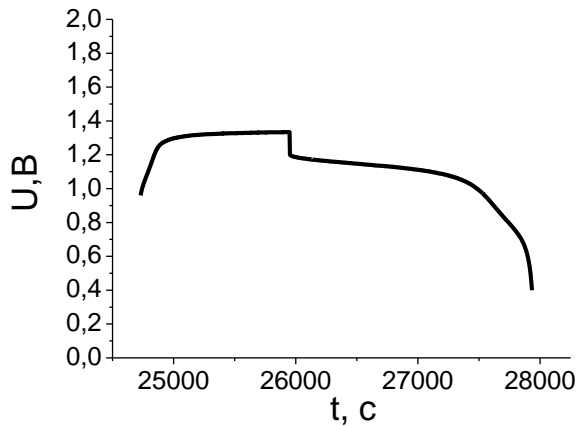
5.1. Дослідження розрядних характеристик катодів на основі ПАН в системі гібридного суперконденсатора з різними галогенідними електролітами.

Представлений на рис. 5.1. а несиметричний гальваностатичний цикл із струмовим навантаженням ($i_z = 1$ А/г, $i_p = 0,5$ А/г) ПАН-СІ в розчині 0,5(н.р. $ZnCl_2 +$ н.р. KI) в системі (2.2.) показує високу $C_p = 992$ Кл/г (278 А×год/кг) з $\eta = 80\%$ і здатність матеріалу до циклювання. Для вивчення характеру процесу на електродах в досліджуваній системі гібридного суперконденсатора були проведені вимірювання за трьохелектродною системою. Вимірювання гальваностатичного розряду анода і катода за трьохелектродною схемою (рис. 5.1. б,в) показує, що досліджувана система складається з поляризованого катода на основі ПАН та неполяризованого Zn – анода. Поляризація катода ($\Delta E = 0,56$ В), а ΔE для цинку має мале значення, яким можна знехтувати. При цьому катод на основі ПАН-СІ забезпечує $C_p = 1012$ Кл/г (281 А×год/кг) після потенціостатичного заряду при $E = 0,7$ В. А використання потенціостатичного заряду при $1,6$ В підвищує C_p до 1176 Кл/г (327 А×год/кг), рис. 5.1. г (крива 2). Як показують отримані розрядні дані, потенціостатичний заряд в даному випадку є більш ефективним. На поляризованому електроді на основі ПАН відбувається процес електрохімічного допування-дедопування аніонами шарів поліаніліну (рис. 5.1. в):

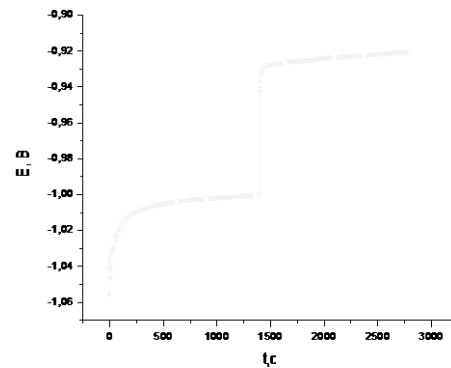


тут, P_n – ПАН, n – ступінь полімеризації, A^- - аніон.

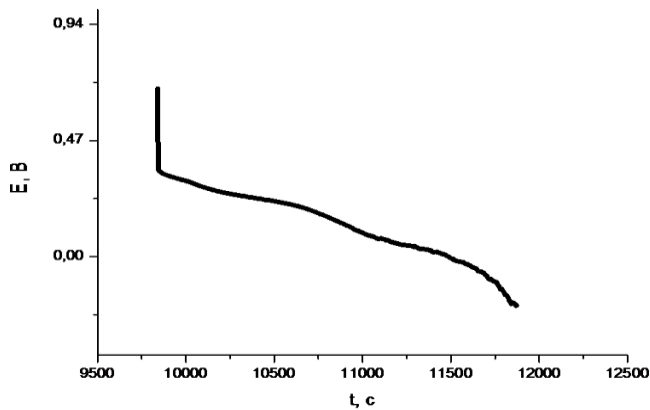
А на неполяризованому електроді (рис. 5.1. б) процес електролітичного осадження і анодного розчинення цинку:



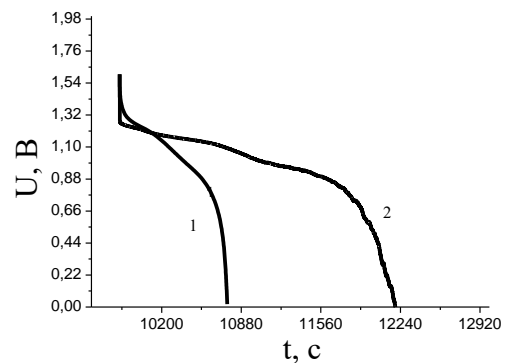
а



б



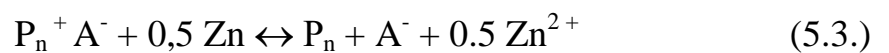
в



г

Рис. 5.1. Гальваностатичний цикл ($i_z = 1 \text{ A/g}$, $i_p = 0,5 \text{ A/g}$) ПАН-Cl в ел.І (а); (б) гальваностатичний цикл Zn електрода в ел.І; (в) гальваностатичний розряд ($i = 0,5 \text{ A/g}$) після потенціостатичного заряду (при $E = 0,7 \text{ V}$) ПАН-Cl в ел.І виміряний за трьохелектродною схемою; гальваностатичний розряд ($i = 0,5 \text{ A/g}$) після потенціостатичного заряду (при $E = 1,6 \text{ V}$) ПАН-Cl в ел.Іа (1) і в ел.І (2).

Загальний струмотворчий процес досліджуваного гібридного суперконденсатора (рис. 5.1. г) можна представити в такому вигляді:



Використовуючи потенціостатичний заряд отримано також розрядні залежності ПАН-Cl в розчині 0,5 н.р. ZnCl₂ (рис. 5.1. г, крива 1) і ПАН-SO₄ в розчині 0,5н.р. ZnSO₄ (рис. 5.2. а, крива 2), які за числовими значеннями C_p=126 –127 А×год/кг, не перевищують теоретичне значення 148 А×год/кг.

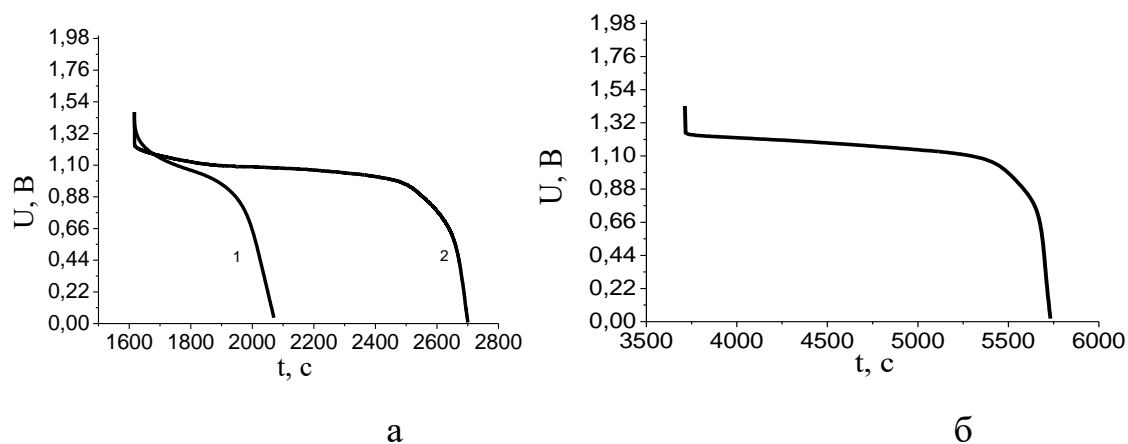


Рис. 5.2. (а) Гальваностатичний розряд ($i_p = 1$ А/г) РанSO₄ в ел.ІІа (1) і в в ел.ІІ (2) ; (б) гальваностатичний розряд ($i_p = 0,5$ А/г) РанІ в ел. ІІІ.

Гальваностатичний розряд ПАН-SO₄ в 0,5(н.р. ZnSO₄ + н.р. Кl) при $i_p = 1$ А/г й ПАН-I в 0,5(н.р. ZnCl₂ + н.р.Кl) при $i_p = 0,5$ А/г (рис.5.2. а,б) показує значне зростання C_p в електролітах з йодидними йонами. Дані гальваностатичного розряду в цих розчинах представлені в таблиці 5.1. [112].

Таблиця 5.1. Значення C_p після потенціостатичного заряду.

Матеріал	Електроліт	U _{пст} , В	i _p , А/г	C _p , Агод/кг
ПанCl	ел.Іа	1,7	0,5	127
ПанSO ₄	ел.ІІа	1,7	0,5	126
ПанI	ел.ІІІ	1,47	0,5	301
ПанBr	ел.ІV	2,1	0,63	313
ПанCl	ел.І	1,6	0,5	327
ПанSO ₄	ел.ІІ	1,48	1,0	301

Використання розчину 0,5(н.р. $ZnCl_2$ + н.р. KBr) суттєво підвищує розрядну напругу електрода на основі ПАН-Br, що має за даними рис. 5.3. значення 1,64 В на струмовому навантаженні 0,63 А/г в системі електрохімічного джерела енергії (рис. 5.3. а) [112]. Гальваностатичний розряд при $i_p = 0,3$ А/г записаний за трьохелектродною схемою вимірювання показує підвищення в два рази розрядної напруги електрода в розчині броміду, в порівнянні з йодидними розчинами. При цьому зберігається велике значення $C_p = 1159$ Кл/г (322 А×год/кг), а підвищення розрядної напруги пропорційно підвищує розрядну питому ємність ПАН катода.

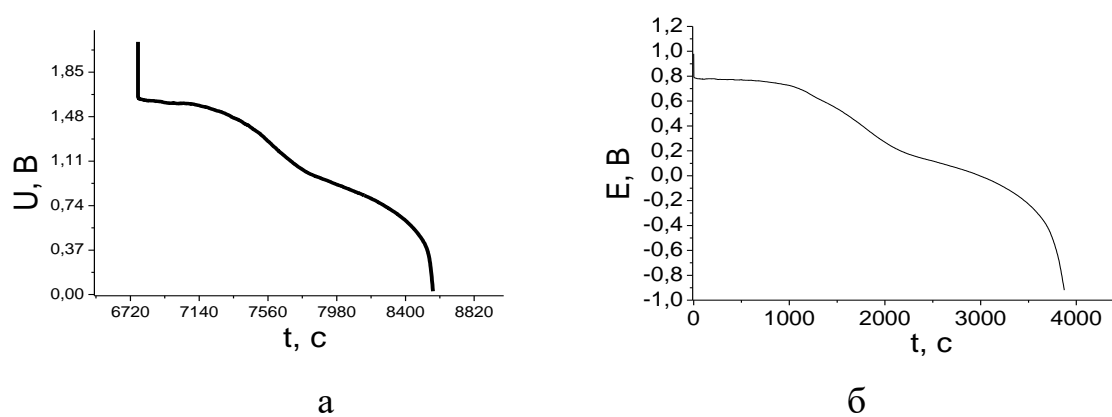


Рис. 5.3. ПАН-Br в ел.IV: (а) гальваностатичний розряд ($i_p = 0,63$ А/г) і (б) гальваностатичний розряд ($i_p = 0,3$ А/г) виміряний за трьохелектродною схемою

Отримані дані гальваностатичного розряду (таб. 5.1.) показує в 2,4-2,6 разів зростання питомої ємності до 301 - 327 А×год/кг в йодидних і бромідних електролітах електродів на основі ПАН-Cl і ПАН- SO_4 [112], що може бути пов'язано з механізмом 4^x електронного переходу на чотири структурні одиниці ПАН.

5.2. Дослідження механізму роботи катодів на основі поліаніліну з різними галогенідними електролітами.

Для підтвердження механізму процесів на електродах з ПАН записувались циклічні вольтамперограми в робочих межах електродних потенціалів [112]. На циклічній вольтамперограмі добре видно анодні максимуми при E від 0,5 В до 0,58 В, який відповідає переходу лейкоемаральдін-емеральдин [113, 114] і катодні піки оборотного переходу емеральдин – лейкоемарльдин (рис. 5.4. а, б, в, г) при E , що міняється від $-0,06$ В до 0,28 В.

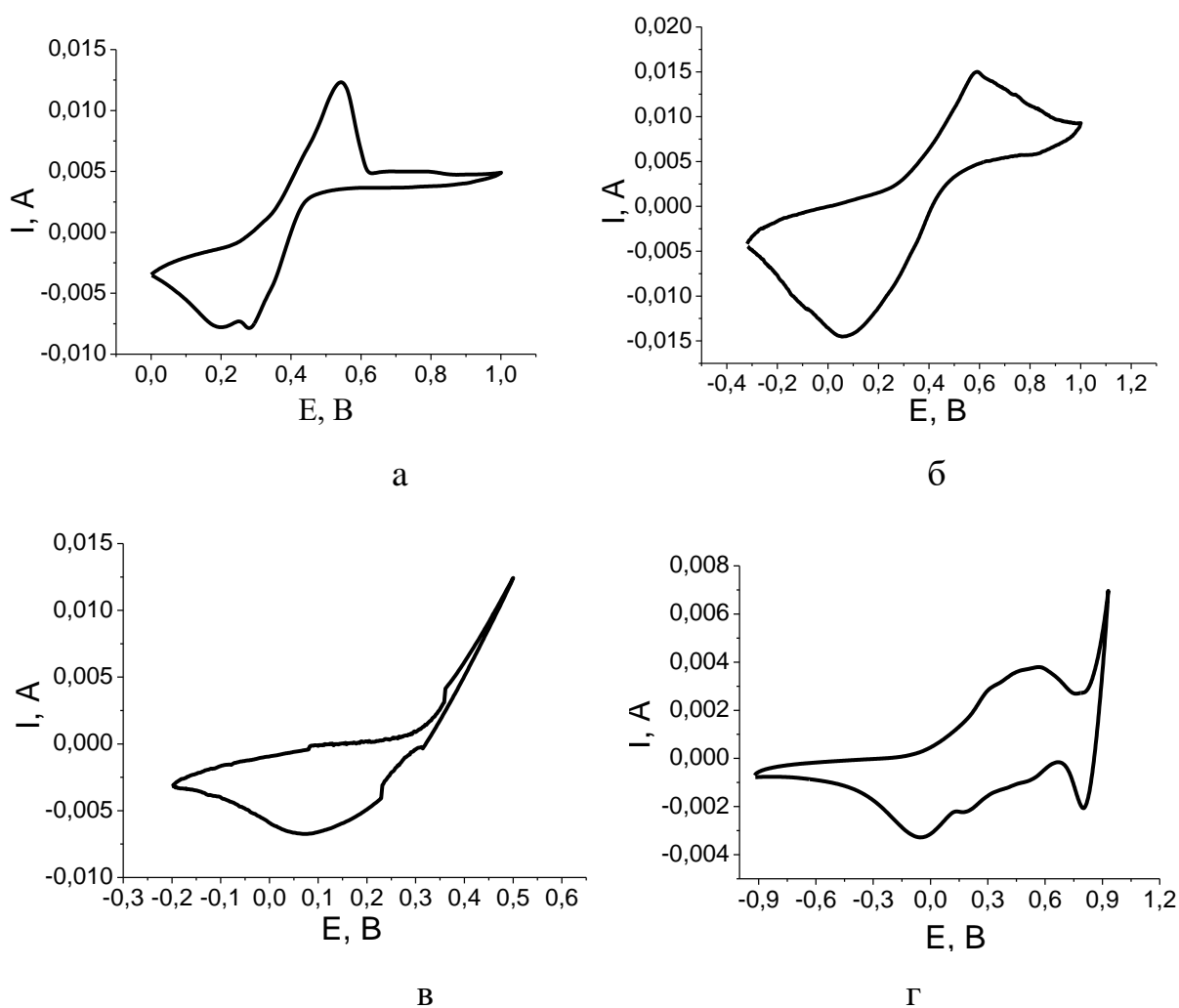


Рис. 5.4. Циклічні вольтамперограми ПАН-SO₄(а), ПАН-Cl(б), ПАН-I(в), ПАН-Br(г) ($\nu = 10^3$ В/с).

На циклічній вольтамперограмі ПАН-I (рис. 5.4. в) не спостерігається окремого максимуму при $E^0 = 0,534$ В (відносно стандартного водневого електрода порівняння) виділення йоду у вільному стані та утворення окисно-відновної пари при $E^0 = 0,545$ В за рівнянням:



А на циклічній вольтамперограмі ПАН-Br (рис. 5.4. г) добре видно максимум анодного струму при $E = 0,92$ В. Він пов'язаний з утворенням окисно-відновної пари $3Br^- / Br_3^-$ при $E^0 = 1,05$ В за рівнянням :



А також виділенням броду у вільному стані при $E^0 = 1,087$ В за рівнянням :



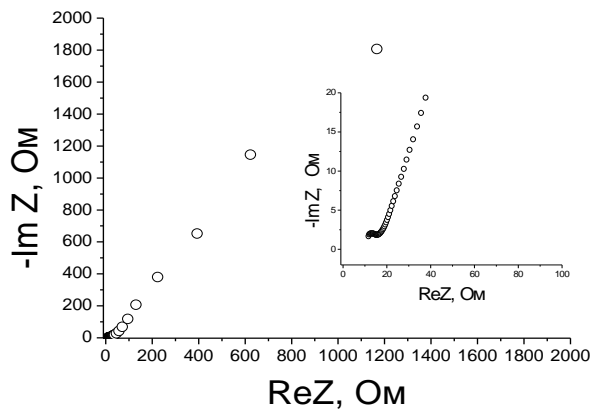
і катодний пік при $E = 0,8$ В його перетворення до йонного стану. При звичайних зворотних переходах лейкоемаральдин-емеральдин, досліджені електроди з ПАН характеризуються високими питомими розрядними ємностями й кулонівськими ефективностями при високих густинах струму. Так наприклад, циклічна вольтамперограма ПАН-Cl (рис. 5.4. б) характеризується $C_p = 350$ А×год/г (катодна поляризація циклу) з $\eta = 70$ %, при густинах струму 2,9 – 3 А/г. А цикл ПАН-Br (рис. 5.4. г) характеризується $C_p = 278$ А год/г з $\eta = 96\%$ [112]. Параметри циклічної вольтамперограми представлені в таб. 5.2.

Таблиця 5.2. Параметри циклічних вольтамперограм.

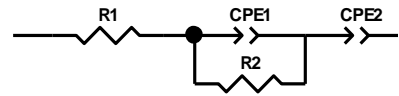
Матеріал	Елект-роліт	$E_{\text{мак.}}$, В	$I_{\text{мак.}}$, $A \times 10^{-3}$	$E_{\text{мін.}}$, В	$I_{\text{мін.}}$, $A \times 10^{-3}$
ПанCl	ел. I	0,58	15	0,07	14,6
ПанSO ₄	ел. II	0,54	12,3	0,28	7,9
ПанI	ел. III	0,5	12,4	0,08	6,9
ПанBr	ел. IV	0,54	3,8	-0,06	3,3

5.3. Дослідження імпедансних характеристик катодів на основі поліаніліну з різними галогенідними електролітами.

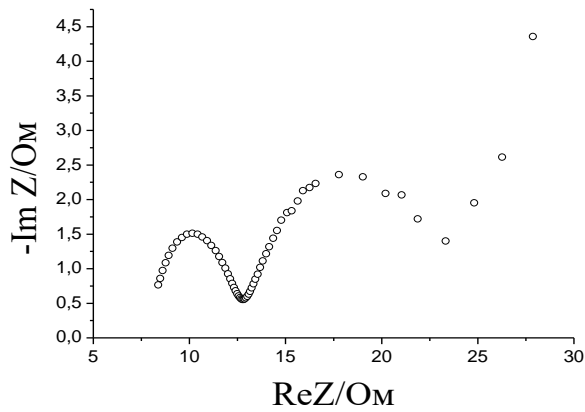
Діаграми Найквіста досліджених матеріалів у гальванічній системі (рис. 5.5. а, рис. 5.6. а), записані в незарядженому стані ПАН (стан лейкоемарелдину), представляють собою петлю при високих частотах (кінетичний контроль) і пряму лінію з різним нахилом при малих частотах (дифузійний контроль) [112]. Вони можуть бути представлені добре відомими еквівалентними електричними схемами [71]. На представлених еквівалентних електричних схемах (рис. 5.5., рис. 5.6.) R_1 означає внутрішній електричний опір вимірюваної системи; C_1, C_2 – ємності подвійного електричного шару межі розділу електрод-електроліт; R_1, R_2 – опори стадії перенесення електрона через межу розділу електрод-електроліт; CPE_1, CPE_2 – елементи постійної фази або неідеальні ємності; W_0 - відкритий дифузійний імпеданс Варбурга. Так наприклад, імпедансні дані ПАН-I можна представити еквівалентною електричною схемою, яка була використана для моделювання незаряджених електродів ПАН [9] з великим загальним активним опором 1160 Ом, який визначається імпедансом на найменшій частоті. А електроди на основі ПАН-Vr можна представити еквівалентною електричною схемою з відкритим дифузійним імпедансом Варбурга (W_0), рис. 5.5. б. Діаграми Найквіста записані для заряджених електродів (стан емеральдину) радикально міняються, як це добре видно на рис. 5.5. а,б і рис. 5.6. а,б. еквівалентна електрична схема зарядженого електрода ПАН-I представляється двома послідовно з'єднаними ланками з паралельно під'єднаними ємністю подвійного електричного шару (C_2 і C_3) і опором стадії перенесення заряду ($R_2 = 5,5 \text{ Ом} \times \text{см}^2$ і $R_3 = 12,5 \text{ Ом} \times \text{см}^2$) з загальним активним опором 28 Ом.



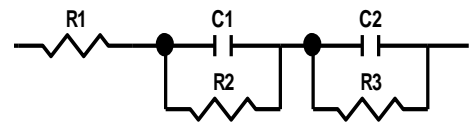
а



б



в



г

Рис. 5.5. ПАН-І : діаграма Найквіста незарядженого електрода (а) і його еквівалентна електрична схема (б) , діаграма Найквіста зарядженого електрода (в) і його еквівалентна електрична схема (г).

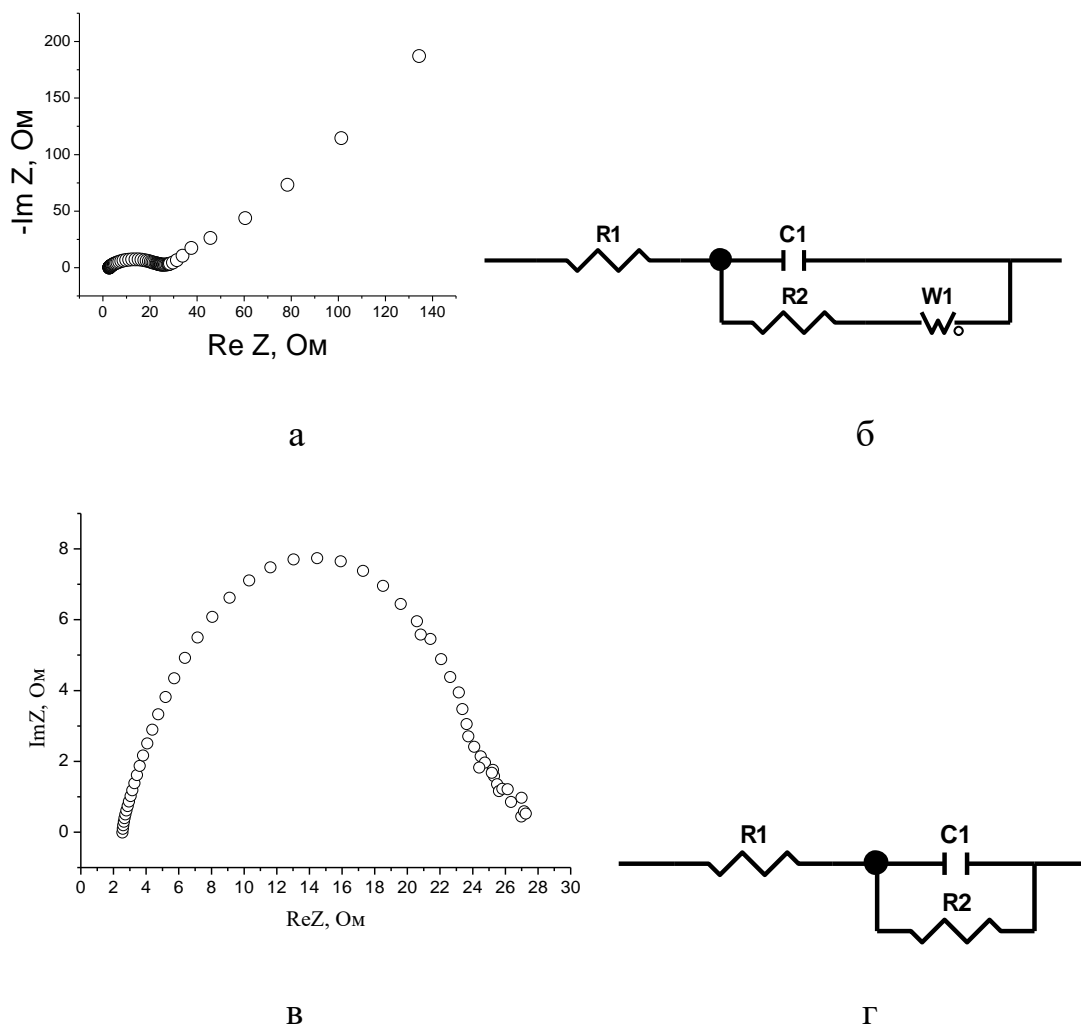


Рис. 5.6. ПАН-Br : діаграма Найквіста незарядженого електрода (а) і його еквівалентна електрична схема (б) , діаграма Найквіста зарядженого електрода (в) і його еквівалентна електрична схема (г).

Для ПАН-Br спостерігається трансформація еквівалентної електричної схеми, яка означає чисто кінетичний контроль процесу заряду електрода при зменшенні загального активного опору від 135 Ом до 27 Ом, а $R2 = 25 \text{ Ом} \times \text{см}^2$ [112]. Значне підвищення провідності заряджених, допованих електродів у стані емералдину є добре відомим з літератури фактом [113, 114].

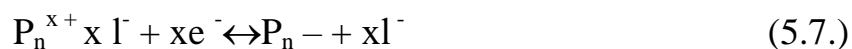
5.4. Розроблення гібридного суперконденсатора з катодом на основі поліаніліну.

Гібридний суперконденсатор добре відомий тип з асиметричною конструкцією електрохімічних суперконденсаторів, що може бути

використаний у різноманітних галузях електроніки та електротехніки в якості елементів блоків пам'яті, систем автономного живлення, тягових джерел струму малих транспортних засобів, систем конденсаторного запуску двигунів внутрішнього згорання і в електромобілебудуванні, пристроїв згладжування провалу напруги і пікових перенавантажень низько- і високопотужних електричних сіток, каскадів підсилення потужності сонячних елементів і хімічних джерел струму, а також для генерації потужних сигналів інфранизьких частот.

Відповідно винаходу [115] створено гібридний суперконденсатор асиметричної конструкції з неполяризовуваним електродом та добре поляризованим електродом на основі поліаніліну, забезпечує досягнення максимальної питомої електричної ємності, що дало можливість підвищити питому енергоємність при значно вищих струмових навантаженнях, які повідомляються в літературі [44].

Розроблений гібридний суперконденсатор містить поляризований і не поляризований електроди та розміщений між ними сепаратор з розчином електроліту, який відрізняється тим, що як поляризований електрод використаний поліанілін отриманий хімічним осадженням, в якості матеріалу неполяризованого електрода застосований цинк, а електролітом служить 1M розчин $ZnSO_4$ + 1M розчин KI + 0.5M $LiCl$. На поляризованому вугільному електроді відбувається процес електрохімічного допінювання-дедопінювання йонів йоду шарів поліаніліну(P_n):



А на неполяризованому електроді процес електролітичного осадження і анодного розчинення цинку:



Реалізація цих реакції в конденсаторі дозволило підвищити розрядну питому електричну ємність розраховану на активний матеріал поляризованого поліанілінового електрода до 289 Агод /кг і питому енергію 254 Втгод/кг при

струмовому навантаженні 1А/г (6 мА/см²). На рис. 5.7. показано розрядну характеристику запропонованого асиметричного електрохімічного конденсатора після потенціостатичного заряду при $E = 1,8$ В.

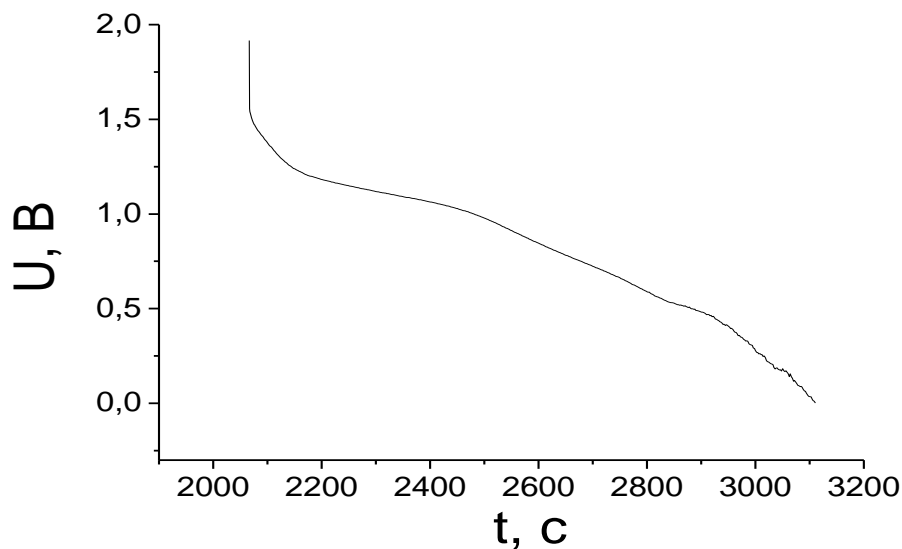


Рис. 5.7. Гальваностатична розрядна характеристика ($i_p = 1000$ мА/г) асиметричного електрохімічного конденсатора після потенціостатичного заряду при $E = 1,8$ В.

Асиметричний електрохімічний конденсатор виготовлявся в тефлоновому корпусі. Він складається з поляризованого поліанілінового електрода, неполяризованого цинкового електрода, що розділялись сепаратором з електролітом та катодного струмовиводу із титанової фольги. Позитивний електрод був виготовлений із поліаніліну з додаванням 5% тефлону і 10% графіту. Він був у вигляді прямокутної плівки розмірами 22мм×12мм з товщиною 0,06мм. Для цього використовувався поліанілін-сульфат або поліанілін-хлорид, отриманий хімічним осадженням з розчину. Поліанілінова плівка напресовувалась на струмовивід з титанової фольги. Неполяризований електрод був виготовлений шляхом попереднього електролітичного покриття металом товщиною $4 \cdot 10^{-3}$ см струмовиводу з нержавіючої сталі. Означені

електроди розділені сепаратором з нетканного поліпропілену товщиною 10^{-2} см, посмоктаним 1М розчин $ZnSO_4$ + 1М розчин KI + 0,5М LiCl.

Виготовлений асиметричний електрохімічний конденсатор заряджався в потенціостатичному режимі при 1,8 В і розряджався в гальваностатичному режимі густиною струму 1000 мА/г.

Отримане значення електричної ємності складало 15,9 Кл на $13,5 \cdot 10^{-3}$ г активної маси поляризованого електрода при середній розрядній напрузі 0,88В. Порівнюємо розробленого асиметричного електрохімічного конденсатора з прототипом представлено в таблиці 5.3.

Таблиця 5.3. Порівняльні характеристики розробленого асиметричного електрохімічного конденсатора та відомого[115].

Параметри	Розроблений	Прототип
Струмове навантаження, А/г (A/cm^2)	1,0 ($6 \cdot 10^{-3}$)	$-(2 \cdot 10^{-5})$
Питома електрична ємність, Агод /кг	289	170
Питома енергоємність, Вт год /кг	254	170

Як видно з таблиці 5.3.питома електрична ємність розрахована на масу поліаніліну підвищена в 1,7 разів при значно більшому струмовому навантаженні.

Висновки до розділу 5.

В роботі вперше показано, що використання електроліту з йодидними і бромідними йонами підвищує в середньому в 2,4-2,6 разів розрядну питому ємність поліаніліну в системі електрохімічного джерела енергії. Отримані розрядні питомі ємності 301-327 А×год/кг на розрядних густинах струму не менше 0,5 А/г перевищують більше як в 2 рази теоретично розраховану питому ємність 148 А×год/кг переходу лейкомералдин- емералдин. Гальваностатичний розряд при $i_p = 0,3$ А/г записаний за трьохелектродною схемою вимірювання показує підвищення в два рази розрядної напруги електрода в розчині броміду, в порівнянні з йодидними розчинами. При цьому встановлено звичні переходи в процесі заряду та емеральдин – лейкомеральдин під час розряду. Спостерігається також значне зростання провідності заряджених електродів, які мають тільки кінетичний контроль з опором стадії перенесення заряду 13,5 - 25 Ом×см².

Висновки до дисертації.

1. З'ясовано, що досліджуване вугілля сорбує йод у кількості $\theta = 0,65$, який забезпечує формування фази $CI_{0,65}$, який надалі бере участь у анодній поляризації. Він може включати нерівноважним чином йод, без формування стабільних високойодистих фаз.

При бромід-допантній модифікації досліджуване вугілля сорбує Br у кількості $\theta = 0,1$, який забезпечує формування фази формули $CBr_{0,1}$. На відміну від йоду цей адсорбат при анодній поляризації може рівноважним чином включати додатковий бром, формуючи стабільні фази $CBr_{0,12}$ і $CBr_{0,2}$ з вищими рівноважними потенціалами. Водночас електрод поляризується великою кількістю нерівноважного броду.

2. Визначено основні термодинамічні функції процесу допування йоду з розчину $Zn[I_3]_2$ мікропористого АВМ1, що характеризуються майже однаковими від'ємними значеннями вільної енергії Гіббса $\Delta G_{пр}^0 = -119,3$ кДж і ентальпії $\Delta H_{пр}^0 = -135,4$ кДж струмотворчого процесу з термодинамічними функціями процесу допування йоду. Отримані термодинамічні параметри струмотворчого процесу визначають максимальну теоретичну енергію та екзотермічний характер процесу. При цьому спостерігається домінуючий вклад етропійного члена $TS^0(C^*I)$ до $\Delta G_{ф}^0$ адсорбційної сполуки C^*I , а ентальпійний вклад визначає взаємодію йоду з матрицею активованого вуглецевого матеріалу через параметр g , що сигналізує про механізм фізичної адсорбції за Фрумкіним.

3. Отримано майже повне фракційне покриття нанопористої структури АВМ1 атомами йоду і високе фракційне покриття нанопористої структури АВМ1 $\theta = 0,89$ атомами броду в процесі допування, що забезпечує можливість досягнення великих розрядних значень ємності $C_p = 1200$ Кл/г (C^*I) і $C_p = 1488$ Кл/г (C^*Br) в системі гібридного суперконденсатора.

4. Показано, на основі порівнянь побудованих теоретичних ізотерм адсорбції і залежностей питомої псевдоємності від фракційного покриття поверхні з відповідними експериментальними залежностями, що процес

допування йоду й бром у активованого вуглецевого матеріалу можна розглядати в рамках моделі Фрумкіна. При цьому визначені значення параметра міжатомної взаємодії в адсорбційному шарі мають відносно невеликі значення, що змінюються від -1 до 1,6, в порівнянні з іншими системами.

5. Встановлено, методом імпедансної спектроскопії, добру тенденцію спадання відносно невеликого фарадеївського опору в процесі заряду до 0,46-0,5В відносно водню і лавиноподібне підвищення питомої псевдоємності для всіх зразків. АВМ1 характеризується збільшенням питомої псевдоємності до $7,7 \text{ Ф/м}^2$, зменшенням опору від 8,3 Ом до 5,8 Ом і невеликим значення постійної часу $\tau = 220 \text{ с}$.

6. Встановлено, що електрод на основі допованого йодом АВМ1 показує високе середнє значення питомої енергії 1311 Дж/г при потужності до 5,7 Вт/г і значення розрядної питомої ємності 1020 Кл/г при високій потужності 7,3 Вт/г.

Допований бромом АВМ1 забезпечує високі питомі розрядні електричні ємності 1336 – 1512 Кл/г, а також підвищує в два рази максимальний розрядний потенціал електрода (відносно йодид-допантної), що призводить до значного зростання середньої питомої енергії до 2287 Дж/г при збільшенні потужності від 1,1 до 7,1 Вт/г, в порівнянні з 1311 Дж/г для йодид-допантної модифікації.

7. Встановлено, що використання йоду і бром у, як допанта, забезпечує, на відміну від легуючих елементів іншого класу, більш як двохкратне зростання густини делокалізованих домішкових станів, що і викликає підвищення, в середньому, в 2,4-2,6 разів розрядну питому ємність поліаніліну в системі псевдоконденсатора в порівнянні з іншими відомими електролітами. Розроблено гібридний суперконденсатор з катодом на основі поліаніліну із значенням питомої електричної ємності до $300 \text{ А}\times\text{год/кг}$, що майже вдвічі перевищує значення питомої електричної ємності існуючого аналога, при значно більшому струмовому навантаженні.

Список використаної літератури.

1. Conway B. E. Electrochemical supercapacitors – scientific fundamentals and technological applications / Conway. – N. Y.: The Kluwer Academic/Plenum, 1999. – 698 с.
2. Kötz R. Principles and applications of electrochemical capacitors / R. Kötz, M. Carlen. // *Electrochimica Acta*. – 2000. – №45. – С. 2483–2498.
3. Endo M. High Power Electric Double Layer Capacitor ; from Operating Principle to Pore Size Control in Advanced Activated Carbons / [M. Endo, T. Takeda, Y. J. Kim та ін.]. // *Carbon Science*. – 2001. – №3. – С. 117–128.
4. Frackowiak E. Supercapacitors: Materials, System and Applications / E. Frackowiak, F. Beguin. – Wiley: VCH, 2013. – 568 с.
5. Burke A. Ultracapacitors: why, how, and where is the technology / A. Burke // *J. Power Sources*. – 2000. – №91. – С. 37–50.
6. Pandolfo A. G. Carbon properties and their role in supercapacitors / A. G. Pandolfo, A. F. Hollenkamp. // *J. Power Sources*. – 2006. – №157. – С. 1–27.
7. Wang G. A review of electrode materials for electrochemical supercapacitors / G. Wang, L. Zhang, J. Zhang. // *Chem. Soc. Rev.* – 2012. – №41. – С. 797–828..
8. Beliakov A. I., 3rd European annual symposium on supercapacitors and their application (ESSCAP08), Roma, Italy, November 6-7, 2008.
9. Interfacial Capacitance and Electronic Conductance of Activated Carbon Double-Layer Electrodes / [M. Hahn, M. Baertschi, O. Barbieri та ін.]. // *Electrochemical and Solid-State Letters*. – 2004. – №7. – С. A33–A36.
10. Liangdong F. Recent progress in nickel based materials for high performance pseudocapacitor electrodes / F.Liangdong, Z. Yufu, D. Hongyan, D. Chaoying. // *Journal of Power Sources*. – 2014. – №267. – С. 430–444.
11. González A. Review on supercapacitors: Technologies and materials / A.González, E. Goikolea, J. A. Barrena, R. Mysyk. // *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. – 2016. – №58. – С. 1189–1206.

12. Becker H.E., Low voltage electrolytic capacitor // US Patent 2800616 to General Electric. – 1957.
13. Roldan S. An approach to classification and capacitance expressions in electrochemical capacitors technology / [S. Roldan, D. Barreda, M. Granda та ін.]. // Phys. Chem. Chem. Phys.. – 2015. – №17. – С. 1084–1092.
14. Bakhmatyuk B. P. High-energy-density electrode on the basis of activated carbon material for hybrid supercapacitors / B. P. Bakhmatyuk. // Electrochimica Acta. – 2015. – №163. – С. 167–173.
15. Conway B. E. Transition from ‘supercapacitor’ to ‘battery’ behavior in electrochemical energy storage / B. E. Conway. // J. Electrochem Soc. – 1991. – №136. – С. 1539–1548..
16. Prasad B.L.V. Intercalated nanographite: structure and electronic properties / [B.L.V. Prasad, H. Sato, T. Enoki та ін.]. // Phys. Rev.. – 2001. – №64. – С. 235407–235416.
17. Enoki T. Intercalation and guest-host interaction in nanographite / T. Enoki. // J. Phys. Chem. Solids. – 2004. – №65. – С. 103–108.
18. Fan X. Atomic arrangement of iodine atoms inside single-walled carbon nanotubes / X. Fan, E. C. Dickey, P. Eklund. // Phys. Rev. Lett.. – 2000. – №84. – С. 4621–4624.
19. Zeng X. R. Structure-conductivity relationships of iodine-doped polyaniline / X. R. Zeng, T. Ko. // J. Polymer Sci B. – 1998. – №35. – С. 1993–2001.
20. Grigorian L. Reversible intercalation of charged iodine chains into carbon nanotubes ropes / [L. Grigorian, K. A. Williams, S. Fang та ін.]. // Phys. Rev. Lett.. – 1998. – №80. – С. 5560–5563.
21. Shibayama Y. Novel electronic properties of a nanographite disordered network and their iodine doping effects / [Y. Shibayama, H. Sato, T. Enoki та ін.]. // J Phys Soc Japan. – 2000. – №69. – С. 754–767
22. Dresselhaus M. S. Intercalation compounds of graphite / M. S. Dresselhaus, G. Dresselhaus. // Adv. In Phys.. – 2002. – №51. – С. 1–186.

23. Chen G. Chemically doped doublewalled carbon nanotubes: Cylindrical molecular capacitors / [G. Chen, S. Bandow, E. R. Margine та іН.]. // *Phys. Rev. Lett.*. – 2003. – №90. – С. 257403.
24. Rao A.M. Evidence for charge transfer in doped carbon nanotubes bundles from Raman scattering / [A. M. Rao, P. C. Eklund, S. Bandow та іН.]. // *Nature*. – 1997. – №388. – С. 257–259.
25. Filho A.G.S. Resonance Raman scattering studies in Br₂-adsorbed double-wall carbon nanotubes / [A.G.S. Filho, M. Endo, H. Muramatsu та іН.]. // *Phys. Rev. B*. – 2006. – №73. – С. 235413.
26. Lee R.S. Conductivity enhancement in single-walled carbon nanotube bundles doped with K and Br / [R. S. Lee, H. J. Kim, J. E. Fischer та іН.]. // *Nature*. – 1997. – №388. – С. 255–256.
27. Takahashi Y. Doping of bromine into carbon materials with different Y. heat-treatment temperatures / Y.Takahashi, Yoshikawa, N. Akuzawa, Y. Soneda. // *J. Ceram. Soc Japan*. – 2003. – №111. – С. 0042–0046.
28. Fanchini G. Modification of transparent and conducting single wall carbon nanotube thin films via bromine functionalisation / G. Fanchini, H. E. Unalan, M. Chhowalla. // *Appl. Phys. Lett.*. – 2007. – №90. – С. 1–3.
29. Jin Z. A preferentially ordered accumulation of bromine on multi-wall carbon nanotubes / Z. Jin, G. Q. Xu, S. H. Goh. // *Carbon*. – 2000. – №38. – С. 1135–1139.
30. Zinc/Bromine Batteries / [P. C. Butler, P. A. Eidler, P. G. Grimes та іН.] // *Handbook of Batteries* / [P. C. Butler, P. A. Eidler, P. G. Grimes та іН.], 2001. – С. 39.1–39.20.
31. Lai Q. A novel single flow zincbromine battery with improved energy density / [Q. Lai, H. Zhang, X. Li та іН.]. // *Journal of Power Sources*. – 2013. – №235. – С. 1–4.
32. Zhang, L. Development of carbon coated membrane for zinc/bromine flow battery with high power density / [L. Zhang, H. Zhang, Q. Lai та іН.]. // *Journal of Power Sources*. – 2013. – №227. – С. 41–47.

33. Mastragostino M. Kinetic study of the electrochemical processes of the bromine/bromine aqueous system on vitreous carbon electrodes / M. Mastragostino, C. Gramellini. // *Electrochim. Acta.* – 1985. – №30(3). – С. 373–380.
34. Molapo K.M. Electronics of Conjugated Polymers (I): Polyaniline. / [K. M. Molapo, P. M. Ndangili, R. F. Ajayi та ін.]. // *Int. J. Electrochem. Sci.*. – 2012. – №7. – С. 11859–11875.
35. Heeger A. J. Semiconducting and metallic polymers: the fourth generation of polymeric materials / Heeger. // *Synth.Metals.*. – 2002. – №123. – С. 23–42.
36. Тимонов А. М. Электронная проводимость полимерных соединений / А. М. Тимонов, С. В. Васильева. // *Соросовский образовательный журна.* – 2000. – №6. – С. 33–39.
37. Gavvani J. N. Highly sensitive and flexible ammonia sensor based on S and N co-doped graphene quantum dots/polyaniline hybrid at room temperature / [J. N. Gavvani, A. Hasani, M. M. Nouri та ін.]. // *Sensors and Actuators B: Chemical.* – 2016. – №229. – С. 239–248.
38. Аксіментьєва О. І. Фізико-хімічні закономірності одержання і властивості електропровідних полімерів у тонкому шарі : дис. докт. хім. наук : 02.00.04 / Аксіментьєва О. І. – Львів, 2000. – 347 с.
39. MacDiarmid A. “Synthetic metals”: a novel role for organic polymers / MacDiarmid. // *Curr. Appl Phys.*. – 2001. – №1. – С. 269–279.
40. Mashita N. Polyaniline: a historical susvery / [N. Mashita, K. Miroguchi, K. Kume та ін.]. // *Synth.Met.* – 1990. – №36. – С. 139–182.
41. Arbizanni C. Electronically conducting polymers and activated carbon: Electrode materials in supercapacitor technology / C. Arbizanni, M. Mastragastino, R. Paraventi. // *Adv. Mater.*. – 1996. – №8. – С. 331–334.
42. De Surville R. Electrochemical chains using protolytic organic semiconductors / [R. DeSurville, M. Josefowitz, L. T. Yu та ін.]. // *Electrochim. Acta.* – 1968. – №13. – С. 1451–1458.

43. Novak P. Electrochemically Active Polymers for Rechargeable Batteries / P. Novak, K. Muller, K. S. Santhanam, O. Haas. // *Chem. Rev.*. – 1997. – №97. – C. 207–282.
44. Mandić Z. Polyaniline as cathodic material for electrochemical energy sources: The role of morphology / Z. Mandić, M. K. Roković, T. Pokupčić. // *Electrochimica Acta*. – 2009. – №10. – C. 2941–2950.
45. Desilvestro J. In Situ Determination of Gravimetric and Volumetric Charge Densities of Battery Electrodes Polyaniline in Aqueous and Nonaqueous Electrolytes / J. Desilvestro, W. Scheifele, O. Haas. // *J. Electrochem. Soc.*. – 1992. – №139. – C. 2727–2736.
46. Senthilkumar S.T. Fabrication of Bi₂O₃||AC asymmetric supercapacitor with redox additive aqueous electrolyte and its improved electrochemical performances / S. T. Senthilkumar, R. K. Selvan, M. Ulaganathan, J. S. Melo. // *Electrochimica Acta*. – 2014. – №115. – C. 518–524.
47. Puri B. R. Iodine adsorption method for measuring surface area of carbon blacks / B. R. Puri, R. C. Bansal. // *Carbon*. – 1965. – №3. – C. 227–300.
48. Mianowski A. Surface Area of Activated Carbon Determined by the Iodine Adsorption Number / A. Mianowski, M. Owczarek, A. Marecka. // *Energy Sources, Part A: Recovery, Utilization, and Environmental Effects*. – 2007. – №29. – C. 839–850.
49. Jow J.J. Determination of the iodine adsorption number of carbon black by using a direct cathodic reduction method / [J. J. Jow, Z. S. Guo, H. R. Chen та ін.]. // *Electrochemistry Communications*. – 2010. – №12. – C. 1605–1608.
50. Bakhmatyuk B.P. Influence of chemical modification of activated carbon surface on characteristics of supercapacitors / B. P. Bakhmatyuk, B. Y. Venhryn, I. I. Grygorchak, M. M. Micov. // *J. of Power Sources*. – 2008. – №180. – C. 890–895.
51. Kinoshita K. Carbon: electrochemical and physicochemical properties / Kinoshita. – New York: John Wiley Sons, 1988. – 560 c.

52. Kurzweil P. Electrochemical Hybrid Capacitors. Elsevier / Kurzweil // Encyclopedia of Electrochemical Power Sources / Kurzweil. – Amsterdam: Elsevier, 2009. – С. 4538.
53. Simon P. Nanostructured Carbons: Double-Layer Capacitance and More / P. Simon, A. Burke. // The Electrochemical Society Interface. – 2008. – №17. – С. 38–43.
54. Бахматюк Б. П. Електросорбція йоду в мікропорах активованого вуглецевого матеріалу / Б. П. Бахматюк, А. С. Курепа. // Вісник національного університету «Львівська політехніка» серія “Електроніка. – 2012. – №734. – С. 21–27.
55. Гельфман М. И. Коллоидная химия: Учебник для вузов / М. И. Гельфман, О. В. Ковалевич, В. П. Юстратов., 2003. – 336 с.
56. Бахматюк Б. П. Аніонний специфічний ефект на поверхні активованого вугілля в системі суперконденсатора / Б. П. Бахматюк, А. С. Курепа. // Фізична інженерія поверхні. – 2011. – №9. – С. 323–331.
57. Silbey R. J. Physical Chemistry / R. J. Silbey, R. A. Alberty. – New York: Wiley, 2001. – 958 с.
58. Hamman H. C. Electrochemistry / H. C. Hamman, A. Hamnett, W. Vielstich. – New York: Wiley, 2007. – 550 с.
59. Allen J. B. Encyclopedia Of Electrochemistry Of The Elements / J. B. Allen, L. Henning. – New York: Taylor & Francis, 1975. – 432 с.
60. ASTM, 2003, “Standard Specification and Temperature-Electromotive Force (EMF) Tables for Standardized Thermocouples
61. Bakhmatyuk V.P. On the hierarchy of the influences of porous and electronic structures of carbonaceous materials on parameters of molecular storage devices / [B. P. Bakhmatyuk, V. Y. Venhryn, I. I. Grygorchak та ін.]. // Electrochim. Acta. – 2007. – №52. – С. 6604–6611.
62. Дамаскин, Б. Б. ЭЛЕКТРОХИМИЯ / Б. Б. Дамаскин, О. А. Петрий, Г. А. Цирлина. – Москва: «Химия», «КолосС», 2006. – 672 с. – (2).

63. Delahay P. *Advances in electrochemistry and electrochemical engineering / Volume 6, Electrochemistry.* / P. Delahay, C. W. Tobias. – New York; London; Sydney: Interscience Publishers, 1967. – 329 с.
64. Song H.K. The effect of pore size distribution on the frequency dispersion of porous electrodes / H. K.Song, H. Y. Hwang, K. H. Lee, L. H. Dao. // *Electrochimica Acta.* – 2000. – №45. – С. 2241–2257.
65. Кравчик А. Е. Исследование структуры и свойств нанопористых углеродных материалов, полученных методом термохимической обработки карбидов // *Критические технологии / А. Е. Кравчик. // Мембраны.* – 2003. – №19. – С. 3–12.
66. Centeno T.A. Correlation between capacitances of porous carbons in acidic and aprotic EDLC electrolytes / [T. A. Centeno, M. Hahn, J. A. Fernandes та ін.]. // *Electrochem. Commun.* – 2007. – №9. – С. 1242–1246.
67. He X. Efficient preparation of biomass-based mesoporous carbons for supercapacitors with both high energy density and high power density / X.He, P. Ling, J. Qiu, M. Zheng. // *Journal of Power Sources.* – 2013. – №240. – С. 109–113.
68. Егер Э. *Методы измерения в электрохимии* / Э. Егер, А. Залкинд. – Москва: Мир, 1977. – Т.1 – 585 с.
69. А. с. №65049 Україна, Комп'ютерна програма «Програма для розрахунку вольт-фарадних кривих та коефіцієнта міжатомної взаємодії» / І. Я. Дупляк, Б. П. Бахматюк (Україна).
70. MacDonald J. R. *Impedance spectroscopy* / MacDonald. – New York: Wiley, 1988. – 616 с.
71. Lvovich V. F. *Impedance spectroscopy: applications to electrochemical and dielectric phenomena* / Lvovich. – Hoboken: Wiley, 2012. – 368 с.
72. *Электрохимический импеданс* / З. Б.Стойнов, Б. М. Графов, Б. Савова-Стойнова, В. В. Елкин. – Москва: Наука, 1991. – 336 с.

73. Григорчак І. І. Імпедансна спектроскопія : навчальний посібник / І. І. Григорчак, Г. В. Понеділок. – Львів: Вид-во Львівської політехніки, 2011. – 350 с.
74. Taberna P. L. Electrochemical characteristics and impedance spectroscopy studies of carbon-carbon supercapacitors / P. L. Taberna, P. Simon, J. F. Fauvarque. // *J Electrochem Soc.* – 2003. – №150. – С. A292–A300.
75. Buller S. Impedance based simulation models of supercapacitors and Li-ion batteries for power electronic applications / S. Buller, M. Thele, R. W. DeDoncker, E. Karden. // *Conference record of the IEEE industry applications conference, 38-th IAS annual meeting.* — Piscataway. – 2003. – №3. – С. 1596–1600.
76. Wei T. An improved ultracapacitor equivalent circuit model for the design of energy storage power systems / T. Wei, X. Qi, Z. Qi. // *Proceedings of the international conference on electrical machines and systems.* — Seoul. – 2007. – С. 69–73.
77. Barsoukov E. Impedance spectroscopy: theory, experiment and applications / E. Barsoukov, J. R. Macdonald. – Hoboken: Wiley, 2005. – 606 с.
78. DeLevie R. *Advances in Electrochemistry and Electrochemical Engineering* / DeLevie. – New York: Interscience Publishers, 1967. – 329 с.
79. Raistrick I. D. *Electrochemistry of Semiconductors and Electronics: Processes and Devices* / I. D. Raistrick, J. McHardy, F. Ludwig. – NJ: Noyes Publications, Park Ridge, 1992. – 355 с.
80. Fletcher S. A universal equivalent circuit for carbon-based supercapacitors / S. Fletcher, V. J. Black, I. Kirkpatrick. // *J. Solid State Electrochem.* – 2014. – №18. – С. 1377–1387.
81. Mott N. F. *Electronics Processes in Non-Crystallin Materials* / N. F. Mott, E. A. Davis. – Oxford: Clarendon Press, 1979. – 437 с. – (2).
82. Арутюнян В. М. Физические свойства границы полупроводник-электролит / В. М. Арутюнян. // *Успехи физических наук.* – 1989. – №158. – С. 255–291.

83. Гуревич Ю. Я. Фотоэлектрохимия полупроводников / Ю. Я. Гуревич, Ю. В. Плесков. – Москва: Наука, 1983. – 312 с.
84. Дамаскин Б. Б. Практикум по электрохимии / Б. Б. Дамаскин. – Москва: Высшая школа, 1991. – 287 с.
85. Егер Э. Методы измерения в электрохимии / Э. Егер, А. Залкинд. – Москва: Мир, 1997. – Т.2 – 476 с.
86. Вольфкович Ю. М. Электрохимические конденсаторы / Ю. М. Вольфкович, Т. М. Сердюк. // Электрохимия. – 2002. – №38. – С. 1043–1061.
87. Gregg S. Adsorption, surface area and porosity / Gregg. – New York: Academic Press, 1982. – 313 с.
88. Reinoso F. R. The use of steam and CO₂ as activating agents in the preparation of activated carbons / F. R. Reinoso, M. M. Sabio, M. Gonzalez. // Carbon. – 1995. – №33. – С. 13–15.
89. Stoeckli F. On the characterization of microporous carbons by immersion calorimetry alone / F. Stoeckli, T. A. Centeno. // Carbon. – 1997. – №35. – С. 1097–1100.
90. Stoeckli F. The comparison of experimental and calculated pore size distributions of activated carbons / F. Stoeckli, A. Guillot, A. M. Slasli, D. Hugli-Cleary. // Carbon. – 2002. – №40. – С. 383–388.
91. Stoeckli F. On the determination of surface areas in activated carbons / F. Stoeckli, T. A. Centeno. // Carbon. – 2005. – №43. – С. 1184–1190.
92. Lowell S. Introduction to powder surface area / Lowell. – New York: Wiley, 1979. – 199 с.
93. Шаталов А. Я. Введение в электрохимическую термодинамику / А. Я. Шаталов. – Москва: Высшая школа, 1984. – 256 с.
94. Джонсон Д. Термодинамические аспекты неорганической химии / Д. Джонсон. – Москва: Мир, 1985. – 328 с.

95. Thompson A. H. Electrochemical studies of lithium intercalation in titanium and tantalum dichalcogenides / Thompson. // *Physica B+C*. – 1980. – №99. – С. 100–106.
96. Григорчак И. И. Термодинамические аспекты интеркалирования слоистых полупроводников. I. Решеточное состояние гостевых атомов и свойства интеркалатов / И. И. Григорчак // *Материаловедение узкощелевых и слоистых полупроводников* / И. И. Григорчак. – Киев: Наукова думка, 1989.
97. Григорчак І. І. Інтеркаляція: здобутки, проблеми, перспективи / І. І. Григорчак. // *Фізика і хімія твердого тіла*. – 2001. – №2. – С. 7 – 55.
98. Nagelberg A. S. Alkali metal intercalated transition metal disulfides: a thermodynamic model / A. S. Nagelberg, W. L. Worrell. // *J. Sol. State Chem.* – 1981. – №38. – С. 321 – 334.
99. Дупляк І.Я. Дослідження механізму ємнісного накопичення заряду активованими вуглецевими матеріалами в розчинах ZnI_2 / І. Я. Дупляк, Б. П. Бахматюк, А. С. Курепа, І. І. Григорчак. // *Східноєвропейський журнал передових технологій*. – 2016. – №2. – С. 22–28.
100. Lota G. Striking capacitance of carbon/iodide interface / G. Lota, E. Frackowiak. // *Electrochemistry Communications*. – 2009. – №11. – С. 87–90.
101. Lota G. Alkali metal iodide/carbon interface as a source of pseudocapitance / G. Lota, K. Fic, E. Frackowiak. // *Electrochemistry Communications*. – 2011. – №13. – С. 38–41.
102. Ruben S. Handbook of elements / Ruben. – Illinois: Carus, 1985. – 124 с..
103. Bard A. J. Encyclopedia of Electrochemistry / A. J. Bard, M. Stratmann, E. J. Calvo. – New York: Wiley-VCH, 2003. – 524 с.
104. Дупляк І. Я. Термодинамічні особливості йодидного суперконденсатора / І. Я. Дупляк, Б. П. Бахматюк, А. С. Курепа. // *Матеріали Сьомої міжнародної наукової конференції “Релаксаційно-, нелінійно- та акустооптичні процеси,*

матеріали та методи їх отримання”. Луцьк – Шацькі озера. – 8-12 червня 2014. – С. 87–89.

105. Bakhmatyuk B.P. Activated Carbon Material Made From Apricot Stones as Highly Pseudocapacitive Electrode Material for Hybrid Supercapacitor / B. P. Bakhmatyuk, I. Y. Dupliak, I. M. Budzulyak, B. I. Rachiy. // 5-th IC NAP. – 2015. – С. 02NEA05–1 02NEA05–3.

106. Бахматюк Б. П. Електрохімічна ефективність і механізм процесу електросорбції йоду активованим вуглецевим матеріалом в системі гібридного суперконденсатора / Б. П. Бахматюк, І. Я. Дупляк. // Наносистеми, наноматеріали, нанотехнології. – 2016. – №14. – С. 271–283.

107. Дупляк І. Я. Дослідження механізму й ефективності роботи електрода на основі нанопористого вугільного матеріалу в системі гібридного суперконденсатора / І. Я. Дупляк, Б. П. Бахматюк, А. С. Курепа. // Науково-технічна конференція «Мікро- та нанонеоднорідні матеріали: моделі та експеримент», Львів. – 2015. – С. 122–125.

108. Бахматюк Б. П. Електрохімічна імпедансна спектроскопія нанопористого вуглецевого матеріалу в йодидних розчинах / Б. П. Бахматюк, І. Я. Дупляк. // Науково-технічна конференція «Мікро- та нанонеоднорідні матеріали: моделі та експеримент», Львів. – 2015. – С. 118–119.

109. Бахматюк Б. П. Імпеданс специфічно адсорбованого йодом активованого вуглецевого матеріалу / Б. П. Бахматюк, І. Я. Дупляк. // Журнал фізики та інженерії поверхні. – 2016. – №1. – С. 225–233.

110. Scully J. R. Electrochemical Impedance: Analysis and Interpretation / J. R. Scully, D. C. Silverman, M. W. Kendig. – Philadelphia: ASTM, 1993. – 471 с..

111. Fletcher S. A universal equivalent circuit for carbon-based supercapacitors / S. Fletcher, V. J. Black, I. Kirkpatrick. // J. Solid State Electrochem. – 2014. – №18. – С. 1377–1387.

112. Бахматюк Б.П. Електрохімічні властивості поліаніліну в водних середовищах 25 % розчинів ZnI_2 і $ZnBr_2$ в системі електрохімічного джерела енергії / Б. П.Бахматюк, О. І. Аксіментєва, І. Я. Дупляк, Ю. Ю. Горбенко. // фізика і хімія твердого тіла. – 2016. – №17. – С. 234–240.
113. MacDiarmid A. G. Synthetic metals: a novel role for organic polymers / Alan MacDiarmid. // Synthetic Metals. – 2001. – №125. – С. 11–22.
114. Geniès E. M. Polyaniline: A historical survey / E. M.Geniès, A. Boyle, M. Lapkowski, C. Tsintavis. // Synth.Met. – 1990. – №36. – С. 139–182.
115. Асиметричний електрохімічний конденсатор, пат. № UA 96880 U, /О.І.Аксіментєва, Б.П.Бахматюк, І.Я.Дупляк, Ю.Ю.Горбенко, и 2014 08807, заявк. 04.08.2014, опуб. 25.02.2015, Бюл.№ 4.
116. Liu X. Ru oxide supercapacitors with high loadings and power and densities / X. Liu, P. G. Pickup. // J. of Power Soursers. – 2008. – №176. – С. 410–416.
117. Bakhmatyuk V.P. Improved performance electrode based on activated carbon for electrochemical energy sources/ В.Р. Bakhmatyuk, І.Ya. Dupliak, Ya.M. Voytovic // Scientific bulletin of national mining university,. – 2016. – №5. – С. 85-90.
118. Бахматюк Б. П. Акумулявання високої електричної енергії на поверхні нанопористого вуглецевого матеріалу / Б. П. Бахматюк, І. Я. Дупляк. // І міжнародна конференція, «Актуальні проблеми фундаментальних наук» — Луцьк. – 2015. – С. 76–80.

Додатки

Додаток 1.

Програма

для розрахунку вольт-фарадних кривих
та коефіцієнта міжатомної взаємодії

(«Cp-U_g<>0_program»)

Автори розробки:

Дупляк І.Я., Бахматюк Б.П.

```
>
#####
#
#
#Програма для розрахунку вольт-фараднихкривих
# та коефіцієнта міжатомної взаємодії
#Розробники
#Дупляк Іван Ярославович
#Бахматюк Богдан Петрович
#
#Авторські права належать розробникам програмного
засобу.
#Розробка виконана в Національному університеті
"Львівська політехніка"
#
#####
#####
>
```

```
> restart: with(ExcelTools): with(ArrayTools): with(CurveFitting):
```

```
>
```

```
> #ввід даних
```

```
>
```

```
> step:=0.01: # крок потенціалу
```

```
DC:=5.71: # Струмове навантаження A/g
```

```

Ssurf:=1600: # площа поверхні m2/g
Sion:=1.04: # питомий заряд

> N:=0:L:=1:val1:=Q[1,1]:val2:=Q[1,2]:

> #стягнення вхідних даних

> Q := Import("E:\\POLYTEX\\Programing\\Volt - FARAD\\import.xlsx",
"1", "A5:B1111")

> #обраховується N для того, щоб знати точно розмір отриманого
масиву

> for i from 1 to Size(Q,1)-1 do if (Q[L,2]-Q[i+1,2]>=step) then N:=N+1;
L:=i+1: end if; end do;

> VALUE:=Array(1 .. N, 1 .. 3):
>
> #задаються початкові дані для розрахунку

> K:=1:
L:=1:
val1:=Q[1,1]:
val2:=Q[1,2]:
>
> #розрахунок отриманого масиву

> for i from 1 to Size(Q,1)-1 do

```



```

if (Q[L,2]-Q[i+1,2]>=step) then

    VALUE[K,1]:=val1;

    VALUE[K,2]:=val2;

    VALUE[K,3]:=((Q[i+1,1]-val1)/(val2-Q[i+1,2])); #/DC;

# print(VALUE[K,1],VALUE[K,2],VALUE[K,3]);

    L:=i+1:K:=K+1:

    val1:=Q[i+1,1]: val2:=Q[i+1,2]:

end if;

end do:
> for i from 1 to Size(VALUE,1) do
print(VALUE[i,1],VALUE[i,2],VALUE[i,3]); end do:

> #перетворення отриманих даних відповідно до початкових умов

> VAL:=Array(1 .. Size(VALUE,1), 1 .. 3):

```

h:=0:

for i from 1 to Size(VALUE,1) do

VAL[i,1]:=(((VALUE[i,1]-VALUE[1,1])/(Ssurf*Sion))*DC:

VAL[i,2]:=VALUE[i,2]:

VAL[i,3]:=(VALUE[i,3]/Ssurf)*DC:

h:=h+1:

end do:

> for i from 1 to Size(VAL,1) do VAL[i,1]:=(VAL[i,1]-VAL[Size(VAL,1),1])*(-1): end do:

> for i from 1 to Size(VAL,1) do print(VAL[i,1],VAL[i,2],VAL[i,3]); end do:

> numberX:=0:

for i to Size(VAL, 1) do

if numberX<VAL[i,3] then

numberX:=VAL[i,3] end if;

end do;

>

> for i to Size(VAL, 1) do print(VAL[i, 1], VAL[i, 2], VAL[i, 3]) end do

```

>
> for i to Size(VAL, 1) do

if VAL(i,3)=numberX then numberY:=VAL(i,2);end if;

end do;

>
> print(numberX,numberY);
>
> for i from 1 to Size(VALUE,1) do

    VAL[i,2]:=VALUE[i,2]-numberY:
>
>
>
end do:
>

> #виведення кінцевого масиву

> for i from 1 to Size(VAL,1) do print(VAL[i,1],VAL[i,2],VAL[i,3]); end
do:
> for i from 1 to Size(VAL,1) do

if VAL(i,3)=numberX then Teta:=VAL(i,1);end if;
if VAL(i,3)=numberX then C:=VAL(i,3);end if;

end do:
print(Teta, C);

```

> #виведення значення коефіцієнта міжатомної взаємодії

> $g:=\left(\frac{(96485/(8.31*298))*Sion}{Teta*(1-Teta)}-1\right)/(Teta*(1-Teta));$

>

>

>