

PACS numbers: 81.05.U-, 82.45.Fk, 82.45.Yz, 82.47.Uv, 82.47.Wx, 82.80.Fk, 84.32.Tt

## Електрохімічна ефективність і механізм процесу електросорбції йоду активованим вуглецевим матеріалом в системі гібридного суперконденсатора

Б. П. Бахматюк, І. Я. Дупляк

Національний університет «Львівська політехніка»,  
вул. Степана Бандери, 12,  
29013 Львів, Україна

В роботі з використанням стандартних метод гальваностатичного заряду–розряду (ГЗР) та електрохімічної імпедансної спектроскопії (ЕІС) вперше досліджено вплив густини струмового навантаження ( $i$ ) в межах від  $0,86 \text{ А}\cdot\text{г}^{-1}$  до  $6,86 \text{ А}\cdot\text{г}^{-1}$  на питому енергію, ємність, потужність, а також кількості циклів — на питому ємність і кулонівську ефективність мікропористого активованого вуглецевого матеріалу (АВМ) в системі гібридного суперконденсатора (ГС) у 25%-водному розчині  $\text{ZnI}_2$ . З використанням даних гальваностатичного розряду (ГР) побудовано залежності питомої розрядної псевдоємності ( $C_n$ ) від фракційного покриття ( $\theta$ ) поверхні АВМ атомами йоду й ізотерми десорбції йоду (ІДІ). Порівняння експериментальних і теоретичних залежностей  $C_n$  від  $\theta$  та ІДІ з теоретичними ізотермами адсорбції йоду (ТІАІ) показує, що процес електросорбції йоду на нанопористій поверхні АВМ відповідає Фрумкіновому моделю. Цей процес характеризується високим  $\theta$  атомів йоду (від 0,8 до 0,97) і відносно невеликими значеннями параметра міжатомової взаємодії  $g$  в адсорбційному шарі (від 0,25 до 1,6). Одержано високий вихід питомих розрядних ємності ( $C_p = 1020 \text{ Кл}\cdot\text{г}^{-1}$ ) та енергії ( $W \leq 1072 \text{ Дж}\cdot\text{г}^{-1}$ ) від теоретичних значень при зміні питомої потужності від  $1,1 \text{ Вт}\cdot\text{г}^{-1}$  до  $7,3 \text{ Вт}\cdot\text{г}^{-1}$  та  $C_p \approx 1064 \text{ Кл}\cdot\text{г}^{-1}$  протягом досліджених 1000 гальваностатичних циклів. Дані ЕІС показують, що ГЗР протягом 1000 циклів приводить до більшої ефективності нанопористої структури АВМ щодо вискоємнісного заряду. Показано зв'язок високої електрохімічної ефективності роботи електроди з механізмом процесу електросорбції йоду на нанопористій поверхні АВМ.

In this work, using standard methods of galvanostatic charge–discharge and electrochemical impedance spectroscopy, the study of the influence of the current density ( $i$ ) in the range from  $0.86 \text{ A}\cdot\text{g}^{-1}$  to  $6.86 \text{ A}\cdot\text{g}^{-1}$  on specific energy capacity and power, and the influence of number of cycles on specific capacity and Coulomb efficiency of the microporous activated car-

bon material in the system of hybrid supercapacitor in 25%  $\text{ZnI}_2$  aqueous solution is carried out for the first time. Using data of galvanostatic discharge, the dependence of the specific pseudocapacity ( $C_n$ ) on the fractional surface coverage ( $\theta$ ) of activated carbon material with iodine atoms and desorption isotherms of iodine are obtained. Comparisons of experimental and theoretical dependences of  $\theta$  on  $C_n$  and iodine desorption isotherms with the theoretical iodine adsorption isotherms show that the process of iodine electrosorption on the surface of the nanoporous activated carbon material corresponds to the Frumkin model. This process has a high  $\theta$  of iodine atoms (from 0.8 to 0.97) and relatively small values of parameter of interatomic interaction  $g$  in the adsorption layer (from 0.25 to 1.6). The comparison of the experimental dependences with relevant theoretical is made. The high yields of the specific discharge capacity ( $C_p = 1020 \text{ C}\cdot\text{g}^{-1}$ ) and energy ( $W \leq 1072 \text{ J}\cdot\text{g}^{-1}$ ), i.e. 86% and 81%, respectively, of the corresponding theoretical values with the changing of power density from  $1.1 \text{ W}\cdot\text{g}^{-1}$  to  $7.3 \text{ W}\cdot\text{g}^{-1}$  and  $C_p \approx 1064 \text{ C}\cdot\text{g}^{-1}$  during 1000 investigated galvanostatic cycles are obtained. The data of electrochemical impedance spectroscopy show that galvanostatic charge–discharge for 1000 cycles leads to improvements of the nanoporous-structure ability to the higher pseudocapacitive charge of activated carbon material. Specific polarization resistance decreases from 8.8 Ohm after the first cycle to 7.1 Ohm after 500<sup>th</sup> cycle and 3.5 Ohm after 1000<sup>th</sup> cycle. The charged electrode is characterized by the 43 times greater pseudocapacity  $7.2 \text{ F}\cdot\text{m}^2$  ( $10^{-3} \text{ Hz}$ ), which almost coincides with a theoretical maximum of iodine pseudocapacity ( $7.4 \text{ F}\cdot\text{m}^2$ ). The connection of high electrochemical efficiency of the electrode with the mechanism of the iodine electrosorption process on the surface of the nanoporous activated carbon material.

В работе с использованием стандартных методов гальваностатического заряда–разряда и электрохимической импедансной спектроскопии впервые исследовано влияние плотности тока ( $i$ ) в пределах от  $0,86 \text{ A}\cdot\text{г}^{-1}$  до  $6,86 \text{ A}\cdot\text{г}^{-1}$  на удельные энергию, ёмкость, мощность, а также влияние количества циклов на удельную ёмкость и кулоновскую эффективность микропористого активированного углеродного материала в системе гибридного суперконденсатора в 25%-водном растворе  $\text{ZnI}_2$ . С использованием данных гальваностатического разряда были получены зависимости удельной разрядной псевдоёмкости ( $C_n$ ) от фракционного покрытия поверхности ( $\theta$ ) активированного углеродного материала атомами йода и изотермы десорбции йода. Сравнение экспериментальных и теоретических зависимостей  $C_n$  от  $\theta$ , а также изотерм десорбции йода с теоретическими изотермами адсорбции йода показывает, что процесс электросорбции йода на нанопористой поверхности активированного углеродного материала соответствует модели Фрумкина. Этот процесс характеризуется высоким  $\theta$  атомов йода (от 0,8 до 0,97) и относительно небольшими значениями параметра межатомного взаимодействия  $g$  в адсорбционном слое (от 0,25 до 1,6). Проведено сравнение экспериментальных разрядных зависимостей с соответствующими теоретическими. Получен высокий выход удельных разрядных ёмкости 86% ( $C_p = 1020 \text{ Кл}\cdot\text{г}^{-1}$ ) и энергии 81% ( $W \leq 1072 \text{ Дж}\cdot\text{г}^{-1}$ ) от соответству-

ющих теоретических значений при изменении удельной мощности от  $1,1 \text{ Вт}\cdot\text{г}^{-1}$  до  $7,3 \text{ Вт}\cdot\text{г}^{-1}$  и  $C_p \approx 1064 \text{ Кл}\cdot\text{г}^{-1}$  в течение исследованных 1000 гальваностатических циклов. Данные электрохимической импедансной спектроскопии показывают, что гальваностатический заряд-разряд в течение 1000 циклов приводит к улучшению способности нанопористой структуры активированного углеродного материала к высокоёмкостному заряду. Экспериментально определённое сопротивление поляризации уменьшается от 8,8 Ом после первого цикла до 7,1 Ом после 500-го цикла и 3,5 Ом после 1000-го цикла. При этом заряженный электрод характеризуется большей в 43 раза псевдоёмкостью  $7,2 \text{ Ф}\cdot\text{м}^2$  ( $10^{-3} \text{ Гц}$ ), которая почти совпадает с максимальной теоретической псевдоёмкостью йода  $7,4 \text{ Ф}\cdot\text{м}^2$  по сравнению с незаряженным электродом. Показана связь высокой электрохимической эффективности работы электрода с механизмом процесса электросорбции йода на нанопористой поверхности активированного углеродного материала.

**Ключові слова:** гальваностатичний заряд-розряд, електрохімічна імпедансна спектроскопія, електросорбція.

**Key words:** galvanostatic charge-discharge, electrochemical impedance spectroscopy, electrosorption.

**Ключевые слова:** гальваностатический заряд-разряд, электрохимическая импедансная спектроскопия, электросорбция.

*(Отримано 24 червня 2016 р.; остаточна версія — 29 червня 2016 р.)*

## 1. ВСТУП

Добре відомо, що такі сучасні джерела енергії як літій-йонні акумулятори і суперконденсатори мають свої недоліки. Літій-йонні акумулятори мають меншу питому потужність ( $200 \text{ Вт}\cdot\text{кг}^{-1}$ ) і меншу кількість циклів ( $< 1000$  циклів) ніж суперконденсатори ( $5 \text{ кВт}\cdot\text{кг}^{-1}$  і  $10000$  циклів). Суперконденсатор (СК) забезпечує меншу питому енергію (від 3 до  $7 \text{ Вт}\cdot\text{год}\cdot\text{кг}^{-1}$ ) в порівнянні з акумулятором (від 25 до  $150 \text{ Вт}\cdot\text{год}\cdot\text{кг}^{-1}$ ) [1]. Для збільшення питомої енергії СК досить успішними є розробки систем ГС, які складаються з поляризованої електроди на основі АВМ і неполяризованої електроди хемічних джерел струму ( $\text{PbO}_2$ ,  $\text{NiOOH}$ ) [2, 3]. Особливо перспективними в цьому плані є використання на АВМ-електроді псевдоємнісних процесів інтеркаляції водню [4] і електросорбції йоду [5], що забезпечують  $C_p < 280 \text{ А}\cdot\text{год}\cdot\text{кг}^{-1}$  на активну масу АВМ. Як добре відомо [6, 7], такі псевдоємнісні процеси забезпечують у 10–100 разів більші ємності, ніж ємності подвійного електричного шару, і залежать від фракційного покриття поверхні. В роботі [5] одержано значення розрядних  $C_p$  мікропористого АВМ з загальною питомою поверхнею  $S_T = 1900 \text{ м}^2\cdot\text{г}^{-1}$  у

$7376 \text{ Ф}\cdot\text{г}^{-1}$ , питомої енергії у  $396 \text{ Вт}\cdot\text{год}\cdot\text{кг}^{-1}$  і питомої потужності у  $2,28 \text{ кВт}\cdot\text{кг}^{-1}$  в системі ГС з цинковою анодою, що працює на електросорбції йоду. В роботі [8] досліджено основні термодинамічні, кінетичні, електрохімічні властивості процесу адсорбції йоду на мікропористій поверхні АВМ ( $S_T = 1600 \text{ м}^2\cdot\text{г}^{-1}$ ) за Фрумкінівим моделем відповідно до схеми процесу:

$$C^*I + e^- = C^* + I^-, \quad (1)$$

$$\theta = E \frac{K}{1 + \theta c_I^-}$$

тут  $C^*$  — нанопориста поверхня АВМ;  $K$  — константа адсорбційної рівноваги;  $c_I^-$  — концентрація йонів йоду в розчині;  $E$  — електродний потенціал;  $0 < \theta < 1$  — фракційне покриття.

На цей час ефективність роботи електрод на основі мікропористих АВМ в системі ГС ще недостатньо досліджено залежно від їхньої величини  $S_T$ . А тому метою даної роботи є дослідження впливу струмового навантаження та кількості циклів заряду-розряду на ефективність роботи і механізм процесу електросорбції йоду на поверхні мікропористого АВМ ( $S_T = 1600 \text{ м}^2\cdot\text{г}^{-1}$ ) в системі ГС.

## 2. МЕТОДИКА ПРОВЕДЕННЯ ДОСЛІДЖЕНЬ

В роботі досліджувався комерційний АВМ ‘Norit DLC Super 30’, а також були використані  $\text{ZnI}_2$  ( $\geq 98\%$ , Aldrich) та  $\text{Zn}$ -фольга (99,999%, Aldrich). АВМ — мікропористий матеріал з  $S_T$ , що за БЕГ дорівнює  $S_{\text{мікро}} + S_{\text{мезо}} = 1540 \text{ м}^2\cdot\text{г}^{-1} + 60 \text{ м}^2\cdot\text{г}^{-1} = 1600 \text{ м}^2\cdot\text{г}^{-1}$  [9, 10]. Загальний об’єм пор складає  $0,6 \text{ см}^3\cdot\text{г}^{-1}$ , а середній розмір мікропор —  $1,24 \text{ нм}$ . Всі електрохімічні вимірювання було зроблено з використанням вимірювального комплексу AUTOLAB PGSTAT 30 ‘ECO CHEMIE’. Для досліджень виготовлялися плівкові електроди з активною масою  $m_a = 1,0\text{--}1,75 \text{ мг}$ , геометричною поверхнею  $S = 0,25 \text{ см}^2$ , товщиною  $d = 0,1 \text{ мм}$ , з додаванням 5% тефлону і 10% ацетиленової сажі, напресуванням їх на сталю сітку. В якості електроліту використовувався 25%-розчин  $\text{ZnI}_2$  у воді. ЕІС вихідних і адсорбованих зразків з розчину було проведено в частотному діапазоні  $10^{-3}\text{--}10^5 \text{ Гц}$  з амплітудою змінного струму у  $0,005 \text{ В}$ . Ємність визначалася за добре відомою формулою на  $f = 10^{-3} \text{ Гц}$ :

$$C = -(2\pi f \text{Im}Z)^{-1}; \quad (2)$$

тут  $f$  — частота змінного струму;  $\text{Im}Z$  — уявна складова імпедансу. Експериментальні розрядні  $C_n$  було визначено за гальваноста-

тичними розрядними залежностями з однаковим кроком зміни розрядної напруги  $dU = 0,01$  В і використанням відповідних змін  $d\theta_I$  за відомою формулою [4]:

$$C_{II} = q_I(d\theta_I/dU); \quad (3)$$

тут  $q_I = 0,76$  Кл·м<sup>-2</sup> [5] є максимальний електричний заряд моношарового покриття атомами йоду одного м<sup>2</sup> поверхні АВМ ( $\theta_I = 0,99$ ).  $C$ ,  $\theta_I$ ,  $\eta$  для ГЦ було визначено за відомими формулами:

$$C_3 = I_3 t_3 m_a^{-1} \text{ (а)}, C_p = I_p t_p m_a^{-1} \text{ (б)}, \theta_I = C_p C_{I, \max}^{-1} \text{ (в)}; \quad (4)$$

$$C_{I, \max} = q_I S_T \text{ (а)}, \eta = C_p C_3^{-1} \cdot 100\% \text{ (б)}. \quad (5)$$

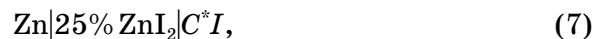
Тут  $C_3$ ,  $C_p$  — зарядна і розрядна питома ємність відповідно;  $I_3$ ,  $I_p$  — зарядний і розрядний струм відповідно;  $t_3$ ,  $t_p$  — час заряду і розряду відповідно;  $C_{I, \max}$  — максимальний електричний заряд моношарового покриття атомами йоду 1 г поверхні АВМ ( $\theta_I = 0,99$ );  $\eta$  — кулонівська ефективність ГЦ. А розрядні  $W$  і  $P$  визначалися за формулами:

$$W = I_p / m_a t_1 \int_1^{t_2} U(t) dt \text{ (а)}, P = W t_p^{-1} \text{ (б)}; \quad (6)$$

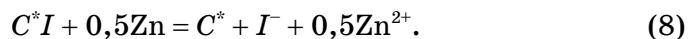
тут  $t_1$  і  $t_2$  — початковий і кінцевий час розряду.

### 3. РЕЗУЛЬТАТИ ДОСЛІДЖЕНЬ ТА ЇХ ОБГОВОРЕННЯ

Дослідження були проведені в системі прототипу ГС. Система ГС в зарядженому стані складається з поляризованої електроди АВМ (катоди) і неполяризованої цинкової електроди (анода):



тут  $C^* I$  адсорбційна поверхнева сполука. А струмоутворювальний процес для даної системи можна представити [5, 8]:



Тому поляризація розрядних кривих відповідає поляризації катоди ( $\Delta E = U_{\max} - U_{\min}$ , де  $U_{\max}$ ,  $U_{\min}$  — максимальна та мінімальна розрядні напруги), а анода тільки підвищує розрядні напруги. Всі розрядні і теоретичні дані представлено до активної маси АВМ-електроди ( $m_a$ ). Гальваностатичний розряд (ГР) СК предста-

вляє собою пряму лінійну залежність в координатах зміни розрядної  $U$  від  $t$ . Це добре проілюстровано на рис. 1, на якому представлено ГР-залежності АВМ в системі ГС на густинах струму ( $i_p$ ) від  $0,86 \text{ А}\cdot\text{г}^{-1}$  до  $6,86 \text{ А}\cdot\text{г}^{-1}$ . При збільшенні  $i_p$  до  $5,1 \text{ А}\cdot\text{г}^{-1}$  спостерігаються великі значення питомої розрядної ємності від  $1100 \text{ Кл}\cdot\text{г}^{-1}$  до  $1200 \text{ Кл}\cdot\text{г}^{-1}$  і тільки при  $i_p = 6,86 \text{ А}\cdot\text{г}^{-1}$  ємність спадає трохи більше до  $959 \text{ Кл}\cdot\text{г}^{-1}$ .

Для визначення впливу струмового навантаження на механізм

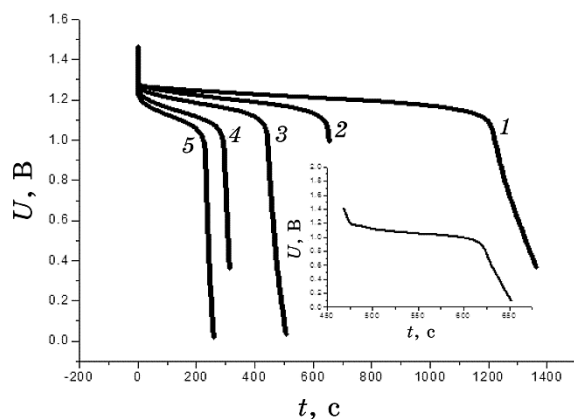


Рис. 1. Гальваностатичний розряд АВМ в системі ГС при  $0,86 \text{ А}\cdot\text{г}^{-1}$  (1),  $1,71 \text{ А}\cdot\text{г}^{-1}$  (2),  $2,57 \text{ А}\cdot\text{г}^{-1}$  (3),  $4,39 \text{ А}\cdot\text{г}^{-1}$  (4),  $5,1 \text{ А}\cdot\text{г}^{-1}$  (5),  $6,86 \text{ А}\cdot\text{г}^{-1}$  (вставка).<sup>1</sup>

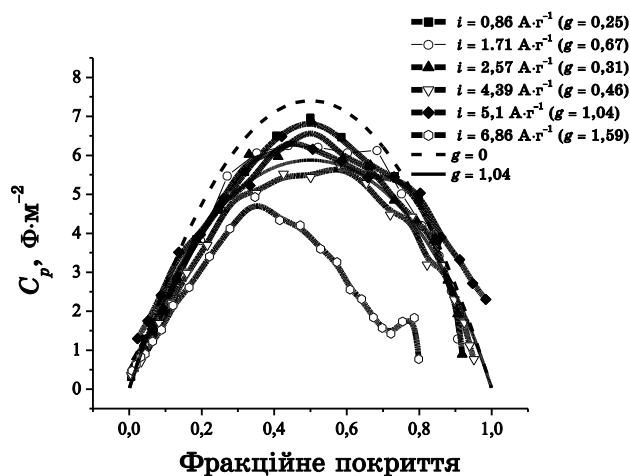


Рис. 2. Залежності питомої псевдоємності АВМ від фракційного покриття його поверхні нанопор йодом для ГР при різних струмових навантаженнях.<sup>2</sup>

перебігу процесу електросорбції йоду на нанопористій поверхні АВМ через зміну  $\theta$  і параметра міжатомової взаємодії в адсорбційному шарі  $g$  відповідно до рівняння [7]:

$$C_{\pi} = q_I F(RT)^{-1} \theta (1 - \theta) \{ (1 + g\theta(1 - \theta)) \}^{-1}, \quad (9)$$

побудовано залежності питомої псевдоємності від фракційного покриття атомів йоду нанопористої поверхні АВМ (рис. 2). З використанням значення координат максимуму залежностей  $C_{\pi}-\theta$  і рівняння (9) визначено параметр  $g$  (рис. 2).

Побудовані теоретичні залежності  $C_{\pi}-\theta$  з використанням рівняння (9) для електросорбції йоду з значеннями параметра  $g=0$  і  $g=1$  представлено на рис. 2.

Порівняння експериментальних (рис. 2) залежностей  $C_{\pi}-\theta$  з відповідною теоретичною ( $g=0$ ) показує зменшення максимуму експериментальних залежностей (при  $i_p$  від  $0,86 \text{ А}\cdot\text{г}^{-1}$  до  $5,1 \text{ А}\cdot\text{г}^{-1}$ ) до  $5-6 \text{ Ф}\cdot\text{м}^{-2}$  від теоретичного значення у  $7,4 \text{ Ф}\cdot\text{м}^{-2}$ , а також зсув значення  $\theta$  від  $0,5$  до  $0,45$  (рис. 2). При цьому найбільшу деформацію проявляє залежність  $C_{\pi}-\theta$  для найбільшого  $i_p = 6,86 \text{ А}\cdot\text{г}^{-1}$ . Це пов'язано з впливом на  $C_{\pi}$  за рівнянням (9) параметра  $g$  відповідно до процесу електросорбції йоду за Фрумкіновим моделю. Значення  $g$  змінюються від  $0,25$  до  $1,6$ . Теоретична залежність  $C_{\pi}-\theta$  для  $g=1,4$  є близькою з відповідною експериментальною залежністю, що може служити додатковим доказом стосовно досліджуваного процесу за Фрумкіним. Відносно невеликі додатні значення параметра  $g$  відповідають відштовхуванню між атомами йоду в адсорбційному шарі, а його зростання приводить до збільшення поляризації електроди [7].

Так, наприклад, збільшення для нашого випадку поляризації електроди від  $0,15 \text{ В}$  до  $0,26 \text{ В}$  добре корелює із збільшенням  $g$  від  $0,25$  до  $1,6$ , як це видно на побудованих за рівнянням (10) ТІАІ [6, 8] і експериментальних ізотерм десорбції йоду (ІДІ) (рис. 3). Теоретичні й експериментальні ізотерми показують близькі залежності (крім  $i = 6,86 \text{ А}\cdot\text{г}^{-1}$ ), що уможливило віднести досліджуваний процес електросорбції йоду на нанопористій поверхні АВМ до механізму за Фрумкіним:

$$E - E^0 = (RT/F) \ln \theta / (1 - \theta) + (RT/F) g \theta. \quad (10)$$

Побудована за даними ГР залежність Рагоні ( $W-P$ ) і  $C_p-P$  показує майже постійні великі значення середньої розрядної питомої ємності у  $1020 \text{ Кл}\cdot\text{г}^{-1}$  (86% від  $C_{I, \text{мак}} = 1216 \text{ Кл}\cdot\text{г}^{-1}$ ) при збільшенні потужності від  $1,1 \text{ Вт}\cdot\text{г}^{-1}$  до  $7,3 \text{ Вт}\cdot\text{г}^{-1}$  (рис. 4). А також високе середнє значення  $W \approx 1260 \text{ Дж}\cdot\text{г}^{-1}$  при зміні потужності від  $0,9-5,7 \text{ Вт}\cdot\text{г}^{-1}$ . Високі числові значення та добра стабільність

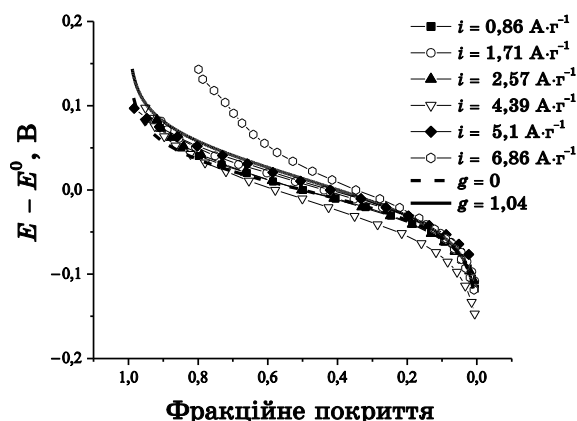


Рис. 3. Теоретичні й експериментальні ізотерми адсорбції та десорбції йоду на нанопористій поверхні АВМ.<sup>3</sup>

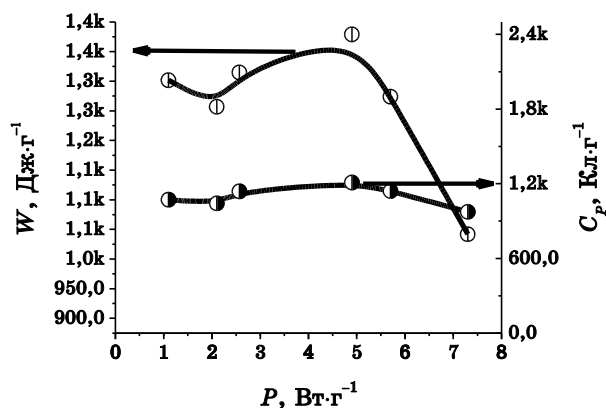


Рис. 4. Залежності питомих розрядних енергії і ємності від потужності АВМ в системі ГСК.<sup>4</sup>

характеристик від потужності АВМ добре корелює з близькими значеннями параметра  $\theta \approx 0,9$  і збільшенням  $\theta = 0,97$  при  $i_p = 4,4 \text{ А}\cdot\text{г}^{-1}$ , а також збільшенням  $g$  від  $0,25$  до  $1,6$  (рис. 5). Теоретичні розрядні залежності побудовано за ТІАІ для різних значень  $g$ , що визначає поляризацію електроди ( $\Delta E = E - E^0$ ) з врахуванням виміряного значення електрорушійної сили у  $1,3 \text{ В}$  повністю зарядженої системи ГС. На рисунку 5, а, б представлено теоретичні й експериментальні розрядні залежності при струмовому навантаженні  $5,1 \text{ А}\cdot\text{г}^{-1}$  (рис. 5, а) і  $6,86 \text{ А}\cdot\text{г}^{-1}$  (рис. 5, б). Розряд ( $5,1 \text{ А}\cdot\text{г}^{-1}$ ) показує  $99\%$  ( $1257 \text{ Дж}\cdot\text{г}^{-1}$ ) від значення теоретичного розряду  $1268 \text{ Вт}\cdot\text{год}\cdot\text{г}^{-1}$ .

Відносно різке зменшення  $W$  до  $1072 \text{ Дж}\cdot\text{г}^{-1}$  на потужності  $7,3$



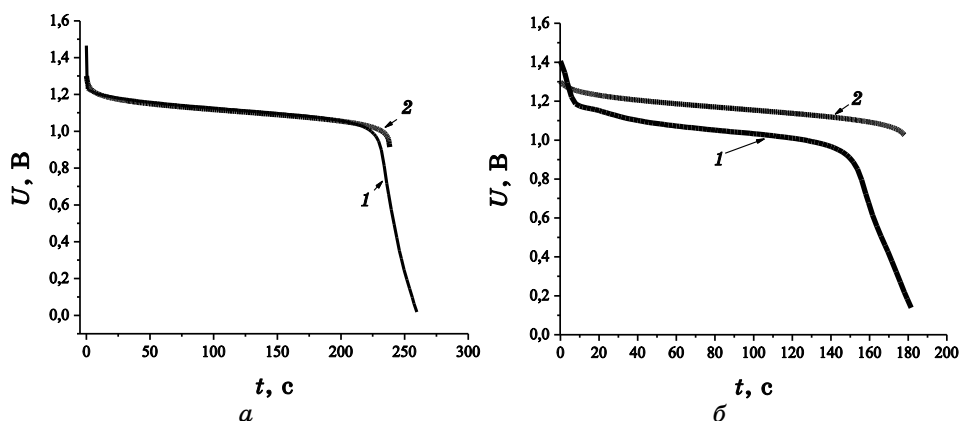


Рис. 5. Розрядні залежності АВМ в системі ГС: (а) 1 — експериментальна ( $i = 5,1 \text{ А}\cdot\text{г}^{-1}$ ) і 2 — теоретична ( $g = 1,04$ ); (б) 1 — експериментальна ( $i = 6,86 \text{ А}\cdot\text{г}^{-1}$ ) і 2 — теоретична ( $g = 1,6$ ).<sup>5</sup>

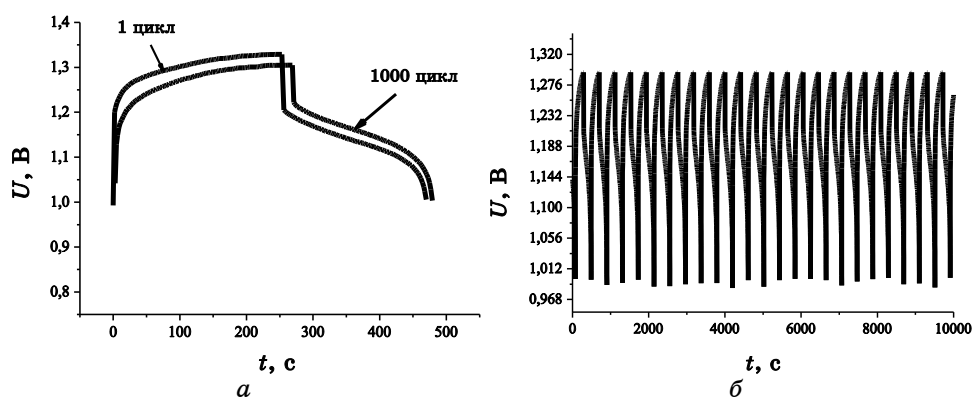


Рис. 6. Перший і тисячний (а) та 576<sup>й</sup>–600<sup>й</sup> (б) ГЦ ( $i = 5 \text{ А}\cdot\text{г}^{-1}$ ) АВМ в системі ГС.<sup>6</sup>

$\text{Вт}\cdot\text{г}^{-1}$  пов'язано із збільшенням  $t$  до 1,6 і зменшенням  $\theta = 0,8$  (рис. 5, б). Це значення складає 81% від теоретичного значення  $1323 \text{ Дж}\cdot\text{г}^{-1}$ . Ефективність циклування АВМ в системі ГС досліджено за даними вивчених 1000 гальваностатичних циклів на струмовому навантаженні у  $5 \text{ А}\cdot\text{г}^{-1}$  (рис. 6, а).

Вони представляють собою рівні гальваностатичні цикли, як це добре видно, наприклад, від 576 до 600 циклу, що представлено на рис. 6, б.

Досліджений матеріал показує добру стабільність розрядної питомої ємності  $1065 \text{ Кл}\cdot\text{г}^{-1}$ – $1064 \text{ Кл}\cdot\text{г}^{-1}$  протягом 1000 циклів (рис. 7, а).

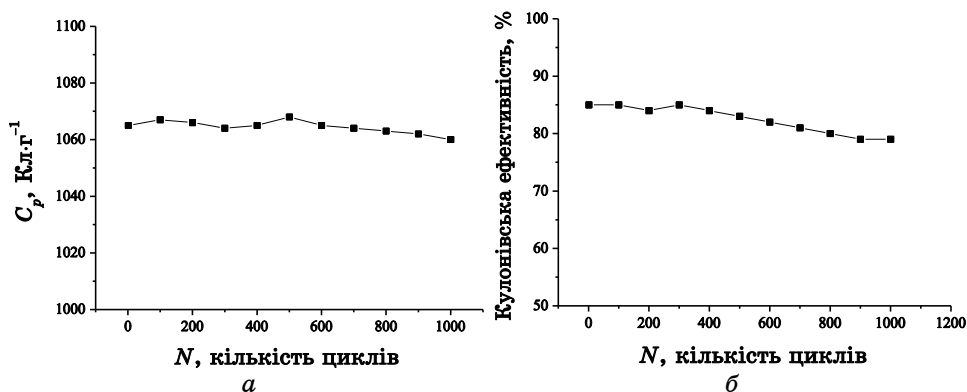


Рис. 7. Залежності змін кулонівської ефективності циклування (а) і розрядної питомої ємності (б) від кількості циклів АВМ в системі ГС.<sup>7</sup>

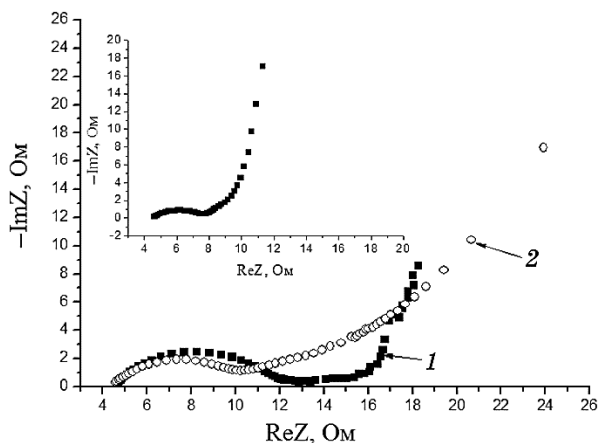


Рис. 8. Найквістові діаграми для 1 (1), 500-го (2) і 1000-го (вставка) циклів електрод АВМ в системі ГС.<sup>8</sup>

Кулонівська ефективність процесу трохи зменшується від 85% до 79% протягом 1000 циклів (рис. 7, б).

Електрохімічна імпедансна спектроскопія (ЕІС), заснована на вимірюванні відгуку на пропускання змінного струму на частотах  $10^{-3}$ – $10^5$  Гц через електрохімічні системи, уможлиблює одержати суттєву інформацію про кінетику та ємнісні показники цих процесів. Імпедансні залежності в частотній області  $10^{-2}$ – $10^5$  Гц АВМ в розрядженій системі ГС було записано після 1<sup>го</sup>, 500<sup>го</sup> і 1000<sup>го</sup> циклів (рис. 8). Розряджена електрода на основі АВМ має типову характеристику подвійного електричного шару (ПЕШ). Найквістові діаграми таких електрод мають петлю при високих

частотах і прямолінійну емнісну залежність при низьких частотах. Петля моделюється паралельно під'єднаним поляризаційним опором ( $R_p$ ) до ємності ПЕШ.  $R_p$  дорівнює проекції петлі на вісь  $ReZ$  (рис. 8). 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 АВМ.

Вплив циклування на емнісні показники незарядженої електроди АВМ було досліджено при частотах  $10^{-3}$ – $10^5$  Гц шляхом аналізу імпедансних даних незарядженої електроди АВМ і зарядженої в системі ГС (рис. 9 і рис. 10).

Найквістові діаграми розрядженої і зарядженої електрод АВМ після 850-го циклу (рис. 9, а, б), записані на їх напругах відкритого кола ( $U_{вк}$ ), мають типовий характер емнісної і псевдоємніс-

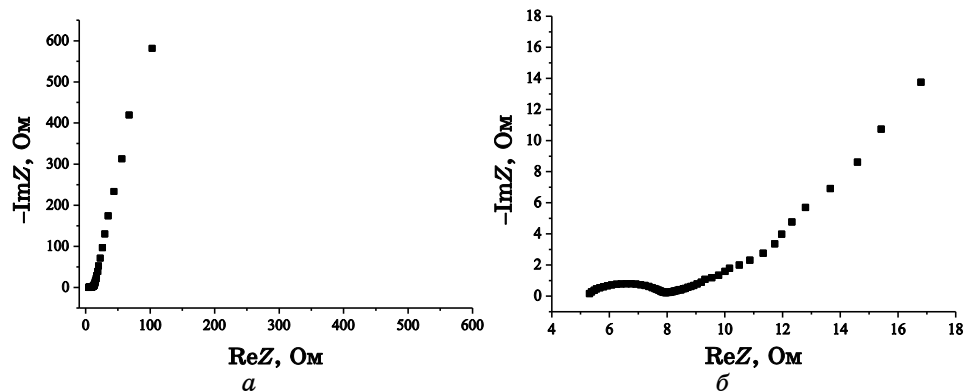


Рис. 9. Найквістові діаграми розрядженої  $U_{вк} = 1,11$  В (а) і зарядженої  $U_{вк} = 1,22$  В (б) електрод АВМ після 850-го циклу в системі ГС.<sup>9</sup>

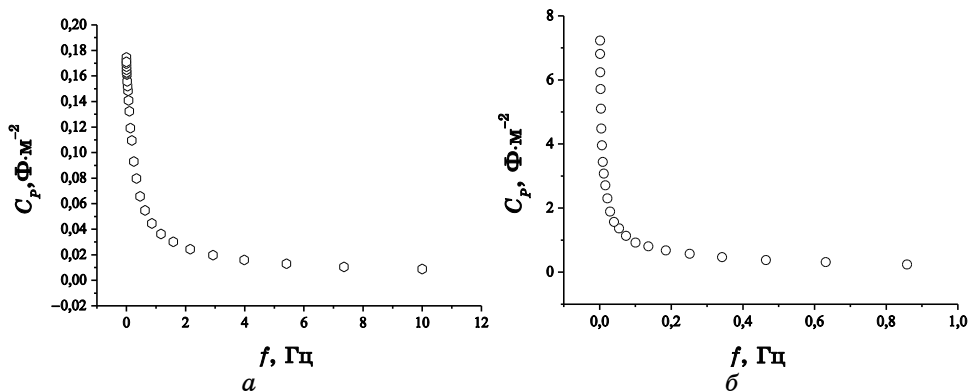


Рис. 10. Частотні залежності незарядженої електроди АВМ (а) і зарядженої електроди АВМ (б) після 850-го циклу в системі ГС.<sup>10</sup>

ної електрод відповідно. Вони характеризуються опором поляризації при високих частотах, що зменшується від 4 Ом до 3 Ом для зарядженої електрода, та частотною залежністю ємності при низьких частотах (рис. 10 а, б). Розряджена електрода характеризується типовою для заряду ПЕШ максимальною ємністю у  $0,17 \text{ Ф}\cdot\text{м}^{-2}$  на частоті у  $10^{-3}$  Гц. А заряджена електрода (рис. 10, б) характеризується більшою в 43 рази псевдоємністю у  $7,2 \text{ Ф}\cdot\text{м}^{-2}$  ( $10^{-3}$  Гц), яка майже співпадає з максимальною теоретичною псевдоємністю йоду у  $7,4 \text{ Ф}\cdot\text{м}^{-2}$ .

#### 4. ВИСНОВКИ

1. Одержані гальваностатичні розрядні залежності на струмових навантаженнях від  $0,86 \text{ А}\cdot\text{г}^{-1}$  до  $6,86 \text{ А}\cdot\text{г}^{-1}$  характеризуються:

а) високим використанням нанопористої структури АВМ в одиницях  $\theta$  від 0,8–0,97;

б) відносно невеликими значеннями параметру  $g$  для процесу електросорбції йоду на нанопористій поверхні АВМ за Фрумкіним від 0,25 до 1,6.

2. Високе середнє значення розрядної питомої ємності у  $1043 \text{ Кл}\cdot\text{г}^{-1}$ , що складає 86% від максимального теоретичного значення при потужностях  $1\text{--}7,3 \text{ Вт}\cdot\text{г}^{-1}$ , а також високий вихід 88% ( $1302 \text{ Дж}\cdot\text{г}^{-1}$ ) від теоретичної розрядної питомої енергії на потужностях  $1\text{--}5,4 \text{ Вт}\cdot\text{г}^{-1}$  визначаються параметрами процесу електросорбції йоду (фракційним покриття і параметром міжатомової взаємодії).

4. Досліджений матеріал показує добру стабільність розрядної питомої ємності  $1065\text{--}1064 \text{ Кл}\cdot\text{г}^{-1}$  протягом 1000 циклів, а кулонівська ефективність процесу дещо зменшується від 85% до 79% протягом 1000 циклів.

5. Циклування 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 заряджена електрода характеризується більшою в 43 рази псевдоємністю у  $7,2 \text{ Ф}\cdot\text{м}^{-2}$  ( $10^{-3}$  Гц), яка майже співпадає з максимальною теоретичною псевдоємністю йоду у  $7,4 \text{ Ф}\cdot\text{м}^{-2}$ . Все це говорить про більшу ефективність роботи пористої матриці АВМ протягом 1000 циклів.

#### ЦИТОВАНА ЛІТЕРАТУРА—REFERENCES

1. S. T. Senthilkumar, R. K. Selvan, M. Ulaganathan, and J. S. Melo, *Electrochimica Acta*, **115**: 518 (2014); DOI: 10.1016/j.electacta.2013.10.199.
2. B. E. Conway and W. G. Pell, *J. Solid State Electrochem.*, **7**: 637 (2003);

- DOI: 10.1007/s10008-003-0395-7.
3. N. W. Duffy, W. Baldsing, and A. G. Pandolfo, *Electrochimica Acta*, **54**: 535 (2008); DOI: 10.1016/j.electacta.2008.07.047.
  4. A. I. Belyakov, *Asymmetric Electrochemical Supercapacitors with Aqueous Electrolytes* (Roma: ESSCAP08: 2008).
  5. B. P. Bakhmatyuk, *Electrochimica Acta*, **163**: 167 (2015); DOI: 10.1016/j.electacta.2015.02.118.
  6. B. E. Conway, *Electrochemical Supercapacitor: Scientific Fundamentals and Technological Applications* (New York: The Kluwer Academic–Plenum: 1999).
  7. B. E. Conway, *J. Electrochem. Soc.*, **138**, No. 6: 1539 (1991); DOI: 10.1149/1.2085829.
  8. I. Ia. Dupliak, B. P. Bakhmatiuk, A. S. Kurepa, and I. I. Hryhorchak, *Shhidno-Evropейskiy Zhurnal Peredovoykh Tekhnologiy*, **2/5**, No. 80: 22 (2016); I. Я. Дупляк, Б. П. Бахматюк, А. С. Курепа, І. І. Григорчак, *Східно-Європейський журнал передових технологій*, **2/5**, No. 80: 22 (2016); DOI: 10.15587/1729-4061.2016.65444.
  9. *Produced by Norit Activated Carbon, CABOT Inc.* <http://www.norit.com/>.
  10. S. Pohlmann, B. Lobato, T. A. Centeno, and A. Balducci, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **15**: 17287 (2013); DOI: 10.1039/C3CP52909F.

---

*Lviv Polytechnic National University,  
Stepan Bandera Str., 12,  
79013 Lviv, Ukraine*

<sup>1</sup> Fig. 1. Galvanostatic discharge of ACM in the system of HS at 0.86 A·g<sup>-1</sup> (1), 1.71 A·g<sup>-1</sup> (2), 2.57 A·g<sup>-1</sup> (3), 4.39 A·g<sup>-1</sup> (4), 5.1 A·g<sup>-1</sup> (5), 6.86 A·g<sup>-1</sup> (insert).

<sup>2</sup> Fig. 2. Dependence of specific pseudocapacity of ACM on the fractional coverage of the nanopore surface of iodine for GD at various currents.

<sup>3</sup> Fig. 3. Theoretical and experimental adsorption and desorption isotherms of iodine on nanoporous surfaces of ACM.

<sup>4</sup> Fig. 4. Dependence of specific energy and capacity on the power in ACM system of HS.

<sup>5</sup> Fig. 5. Discharge dependence of ACM system of HS: (a) 1—experimental ( $i = 5.1 \text{ A}\cdot\text{g}^{-1}$ ) and 2—theoretical ( $g = 1.04$ ); (b) 1—experimental ( $i = 6.86 \text{ A}\cdot\text{g}^{-1}$ ) and 2—theoretical ( $g = 1.6$ ).

<sup>6</sup> Fig. 6. The first and thousandth (a) and 576–600<sup>th</sup> (b) GC ( $i = 5 \text{ A}\cdot\text{g}^{-1}$ ) of ACM in the system of HS.

<sup>7</sup> Fig. 7. Dependence of Coulomb efficiency change with cycling (a) and discharge specific capacity (b) on the number of cycles of ACM in the system of HS.

<sup>8</sup> Fig. 8. Nyquist diagrams for 1<sup>st</sup> (1), 500<sup>th</sup> (2) and 1000<sup>th</sup> (inset) cycles for ACM electrodes in the system of HS.

<sup>9</sup> Fig. 9. Nyquist diagrams of discharged ( $U_{\text{вк}} = 1.11 \text{ V}$ ) (a) and charged ( $U_{\text{вк}} = 1.22 \text{ V}$ ) (b) electrodes made of ACM after 850<sup>th</sup> cycle in the system of HS.

<sup>10</sup> Fig. 10. Frequency dependence of discharged ACM electrode (a) and charged ACM electrode (b) after 850<sup>th</sup> cycle in the system of HS.