

*Досліджено механізм процесу електро-сорбції йоду мікропористих активованих вуглецевих матеріалів з метою їх використання в молекулярних накопичувачах енергії. Встановлено ефективність гальваностатичного циклу й кінетичну оборотність процесу. Зроблено порівняння експериментальних залежностей з теоретичними. Розроблено еквівалентну електричну схему (ЕЕС) межі розділу поверхневої сполуки йоду з електролітом*

**Ключові слова:** адсорбція Фрумкіна, активовані вуглецеві матеріали, питома псевдоємність, молекулярні накопичувачі енергії

---

*Исследован механизм процесса электро-сорбции йода микропористых активированных углеродных материалов с целью их использования в молекулярных накопителях энергии. Установлена эффективность гальваностатического цикла и кинетическая обратимость процесса. Проведено сравнение экспериментальных зависимостей с теоретическими. Разработана эквивалентная электрическая схема границы раздела поверхностного соединения йода с электролитом*

**Ключевые слова:** адсорбция Фрумкина, активированные углеродные материалы, удельная псевдоёмкость, молекулярные накопители энергии

УДК 541.136.88, 541.135  
DOI: 10.15587/1729-4061.2016.65444

# ДОСЛІДЖЕННЯ МЕХАНІЗМУ ЄМНІСНОГО ЗАРЯДУ АКТИВОВАНИХ ВУГЛЕЦЕВИХ МАТЕРІАЛІВ В РОЗЧИНІ ZNІ<sub>2</sub>

**І. Я. Дупляк**  
Аспірант\*

E-mail: ivandupliak@yahoo.com

**Б. П. Бахматюк**

Кандидат хімічних наук, доцент\*

E-mail: bakhmatyukb@gmail.com

**А. С. Курепа**

Кандидат фізико-математичних наук, доцент\*

E-mail: andry.kur@gmail.com

**І. І. Григорчак**

Доктор технічних наук, професор, завідувач кафедри\*

E-mail: ivan\_gryg@ukr.net

\*Кафедра прикладної фізики і наноматеріалознавства  
Національний університет "Львівська політехніка"  
вул. С. Бандери, 12, м. Львів, Україна, 79013

## 1. Вступ

Активовані вуглецеві матеріали (АВМ) характеризуються екологічною чистотою, хімічною стійкістю, доброю поляризованістю й електричною провідністю, розвиненою пористою структурою з великою поверхнею, низькою вартістю й відносно нескладною технологією отримання з природної сировини. Завдяки цьому АВМ використовуються в електрохімічних суперконденсаторах, сонячних фотоперетворювачах, паливних елементах [1–4]. АВМ є найбільш доступними й розповсюдженими матеріалами для побудови конденсаторів подвійного електричного шару (ПЕШ). Поряд з оксидами й нітридами металів, які мають здатність до високого псевдоємнісного заряду, високі псевдоємнісні характеристики АВМ забезпечують процеси електрохімічної інтеркаляції воднем і електросорбції йодом [5, 6]. В фундаментальній праці [5] обґрунтована природа і теоретичні основи псевдоємнісного заряду, що забезпечує більш до 100 разів питоми ємності в  $\Phi \times \text{г}^{-1}$  в порівнянні з ємностями ПЕШ. В роботі [6] досліджено енергетичні показники процесу електросорбції йоду мікропористим АВМ з питомаю поверхнею ( $S_{\text{п}}=1900 \text{ м}^2$ ), розраховано максимальний питоми електричний заряд моношарового покриття

атомами йоду ( $q_{\text{I}}=0,76 \text{ Кл} \times \text{г}^{-1}$ ), показано, що досліджений процес добре вписується до моделі адсорбції за Ленгмюром з малим параметром міжатомної взаємодії в адсорбційному моношарі (g). В роботах [5, 7] проведено аналіз ізотерми адсорбції (ІА) в електрохімічному вигляді на прикладі процесу електросорбції водню на платині. Вона показує зміну електродного потенціалу E від величини фракційного покриття поверхні ( $\theta$ ):

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

$$E - E^0 = (RT/F) \ln \theta / (1 - \theta) + (RT/F) g \theta. \quad (2)$$

Також в цих роботах представлені формули для розрахунку залежності псевдоємності ( $C_{\text{p}}$ ) від  $\theta$ :

$$C_{\text{p}} = q_{\text{H}} (d\theta_{\text{H}} \times dE^{-1}),$$

$$C_{\text{p}} = q_{\text{H}} F \times (RT)^{-1} \times \theta (1 - \theta) \times \{(1 + g\theta(1 - \theta))^{-1}\}. \quad (3)$$

Співвідношення для адсорбції за моделлю Фрумкіна (1)–(3) при  $g=0$  відповідають адсорбції Ленгмюра.

В літературі не виявлено даних про використання АВМ в молекулярних накопичувачах енергії (МНЕ) попередньо адсорбованого йодом з розчинів трийо-

дидів. Ефективний електрод для молекулярних накопичувачів енергії (МНЕ), що працює на оборотньому акумулюванні електричного заряду на високорозвиненій поверхні мікропор з розміром ( $d \leq 20$  нм), повинен забезпечити максимальні значення  $\theta$ ,  $q$  і кінетичну оборотність процесу. Цього можна досягнути, як було показано в попередній роботі [6], за результатами досліджень процесу електросорбції йоду різними мікропористими АВМ з великою площею поверхні  $S_p = 1900 \text{ м}^2$ . Пошук нових АВМ здатних ефективно працювати в якості поляризованих електродів є достатньо актуальним для створення МНЕ.

## 2. Аналіз літературних даних та постановка проблеми

В роботі [6] досліджено процес електросорбції йоду на поверхні більших мікропор ( $0,7 \text{ нм} \leq d \leq 2 \text{ нм}$ ) АВМ з питомою поверхнею  $S_{\text{мікро}} = 1810 \text{ м}^2 \times \text{г}^{-1}$ . У цій роботі отримано  $7376 \text{ Ф} \times \text{г}^{-1}$ , досліджено термодинаміку процесу, визначено максимальні теоретичні значення питомих ємності ( $C$ ) і енергії ( $W$ ), встановлено кінетичну оборотність процесу, показано високий вихід практичних значень  $C$  і  $W$ . Але в цій роботі не було досліджено адсорбцію з розчинів триїодидів.

Адсорбція йоду АВМ була досліджена в роботах [8, 9] для визначення йодного числа  $N_I$  для швидкої порометрії. В цих роботах було визначено, що цей процес – це фізична моношарова адсорбція атомів йоду з діаметром  $d = 0,452 \text{ нм}$ , а також розроблена електрохімічна методика для визначення  $N_I$ , але можливість використання процесу в енергетичних пристроях не обговорювалась. В роботах [10–12] досліджені йодні наноконденсати АВМ в літій-йонному конденсаторі, що призводять до збільшення питомої ємності. Але отримані ємності не перевищують  $45 \text{ мАгод} \times \text{г}^{-1}$  ( $162 \text{ Кл} \times \text{г}^{-1}$ ), що пов'язано з досягненням малих значень фракційного поверхневого покриття мікропор і мезопор АВМ йодом. А в роботах [13–16] показано суттєвий вплив йодидних розчинів, що призводить до значного підвищення ємності суперконденсаторів. Цей вплив пояснюється лише активністю редокс пари  $\text{I}/\text{I}_3^-$ , яка створюється в електроліті. Він дозволяє відповідно до цих робіт досягнути близько  $250 \text{ Ф} \times \text{г}^{-1}$ . В роботах [13, 14] повідомляється про досягнення псевдоємності на додатньому електроді на основі АВМ більше  $2000 \text{ Ф} \times \text{г}^{-1}$ , але використання симетричної конструкції суперконденсатора не дозволяє отримати великі псевдоємності. В роботах [15, 16] йодид був використаний як добавка з малою концентрацією в електроліті, що є недостатньою для досягнення великих псевдоємностей.

Великі псевдоємності забезпечують процеси заряду субмікропор АВМ йодом за інтеркаляційним механізмом, як це було показано в роботах [17, 18]. Тут показана можливість реалізації псевдоємностей більше  $2000 \text{ Ф} \times \text{г}^{-1}$ . А обмеження псевдоємності в цих роботах зумовлено малим вмістом поверхні більших мікропор ( $0,7 \text{ нм} \leq d \leq 2 \text{ нм}$ ) АВМ.

Проведений огляд робіт показує багато невірних частин процесу адсорбції йоду АВМ з метою використання в молекулярних накопичувачах енергії та встановлення загального механізму адсорбції. В літературі не виявлено даних про використання комерційного АВМ “Norit DLC Super 30” (АВМ1) в яко-

сті поляризованого електроду в розчинах йодидів для МНЕ, хоча відомі фізико-хімічні властивості й будова пористої структури цього матеріалу робить його цікавим для дослідження ефективності використання в МНЕ. А електрохімічні й термодинамічні особливості АВМ Norit DLC Supra 30” (АВМ2) ще є невідомістю досліджені. Тому дослідженню особливостей електрохімічних і термодинамічних властивостей АВМ1 і АВМ2 присвячена робота.

## 3. Ціль та задачі дослідження

Метою роботи є встановлення характеру процесів на катоді і аноді в системі МНЕ, визначити потенціал розблокування поверхні і кінетичну оборотність процесу. Встановити ефективність фізичної адсорбції йоду з розчину триїодиду для використання в МНЕ. Вивчити особливості термодинаміки процесу фізичної адсорбції йоду. Встановити механізм створення псевдоємності на поверхні мікропор АВМ. Розробити ЕЕС межі розділу зарядженого електроду з розчином йодиду.

Для досягнення сформульованої мети були поставлені наступні завдання:

- дослідити електрохімічні властивості АВМ і  $\text{Zn}$  в 25 % розчині  $\text{ZnI}_2$  за двох і трьохелектродними схемами вимірювання;
- використовуючи метод вимірювання електрорушійної сили та її температурної залежності, визначити основні термодинамічні функції досліджуваного процесу;
- побудувати теоретичні й експериментальні залежності дослідженого процесу;
- здійснити вимірювання діаграм Найквіста і провести моделювання імпедансних даних до ЕЕС.

## 4. Матеріали та методи дослідження

### 4. 1. Досліджувані матеріали та обладнання, що використовувались експерименти

В роботі досліджувались АВМ1 і АВМ2 комерційні АВМ, а також були використані  $\text{ZnI}_2$  ( $\geq 98$  %, Aldrich),  $\text{I}_2$  ( $\geq 98$  %, Aldrich) та  $\text{Zn}$  фольга (99,999 %, Aldrich). АВМ2 був мікропористий матеріал з загальною питомою поверхнею за БЕТ  $S_T = 1900 \text{ м}^2 \times \text{г}^{-1}$ . Вміст мікропор складає  $S_{\text{мікро}} = 1810 \text{ м}^2 \times \text{г}^{-1}$ , а мезопор  $S_{\text{мезо}} = 90 \text{ м}^2 \times \text{г}^{-1}$ . Більш повно матеріал описаний в [6]. АВМ1 – мікропористий матеріал  $S_T$  за БЕТ =  $S_{\text{мікро}} + S_{\text{мезо}} = 1540 \text{ м}^2 \times \text{г}^{-1} + 60 \text{ м}^2 \times \text{г}^{-1} = 1600 \text{ м}^2 \times \text{г}^{-1}$  [19, 20]. Загальний об'єм пор склав  $0,6 \text{ см}^3 \times \text{г}^{-1}$  і середній розмір мікропор був  $1,24 \text{ нм}$ . Всі електрохімічні вимірювання були зроблені з використанням вимірювального комплексу AUTOLAB PGSTAT 30 “ECO CHEMIE”.

### 4. 2. Методика визначення показників властивостей зразків

Для досліджень виготовлялись плівкові електроди з активною масою  $m_a = 4\text{--}5 \text{ мг}$ , геометричною поверхнею  $S = 1 \text{ см}^2$ , товщиною  $d = 0,1 \text{ мм}$ , з додаванням 5 % тефлону і 10 % ацетиленової сажі, напресуванням їх на сталеву сітку. Для вимірювань збирались двох і трьохелектродні комірки з цинковим анодом ( $S = 2 \text{ см}^2$ ) та нормальним хлорсрібним електродом порівняння. В

якості електроліту використовувався 25 % розчин ZnI<sub>2</sub> у воді. Електродні потенціали перераховувались відносно стандартного водневого електроду. Гальваностатичні розряди (ГР) і ГЦ вимірювались при струмовому навантаженні ( $i=1 \text{ A}\cdot\text{г}^{-1}$ ). Циклічні вольтамперограми записувались на швидкості розгортки потенціалу ( $v=10^{-3} \text{ В}\cdot\text{с}^{-1}$  і  $v=2\times 10^{-5} \text{ В}\cdot\text{с}^{-1}$ ). Електрохімічна імпедансна спектроскопія (ЕІС) вихідних і адсорбованих зразків з розчину була проведена в частотному діапазоні  $10^{-3}$ – $10^5$  Гц з амплітудою змінного струму 0,005 В. Моделювання електричних еквівалентних схем (ЕЕС) для відповідності імпедансним даним, було проведено за допомогою комп'ютерної програми ZView-2. Для адсорбції зразків використовувався насичений розчин Zn[I<sub>3</sub>]<sub>2</sub> у воді. Температурна залежність ЕРС була виміряна за допомогою термостата ТW2 при температурах 25–60 °С. Теоретичні і експериментальні ІА були представлені для поляризації електроду  $\Delta E=E-E^0$ , відповідно до співвідношення (2). Експериментальні  $C_{п,р}$  були визначені з однаковим кроком  $dU=0,01 \text{ В}$  і використанням відповідних змін  $d\theta_1$  за відомою формулою [7]:

$$C_{п} = q_1 (d\theta_1/dU), \tag{4}$$

тут  $q_1=0,76 \text{ Кл}\cdot\text{м}^{-2}$  є максимальний електричний заряд моношарового покриття атомами йоду м<sup>2</sup> поверхні АВМ ( $\theta_1 = 0,99$ ).

$C$ ,  $\theta$ ,  $\eta$  ГЦ були визначені за відомими формулами:

$$C_3 = I_3 \cdot t_3 (m_a)^{-1}, \tag{5}$$

$$C_p = I_p \cdot t_p (m_a)^{-1}, \tag{6}$$

$$\theta_1 = C_p \cdot (C_{I,мак})^{-1}, \tag{7}$$

$$C_{I,мак} = q_1 S_T,$$

$$\eta = (C_d) \cdot (C_c)^{-1} \cdot 100 \%, \tag{8}$$

тут  $C_3$ ,  $C_p$  – зарядна і розрядна 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 АВМ ( $\theta_1=0,99$ );  $C_{I,мак} = q_1 \cdot S_T = 0,76 \text{ Кл}\cdot\text{м}^{-2} \cdot 1600 \text{ м}^2\cdot\text{г}^{-1} = 1216 \text{ Кл}\cdot\text{г}^{-1}$  для АВМ1 і  $C_{I,мак} = 1444 \text{ Кл}\cdot\text{г}^{-1}$  для АВМ2;  $\eta$  – кулонівська ефективність ГЦ.

### 5. Результати дослідження електрохімічних і термодинамічних властивостей електродів на основі АВМ1 і АВМ2

Електрохімічні властивості АВМ були досліджені в системі прототипу МНЕ:



тут  $\text{C}^*$  поверхня АВМ, як це, наприклад, показано на рис. 1, 2.

Як видно на рис. 1, ГЦ від 1,1 В до 1,26 В характеризується досить великим значенням  $C_p=997 \text{ Кл}\cdot\text{г}^{-1}$  ( $\theta=0,82$ ) з  $\eta=83 \%$ . Для встановлення характеру проце-

сів на АВМ1 – катоді і Zn-аноді були виміряні відповідні їм ГЦ на проміжку 0,4–0,58 В за трьох електродною схемою, рис. 1, б. Тут добре видно, що АВМ1 має розрядну поляризацію електроду  $\Delta E=0,15 \text{ В}$  і розрядну ємність  $1021 \text{ Кл}\cdot\text{г}^{-1}$  ( $\theta=0,84$ ). В той же час поляризацію на Zn-аноді (рис. 2, б) можна прийняти за 0.

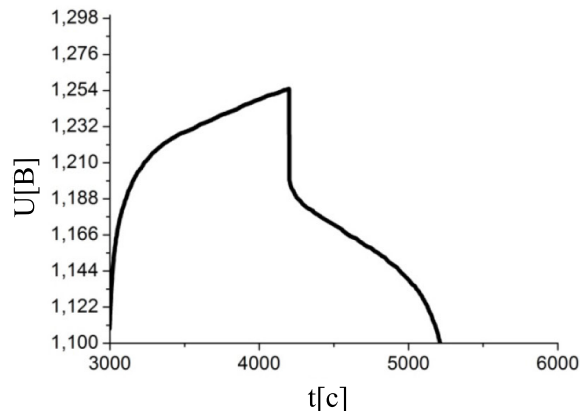


Рис. 1. ГЦ АВМ1 виміряний за двоелектродною схемою вимірювання в 25 % ZnI<sub>2</sub> при  $i=1 \text{ A}\cdot\text{г}^{-1}$

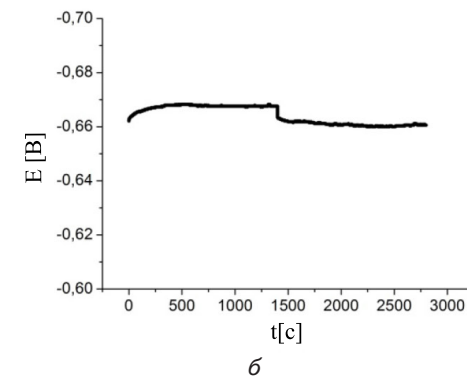
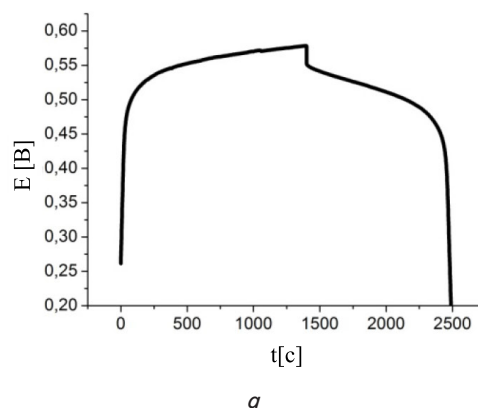


Рис. 2. ГЦ виміряні за трьохелектродною схемою вимірювання в 25 % ZnI<sub>2</sub> при  $i=1 \text{ A}\cdot\text{г}^{-1}$  для: а – АВМ1, б – Zn

Для визначення проміжку псевдоємнісного заряду–розряду та потенціалу розблокування поверхні АВМ1 була записана ЦВА (рис. 3, а). На ЦВА чітко видно область, яка є типовою залежністю подвійного електричного шару в межах 0,35–0,30 В та область з домінуючою псевдоємністю в межах 0,35–0,55 В. Як видно на рис. 3, б ЦВА, яка була записана у проміжку 0,325–0,55 В має анодний максимум  $E_{макс}=0,51 \text{ В}$

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.

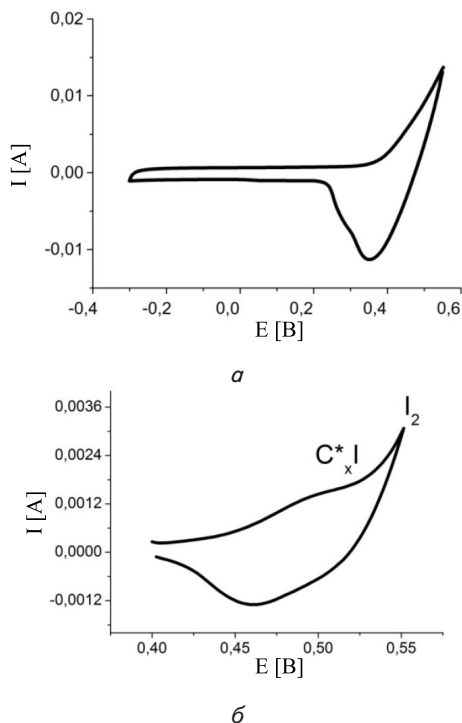


Рис. 3. Потенціодинамічні залежності АВМ2 в 25 % ZnI<sub>2</sub> виміряні за трьохелектродною схемою: а –  $v_p=10^{-3}$  В×с<sup>-1</sup>, б –  $v_p=2 \times 10^{-5}$  В×с<sup>-1</sup>

Адсорбовані способом експозиції електродів в розчині ZnI<sub>3</sub> піддавались ГР (рис. 4, а, 5, а). ГР АВМ1 (рис. 4, а) характеризується  $C_p=1200$  Кл×г<sup>-1</sup>, що відповідає повному фракційному покриттю поверхні АВМ  $\theta=0,98$ . А ГР АВМ2 (рис. 5, а) показують менше значення  $C_p=972$  Кл×г<sup>-1</sup> при значно меншому  $\theta=0,67$ .

Діаграми Найквіста (ДН) вихідних й адсорбованих зразків, а також відповідно до ЕЕС, представлені на рис. 6, 7 (вставка). Вихідні зразки виміряні на електродних потенціалах, які не досягають потенціалів розблокування показують на частоті 10<sup>-3</sup> Гц  $C_{\text{п}}=0,2$  Ф×м<sup>-2</sup> (АВМ1) і  $C_{\text{п}}=0,1$  Ф×м<sup>-2</sup> (АВМ2).

Ситуація радикально змінюється для адсорбованих йодом зразків, які досягають максимальних потенціалів 0,55 В і великих псевдоємностей на частоті 10<sup>-3</sup> Гц ( $C_{\text{п}}=8,5$  Ф×м<sup>-2</sup> (АВМ1) і  $C_{\text{п}}=8,1$  Ф×м<sup>-2</sup> (АВМ2)) та отриманими за даними ЕЕС  $C_{\text{п}}=8,8$  Ф×м<sup>-2</sup> (АВМ1) і  $C_{\text{п}}=7,01$  Ф×м<sup>-2</sup> (АВМ2).

Проведено моделювання відповідно до ЕЕС (рис. 7, б, вставка) на якій ланка R–СРЕ представляє опір та неідеальну ємність (СРЕ) транспортних пор, а ланки R2–С2 і R3–С3 розбита на два діапазони. Для заряду іонами йоду доступна вся поверхня АВМ, при цьому R2–С2 відповідає більшим порам, а R3–С3 меншим. Дані моделювання для кожної ланки представлені у вигляді постійної часу  $\tau=RC$ , які мають значення  $\tau_2=17,6$  Ом×17,9 Ф=315 с і  $\tau_3=1,9$  Ом×42,2 Ф=82 с (АВМ1) і  $\tau_2=5,5$  Ом×33 Ф=182 с і  $\tau_3=1,8$  Ом×34 Ф=61 с (АВМ2). Для встановлення механізму адсорбції йоду і визначення параметра g, за даними ГР (рис. 4, а, 5, а) були побудовані експериментальні

залежності питомої розрядної псевдоємності ( $C_{\text{п,р}}$ ) від  $\theta$  та ізотерми десорбції (ІД). Експериментальні залежності  $C_p$  від  $\theta$  (рис. 8) були побудовані з використанням формул (4) і (5). Шляхом підставлення максимальних значень  $C_p$  і  $\theta$  в формулу (3) розраховано значення параметра g. Теоретичні ІД і залежність  $C_{\text{п}}$  від  $\theta$  були побудовані за співвідношеннями (2) і (3) з врахуванням визначених параметрів g, рис. 8.

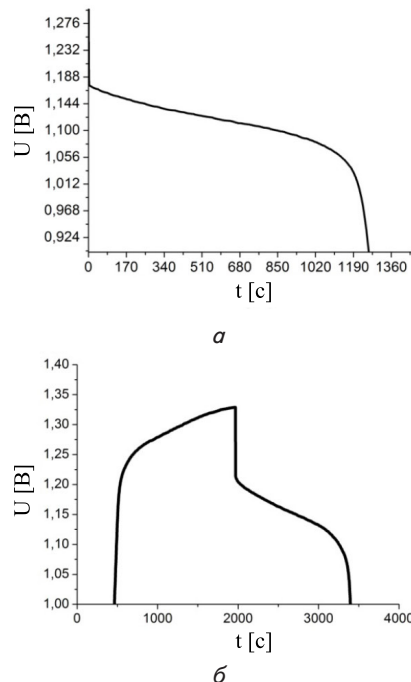


Рис. 4. ГЦ АВМ1 в 25 % ZnI<sub>2</sub> при  $i=1$  А×г<sup>-1</sup>: а – після 1,5 год. експозиції в I<sub>3</sub>, б – електрохімічне гальваностатичне циклювання при  $i=1$  А×г<sup>-1</sup>

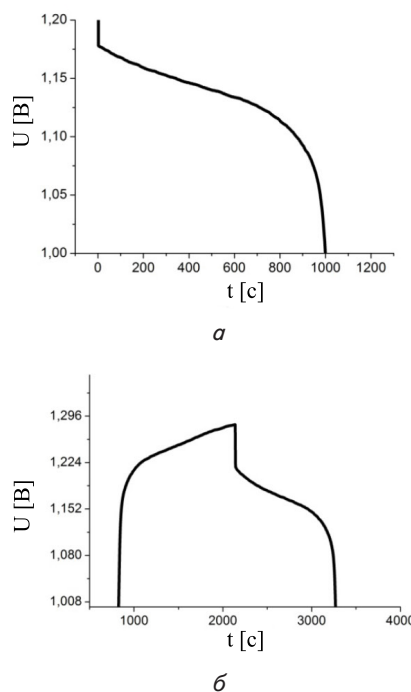
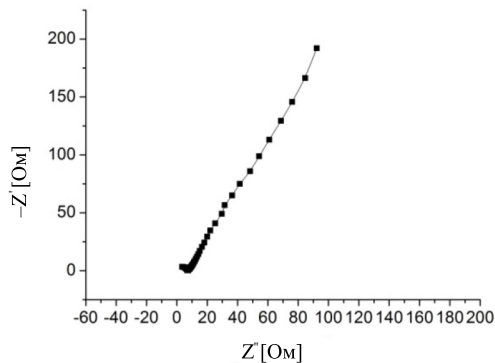
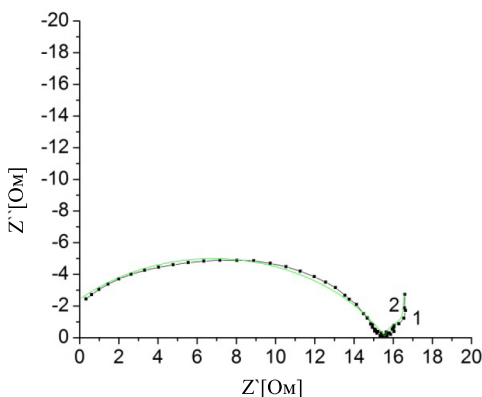


Рис. 5. ГР АВМ2 в 25 % ZnI<sub>2</sub> при  $i=1$  А×г<sup>-1</sup>: а – після 1,5 год. експозиції в I<sub>3</sub>, б – електрохімічне гальваностатичне циклювання при  $i=1$  А×г<sup>-1</sup>

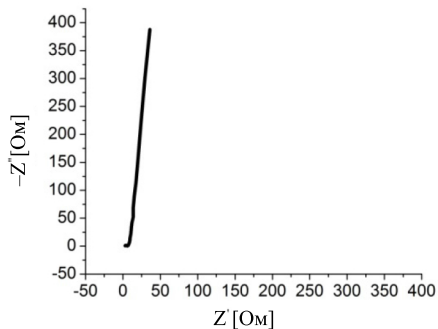


а

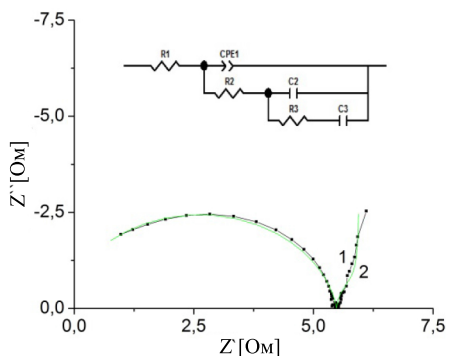


б

Рис. 6. Імпедансні діаграми АВМ1: а – вихідний і б – адсорбований



а



б

Рис. 7. Імпедансні діаграми АВМ2: а – вихідний і б – адсорбований (1-експеримент, 2-модель), на вставці ЕЕС

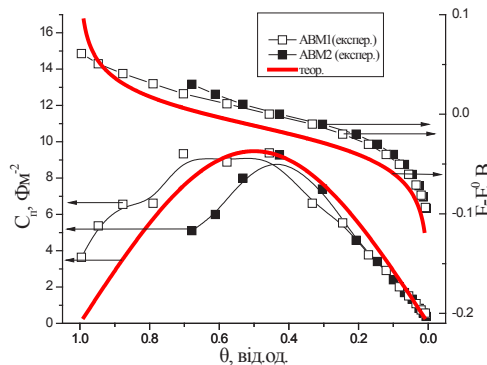


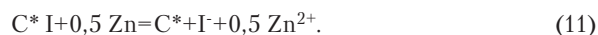
Рис. 8. Залежність псевдоємності  $C_p$  та поляризації  $E-E_0$  від фракційного покриття поверхні  $\theta$ , для матеріалів АВМ1, АВМ2 та відповідні їм теоретичні залежності

Розряджені зразки АВМ1 та АВМ2 були піддані звичайному електрохімічному циклюванню (рис. 4, б, 5, б). При цьому АВМ1 не змінив своєї розрядної ємності, а характеризується  $C_p=1200 \text{ Кл}\times\text{г}^{-1}$  і  $\eta=95\%$  (рис. 4, б). А матеріал АВМ2 дещо підвищує параметри розряду  $C_p=1079 \text{ Кл}\times\text{г}^{-1}$  і  $\eta=91\%$  (рис. 5, б).

Для визначення головних термодинамічних функцій для процесу електросорбції йоду були використані добре відомі термодинамічні співвідношення [21, 22] і табличні дані [23, 24]. Температурні залежності ЕРС були виміряні в системі прототипу МНЕ в зарядженому стані ( $\theta=0,5$ ):



тут  $\text{C}^* \text{I}$  адсорбційна поверхнева сполука. Струмотворчий процес для даної системи можна представити [6]:



Для даної системи нами була отримана залежність електрорушійної сили від температури, в межах від  $25^\circ\text{C}$  до  $60^\circ\text{C}$ , яка представлена на рис. 9. Відповідно до рис. 9, було визначено параметри  $dE^0/dT$  та  $E^0$ , для електрохімічно зарядженого матеріалу АВМ1, які склали  $dE^0/dT=-0,62 \text{ мВ/К}$  ( $E^0=1,236 \text{ В}$ ). Також дані параметра  $dE^0/dT$  було визначено для матеріалів АВМ1 та АВМ2 після експозиції в розчині  $\text{ZnI}_3$ , 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  $E^0=1,22 \text{ В}$ ) відповідно.

Стандартне значення ентропії процесу було визначено за відомою формулою:

$$\Delta S_{\text{пр}}^0 = n \times F \times dE^0/dT. \tag{12}$$

Зміна вільної енергії Гіббса струмотворчого процесу (2) при  $298 \text{ К}$  була розрахована за відомою формулою:

$$\Delta G_{\text{пр}}^0 = -n \times F \times E^0. \tag{13}$$

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

$$\Delta G_{\text{ф}}^0(\text{C}_x\text{I}) = \Delta G_{\text{ф}}^0(\text{I}^-) + 0,5 \Delta G_{\text{ф}}^0(\text{Zn}^{2+}) - \Delta G_{\text{пр}}^0. \tag{14}$$

Розраховані значення представлені в табл. 1.

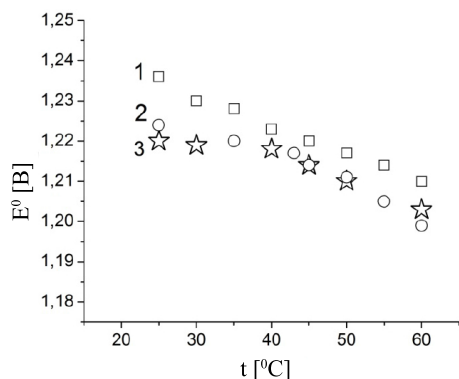


Рис. 9. Температурні залежності ЕРС системи МНЕ в зарядженому стані: АВМ1 заряджений електрохімічно (1), АВМ1 заряджений з розчину (2), АВМ2 заряджений з розчину (3)

Таблиця 1

Значення термодинамічних параметрів струмотворчого процесу (11) при 298 К

| Матеріал  | $\Delta G^0_{пр.}$ , кДж | $\Delta H^0_{пр.}$ , кДж | $\Delta S^0_{пр.}$ , ДжК <sup>-1</sup> |
|---|--------------------------|--------------------------|--|
| АВМ1 (електрохім.)                              | -119,255                 | -137,082                 | -59,821                                |
| АВМ1 (розчин Zn[I <sub>3</sub> ] <sub>2</sub> ) | -119,255                 | -135,357                 | -54,032                                |
| АВМ2 (розчин Zn[I <sub>3</sub> ] <sub>2</sub> ) | -116747                  | -138,599                 | -73,329                                |

За відомим співвідношенням розраховуємо стандартну ентальпію процесу:

$$\Delta H^0_{пр} = \Delta G^0_{пр} + \Delta S^0_{пр} T. \quad (15)$$

Стандартну ентальпію  $\Delta H^0_{ф}(C^*I)$  утворення сполуки визначили за співвідношенням (16), скориставшись табличними значеннями  $\Delta H^0_{ф}(I^-)$  та  $\Delta H^0_{ф}(Zn^{2+})$ :

$$\Delta H^0_{ф}(C^*I) = \Delta H^0_{ф}(I^-) + 0,5 \Delta H^0_{ф}(Zn^{2+}) - \Delta H^0_{пр}. \quad (16)$$

Тоді стандартна ентропія  $S^0(C_xI)$  рівна:

$$S^0(C^*I) = (\Delta H^0_{ф} - \Delta G^0_{ф}) / T. \quad (17)$$

Використовуючи значення отримані в (10) та (15), а також добре відомі значення для  $S^0(Zn^{2+})$ ,  $S^0(I^-)$ ,  $S^0(Zn)$ , було визначено стандартну ентропію матеріалу АВМ:

$$S^0(C^*) = \Delta S^0_{пр} - S^0(I^-) - 0,5 S^0(Zn^{2+}) + S^0(C^*I) + 0,5 S^0(Zn). \quad (18)$$

Визначені значення термодинамічних функцій представлені в табл. 2.

Визначені значення термодинамічних функцій представлені в табл. 2 стосуються процесу електро сорбції на досліджуваних електродах, що можна представити схемою:



Як видно з табл. 2, отримано два однакові мінусові значення  $G^0_{ф}(C^*I)$  для АВМ1 приготовленого електрохімічно і з розчину та однакові значення  $S^0(C^*)$  для

двох матеріалів, що є дуже важливим для інтерпретації термодинамічних даних. Відповідно до відомого співвідношення  $\lg K = -G^0_{ф}(C^*I) / 2,3 \times R \times T$ , маємо невелику константу адсорбційної рівноваги  $K = 10^{4,1}$  для процесу формування  $C^*I$  з простих речовин.

Таблиця 2

Значення термодинамічних параметрів формування сполуки  $C^*I$  при 298 К

| Матеріал  | $\Delta G^0_{ф}(C_xI)$ , кДж/моль | $\Delta H^0_{ф}(C^*I)$ , кДж/моль | $S^0(C^*I)$ , Дж/моль×К | $S^0(C^*)$ , Дж/моль×К |
|---|-----------------------------------|-----------------------------------|-------------------------|------------------------|
| АВМ1 (електрохім.)                              | -6,265                            | 3,362                             | 32,304                  | -60,782                |
| АВМ1 (розчин Zn[I <sub>3</sub> ] <sub>2</sub> ) | -6,265                            | 1,636                             | 26,515                  | -60,782                |
| АВМ2 (розчин Zn[I <sub>3</sub> ] <sub>2</sub> ) | -8,773                            | 4,879                             | 45,812                  | -60,782                |

### 6. Обговорення результатів дослідження електрохімічних і термодинамічних властивостей електродів на основі АВМ1 і АВМ2

Дані вимірювання в системі МНЕ (рис. 1, 2) показують, що МНЕ складається з поляризованого електрода на основі АВМ1 або АВМ2 з поляризацією  $\Delta E = 0,1 - 0,15$  В і неполяризованого цинкового електрода  $\Delta E = 0$ . Поляризація ( $\Delta U$ ) всієї системи МНЕ визначається  $\Delta E$ , тобто  $\Delta U = \Delta E$ . Розмір гідратованих іонів  $I^-$  (0,53 нм) в розчині є значно менші ніж розмір гідратованих іонів  $I_3^-$  (1,8 нм) [13, 14], які можуть утворюватись на електроді в процесі заряду за рівнянням:



Впровадження великих іонів  $I_3^-$  (1,8 нм) в мікропористу структуру АВМ з розмірами пор  $d \leq 2$  нм є проблематичним. Тому вплив редокс пари  $3I^- / I_3^-$  не враховується.

Отримання майже повного фракційного заповнення іонами йоду поверхні АВМ1 ( $\theta = 0,98$ ) з середнім розміром мікропор 1,24 нм в процесі електросорбції свідчить про повну доступність поверхні матеріалу, а матеріал АВМ2 ( $\theta = 0,75$ ) показує меншу доступність поверхні. Визначений потенціал розблокування поверхні 0,35 В на ЦВА (рис. 3, б) можна виразити відомим співвідношенням

$$\Phi_p = (\mu_\Gamma - \mu_C) / e^-, \quad (21)$$

тут  $\mu_\Gamma$ ,  $\mu_C$  – хімічні потенціали  $I^-$  і АВМ, відповідно;  $e^-$  – елементарний електричний заряд.

Різниця між анодним максимумом і катодним мінімумом на ЦВА (рис. 3), не перевищує чинний критерій оборотності, який рівний 0,056 В, а тому процес псевдоємнісного заряд-розряду іонами йоду можна вважати кінетично оборотним. Стандартний рівноважний потенціал ( $E_H^0$ ) в рівнянні Нерста можна виразити, яке можна записати відомими рівняннями:

$$E = E^0 + R \times T / F \ln \theta_1 / (1 - \theta_1); \quad (22)$$

$$E^0 = E_H^0 - R \times T / F \ln c_I. \quad (23)$$

$E^0$  в рівнянні відповідає  $\theta=0,5$ , а стандартний рівноважний потенціал ( $E_H^0$ ) в рівнянні Нерста, відповідно до рис. 3, б, буде дорівнювати:

$$E_H^0 = 0,5(E_{\text{мін}} + E_{\text{макс}}) = 0,5(0,46 \text{ В} + 0,51 \text{ В}) = 0,485 \text{ В}. \quad (24)$$

Проведене порівняння експериментальних і теоретичних ізотерм десорбції показує їх подібність, а також добре видно співпадіння експериментальних і теоретичних залежностей  $C_{\text{п}}$  від  $\theta_1$  при  $\theta_1 \leq 0,42$ . При цьому спостерігаємо близькі значення їх максимумів  $\theta_1=0,5$ ,  $C_{\text{п}}=9,5 \text{ Ф} \times \text{м}^{-2}$  (теоретична) до якої найближчий максимум ( $\theta_1=0,46$ ,  $C_{\text{п}}=9,4 \text{ Ф} \times \text{м}^{-2}$ ) для АВМ1 і трохи більше зсунений ( $\theta_1=0,42$ ,  $C_{\text{п}}=9,2 \text{ Ф} \times \text{м}^{-2}$ ) для АВМ2. Це дозволяє віднести досліджуваній процес електросорбції до процесу 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 до  $\Delta G^0_{\text{ф}}(C^*I)$ . ДН (рис. 6, 7) наочно демонструють перехід від типового заряду подвійного електричного шару до процесу електросорбції в десятки разів більшими ємностями, які корелюють з максимумами залежностей рис. 8, які отримані за даними ГР. Отримано поряд з більшими значеннями параметра  $\tau$  в цілому досить малі значення цього параметра, що не перевищують 100 с, що є типовим для конденсаторів ПЕШ. За даними моделювання ДН до лінійної трансмісійної ЕЕС для пористого електрода [25], отримано поряд з більшими значеннями параметра  $\tau$  в цілому досить малі значення цього параметра, що не перевищують 100 с, що є типовим для конденсаторів ПЕШ. Так, наприклад,  $\tau_3=82$  с має 70 % загальної ємності поверхні АВМ1 і  $\tau_3=61$  с має трохи більше 50 % загальної ємності поверхні АВМ2. Кореляція імпедансних даних, а також співпадіння експериментальних ДН з модельними з похибкою не більшею 10 %, дозволяють рахувати представлену ЕЕС як ЕЕС

межі розділу  $C^*I$  з електролітом. Визначені значення струмотворчого процесу (11)  $\Delta G^0_{\text{пр}} = -119,255 \text{ кДж}$  і  $\Delta G^0_{\text{пр}} = -116,747 \text{ кДж}$  є достатні для її практичного використання. А мінусові значення  $\Delta H^0_{\text{пр}}$  відповідають екзотермічному процесові (табл. 1). Числові значення табл. 2 показують домінуючий вклад ентропійного члена  $TS^0(C^*I)$  на  $\Delta G^0_{\text{ф}}(C^*I)$ , а ентальпійний вклад визначає параметр  $g$ . Що дозволяє використовувати рівняння (2) для досліджуваного процесу. Подібність отриманих ГР (рис. 4, 5) і близькі значення термодинамічних функцій (табл. 1, 2) дозволяє представити процес процес абсорбції АВМ з розчину  $\text{Zn}[\text{I}_3]_2$  схемою:  $2C^* + \text{I}_3^- = 2C^*I + \text{I}^-$ .

## 7. Висновки

1. В роботі встановлено для електрода АВМ1: мале значення  $\Delta E=0,15 \text{ В}$ ,  $\phi_p=0,35 \text{ В}$ ,  $E_H^0=0,485 \text{ В}$  та кінетичну оборотність процесу. Адсорбований з розчину  $\text{Zn}[\text{I}_3]_2$  АВМ1 показує високоємнісний розряд  $C_p = 1200 \text{ Кл} \times \text{г}^{-1}$  ( $\theta=0,98$ ), що переважає АВМ2 ( $C_p = 972 \text{ Кл} \times \text{г}^{-1}$ ,  $\theta=0,67$ ). Це може бути дуже корисним для використання АВМ1 в МНЕ.

2. Вивчені особливості термодинаміки процесу електросорбції йоду на поверхні АВМ (АВМ1 і АВМ2) показують домінування ентропійного вкладу до вільної енергії, що є типовим для процесу за Фрумкіним.

3. Встановлено подібність побудованих експериментальних ІД і залежностей  $C_{\text{п}}$  від  $\theta$  з відповідними теоретичними ІА і залежністю  $C_{\text{п}}$  від  $\theta$  та визначено параметри  $g=-0,88$  для АВМ1 і  $g=-0,89$  для АВМ2.

4. Показана кореляція гальваностатичних і імпедансних даних. В цілому процес характеризується малими значеннями  $\tau$  і швидкою кінетикою. Добре співпадіння експериментальної ДН з відомою лінійною трансмісійною моделлю, дозволяє її запропонувати як ЕЕС межі розділу  $C^*I$  з йодидним електролітом.

5. Отримані дані дозволяють віднести досліджений АВМ (АВМ1) як високоєфективний, оборотний електрод для МНЕ.

## Література

1. Kinoshita, K. Carbon: electrochemical and physicochemical properties [Text] / K. Kinoshita. – John Wiley & Sons, 1988.
2. Zhang, Y, Progress of electrochemical capacitors electrode materials: A review [Text] / Y. Zhang, H. Feng, X. Wu, L. Wang, A. Zhang, T. Xia, H. Dong, X. Li, L. Zang // International J. of hydrogen energy. – 2009. – Vol. 34. – P. 4889–4899.
3. Beguin, F. Supercapacitors: Materials, Systems and Applications [Text] / F. Beguin, E. Frackowiak. – John Wiley & Sons, 2013. – 450 p.
4. Simon, P. Nanostructured Carbons: Double-Layer Capacitance and More [Text] / P. Simon, A. Burke // The Electrochemical Society Interface. – 2008. – Vol. 17.1. – P. 38–43.
5. Conway, B. E. Electrochemical Supercapacitors: Scientific Fundamentals and Technological Applications [Text] / B. E. Conway. – Springer Science & Business Media, 2013. – 698 p. doi: 10.1007/978-1-4757-3058-6
6. Bakhmatyuk, B. P. High-energy-density electrode on the basis of activated carbon material for hybrid supercapacitors [Text] / B. P. Bakhmatyuk // Electrochimica Acta. – 2015. – Vol. 163 – P. 167–173. doi: 10.1016/j.electacta.2015.02.118
7. Conway, B. E. Transition from “Supercapacitor” to “Battery” Behavior in Electrochemical Energy Storage [Text] / B. E. Conway // Journal of The Electrochemical Society. – 1991. – Vol. 138, Issue 6. – P. 1539–1548. doi: 10.1149/1.2085829
8. Mianowski, A. Surface Area of Activated Carbon Determined by the Iodine Adsorption Number [Text] / A. Mianowski, M. Owczarek, A. Marecka // Energy Sources, Part A: Recovery, Utilization, and Environmental Effects. – 2007. – Vol. 29, Issue 9. – P. 839–850. doi: 10.1080/00908310500430901

9. Jow, J. J. Determination of the iodine adsorption number of carbon black by using a direct cathodic reduction method [Text] / J. J. Jow, Z. S. Guo, H. R. Chen, M. S. Wu, T. R. Ling // *Electrochemistry Communications*. – 2010. – Vol. 12, Issue 11. – P. 1605–1608. doi: 10.1016/j.elecom.2010.09.006
10. Barpanda, P. Physical and Electrochemical Properties of Iodine-Modified Activated Carbons [Text] / P. Barpanda, G. Fanchini, G. G. Amatucci // *Journal of The Electrochemical Society*. – 2007. – Vol. 154, Issue 5. – P. A467–A476. doi: 10.1149/1.2714313
11. Barpanda, P. Fabrication, structure and electrochemistry of iodated microporous carbons of low mesoporosity [Text] / P. Barpanda // *The Electrochemical Society Interface*. – 2007. – Vol. 16, Issue 4. – P. 57–58.
12. Barpanda, P. The physical and electrochemical characterization of vapor phase iodated activated carbons [Text] / P. Barpanda, G. Fanchini, G. G. Amatucci // *Electrochimica Acta*. – 2007. – Vol. 52, Issue 24. – P. 7136–7147. doi: 10.1016/j.electacta.2007.05.051
13. Lota, G. Striking capacitance of carbon/iodide interface [Text] / G. Lota, E. Frackowiak // *Electrochemistry Communications*. – 2009. – Vol. 11, Issue 1. – P. 87–90. doi: 10.1016/j.elecom.2008.10.026
14. Lota, G. Alkali metal iodide/carbon interface as a source of pseudocapacitance [Text] / G. Lota, K. Fic, E. Frackowiak // *Electrochemistry Communications*. – 2011. – Vol. 13, Issue 1. – P. 38–41. doi: 10.1016/j.elecom.2010.11.007
15. Senthilkumar, S. T. Electric double layer capacitor and its improved specific capacitance using redox additive electrolyte [Text] / S. T. Senthilkumar, R. K. Selvan, Y. S. Lee, J. S. Melo // *J. Mater. Chem. A*. – 2013. – Vol. 1, Issue 4. – P. 1086–1095. doi: 10.1039/c2ta00210h
16. Senthilkumar, S. T. Fabrication of Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>||AC asymmetric supercapacitor with redox additive aqueous electrolyte and its improved electrochemical performances [Text] / S. T. Senthilkumar, R. K. Selvan, M. Ulaganathan, J. S. Melo // *Electrochimica Acta*. – 2014. – Vol. 115. – P. 518–524. doi: 10.1016/j.electacta.2013.10.199
17. Bakhmatyuk, B. P. On the hierarchy of the influences of porous and electronic structures of carbonaceous materials on parameters of molecular storage devices [Text] / B. P. Bakhmatyuk, B. Ya. Venhryn, I. I. Grygorchak, M. M. Micov, Yu. O. Kulyk // *Electrochimica Acta*. – 2007. – Vol. 52, Issue 24. – P. 6604–6611. doi: 10.1016/j.electacta.2007.04.053
18. Bakhmatyuk, B. P. Influence of chemical modification of activated carbon surface on characteristics of supercapacitors [Text] / B. P. Bakhmatyuk, B. Ya. Venhryn, I. I. Grygorchak, M. M. Micov // *Journal of Power Sources*. – 2008. – Vol. 180, Issue 2. – P. 890–895. doi: 10.1016/j.jpowsour.2008.02.045
19. Produced by Norit Activated Carbon [Electronic resource]. – CABOT Inc. – Available at: <http://www.norit.com/>
20. Pohlmann, S. The influence of pore size and surface area of activated carbons on the performance of ionic liquid based supercapacitors [Text] / S. Pohlmann, B. Lobato, T. A. Centeno, A. Balducci // *Physical Chemistry Chemical Physics*. – 2013. – Vol. 15, Issue 40. – P. 17287–17294. doi: 10.1039/c3cp52909f
21. Hamann, C. H. *Electrochemistry* [Text] / C. H. Hamann, A. Hamnett, V. Wolf. – Wiley, 1988. – 423 p.
22. Silbey, R. J. *Physical Chemistry*. 3rd ed. [Text] / R. J. Silbey, R.A. Alberty. – Wiley, 2001.
23. Ruben, S. *Handbook of elements* [Text] / S. Ruben. – La Salle, 1985. – 124 p.
24. Bard, A. J. *Encyclopedia of electrochemistry* [Text] / A. J. Bard, M. Stratmann. – VCH, 2006 – 1091 p.
25. Song, H. K. The effect of pore size distribution on the frequency dispersion of porous electrodes [Text] / H. K. Song, H. Y. Hwang, K. H. Lee, L. H. Dao // *Electrochimica Acta*. – 2000. – Vol. 45, Issue 14. – P. 2241–2257. doi: 10.1016/s0013-4686(99)00436-3