УДК 541.136.88, 541.135, 544.65

Андрій Курепа, Богдан Бахматюк
Національний університет "Львівська політехніка",
м. Львів, Україна

ДОСЛІДЖЕННЯ ІНТЕРКАЛЯЦІЇ ЙОДУ НА ПОВЕРХНІ АКТИВОВАНОГО ВУГЛЕЦЕВОГО МАТЕРІАЛУ

Суперконденсатори - це новітні системи живлення, в яких протікають квазіоборотні електрохімічні заряд-розрядні процеси і форма гальваностатичних зарядних і розрядних кривих яких близька до лінійної [1]. Вони поділяються на [2]:

- Електрохімічні конденсатори подвійного електричного шару. Заряд в яких накопичується за електростатичним механізмом, а відстань між обкладками складає кілька ангстрем [1].
- Псевдоконденсатори. У яких заряд накопичується за рахунок швидких оборотних фарадеєвських реакцій [3].
- Гібридні електрохімічні суперконденсатори (ГЕСК). Які об’єднують два попередні види суперконденсаторів, оскільки на одному з електродів переважає фарадеївське накопичення заряду, а на іншому – електростатичне [2,4].

Матеріалом робочого електроду обрано активовані вуглецеві матеріали, що завдяки розвиненій пористій поверхні, залишаються найбільш розповсюдженими матеріалами для створення електродів усіх видів суперконденсаторів. Відомо, що йод здатний інтеркалюватися в структуру вуглецевих матеріалів [5,6] і, якщо використовувати оборотний процес електросорбції інтеркаляції йоду в порах вуглецевих матеріалів, можна досягнути значного покращення параметрів ГЕСК [7]. У якості фарадеївського протиелектроду обрано металевий цинк.

Таким чином було реалізовано електрохімічну систему:

$$Zn \mid ZnI_2\ (H_2O) \mid C_x,$$

що працювала на добре оборотній реакції:

$$C_x + I^- + 0{,}5\ Zn^{2+} = C_xI + 0{,}5\ Zn.$$

Отже, в роботі за допомогою методів електрохімічної імпедансної спектроскопії, дослідження спектрів комбінаційного розсіяння та малокутового розсіювання рентгенівських променів, гальваностатичного та потенціодинамічного циклювань досліджено процес заряду-розряду пористої структури активованих вуглецевих матеріалів іонами йоду, в системі ГЕСК.

Отримані результати дозволили говорити про паралельне існування двох механізмів заряду поверхні активованого вуглецевого матеріалу йонами йоду: електростатичне накопичення іонів на межі розділу електрод-електроліт (рис. 1а), при низькій різниці потенціалів; псевдоємнісне накопичення заряду за рахунок електросорбції йоду на поверхні матеріалу(рис. 1б), при перевищенні певного потенціалу (потенціалу розблокування електроду [2]).

Ґрунтовне вивчення прототипу ГЕСК, та його електродів, дозволило змоделювати процес заряду пористої структури матеріалу іонами йоду та скласти еквівалентну електричну схему (ЕЕС) роботи пристрою основаному на цьому процесі (рис.2).

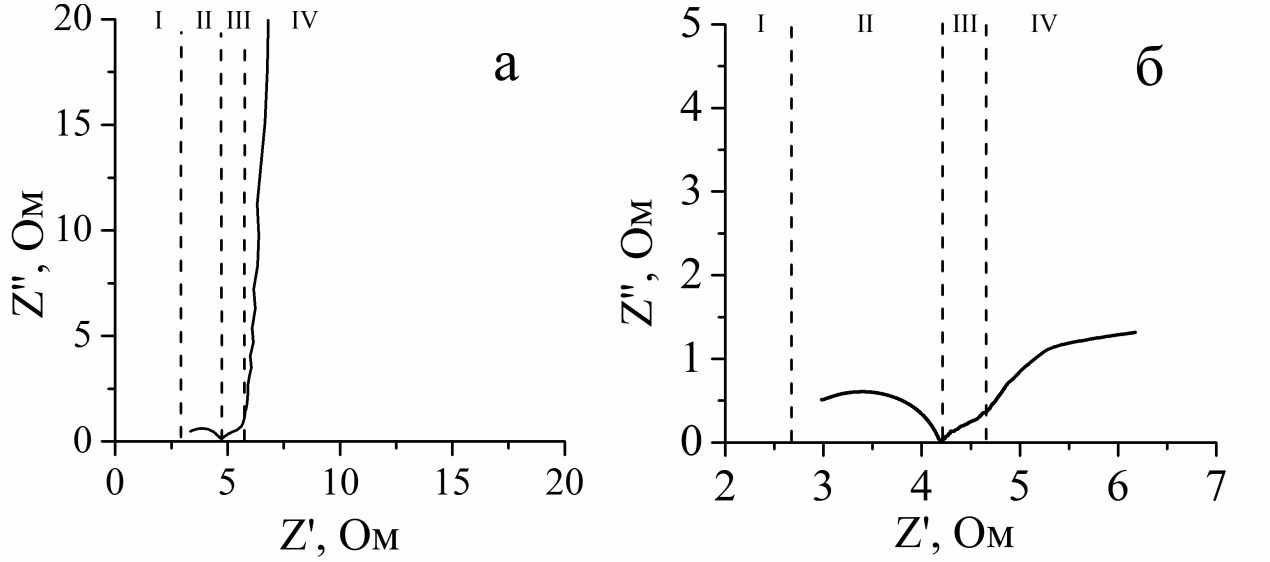

Рисунок 1 - Імпедансні діаграми Найквіста для ГЕСК за різних режимів роботи: а – суперконденсатор, б – псевдоконденсатор.

Розроблена ЕЕС заснована на розбитті імпедансної діаграми Найквіста на чотири області, кожна з яких відповідає за певний електричний, або-ж електрохімічний, процес, що протікає в системі при даній тривалості збурення. Важливо відмітити, що ці області розрізняються у всьому інтервалі робочих потенціалів поляризації вугільного електроду. За основу взята добре відома драбинчаста модель де-Леві [8].

Перша область відповідає віддаленню найбільш високочастотної точки від початку координат. Ця область моделюється опором і визначає частото незалежний опір носіям струму. Який складається з опору електронам провідності струмовиводів та провідних частинок електроду, а також іонного опору електроліту. На рис.1 вона позначена як I, а її модельне представлення на рис. 2 позначене як R_{00}.

Наступна область – це дуга у високочастотній області діаграми Найквіста, яка відповідає бар’єру при перенесенні заряду з струмопровідних елементів системи у вуглець [9] (на рис. 1 вона позначена як II). Вона моделюється паралельно підключеними ємністю та опором (на рис. 2 позначене як R_0 та C_0).

III та IV області відповідають за заряд пористої структури матеріалу, а їх модельне представлення залежить від режиму роботи ГЕСК. Так, наприклад, для псевдоконденсатора III область (рис. 1б) об'єднує всі елементи з індексами DL, а IV область моделюється частиною ЕЕС розміщеною під штриховою лінією. А у суперконденсаторному режимі роботи ділянка ЕЕС під відсутня взагалі, і тому розмежування між III та IV областями (рис.1а) діаграми Найквіста відбувається по розподілу пор за їх діаметрами. Так III область

об’єднує собою процеси накопичення заряду, що протікають у макропорах та мезопорах, а IV – у мікропорах матеріалу.

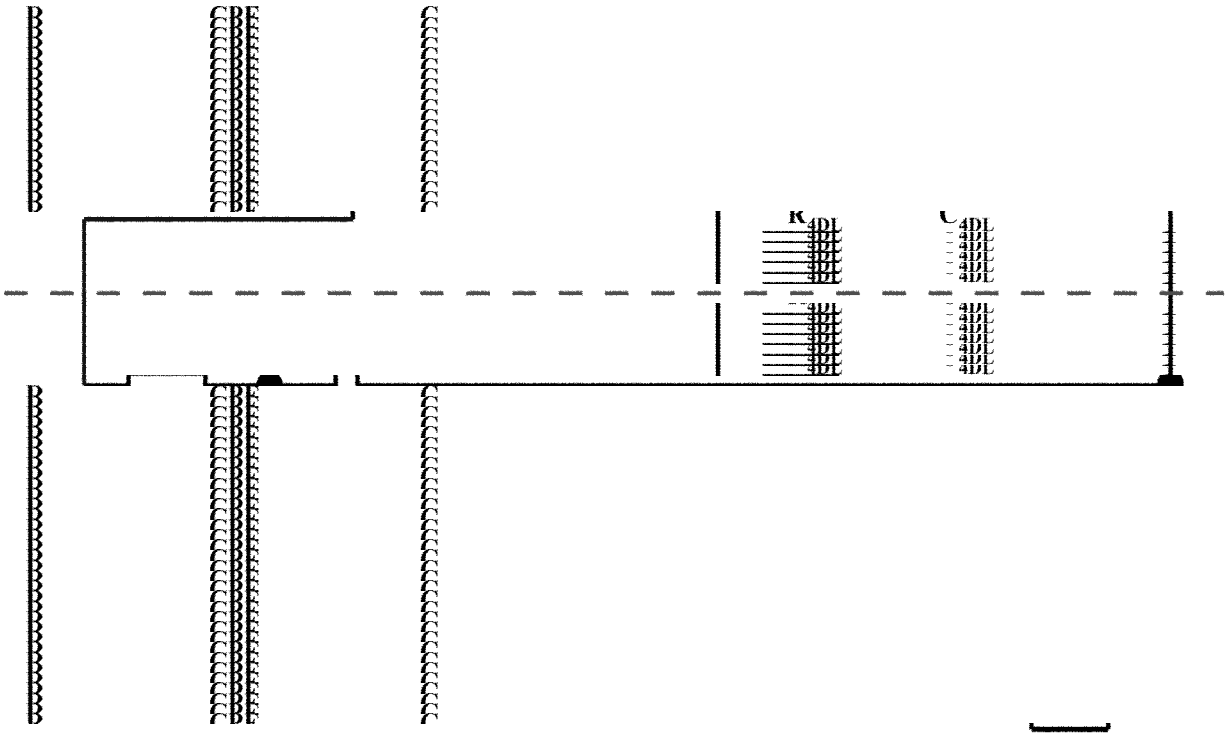

Рисунок 2 - ЕЕС для суперконденсатора з врахуванням псевдоємності.

Представлена еквівалентна схема дозволяє описати процес заряду пористої структури в обох режимах роботи пристрою, а також в умовах переходу між ними. Основною перевагою даної ЕЕС є можливість за її допомогою оцінювати вклад псевдоємності в загальну ємність електроду.

1. B.E. Conway, *Electrochemical supercapacitors – scientific fundamentals and technological applications* (The Kluwer Academic/Plenum, New York, 1999).
2. Ю.М. Вольфкович, Т.М. Сердюк, Электрохимия **38**, 1043 (2002).
3. Xiaorong Liu, P.G. Pickup, J. of Power Soursers **176**, 410 (2008).
4. А.И. Беляков, *3й Европейский ежегодный симпозиум по суперконденсаторам и их применениям (ESSCAP08)* (Рим, Италия, 6-7 ноября, 2008 г.).
5. B.L.V. Prasad, H. Sato, T. Enoki *et al*, Phys. Rev. B **64**, 235407 (2001).
6. T. Enoki, J. Phys. Chem. Solids **65**, 103 (2004).
7. B.P. Bakhmatyuk, B.Ya. Venhryn, I.I. Grygorchak, M.M. Micov, J. of Power Sources **180,** 890 (2008).
8. B.E. Conway, H. Andreas, W.G. Pell, *Proc. 14–th international seminar on double layer capacitor and hybrid energy storage devices* (Deerfield Beach, USA, 2004), p.155.
9. J.R. Macdonald, G.B. Cook, J. Electroanal. Chem. **193,** 57 (1985).