

Б.К. Остафійчук, М.В. Вишиванюк, Н.Я. Іванічок, Б.І. Рачій,
І.М. Будзуляк, Р.П. Лісовський

Поведінка пористого вуглецевого матеріалу у водних електролітах Li_2SO_4 , Na_2SO_4 та K_2SO_4

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

В даній роботі досліджено електрохімічну поведінку пористого вуглецевого матеріалу (ПВМ) у водних електролітах 1 моль/л Li_2SO_4 , Na_2SO_4 і K_2SO_4 . Циклічні вольтамперограми при різних швидкостях сканування показують, що питома ємність електрохімічної системи сформованої на основі ПВМ і даних електролітів збільшується в порядку $\text{Li}_2\text{SO}_4 < \text{Na}_2\text{SO}_4 < \text{K}_2\text{SO}_4$. Це зростання є наслідком збільшення рухливості гідратованих йонів в об'ємі електроліту і у внутрішніх порах ПВМ в порядку $\text{Li}^+ < \text{Na}^+ < \text{K}^+$. Отримані результати дають можливість формувати гібридні суперконденсатори з прогнозованими характеристиками.

Ключові слова: пористий вуглецевий матеріал, гібридні суперконденсатори, електрохімічний конденсатор, подвійний електричний шар.

Стаття поступила до редакції 10.10.2011; прийнята до друку 15.12.2011.

Вступ

Гібридні суперконденсатори, в яких поєднані неполяризований фарадеївський електрод і поляризований ємнісний електрод, знаходяться в поточному фокусі досліджень суперконденсаторів, оскільки володіють істотними перевагами над звичайними суперконденсаторами, зокрема, за величиною густини енергії і густини потужності [1-4]. Наприклад, гібридні суперконденсатори, які сформовані з літій-марганцевої шпінелі LiMn_2O_4 (позитивний електрод) і ПВМ (негативний електрод) у 1 молярному водному електроліті Li_2SO_4 [4] володіють густиною енергії ~ 35 Вт·год/кг та витримують до 3000 циклів заряду / розряду. З метою подальшого вивчення нових видів гібридних суперконденсаторів, досліджувалися електрохімічна поведінка ПВМ у водних розчинах Li_2SO_4 , Na_2SO_4 і K_2SO_4 , оскільки дані електроліти на основі Na^+ і K^+ є доступніші і дешевші, ніж електроліти на основі Li^+ .

Відомо, що електрохімічна поведінка ідеально поляризованих електродів визначається не тільки питомою площею поверхні вуглецевих електродів, а й розподілом пор за розмірами та співвідношенням між розміром робочих пор і розміром сольватованих йонів в електролітах [5,6]. Багато зусиль було зроблено на встановлення сумісності роботи поляризованого і фарадеївського електродів в тих чи інших електролітах [6,7]. Крім того, значний вплив на властивості гібридних електрохімічних систем

мають рухливість сольватованих йонів в електроліті [8-10].

У даній роботі досліджені електрохімічні властивості ПВМ у водних електролітах Li_2SO_4 , Na_2SO_4 і K_2SO_4 . Отримані результати вказують на великі перспективи застосування нових електродних матеріалів і електролітів для суперконденсаторів.

I. Експеримент

В якості об'єкту досліджень використовували ПВМ, одержаний з сировини рослинного походження методом гідротермальної карбонізації вихідної сировини при тиску водяної пари $(12 \div 15) \cdot 10^5$ Па з її подальшою термічною активацією при температурі 673 ± 3 К [11]. Питома поверхня отриманого ПВМ складала приблизно 800 м²/г. В якості електроліту використовувався 1 моль/л водні розчини Li_2SO_4 , Na_2SO_4 і K_2SO_4 .

Визначення структурно-адсорбційних характеристик матеріалу проводили за допомогою адсорбції азоту при температурі $T = 77$ К на автоматичному сорбтометрі Quantachrome Autosorb (Nova 2200e). Зразки заздалегідь дегазували в потоці гелію при 453 К протягом 20 годин.

Електрохімічні дослідження проводились в двоелектродній комірці типорозміру "2525" з використанням спектрометра Autolab PGSTAT/FRA-2. Електроди досліджуваних ЕК виготовлялись у формі лямельок із суміші складу:

<ПВМ>:<СД>:<ЗМ>=<75>:<20>:<5>, де СД – струмопровідна добавка (ацетиленова сажа, графіт KS-15 фірми «Lonza»), ЗМ – зв’язуючий матеріал (фторпласт Ф-42Л) [12].

З метою дослідження залежності питомої ємності від швидкості процесу заряду/розряду ПЕШ використано метод вольтамперометрії при швидкостях сканування від 1 до 20 мВ/с. Питому ємність ПВМ розраховували за формулою:

$$C_{\text{нпт}} = \frac{1}{2} \frac{\Delta I}{s \cdot m}$$

де ΔI – різниця струмів анодної і катодної віток вольтамперограми, s – швидкість сканування, m – активна маса електрода.

За допомогою гальваностатичного методу обчислювали питому ємність вуглецевого матеріалу в залежності від розрядного струму, який змінювався в межах від 1 до 50 мА. Питому ємність ЕК обчислювалась за формулою:

$$C = \frac{I \cdot t_p}{(U_{\text{max}} - \Delta U)}$$

де I – розрядний струм, t_p – час розряду, $U_{\text{max}} - \Delta U$ – різниця потенціалів в крайніх точках розрядної кривої. Внутрішній опір ЕК визначався за стрибком потенціалу після 10-ти циклів заряду/розряду:

$$R = \frac{\Delta U}{I}$$

де ΔU – стрибок потенціалу.

II. Результати та обговорення

Для досліджень було вибрано ПВМ, який володіє максимальними питомою площею поверхні та об’ємом мікропор. Аналіз ізотерми адсорбції для ПВМ дав можливість визначити питому поверхню, загальний об’єм пор та їх розподіл як за розмірами, так і за об’ємом (табл. 1). Питому площу поверхні обчислювалась за допомогою багатоточкового методу ВЕТ при лінійному графіку залежності $I/[W(P_0/P)-1]$ від P_0/P в діапазоні ізотерми адсорбції для відношення P_0/P в межах від 0,05 до 0,35. Загальний об’єм пор з радіусом меншим за 152,43 нм визначався при тиску насичення, P_0/P . Середній діаметр пор обчислювався згідно методу Horvath-Kawazoe.

Таблиця 1

Структурно-адсорбційні характеристики НВМ

Параметр	НВМ
Площа поверхні Multipoint ВЕТ, $S_a (\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1})$	800
Загальний об’єм пор, $V_{\text{заг}} (\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1})$	0,4179
Об’єм мікропор, $V_m (\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1})$	0,2962
Площа поверхні мікропор, $S_m (\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1})$	722,5
Середній діаметр пор, $D_{\text{нк}} (\text{A})$	7,224

З метою визначення протікання можливих хімічних реакцій були проведені електрохімічні дослідження в області потенціалів 0÷1 В для ПВМ в 0,5 М водному розчині солей Li_2SO_4 , Na_2SO_4 і K_2SO_4 . На рис. 1 подані циклічні вольтамперограми для швидкості сканування 1 і 20 мВ/с відповідно. При швидкості сканування 1 мВ/с всі CV-криві в трьох електролітах показують симетричну, близьку до прямокутної, форму CV-кривих без помітних окислювально-відновних піків, що є характерним для ємнісної поведінки. Отримані значення питомої ємності ПВМ в трьох електролітах при малих швидкостях сканування також не показують суттєвих відмінностей. При великих швидкостях сканування, всі криві відхиляються від ідеальної прямокутної форми внаслідок того, що час переміщення сольватованих іонів, а відповідно і значення ємності у водних електролітах збільшується в послідовності $\text{Li}_2\text{SO}_4 < \text{Na}_2\text{SO}_4 < \text{K}_2\text{SO}_4$.

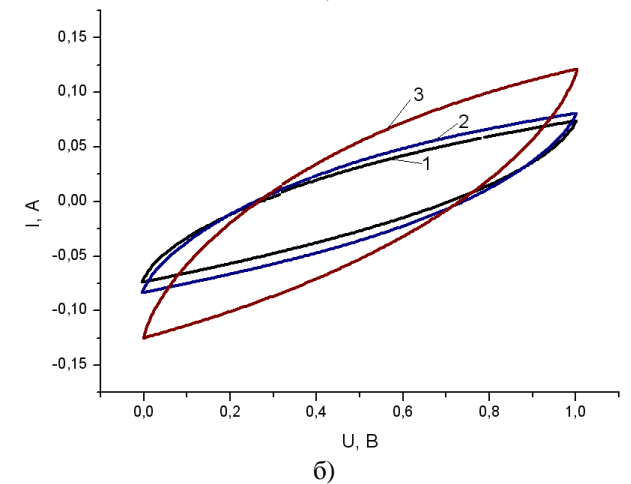
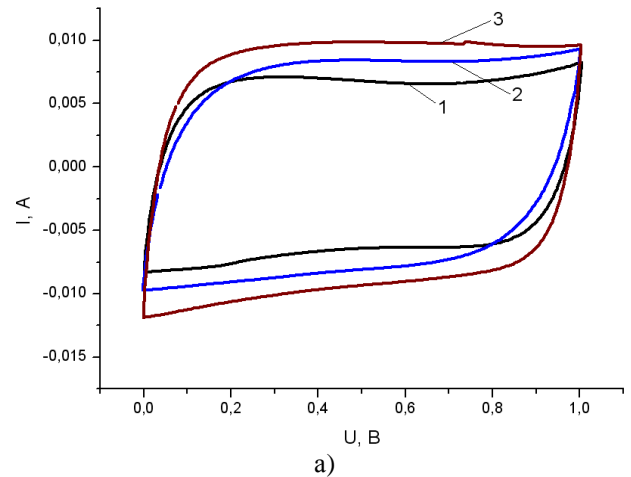


Рис. 1. Потенціодинамічні криві для ПВМ у 0,5М водному розчині: Li_2SO_4 – 1, Na_2SO_4 – 2 і K_2SO_4 – 3 при швидкості сканування а) 1 мВ/с, б) 20 мВ/с.

Враховуючи те, що на отриманих вольтамперограмах не спостерігаються видимих піків, як це має місце при дослідженні гальванічних елементів (батарей живлення), можна стверджувати про хімічну та електрохімічну стійкість даних електролітів у прикладеній області потенціалів [13].

Отримання циклічних вольтамперограм дало можливість розрахувати питому ємність C_n досліджуваного ПВМ. Залежність питомої ємності матеріалу від швидкості сканування представлено на рис. 2. Як видно із рисунка, зі збільшенням швидкості сканування, значення питомої ємності зменшується. ПВМ у водному розчині солі Li_2SO_4 володіє найменшою питомою ємністю, а у водному розчині K_2SO_4 – найбільшою. Це може бути пов'язано з тим, що гідратовані йони мають різний радіус Li^+ (3,82 Å), Na^+ (3,58 Å) і K^+ (3,31 Å) і, відповідно, володіють різною густиною заряду і різними рухливостями [14,15]. Виходячи з того, що гідратовані йони K^+ є найменшими, а їх йонна провідність найвища, можна зробити висновок, що їм набагато легше досягнути внутрішніх пор ПВМ, ніж Na^+ і Li^+ , а час переміщення гідратованих іонів K^+ вздовж робочих пор є найкоротшим. В результаті, ЕК на основі водного розчину K_2SO_4 володіють найбільшою питомою ємністю при великих швидкостях сканування. Отримані результати вказують на те, що ЕК на основі Li_2SO_4 електроліту мають найменші значення питомої ємності через великий радіус гідратованих іонів Li^+ і невеликі швидкості їх руху.

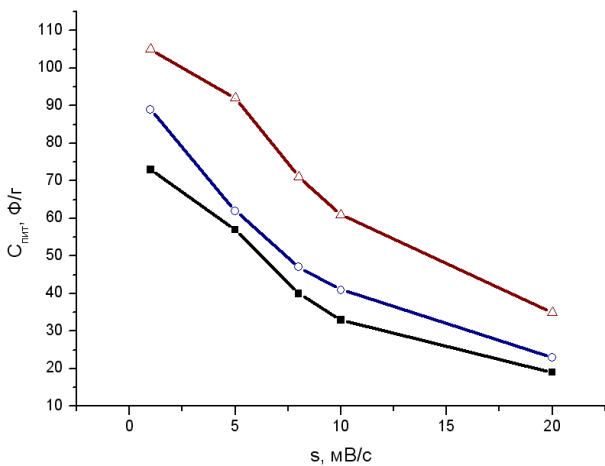


Рис. 2. Залежність питомої ємності ПВМ у 0,5М водному розчині: Li_2SO_4 —■—, Na_2SO_4 —○— і K_2SO_4 —Δ— від швидкості сканування.

При малих швидкостях сканування, більше йонів з малим йонним діаметром можуть бути розміщені в порах ПВМ, оскільки цей процес не визначений кінетикою. У результаті ємність збільшується в порядку $\text{Li}^+ < \text{Na}^+ < \text{K}^+$.

На основі ПВМ були сформовані лабораторні зразки ЕК в корпусах типорозміром “2525”. В якості електроліту використовували 0,5М водний розчин Li_2SO_4 , Na_2SO_4 і K_2SO_4 . Для сформованих ЕК здійснювались вимірювання ємності та внутрішнього опору.

Про наявність внутрішнього опору в ЕК свідчить різкий спад напруги при сталому розрядному струмі. Найбільш наближеним до практичних застосувань методом вимірювання внутрішнього опору ЕК (R) є метод, який полягає в осцилографічній фіксації спаду

напруги (ΔU) конденсатора в момент підключення його до певного зовнішнього опору. На рис. 3 наведено залежність спаду напруги ЕК від прикладеного струму розряду. Якщо спад напруги, який визначається $\Delta U_R = IR$, перевищує 20 % від максимальної напруги, тоді струм розряду повинен бути понижений в два, п'ять чи десять раз [16].

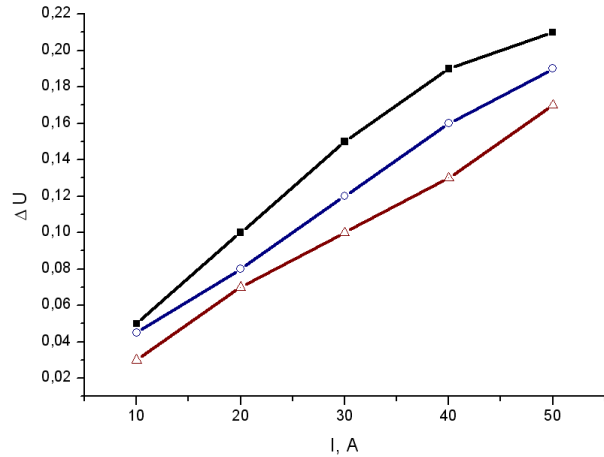


Рис. 3. Залежність спаду напруги ЕК у 0,5М водному розчині: Li_2SO_4 —■—, Na_2SO_4 —○— і K_2SO_4 —Δ— від розрядного струму.

За допомогою гальваностатичного методу була визначена питома ємність досліджуваних зразків. Суть даного методу полягає у встановленні залежності потенціалу U від часу t при незмінному струмі. Залежність питомої ємності ЕК від прикладеного струму представлено на рис. 4. Як видно з рисунку, для всіх досліджуваних зразків значення ємності зменшується із зростанням розрядного струму. Максимально можливий прикладений струм розряду становить 50 мА, оскільки при подальшому його збільшенні спад напруги при розряді перевищує 20% від максимальної напруги, тобто зростає внутрішній опір електрохімічної системи.

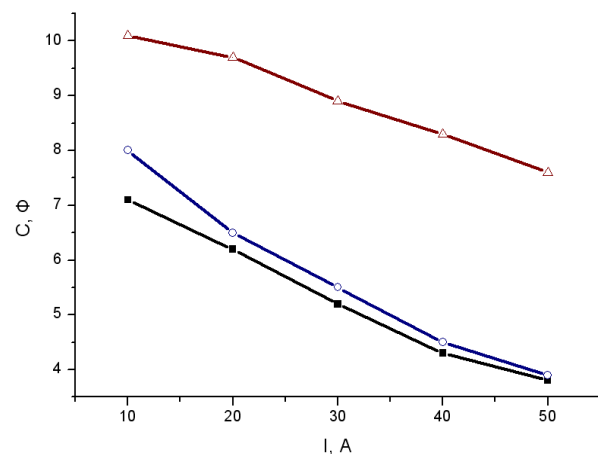


Рис. 4. Залежність ємності ЕК у 0,5М водному розчині: Li_2SO_4 —■—, Na_2SO_4 —○— і K_2SO_4 —Δ— від розрядного струму.

Висновки

Досліджено електрохімічні властивості ПВМ в 0,5 моль/л водному розчині Li_2SO_4 , Na_2SO_4 і K_2SO_4 . Згідно даних потенціодинамічних досліджень встановлено, що питома ємність вуглецевих матеріалів залежить від їх електрохімічно доступної площі поверхні, яка приймає участь у формуванні ПЕШ. Показано, що швидкість переміщення гідратованих йонів в об'ємі електроліту і в межах внутрішніх пор електрода з ПВМ збільшується в порядку $\text{Li}^+ < \text{Na}^+ < \text{K}^+$, в результаті чого, ємність електрохімічних систем на основі ПВМ в трьох електролітах збільшується в порядку $\text{Li}_2\text{SO}_4 < \text{Na}_2\text{SO}_4 < \text{K}_2\text{SO}_4$. Встановлено, що для виготовлення ЕК з великою потужністю і високою густиною енергії, більше підходять водні електроліти на основі K^+ і Na^+ , ніж електроліти на основі Li^+ . Дані результати є важливими при створенні нових гібридних суперконденсаторів.

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

Остафійчук Б.К. – член.-кор. НАН України, професор;
Вишиванюк М.В. – кандидат економічних наук, доцент кафедри економіки;
Іванічок Н.Я. – аспірант кафедри матеріалознавства і новітніх технологій;
Рачій Б.І. – кандидат фізико-математичних наук, м.н.с. кафедри матеріалознавства і новітніх технологій;
Будзуляк І.М. – доктор фізико-математичних наук, професор кафедри матеріалознавства і новітніх технологій;
Лісовський Р.П. – кандидат фізико-математичних наук, н.с. спільної науково-дослідної лабораторії фізики магнітних плівок.

- [1] An Electrochemical Capacitor Based on a $\text{Ni}(\text{OH})_2/\text{Activated Carbon Composite Electrode}$ / J.H. Park, O.O. Park, K.H. Shin, C.S. Jin, J.H. Kim // *Electrochemical and Solid-State Letters*.–2002.– Vol. **5**. – P. H7-H10.
- [2] Hong M.S. Use of KCl Aqueous Electrolyte for 2 V Manganese Oxide/Activated Carbon Hybrid Capacitor / M.S. Hong, S.H. Lee, S.W. Kim // *Electrochemical and Solid-State Letters*.–2002.– Vol. **5**. – P. A227-A230.
- [3] Khomenko V. High-energy density graphite/AC capacitor in organic electrolyte / V. Khomenko, E. Raymundo-Piñero, F. Béguin // *Journal of Power Sources*.–2008.– Vol. **177**. – P. 643-651.
- [4] Wang Y.-G. A new concept hybrid electrochemical supercapacitor: Carbon/ LiMn_2O_4 aqueous system / Yong-Gang Wang, Yong-Yao Xia // *Electrochemistry Communications*.–2005.– Vol. **7**. – P. 1138-1142.
- [5] Liu H. The electrochemical capacitance of nanoporous carbons in aqueous and ionic liquids / H. Liu, G. Zhu // *Journal of Power Sources*.–2007.– Vol. **171**. – P. 1054-1061..
- [6] Xu. B. Room temperature molten salt as electrolyte for carbon nanotube-based electric double layer capacitors / B. Xu, F. Wu, R. Chen, G. Cao, S. Chen, G. Wang, Y. Yang // *Journal of Power Sources*.–2006.– Vol. **158**. – P. 773-778.
- [7] Liu P. Influence of temperature and electrolyte on the performance of activated-carbon supercapacitors / P. Liu, M. Verbrugge, S. Soukiazian, // *Journal of Power Sources*.–2006.– Vol. **156**. – P. 712-718.
- [8] Asymmetric electric double layer capacitors using carbon electrodes with different pore size distributions / L. Wang, T. Morishita, M. Toyoda, M. Inagaki // *Electrochimica Acta*.–2007.– Vol. **53**. – P. 882-886.
- [9] Nanowindow-Regulated Specific Capacitance of Supercapacitor Electrodes of Single-Wall Carbon Nanohorns / C.M. Yang, Y.J. Kim, M. Endo, H. Kanoh, M. Yudasaka, S. Iijima, K. Kaneko // *Journal of the American Chemical Society*.–2007.– Vol. **129**. – P. 20-21.
- [10] Supercapacitor electrodes from new ordered porous carbon materials obtained by a templating procedure / C. Vix-Guterl, S. Saadallah, K. Jurewicz, E. Frackowiak, M. Reda, J. Parmentier, J. Patarin, F. Béguin // *Materials Science and Engineering*.–2007.– Vol. **108**. – P. 148-155.
- [11] Рачій Б.І. Морфологія та електрохімічні властивості термічно модифікованого нанопористого вуглецю: автореф. дис. на здобуття наук. ступеня канд. фіз.-мат. наук: спец. 01.04.18 “Фізика і хімія поверхні” / Б.І. Рачій. – Івано-Франківськ, 2010. – 20 с.
- [12] Патент N 45576A. Україна. МКП⁷ H01G2/00, H01G4/00, H01G5/00, H01C7/00. Молекулярний накопичувач енергії / Будзуляк І.М., Григорчак І.І., Миронюк І.Ф., Остафійчук Б.К. Прикарпатський національний університет ім. В. Стефаника; заявлено 23.01.2001; опубліковано 15.04.2002, Бюл. № 4.
- [13] Aurbach D. Electrochemical Li-insertion processes into carbons produced by milling graphitic powders: the impact of the carbons surface chemistry / D. Aurbach, B. Markovsky, A. Nimberger [Eds] // *Journal of The Electrochemical Society*. – 2002.– Vol. **149**, № 2. – P. A152–A161.
- [14] Lee H.Y. Electrochemical capacitors with KCl electrolyte / H.Y. Lee, V. Manivannan, J.B. Goodenough // *Comptes Rendus de l'Académie des Sciences - Series IIC - Chemistry*.–1999.– Vol. **2**. – P. 565-577.
- [15] Reddy R.N. Sol-gel MnO_2 as an electrode material for electrochemical capacitors / R.N. Reddy, R.G. Reddy // *Journal of Power Sources*.–2003.– Vol. **124**. – P. 330-337.

- [16] Kurzweil P. AC Impedance Spectroscopy – a powerful tool for the characterization of materials and electrochemical power sources / P. Kurzweil // *Proceedings The 12-th International Seminar on Double Layer Capacitors and Similar Energy Storage Devices. Deerfield Beach. Florida (USA)*. – 2004. –Vol. **14**. – P. 18–32.

Б.К. Остафійчук, М.В. Vyshyvanyuk, N.Y. Ivanichok, B.I. Rachiy,
I.M. Budzulyak, R.P. Lisovsky

The Behavior of Porous Carbon Material in Li_2SO_4 , Na_2SO_4 and K_2SO_4 Water Electrolytes

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

The electrochemical behavior of porous carbon material (PCM) in 1 mol/l Li_2SO_4 , Na_2SO_4 and K_2SO_4 aqueous electrolytes is investigated in the article. The cyclic voltammetric curves at different scan rates show that specific capacity of electrochemical system on base of PCM and those electrolytes increase in the order of $\text{Li}_2\text{SO}_4 < \text{Na}_2\text{SO}_4 < \text{K}_2\text{SO}_4$. This is due to increase of hydrated ions mobility in the bulk electrolyte and in the inner pores of PCM electrode in the order of $\text{Li}^+ < \text{Na}^+ < \text{K}^+$. The above results give the possibility to form the hybrid supercapacitors with predicted characteristics.

Key words: porous carbon material, hybrid supercapacitor, electrochemical supercapacitor, electric double layer.