

Научная статья

УДК 544.636

<http://doi.org/10.17072/2223-1838-2023-1-32-39>

Определение физико-химических свойств угольного электрода в водных растворах высокой плотности

Сергей Павлович Шавкунов, Ирина Петровна Сидорова

Пермский государственный национальный исследовательский университет, Пермь, Россия

Аннотация. Исследовано электрохимическое поведение углеродного электрода высокой степени чистоты в водных растворах повышенной плотности. Полученные данные с помощью методов циклической вольтамперометрии и импедансной спектроскопии свидетельствуют о том, что при выборе системы следует учитывать структуру, состав и характеристики растворов электролитов.

Ключевые слова: угольный электрод; водные растворы высокой плотности; суперконденсатор.

Для цитирования: Шавкунов С.П., Сидорова И.П. Определение физико-химических свойств угольного электрода в водных растворах высокой плотности // Вестник Пермского университета. Серия «Химия». 2023. Т. 13, № 1. С. 32–39. <http://doi.org/10.17072/2223-1838-2023-1-32-39>.

Original Article

<http://doi.org/10.17072/2223-1838-2023-1-32-39>

Determination of physicochemical properties of a carbon electrode in high-density aqueous solutions

Sergey P. Shavkunov, Irina P. Sidorova

Perm State University, Perm, Russia

Abstract. The electrochemical behavior of a high-purity carbon electrode in high-density aqueous solutions has been investigated. The data obtained using the methods of cyclic voltammetry and impedance spectroscopy indicate that the structure, composition and characteristics of electrolyte solutions should be taken into account when choosing a system.

Key words: carbon electrode; high density aqueous solutions; supercapacitor

For citation: Shavkunov, S.P. and Sidorova, I.P. (2023) "Determination of physicochemical properties of a carbon electrode in high-density aqueous solutions", *Bulletin of Perm University. Chemistry*, vol. 13, no. 1, pp. 32–39. (In Russ.). <http://doi.org/10.17072/2223-1838-2023-1-32-39>.



Создание новых электродных материалов с высокоразвитой поверхностью и разработка новых типов растворов электролитов привели к появлению современных накопителей электрической энергии – суперконденсаторов.

Материалом электродов для таких устройств выступает высокодисперсный углерод, который имеет разветвленную систему пор от нано- до микро размеров. Поры являются транспортными каналами, формирующимися на этапе изготовления электродов и обеспечивающими во время заряда суперконденсатора подвод ионов электролита к порам меньших размеров [1,2]. В результате этого на границе раздела фаз электрод/электролит образуется двойной электрический слой (ДЭС) [3–5].

Истинная площадь поверхности углеродных материалов достигает сотни и тысячи квадратных метров на грамм материала, тем самым повышая возможность для реализации удельной емкости электродов на уровне 50–150 Ф/г и выше [6–9].

Одна из задач эксперимента сводилась к тому, чтобы определить область идеальной поляризуемости (ОИП) угольного электрода в зависимости от состава и физико-химических характеристик электролитов. ОИП характеризуется отсутствием окислительно-восстановительных процессов, когда вся подведенная энергия тратится на зарядку ДЭС. Параметры этой области связаны со свойствами поверхности электрода и электролитом, в котором проводится исследование.

Электролиты, используемые в суперконденсаторах, должны иметь максимально высокое напряжение и температуру разложения, и широкую стабильную область потенциалов для получения высокой удельной энергии. Основ-

ными недостатками электролитов являются низкое разрядное напряжение, узкая рабочая температурная область, высокая коррозионная активность [10]. Поэтому изучение электрохимических свойств угольного материала сопровождается выбором подходящей среды.

Также стоит отметить, что в зависимости от диаметра поры в электродном материале ион электролита при заряде может адсорбироваться на ней в разном сольватическом состоянии. Причем размер сольватной оболочки зависит от ионного радиуса, т.е. важной практической задачей является подбор раствора электролита с размерами ионов совместимыми с шириной пор [11].

В качестве растворов электролитов (водных растворов высокой плотности) могут использоваться растворы как на основе одной соли, так и нескольких солей. Добавка в виде гранулированного или хлопьевидного хлорида кальция увеличивает плотность базовой жидкости и снижает ее стоимость. Для получения более высоких значений плотностей необходимо использовать соли на основе бромистого кальция или цинка, или же сочетание нескольких солей [12].

Экспериментальная часть

В качестве рабочего электрода использовали цилиндрический угольный электрод высокой степени чистоты, применяемый при проведении спектрального анализа. Определение электрохимических свойств проводили в водных растворах высокой плотности, состав которых представлен в табл. 1.

Эксперимент включал программу измерений: хронопотенциометрию, электрохимическую импедансную спектроскопию (ЭИС), получение циклических вольтамперных (ЦВА)

кривых и ЭИС на финальном шаге для фиксации изменения свойств поверхности после вольтамперных измерений. Исследования кинетики электродных процессов проводились с использованием универсального автоматизированного прибора для электрохимических исследований марки «Solartron-1280C» в трех-электродной ячейке, где угольный электрод являлся рабочим, электродом сравнения был хлорсеребряный, вспомогательным – платиновый сетчатый цилиндр. Интервал потенциалов для вольтамперных измерений изменяли в зависимости от условий эксперимента для определения области идеальной поляризуемости, скорость развертки потенциала установили равной 5 мВ/с. Измерение импеданса производили в области высоких и средних частот (от 18000 до 0.1 Гц) при амплитуде переменного сигнала 5 мВ в режиме правильно разомкнутой цепи, то есть измерение ЭИС происходило между рабочим и электродом сравнения.

Таблица 1

Составы и плотности исследуемых растворов

Параметр раствора	№1	№2	№3	№4
ZnCl ₂	-	39.3	56.7	-
CaCl ₂	32.4	18.2	-	-
Ca(NO ₃) ₂	27.6	14.0	-	-
ZnBr ₂	-	-	-	68.0
CaBr ₂ ·2H ₂ O	-	-	20.6	4.0
Вода (дист.)	40.0	28.5	22.7	28.0
Плотность, г/см ³	1.61	1.81	2.00	2.20

Обсуждение результатов

С помощью метода хронопотенциометрии (рис. 1) определили, что изменение скорости потенциала во времени снижается, и значение потенциала выходит на стационарное состояние, что позволяет продолжить далее ком-

плексные измерения при фиксированном потенциале.

Для определения ОИП проводили серию экспериментов, в которых устанавливались граничные потенциалы начала катодных процессов – восстановления и анодных – окисления. Дальнейшие опыты проводились с учетом отсутствия окислительно-восстановительных реакций (ОВР) на угольном электроде.

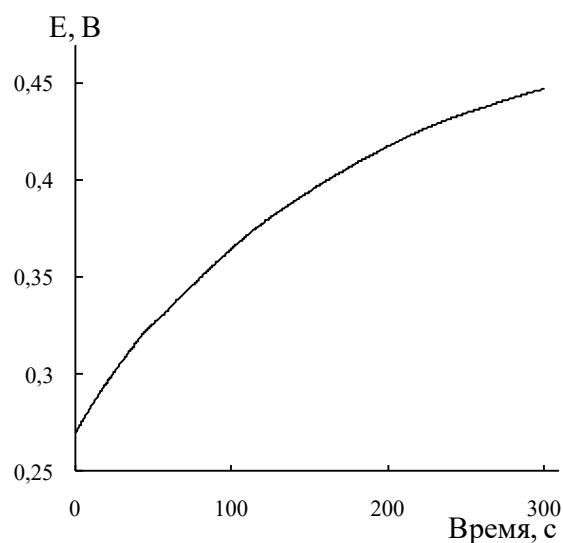


Рис.1. Изменение потенциала угольного электрода во времени

На рис.2 представлены ЦВА-кривые, в ходе снятия которых после обнаружения границы анодного потенциала, увеличивали постепенно значение катодного потенциала при снятии следующих кривых.

Значение ОИП определяли экспериментально на основе пограничных потенциалов для диапазона, в котором отсутствуют ОВР. Было показано, что водные растворы высокой плотности оказывают положительное влияние на ОИП угольного электрода, увеличиваяе на 30–40 % (1,3–1,4 В) по сравнению с растворами серной кислоты (1,0 В) [13–15].

Если мы выходим за рамки ОИП, то сталкиваемся с дополнительными процессами (рис. 3),

характерными для растворов № 3 и № 4. В данных растворах содержатся соли хлористого и бромистого цинка, бромистого кальция, ионы этих солей могут принимать участие в ОВР, на которые расходуются определенные количества электричества.

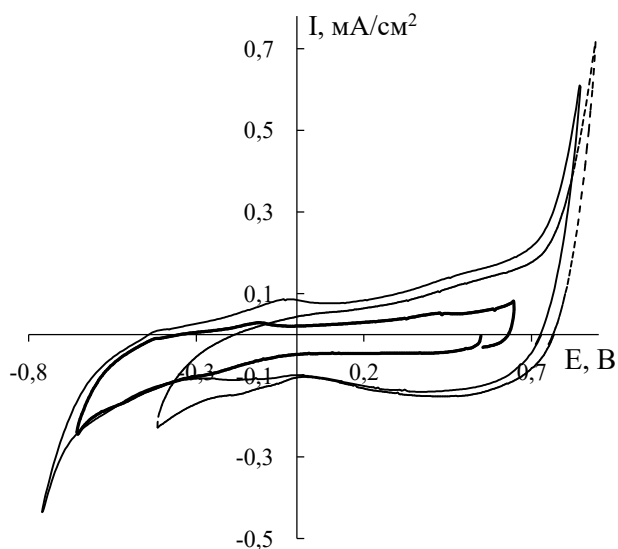


Рис.2. ЦВА-кривые, полученные в растворе № 2

В катодной области при потенциалах отрицательнее $-0,8$ В наряду с выделением водорода происходит восстановление цинка (рис. 3 а, б). Обратный ход ЦВА-кривой показывает, что данный процесс осаждения цинка на поверхности угольного электрода обратим, и количественно окисляется до ионов цинка при потенциалах аноднее $-0,7$ В. При наличии ионов брома в водном электролите наблюдается специфическая адсорбция этих ионов, которая приводит к перезарядке поверхности в области потенциалов $-0,66$ В и последующему окислению этих ионов при потенциале $-0,42$ В (рис. 3 б). Наличие данных ОВР демонстрирует необходимость исследования электрохимических свойств системы угольный электрод / электролит в более широком интервале потенциалов, чем ОИП.

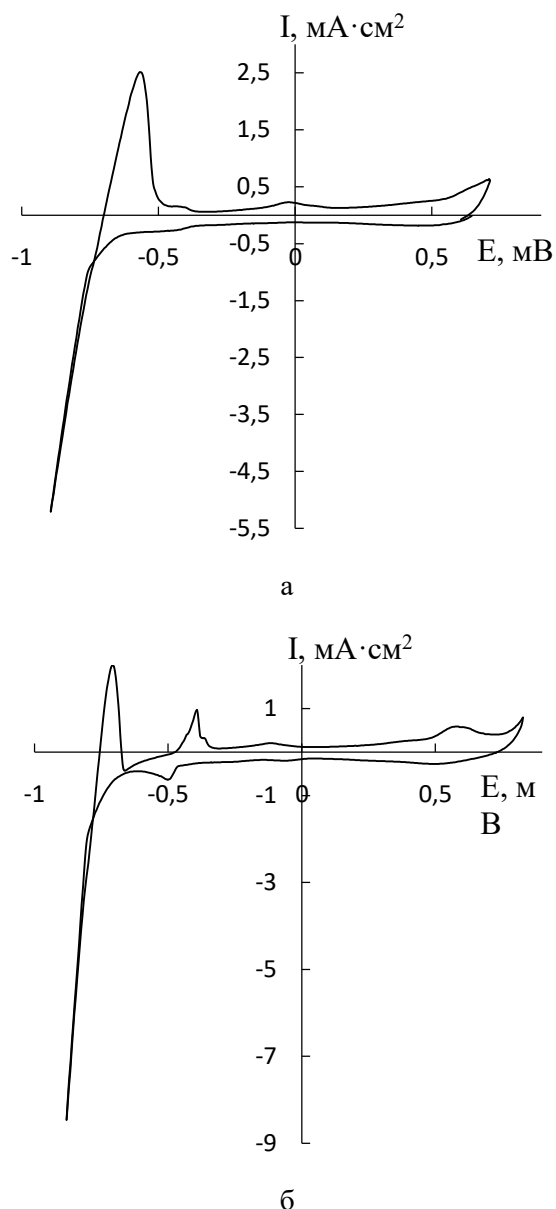


Рис.3. ЦВА-кривые, полученные в растворе № 3 (а) и № 4 (б)

Состояние поверхности угольного электрода оценивали по характеру отклика электродного импеданса (рис. 4).

Годографы импеданса, как исходной поверхности, так и после вольтамперометрии представляют собой полуокружность, переходящую на низких частотах в наклонную линию, что говорит о диффузионном контроле процесса.

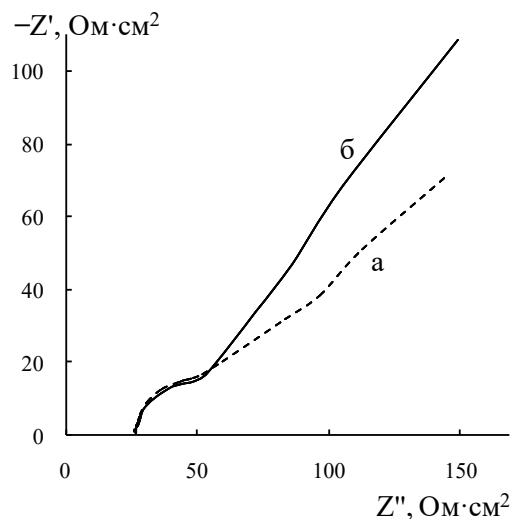


Рис. 4. Годографы импеданса в координатах Найквиста для исходной поверхности угольного электрода (а) и после снятия ЦВА кривых (б) в растворе № 2

Для моделирования этих процессов использовали эквивалентную схему Рэндлса–Эршлера [16], но с включением в цепь элемента постоянной фазы (рис.5) вместо импеданса Варбурга:

CPE1 зависит от частоты переменного тока компонентов электродного импеданса, которые отражают наличие стадий массопереноса и переноса заряда. В зависимости от показателя p параметр может соответствовать емкости (при $p=1$), коэффициенту импеданса Варбурга при $p=1/2$, сопротивлению ($p=0$) и индуктивности (при $p= -1$). Значения параметров ЭЭС для водных растворов электролитов представлены в табл. 2.

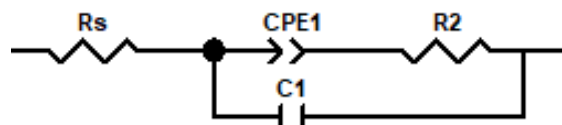


Рис. 5 Эквивалентная электрическая схема:

R_s – сопротивление раствора ($\text{Ом}\cdot\text{см}^2$);

R_2 – сопротивление переноса заряда ($\text{Ом}\cdot\text{см}^2$);

C_1 – емкость ДЭС ($\text{Ф}/\text{см}^2$);

$CPE1$ – элемент постоянной фазы, адмитанс которого равен $Y_{CPE} = Q(j\omega)^p$, ($\text{Ф}/\text{см}^2\cdot\text{с}^{(1-p)}$) [17].

Таблица 2

Параметры ЭЭС, рассчитанные для исследуемых растворов

Интервал, В	R_s , $\text{Ом}\cdot\text{см}^2$	До снятия ЦВА кривых				После снятия ЦВА кривых			
		$CPE-T$, $\text{мФ}/\text{см}^2\cdot\text{с}^{(1-p)}$	$CPE-P$	R_2 , $\text{Ом}\cdot\text{см}^2$	C_1 , $\text{мФ}/\text{см}^2$	$CPE-T$, $\text{мФ}/\text{см}^2\cdot\text{с}^{(1-p)}$	$CPE-P$	R_2 , $\text{Ом}\cdot\text{см}^2$	C_1 , $\text{мФ}/\text{см}^2$
Раствор № 1									
-0,10; 0,90	25,240	7,61	0,482	9,779	0,098	8,30	0,507	14,567	0,195
-0,30; 0,71		9,44	0,522	15,919	0,202	8,55	0,497	14,617	0,229
-0,56; 0,54		7,84	0,492	15,654	0,200	7,23	0,475	14,379	0,229
-0,79; 0,51		6,67	0,471	15,846	0,203	6,05	0,454	14,450	0,221
Раствор № 2									
-0,65; 0,65	26,613	9,23	0,364	12,069	0,107	8,52	0,518	13,597	0,177
-0,42; 0,89		9,74	0,343	12,444	0,124	6,25	0,370	12,536	0,110
-0,76; 0,85		5,46	0,454	12,346	0,139	5,47	0,392	12,118	0,100
Раствор № 3									
-0,34; 0,52	24,207	7,44	0,511	14,027	0,158	7,36	0,502	13,129	0,170
-0,38; 0,72		10,10	0,483	15,086	0,267	9,50	0,471	13,390	0,216
-0,61; 0,74		9,36	0,459	12,950	0,313	9,26	0,462	12,527	0,235
0,89; 0,70		9,08	0,479	12,723	0,295	8,45	0,440	12,859	0,243
Раствор № 4									
-0,44; 0,67	10,638	13,38	0,486	5,315	0,201	13,13	0,493	6,016	0,373
-0,38; 0,72		13,32	0,521	6,436	0,328	13,59	0,509	6,389	0,380
-0,75; 0,64		13,42	0,501	6,315	0,289	13,23	0,507	6,231	0,415
-0,88; 0,83		12,67	0,529	6,483	0,311	12,92	0,525	6,859	0,424

Для данных условий (рис. 4) значение элемента СРЕ-Р моделирует диффузионные ограничения при накоплении заряда, связанные со структурой поверхности рабочего электрода и продолжительным временем доставки ионов из раствора электролита. Емкость характеризует количество электричества, накапливаемое в ДЭС.

При проведении ЦВА измерений (табл. 2) значительных изменений параметров не происходит, что говорит о воспроизводимости системы при циклах заряд–разряд. Обращая внимание на емкость ДЭС, нужно сказать, что большее значение характерно для раствора № 4, а наименьшее – для № 2.

Выводы

Было показано, что использование водных растворов высокой плотности в качестве электролитов увеличивает ОИП угольного электрода на 30–40 % по сравнению с растворами серной кислоты. В предложенных растворах увеличивалось значение удельной емкости ДЭС с 0.1 до 0.4 мФ/см². В процессе детализации механизма кинетики поверхности угольного электрода было представлено наличие диффузионных процессов, которые необходимо учитывать при выборе состава электролита. Дальнейшие исследования данных составов необходимо продолжить для получения электролита, который проявлял бы большую электрохимическую инертность.

Список источников

1. Xu B., Chen Y., Wei G., et al. Activated carbon with high capacitance prepared by NaOH activation for supercapacitors // *Materials Chemistry and Physics*. 2010. Vol. 124. P. 504–509. <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2010.07.002>.
2. Liao W.-C., Liao F.-S., Tsai C.-T., et al. Preparation of activated carbon for electric double layer capacitors // *China Steel Technical Report*. 2012. №. 25. P. 36–41.
3. Kötz R., Carlen M. Principles and applications of electrochemical capacitors // *Electrochemical*. 2000. Vol. 45. P. 2483–2498. [https://doi.org/10.1016/S0013-4686\(00\)00354-6](https://doi.org/10.1016/S0013-4686(00)00354-6).
4. Bleda-Martinez M.J., Macia-Agullo J.A., Lozano-Castello D., et al. Role of surface chemistry on electric double layer capacitance of carbon materials // *Carbon*. 2005. Vol. 43, №. 13. P. 2677–2684. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2005.05.027>.
5. Lota G., Centeno T.A. Frackowiak, et al. Improvement of the structural and chemical properties of a commercial activated carbon for its application in electrochemical capacitors // *Electrochimica Acta*. 2008. Vol. 53. P. 2210–2216. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2007.09.028>.
6. Шведене Н.В., Чернышев Д.В., Плетнев И.В. Ионные жидкости в электрохимических сенсорах // *Российский химический журнал*. 2008. Т. 52, № 2. С. 80–91.
7. Стюхин В.В., Лапшин Э.В. Графеновый суперконденсатор // *Труды Международного симпозиума «Надежность и качество»*. 2011. С. 7.
8. Zhang and L.L. Zhao X.S. Carbon-Based Materials as Supercapacitor Electrodes // *Chemical Society Reviews*. 2009. Vol. 38, № 9. P. 2520–2531.

9. Вольфкович Ю.М., Рычагов А.Ю., Сосенкин В.Е. и др. Силовой электрохимический суперконденсатор на основе углеродных нанотрубок // Электрохимическая энергетика. 2008. Т. 8, № 2. С. 106–110.
10. Корыта К., Дворжак И., Богачкова В. Электрохимия. М.: Мир, 1977.
11. Тарасевич М.Р. Электрохимия углеродных материалов. М.: Наука, 1984.
12. Токунов В. И., Саушин А.З. Технологические жидкости и составы повышения продуктивности нефтяных и газовых скважин. М.: Недра-Бизнесцентр, 2004.
13. Рычагов А.Ю., Вольфкович Ю.М. Особенности взаимодействия активированных угольных электродов с растворами серной кислоты // Электрохимия. 2007. Т. 43, № 11. С. 1343–1349.
14. Yuge R., Manako T., Nakahara K. The production of an electrochemical capacitor electrode using holey single-wall carbon nanohorns with high specific surface area // Carbon. 2012. Vol. 50. P. 5569–5573. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2012.08.005>.
15. *Supercapacitors. Materials, Systems, and Applications* / Ed. By M. Lu, F. Begun, E. Frackowiak. Wiley, 2013.
16. Астахов И.И., Графов Б.М., Кабанов Б.Н. Кинетика сложных электрохимических реакций. М.: Наука, 1981.
17. Brug G.J., van der Eeden A.L.G., Sluyters-Rehbach M., et al. The analysis of electrode impedances complicated by the presence of a constant phase element // Journal of Electroanalytical Chemistry. 1984. Vol. 176, № 1–2. P.275–295. [https://doi.org/10.1016/S0022-0728\(84\)80324-1](https://doi.org/10.1016/S0022-0728(84)80324-1).

Информация об авторах

Сергей Павлович Шавкунов, кандидат химических наук, доцент кафедры физической химии, Пермский государственный национальный исследовательский университет (614990, г. Пермь, ул. Букирева, 15), shavkunov@psu.ru

Ирина Павловна Сидорова, студент, кафедра физической химии, Пермский государственный национальный исследовательский университет (614990, г. Пермь, ул. Букирева, 15)

Конфликт интересов

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

Поступила 9 января 2023 г.; одобрена 24 января 2023 г.; принята к публикации 6 марта 2023 г.

References

1. Xu, B., Chen, Y., Wei, G., Cao, G., Zhang, H. and Yang, Y. (2010), “Activated carbon with high capacitance prepared by NaOH activation for supercapacitors”, *Materials Chemistry and Physics*, vol. 124, pp. 504–509.
2. Liao, W.-C., Liao, F.-S., Tsai, C.-T. and Yang, Y.-P. (2012), “Preparation of activated carbon for electric double layer capacitors”, *China Steel Technical Report*, no. 25, pp. 3641.
3. Kötz, R. and Carlen, M. (2000), “Principles and applications of electrochemical capacitors”, *Electrochemical*, vol. 45, pp. 2483–2498.

4. Bleda-Martinez, M.J., Macia-Agullo, J.A., Lozano-Castello, D., Morallon, E., Cazorla-Amoros, D. and Linares-Solano, A. (2005) "Role of surface chemistry on electric double layer capacitance of carbon materials", *Carbon*, vol. 43, pp. 2677–2684.
5. Lota, G., Frackowiak C.T.A. and Stoeckli, F. (2008), "Improvement of the structural and chemical properties of a commercial activated carbon for its application in electrochemical capacitors", *Electrochimica Acta*, vol. 53, pp. 2210–2216.
6. Shvedene, N.V., Chernyshev, D.V. and Pletnev, I.V. (2008) , "Ionic liquids in electrochemical sensors", *Rossiiskij himicheskij zhurnal*, vol. 52, no. 2, 2008, pp. 80–91. (In Russ.).
7. Styukhin, V.V. and Lapshin, E.V. (2011), *Graphene supercapacitor*. In: Proceedings of the International Symposium "Reliability and Quality", p. 7. (In Russ.).
8. Zhang, L.L. and Zhao, X.S. (2009), "Carbon-Based Materials as Supercapacitor Electrodes," *Chemical Society Reviews*, vol. 38, no. 9, pp. 2520–2531.
9. Wolfkovich, Yu.M., Rychagov, A.Yu., Sosenkin, V.E. and Krestinin, A.V (2008), "Power electrochemical supercapacitor based on carbon nanotubes", *Electrochemical Power Engineering*, vol. 8, no. 2, pp. 106–110. (In Russ.).
10. Koryta, K., Dvorzhak, I. and Bogachkova, V. (1977) *Electrochemistry*, Mir, Moscow. (In Russ.).
11. Tarasevich, M.R. (1984) *Electrochemistry of carbon materials*, Nauka, Moscow. (In Russ.).
12. Tokunov, V.I. and Saushin, A.Z. (2004), *Technological fluids and compositions for increasing the productivity of oil and gas wells*, Nedra-Business Center, Moscow. (In Russ.).
13. Rychagov, A.Yu. and Wolfkovich, Yu.M. (2007), "Features of interaction of activated carbon electrodes with sulfuric acid solutions", *Electrochemistry*, vol. 43, no. 11, pp. 1343–1349. (In Russ.).
14. Yuge, R. (2012), "The production of an electrochemical capacitor electrode using holey single-wall carbon nanohorns with high specific surface area", *Carbon*, vol. 50, pp. 5569–5573.
15. Lu, M., Begun, F. and Frackowiak, E. (ed.) (2013) *Supercapacitors. Materials, Systems, and Applications*, Wiley.
16. Astakhov, I.I., Grafov, B.M., and Kabanov, B.N. (1981) *Kinetics of complex electrochemical reactions*, Nauka, Moscow. (In Russ.).
17. Brug, G.J., van der Eeden, A.L.G., Sluyters-Rehbach, M. and Sluyters, J.H. (1984), "The analysis of electrode impedances complicated by the presence of a constant phase element", *Journal of Electroanalytical Chemistry*, vol. 176, № 1-2, pp. 275–295.

Information about the authors

Sergey P. Shavkunov, Candidate of Chemistry Sciences, Associate Professor, Department of Physical Chemistry, Perm State University (15, Bukireva st., Perm, Russia, 614990), shavkunov@psu.ru

Irina P. Sidorova, student, Department of Physical Chemistry, Perm State University (15, Bukireva st., Perm, Russia, 614990).

Conflicts of interests

The authors declare no conflicts of interests.

Submitted 9 January 2023; approved after reviewing 24 January 2023; accepted 6 March 2023