

І.М. Будзуляк, Н.Я. Іванічок, Б.І. Рачій, В.М. Ващинський, Р.П. Лісовський

Електрохімічні властивості нанопористого вуглецевого матеріалу у K^+ -вмісних водних електролітах

*Прикарпатський національний університет імені Василя Стефаника,
вул. Шевченка, 57, Івано-Франківськ, 76018, Україна, E-mail: witalik_wash@mail.ru*

Робота присвячена вивченню поведінки електрохімічної системи у K^+ -вмісних розчинниках. У якості електродного матеріалу використовували нанопористий вуглецевий матеріал, отриманий шляхом карбонізації із рослинної сировини. Оптимізація розподілу пор за розмірами здійснювалась хіміко-термічним способом із використанням в якості активатора гідроксиду калію. Параметри суперконденсаторів досліджувались на комплексі AUTOLAB PGSTAT12 з використанням програмного забезпечення GPES та FRA-2. Структурно-морфологічні дослідження проводились на растровому електронному мікроскопі JSM-6700F. Показано, що отримані матеріали володіють високими значеннями ємності, яка реалізується шляхом накопичення заряду на подвійному електричному шарі та завдяки псевдоємнісному накопиченню іонів на поверхні матеріалу. Встановлено, що електрохімічні конденсатори на основі НВМ стабільні у всьому діапазоні густин струмів, а питома ємність матеріалу істотно залежить від оптимального вибору електроліту.

Ключові слова: нанопористий вуглецевий матеріал, водний електроліт, ємність, спад напруги.

Стаття поступила до редакції 15.01.2015; прийнята до друку 15.03.2015.

Вступ

Володіючи високою питомою потужністю, тривалою цикльованістю ($\sim 10^4$) і великими запасами енергії в порівнянні зі звичайними конденсаторами і батареями, електрохімічні конденсатори (ЕК), або так звані суперконденсатори [1-3], є перспективними джерелами живлення. ЕК використовуються в системах, що вимагають короткочасної подачі струму з високою потужністю, наприклад, в електричних транспортних засобах під час їх запуску, в елементах, які взаємодіють з сонячними батареями, щоб збільшити їх потужність або в системах резервного живлення [4]. Накопичення енергії в суперконденсаторах поєднує в собі електростатичну взаємодію між зарядженими пластинами конденсатора і іонами з розчину електроліту та процеси, пов'язані з окислювально-відновними реакціями електродного матеріалу. Як правило, в електричних двошарових конденсаторах в якості електродних матеріалів використовують активоване вугілля з високою питомою площею поверхні, оксиди металів або провідні полімери, які мають додатковий, фарадівський тип взаємодії, що називається псевдоємністю. Використання матеріалів з високою ефективною площею поверхні та пористою структурою, якщо підвищує ефективну експлуатацію поверхні електрода, дозволяє отримати

великі значення ємності. Фактори, що впливають на значення ємності такі: велика площа поверхні, геометрія і розмір пор. Також суттєве значення для матеріалу електрода має добра змочуваність поверхні і присутність електроактивних молекул [5]. Проводяться інтенсивні дослідження для отримання нових електродних матеріалів і сумісних з ними електролітів для виготовлення ЕК, які характеризуватися б великою ємністю, циклічною стабільністю і низькою вартістю. Ємність, розрахована на один електрод, пропорційна площі поверхні розділу електрод/електроліт (S), відповідно до рівняння:

$$C = \frac{\varepsilon S}{d}, \quad (1)$$

де ε – діелектрична постійна і d – товщина подвійного електричного шару (ПЕШ). Товщина ПЕШ залежить від концентрація і розмір іонів електроліту. Як правило, для концентрованих електролітів розмір ПЕШ 2-10 Å.

Ємність ЕК складається з ємності двох конденсаторів, які з'єднані послідовно, відповідно до рівняння:

$$\frac{1}{C} = \frac{1}{C_1} + \frac{1}{C_2}. \quad (2)$$

Питома ємність пов'язана з масою електрода

(Ф/г), з об'ємом електрода (Ф/см³), або з поверхнею матеріалу електрода (Ф/см²) [6].

Відповідно до формули (1), збільшення площі поверхні електрода призводить до одержання більш високої ємності ЕК. У зв'язку з тим, що частина пор не доступна для електроліту, і вони не приймають участі у формуванні ПЕШ, отримана ємність не максимальною. Передбачається, що пори, які мають розмір більше, ніж іони з сольватною оболонкою є кращими для того, щоб зменшити константу релаксації (яка описує мінімальний час, необхідний для отримання енергії, що накопичена в конденсаторі з ефективністю більше 50%) і збільшити значення ємності ЕК. Використання пористих електродних матеріалів, з відповідною структурою та електроліту з відповідними розмірами іонів може поліпшити електрохімічні характеристики конденсатора. Відповідний розподіл пор за розмірами має більший вплив на ємність, ніж ефективна площа поверхні [7]. Значне збільшення ємності спостерігалось для вуглецю з порами <1 нм, де розмір пор близький до розміру іонів. Крім того, обмеження потужності, яка пов'язана з адсорбцією катіонів та аніонів великих розмірів, може бути зведена до мінімуму шляхом додавання іонів з меншими розмірами [8]. Пори вуглецевого матеріалу доступні, коли їх розмір відповідає реальному розміру іонів електроліту.

Водні розчини кислот, лужних та неорганічних солей, розчинів органічних солей використовують в якості електролітів в електрохімічних конденсаторах. Слід зазначити, що ємність ЕК залежить, головним чином, від ємності, яка забезпечується електродним матеріалом, вираженої у Ф/г, в той час як напруга і опір такого пристрою залежить від електроліту. У зв'язку з цим, цікаво було б дослідити електрохімічні властивості пористого вуглецевого матеріалу у К⁺-вмісних водних електролітах і оцінити вплив даних електролітів на ємність ЕК, сформованого на їх основі.

I. Методика експерименту

В якості активного матеріалу використовувався нанопористий вуглецевий матеріал (НВМ), отриманий із сировини рослинного походження шляхом її карбонізації та активації калій гідроксидом. Вихідною сировиною були сухі абрикосові кісточкі, подрібнені до фракції 0,25-1 мм, карбонізація яких проводилась в закритій печі при температурі 400-420 °С з швидкістю нагріву 10 °С/хв. Отриманий карбонізований вуглець механічно подрібнювався до фракції 200-250 мкм і змішувався з гідроксидом калію та водою у ваговому відношенні: $X_K = 1$, де $X_K = m(C)/m(KOH)$.

Отриману суміш ретельно перемішували впродовж 1-2 годин, після чого її висушували у термостаті до постійної маси при температурі 90 °С. Сухий матеріал поміщали у піч та нагрівали в аргонівій атмосфері до 850-920 °С при швидкості нагріву 10 °С/хв і витримували при даній температурі впродовж 20 хв. Після охолодження отриманий

матеріал промивався в 5 % водному розчині НСІ та дистильованій воді до нейтрального рН і висушувався при 90 °С до постійної маси.

Характеристики пористої структури (площу поверхні і загальний об'єм пор) НВМ визначали на основі аналізу ізотерм адсорбції/десорбції азоту при температурі його кипіння (77 К), які отримані на приладі Quantachrome AutosorbNova2200e. Перед вимірюваннями зразки дегазували при 180 °С протягом 18 год. Площу питомої поверхні ($S_{\text{ВЕТ}}$, м²/г) визначали багатоточковим методом ВЕТ в області ізотерми, обмеженої діапазоном відносного тиску $P/P_0 = 0,050 \dots 0,035$. Загальний об'єм пор (V_{total} , см³/г) розраховували за кількістю адсорбованого азоту при $P/P_0 \sim 1,0$. Об'єм мікропор (V_{micro} , см³/г), величини питомих поверхонь мікро- (S_{micro} , м²/г) і мезопор (S_{mezo} , м²/г) знаходили, використовуючи t-метод та теорію DFT [9].

Дослідження структури проводились на растровому електронному мікроскопі JSM-6700F з енергодисперсійною системою для мікроаналізу JED-2300. Для растрової електронної мікроскопії та рентгеноспектрального мікроаналізу зразки монтувались у шашку з епоксидної смоли тонким шаром. Розмір зразків не перевищував D=25 мм при висоті 10 мм.

Електроди досліджуваних ЕК виготовлялись у формі ламельок із суміші складу:

$$\langle \text{НВМ} \rangle : \langle \text{СД} \rangle = \langle 75 \rangle : \langle 25 \rangle, \quad 3)$$

де СД – струмопровідна добавка (графіт KS-15 фірми Lonza). Отримані симетричні електроди просочувались електролітом, розділялись сепаратором та поміщались в двохелектродну комірку типорозміру "2525", після чого герметизувались. У якості електроліту використовувався 10 % водний розчин солі K₂SO₄, 15 % KNO₃, 20 % KCl, 25 % KOH і 40 % KI.

Дослідження електрохімічних властивостей ЕК проводилося гальваностатичним і потенціодинамічним циклюванням та електрохімічною імпедансною спектроскопією (ЕІС) в діапазоні частот 10⁻³ - 10⁵ Гц. Вимірювання проводились на комплексі AUTOLAB PGSTAT12 фірми "ECO CHEMIE" (Нідерланди), укомплектованого програмами GPES та FRA-2.

Гальваностатичні вимірювання проводились в діапазоні напруг 0-1 В, і струм заряд/розряду змінювався в межах з 10 до 100 мА. Питома ємність розраховувалась за формулою: $C = I \cdot t_p / [2 \cdot (U_m - \Delta U) \cdot m]$, де I – заряд/розрядний струм, t_p – час розряду, U_m – максимальна напруга, ΔU – спад напруги при замиканні розрядного кола, m – маса НВМ. Внутрішній опір визначався за стрибком потенціалу після десяти циклів заряд/розряду: $\Delta U = 2IR$.

Значення питомої ємності за даними потенціодинамічних вимірів обчислювались як: $C = 2A/Usm$, де A – площа під кривою анодної або катодної гілок вольтамперограми, U – напруга комірки, s – швидкість сканування, m – маса НВМ.

II. Результати дослідження та їх аналіз

При вивченні структурних властивостей нанопористих вуглецевих матеріалів важливим фактором є структура (форма, розмір, тип) мікро- та мезопор, які утворюються в даних матеріалах внаслідок технологічних операцій при їх отриманні і подальшій обробці. Аналіз структури за допомогою електронної мікроскопії доповнює та підтверджує дані отримані методом низькотемпературної порометрії рис. 1.

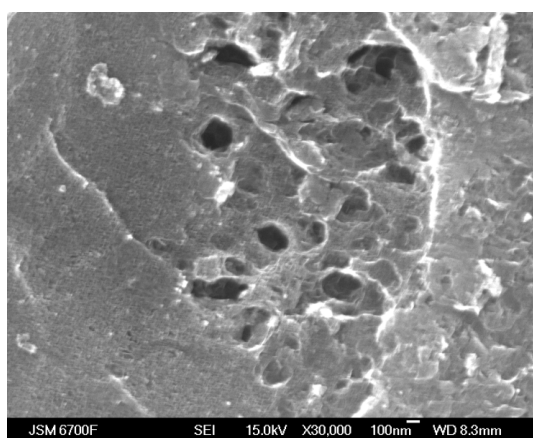
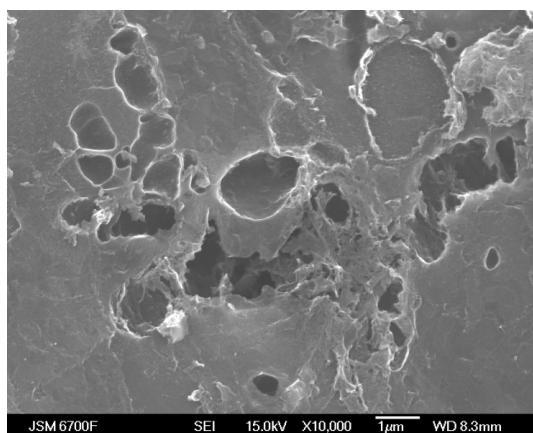
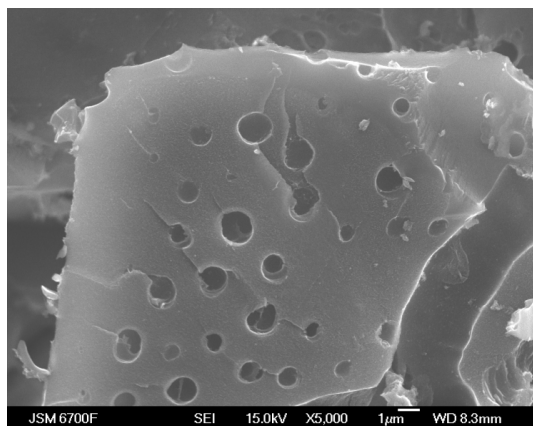


Рис. 1. Мікроструктура поверхні НВМ.

Ізотерма сорбції отримана для НВМ (рис. 2), характерна для мікропористих матеріалів з наявністю

мезопор. На ізотермі спостерігається петля гістерезису типу НЗ за IUPAC класифікацією [9]. Такий тип ізотерм пов'язують із сорбційними процесами у мікропорах і капілярною конденсацією в мезо- і макропорах матеріалів органічного походження та адсорбцією на зовнішній поверхні частинок [10, 11].

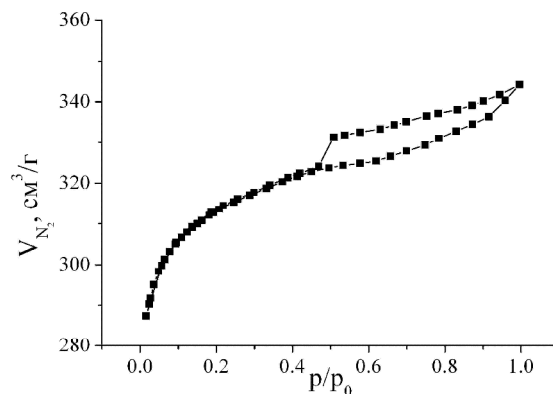


Рис. 2. Ізотерма сорбція азоту (77 К) для НВМ

Для розрахунку питомої площі поверхні використовувалася модель адсорбції Брунауера-Еммета-Теллера (БЕТ). Основні параметри наноструктури НВМ наведені в таблиці 1. Розподіл пор за розміром вуглецевого матеріалу оцінювали за теорією функціонала густини (ДФТ) (рис. 3). Як видно з даних таблиці 1 і рис. 3, досліджуваний НВМ має велику кількість мікропор (1110 м²/г), які істотно впливають на питому площу поверхні. Об'єм мезопор становить 15% загального об'єму пор.

Таблиця 1

Структурно-адсорбційні характеристики НВМ

Параметр	НВМ
Площа поверхні Multipoint БЕТ, м ² · г ⁻¹	1187
Загальний об'єм пор, см ³ · г ⁻¹	0,521
Об'єм мікропор, см ³ · г ⁻¹	0,452
Площа поверхні мікропор, м ² · г ⁻¹	1110
Середній діаметр пор, нм	1,76

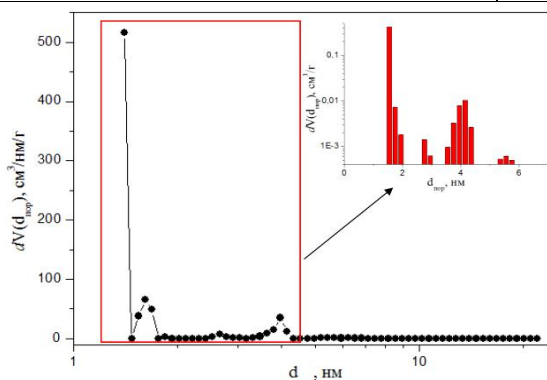


Рис. 3. Розподіл пор за розміром (метод ДФТ) для НВМ.

Питомі ємнісні характеристики були вивчені за допомогою методів: циклічної вольтамперометрії, гальваностатичного заряду/розряду та електрохімічної спектроскопії імпедансу [7, 12, 13].

З метою визначення протікання можливих

хімічних реакцій були проведені електрохімічні дослідження в області потенціалів $0 \div 1$ В для НВМ у 10 % водному розчині солі K_2SO_4 , 15 % KNO_3 , 20 % KCl , 25 % KOH і 40 % KI . На рис. 4 подані циклічні вольтамперограми, отримані при швидкості сканування 2 і 20 мВ/с відповідно.

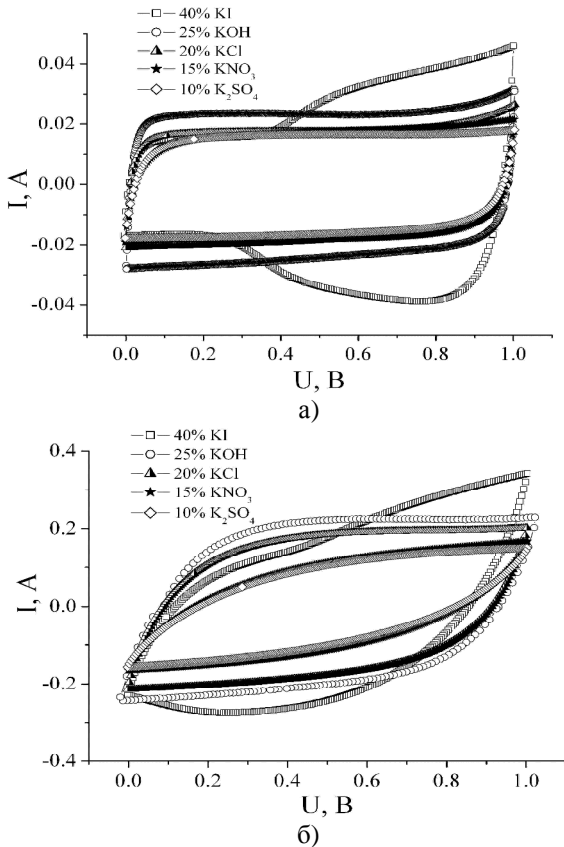


Рис. 4. Потенціодинамічні криві для НВМ у K^+ -вмісних водних електролітах при швидкості сканування: а) 2 мВ/с, б) 20 мВ/с.

При швидкості сканування 2 мВ/с CV-криві у всіх електролітах, за виключенням 40% KI , показують симетричну, близьку до прямокутної, форму без помітних окислювально-відновних піків, що є характерним для ємнісної поведінки. Що стосується дослідження НВМ у 40% водному розчині солі KI , то з форми отриманої циклічної вольтамперограми (рис. 4, а) можна сказати, що до досягнення певного потенціалу – потенціалу розблокування фарадеєвського перенесення йоду через межу розділу електрод-електроліт, значення струму, а відповідно і ємності, практично не залежить від потенціалу, що являє собою ідеальний суперконденсатор. В цьому випадку, ємність забезпечується ємністю ПЕШ, сформованого іонами K^+ на поверхні НВМ. При потенціалі, що перевищує потенціал розблокування, починаються фарадеєвські реакції накопичення йоду на поверхні НВМ.

Отримані значення питомої ємності НВМ в електролітах 10 % K_2SO_4 , 15 % KNO_3 , 20 % KCl і 25 % KOH при малих швидкостях сканування також не показують суттєвих відмінностей. При великих швидкостях сканування, спостерігається відхилення потенціодинамічних кривих від ідеальної

прямокутної форми внаслідок того, що зменшується час переміщення сольватованих іонів вздовж робочих пор.

На основі отриманих вольтамперограм, проводився аналіз ємнісної поведінки НВМ у даних електролітах. Залежність питомої ємності досліджуваного матеріалу від швидкості зміни потенціалу представлено на рис. 5. При малій швидкості сканування, найвищі значення питомої ємності для НВМ були отримані в 40% KI електроліті, що пов'язано забезпеченням достатнього часу для формування ПЕШ іонами K^+ на поверхні НВМ та протікання фарадеєвських реакцій накопичення йоду на поверхні вуглецю. При збільшенні швидкості сканування, знижується швидкість, поширення заряду в межах певних мікропор і спостерігається зменшення питомої ємності матеріалу. Оскільки у досліджуваному НВМ є невелика кількість транспортних пор (до 15% від загального об'єму пор), які забезпечують вільний доступ іонів електроліту до мікропор, тому при високих швидкостях сканування зростає число мікропор, в яких ПЕШ не встигає сформуватися повністю, що і є причиною зменшення питомої ємності матеріалу при високих заряд/розрядних швидкостях.

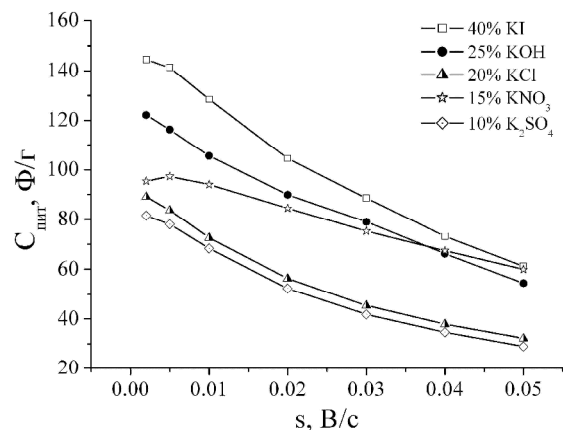


Рис. 5. Залежність питомої ємності НВМ від швидкості сканування.

За допомогою гальваностатичного методу (рис. 6) визначалися розрядна питома ємність та внутрішній опір для досліджуваного НВМ у різних електролітах. Залежність значення питомої ємності від струму розряду для НВМ в різних електролітах показано на рис. 7. Як видно з рисунку, максимальна питома ємність спостерігається для електрохімічної системи НВМ / 40 % KI , що зумовлено високою електропровідністю ($3168 \cdot 10^4 \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$ [14]) електроліту, а також одночасною реалізацією двох механізмів накопичення енергії: формування ПЕШ іонами K^+ на поверхні НВМ та протікання фарадеєвських реакцій накопичення Γ на поверхні вуглецю. Дещо менші, проте стабільні, значення ємності були отримані для НВМ у 25% KOH . Це найімовірніше із-за того, що, незважаючи на високу питому електропровідність електроліту 25% KOH ($5403 \cdot 10^4 \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$ [14]), в електрохімічній системі НВМ / 25% KOH реалізація єдиний механізм

накопичення – формування ПЕШ або іонами K^+ , або групами OH^- . Також слід відзначити, що питома ємність НВМ в 10% K_2SO_4 , 15% KNO_3 , 20% KCl зменшується у послідовності $K_2SO_4 < KNO_3 < KCl$ через зменшення питомої електропровідності електролітів $K_2SO_4 < KNO_3 < KCl$ [14].

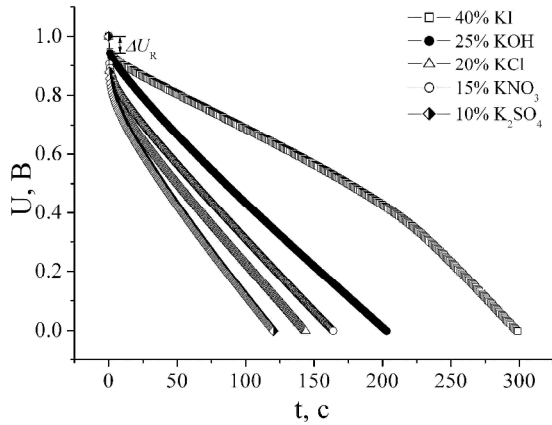


Рис. 6. Хронопотенціограми для НВМ, отримані при струмі розряду 50 мА

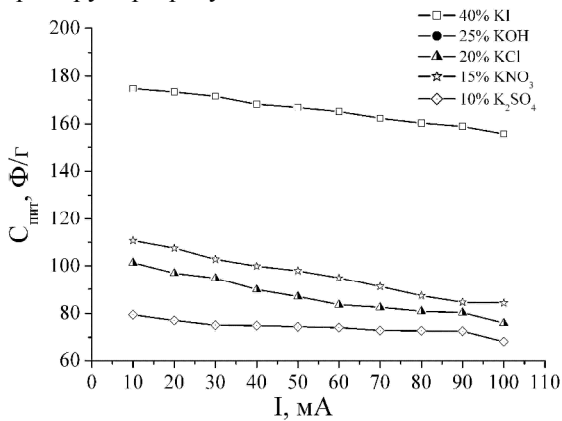


Рис. 7. Залежність питомої ємності НВМ від струму навантаження

Різкий спад напруги ΔU_R (рис. 6) при сталому струмі заряду/розряду показує наявність омичного опору електрохімічної системи НВМ/електроліт. Згідно [15], спад напруги $\Delta U_R = IR$ визначається як точка перетину між кривою напруги, що лінійно екстраполюється, і віссю часу миттєво після закриття розрядного кола. Якщо спад напруги перевищує 20% від максимальної, тоді струм розряду повинен бути понижений в два, п'ять чи десять раз. На рис. 8 наведено залежність спаду напруги та опору НВМ від прикладеного струму навантаження. Для всіх зразків максимальний робочий розрядний струм становить до 100 мА, оскільки при подальшому його збільшенні спад напруги при розряді перевищує 20% максимальної напруги.

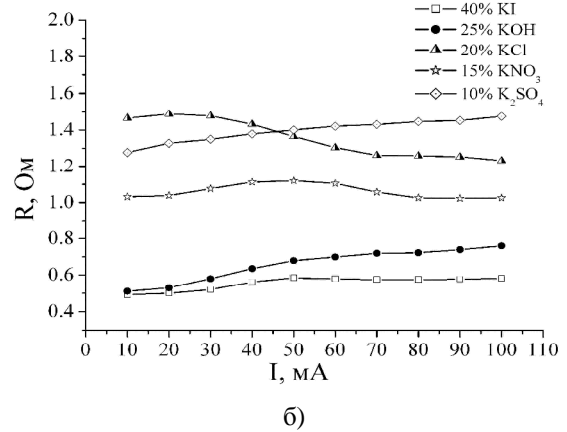
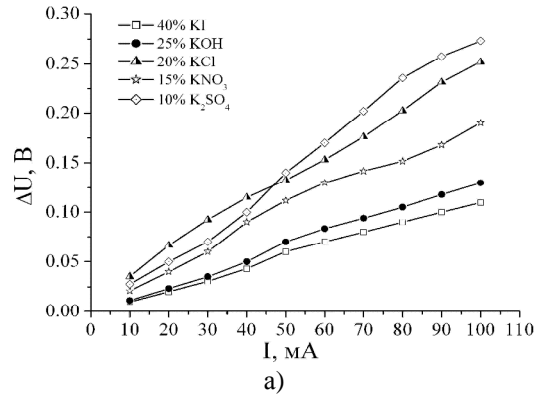


Рис. 8. Залежність спаду напруги (а) та опору (б) від струму навантаження у K^+ -вмісних водних електролітах.

Висновки

1. Згідно даних потенціодинамічних досліджень встановлено, що питома ємність вуглецевих матеріалів залежить від їх електрохімічно доступної площі поверхні, яка приймає участь у формуванні ПЕШ. Окрім структури вуглецевих пор, не менш важливим фактором є питома електропровідність електроліту, який впливає на величину ємності та загальний опір електрохімічної системи. Встановлено, що оптимальним є використання 40% водного розчину солі KI .
2. Показано, що для електрохімічної системи НВМ/40% KI одночасною реалізацією двох механізмів накопичення енергії: формується ПЕШ іонами K^+ на поверхні НВМ та відбувається псевдоємнісне накопичення іонів H^+ на поверхні матеріалу, що забезпечує питому ємність НВМ в межах 175 – 155 F/g при розрядних струмах 10 – 100 мА.
3. Встановлено, що ЕК на основі НВМ та 25% водного розчину KOH стабільний у всьому діапазоні розрядних струмів і ємність матеріалу становить приблизно 120 F/g .

[1] В.Е. Conway. Electrochemical supercapacitors. Scientific fundamentals and technological applications (Kluwer Academic / Plenum Publ., N. Y. 698 p., 1999)
 [2] В.Е. Conway, W.G. Pell. Journal of Solid State Electrochemistry, 7(9), 63 (2003).

- [3] Y. Zhang, H Feng, X. Wu, L. Wang, A. Zhang, T. Xia, H. Dong, X. Li, L Linsen Zhang. International Journal of Hydrogen Energy, 34(11), 4889 (2009)
- [4] P. Sharma, T.S. Bhatti. A review on electrochemical double-layer capacitors Energy Conversion and Management, 51(12), 2901 (2010)
- [5] E. Frackowiak, F Beguin. Carbon, 39(6), 937-950 (2001)
- [6] K. Lota, G. Lota. Betagraf" P.U.H. (Przedsiębiorstwo Usługowo-Handlowe), 155 (2009)
- [7] G. Sun, W. Song, X. Liu, D. Long, W. Qiao, L. Ling. Electrochimica Acta, 56(25), 9248 (2011)
- [8] J. Segalini, E. Iwama, P. Taberna, Y. Gogotsi, P. Simon. Electrochemistry Communications, 15(1), 63 (2012)
- [9] С. Грег. Адсорбция, удельная поверхность, пористость. (Москва, Мир, 1984)
- [10] А. П. Карнауков. Адсорбция. Текстура дисперсных и пористых материалов. (Новосибирск, Наука. Сиб. предприятие РАН, 1999)
- [11] Z. Sarbak. Wyznaczenie . Laboratoria Aparatura Badania Rok 6(2), 12–14 (2010)
- [12] B. Gryglewicz, J. Machnikowski, E. Lorenc-Grabowska, G. Lota, E. Frackowiak. Electrochimica Acta, 50(9), 1197 (2005)
- [13] E. Frackowiak, V. Khomenko, K. Jurewicz, K. Lota, F. Beguin. Journal of Power Sources, 153(2), 413 (2006).
- [14] В.А. Рабинович. Краткий химический справочник.(Ленинград, Химия, 1978).
- [15] P. Kurzweil, The 12-th International Seminar on Double Layer Capacitors and Similar Energy Storage Devices. Deerfield Beach. Florida (USA), 14, pp. 18–32 (2004).

I.M. Budzulyak, N.Ya. Ivanichok, B.I. Rachiy, V.M. Vashchynsky, R.P. Lisovskiy

Electrochemical Properties of Nanoporous Carbon Material in K^+ -containing Aqueous Electrolytes

*Vasyl Stefanyk Precarpathian National University,
57, Shevchenko Str., Ivano-Frankivsk, 76018, Ukraine, E-mail: witalik_wash@mail.ru*

The work is devoted to the study of the behavior of electrochemical systems in K^+ - containing solvents. As the electrode material nanoporous carbon material was used, obtained by carbonization of plant material. Optimization of the pore size distribution was carried out with chemical-thermal method using potassium hydroxide as an activator. Parameters of supercapacitors were studied on a set AUTOLAB PGSTAT 12 using software GPES and FRA-2. Structural and morphological studies were conducted on the scanning electron microscope JSM-6700F. It is shown that the resulting materials have high values of capacity, which is realized by charge accumulation on the electrical double layer and through pseudo accumulation of ions on the surface of the material. It was established that the electrochemical capacitors based on NVM are stable over the entire range current densities, and the capacity of the material essentially depends on the optimal choice of the electrolyte.

Keywords: carbon material, aqueous electrolyte, capacity, voltage drop.