

УДК 541.136

ВЛИЯНИЕ СОСТАВА ЭЛЕКТРОЛИТА НА УДЕЛЬНУЮ ЁМКОСТЬ УСТРОЙСТВ С УГЛЕРОДНОЙ ТКАНЬЮ БУСОФИТ Т-040

А. Г. Бережная[✉], В. В. Чернявина, С. О. Гаврикова

Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования
«Южный федеральный университет»
344006, Россия, Ростов-на-Дону, Б. Садовая, 105

[✉] E-mail: berezhnaya-aleksandra@mail.ru

Поступила в редакцию: 18.02.2020 / Принята: 26.02.2019 / Опубликовано: 31.03.2020

Исследованы энергетические характеристики макетов суперконденсаторов с электродами из углеродной ткани Бусофит Т-040 в зависимости от концентрации водных растворов сульфата, иодида натрия и их смесей без и при наличии ингибитора коррозии никелевого токоотвода – бензотриазола. Установлено, что удельная ёмкость устройств на основе иодида натрия практически в два раза выше, чем при использовании сульфатных сред. Близкие значения удельной ёмкости получены в устройствах на основе смесевых электролитов. При токе заряда-разряда 100 мА и рабочем окне напряжения 1.2 В в 1 М растворах иодида, сульфата и смеси сульфат/иодид 1 : 3 и 1 : 1 удельная разрядная ёмкость устройства равна 40, 22, 44 и 37 Ф/г (160, 88, 172 и 148 Ф/г для электрода) соответственно. Бензотриазол либо не меняет или незначительно уменьшает удельную ёмкость устройства.

Ключевые слова: удельная ёмкость, суперконденсатор, сульфат натрия, иодид натрия, бензотриазол, углеродная ткань.

Статья опубликована на условиях лицензии Creative Commons Attribution License (CC-BY 4.0)

The Influence of Electrolyte Composition on the Specific Capacity of Devices with Carbon Tissue Busofit T-040

Alexandra G. Berezhnaya, <https://orcid.org/0000-0002-9931-6333>, berezhnaya-aleksandra@mail.ru

Valentina V. Chernyavina, <https://orcid.org/0000-0002-6111-0444>, vchernyavina@yandex.ru

Svetlana O. Gavrikova, <https://orcid.org/0000-0002-4967-8184>, s.gavrikova@gmail.com

Southern Federal University
105 B. Sadovaya St., Rostov-on-Don 344006, Russia

Received: 18 February 2019 / Accepted: 26 February 2019 / Published: 31 March 2020

The energy characteristics of prototypes of supercapacitors with carbon fabric electrodes Busofit T-040 were studied depending on the concentration of aqueous solutions of sulfate, sodium iodide and their mixtures without and in the presence of a corrosion inhibitor of the nickel collector – benzotriazole. It was found that the specific capacity of devices based on sodium iodide is almost two times higher than in the case using sulfate media. Close values of specific capacitance were obtained in devices based on mixed electrolytes. At a charge-discharge current of 100 mA and a working voltage window of 1.2 V in 1 M solutions of iodide, sulfate and a sulfate/iodide mixture of 1 : 3 and 1 : 1, the specific discharge capacity values of the device were 40, 22, 44 and 37 F/g (160, 88, 172 and 148 F/g for the electrode), respectively. Benzotriazole either does not change or slightly reduces the specific capacity of the device.

Keywords: specific capacity, supercapacitor, sodium sulfate, sodium iodide, benzotriazole, carbon fabric.

This is an open access article distributed under the terms of Creative Commons Attribution License (CC-BY 4.0)

DOI: <https://doi.org/10.18500/1608-4039-2020-20-1-33-44>

ВВЕДЕНИЕ

В связи с постоянно растущим интересом к легкой, гибкой и переносимой электронике существует большой спрос на разработку высокопроизводительных накопителей энергии: батарей и суперконденсаторов (СК) [1]. В качестве электрода часто в накопителях энергии выступают активированные угли с высокоразвитой поверхностью [2].

Благодаря экономической эффективности, хорошей проводимости и трехмерной структуре с высокой пористостью углеродные ткани (УТ) могут использоваться в качестве электродов и коллекторов в СК [3]. УТ представляет собой электрод без связующего вещества, которое увеличивает межфазное сопротивление и уменьшает скорость электрохимической реакции.

Свойства углеродной ткани зависят от материала-предшественника, способа её получения и её активации. Исследования электрохимических свойств углеродных тканей пока не являются систематическими, но они, безусловно, актуальны. Важным для получения оптимальных ёмкостных характеристик является подбор состава электролита. Одной из проблем конденсаторов на водном электролите является коррозия токоотвода. Решить ее можно введением в состав электролита или электродного материала ингибитора коррозии. Бензотриазол и его производные известны как ингибиторы коррозии медно-никелевого сплава [4], железа и меди [5].

Цель данной работы – исследование энергетических характеристик электродов из углеродной ткани Бусофит Т-040 в зависимости от состава водного электролита и наличия в растворе ингибитора коррозии токового коллектора.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Исследования проведены на макетах с электродами из активированной углеродной ткани Бусофит Т-040 (ОАО «СветлогорскХимволокно», г. Светлогорск, Республи-

ка Беларусь). УТ Бусофит Т-040 имеет достаточно большую удельную поверхность ($1130 \text{ м}^2/\text{г}$, метод БЭТ).

В качестве рабочего электролита использовали водные растворы Na_2SO_4 и NaI с концентрацией 0.5 и 1 М; 0.5; 1 и 2 М соответственно, а также их смеси с общей концентрацией аниона 1 М в соотношении 3 : 1, 1 : 1 и 1 : 3 без и при наличии в них 0.5% бензотриазола (БТА).

Для предотвращения расслоения УТ на никелевые токоотводы помещали три слоя углеродной ткани, пропитанной электролитом. Рабочая площадь и толщина каждого электрода составляла 24 см^2 и 2.5 мм соответственно. Полученные электроды разделяли сепаратором, помещали в полиэтиленовый корпус и герметизировали. Для устранения возможных воздушных пузырей и равномерного распределения электролита макет переносили в специальное прижимное устройство и проводили электрохимические измерения.

Электрохимические исследования макетов СК проводили методом циклической вольтамперометрии (скорость развертки потенциала ν от 2 до 50 мВ/с) и гальваностатическим методом заряд-разрядных кривых (ток I от 10 до 100 мА в диапазоне напряжений $U = 1\text{--}1.6 \text{ В}$) на потенциостате-гальваностате «Р-30J» (ООО «Элинс», Россия). Поляризационные кривые снимали на потенциостате ПИ.50.01 (Завод измерительных приборов, Гомель, Беларусь) в трехэлектродной ячейке с разделенным катодом и анодом. Вспомогательным электродом служила платина, электрод сравнения – хлоридсеребряный, рабочий электрод – никелевая сетка. Потенциал (E) от меньшего значения к большему меняли ступенчато (шаг 50 мВ), выдерживали при каждом E одну минуту, после чего фиксировали ток.

Импедансные измерения проводили на импедансметре «Z-Pack-2» (ООО «Элинс», Черногловка, Московская область, Россия) в двухэлектродной ячейке с одинаковыми электродами при потенциале 0 В, интервал частот от 10 мГ до 500 кГ.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Поляризационные кривые, полученные на никелевой сетке в 1М нейтральных сульфатных и иодидных средах без и при наличии бензотриазола (БТА) представлены на рис. 1.

Анализ поляризационных кривых, полученных на никелевой сетке в 1М нейтральных сульфатных и иодидных средах без и при наличии БТА, показал, что БТА в сульфатных средах практически не оказывает влияния на скорость катодной реакции. В зависимости от E бензотриазол в 2–3 раза снижает скорость растворения никеля и уменьшает скорость коррозии. В иодидных средах тормозящее действие БТА реализуется при потенциале коррозии и E , близких к нему, а также в катодной области. При $E > 0.3$ В БТА незначительно стимулирует растворение никеля. Таким образом, бензотриазол является

ингибитором саморастворения никеля в нейтральных иодидных и сульфатных средах.

Сульфатные среды

Циклические вольтамперограммы (ЦВА) макетов СК на основе водного раствора сульфата натрия с концентрацией 0.5 и 1 М имеют сходный вид и частично представлены на рис. 2.

Прямоугольная форма ЦВА в интервале потенциалов 0–1 В реализуется в обоих растворах при малых скоростях развертки потенциала $v = 5$ и 10 мВ/с. При повышении v наблюдается искажение формы кривых, что обусловливается диффузионными ограничениями переноса электролита в порах углеродной ткани Т-040. Рассчитанные по формуле (1) средние значения удельной ёмкости устройств в зависимости от v и concentra-

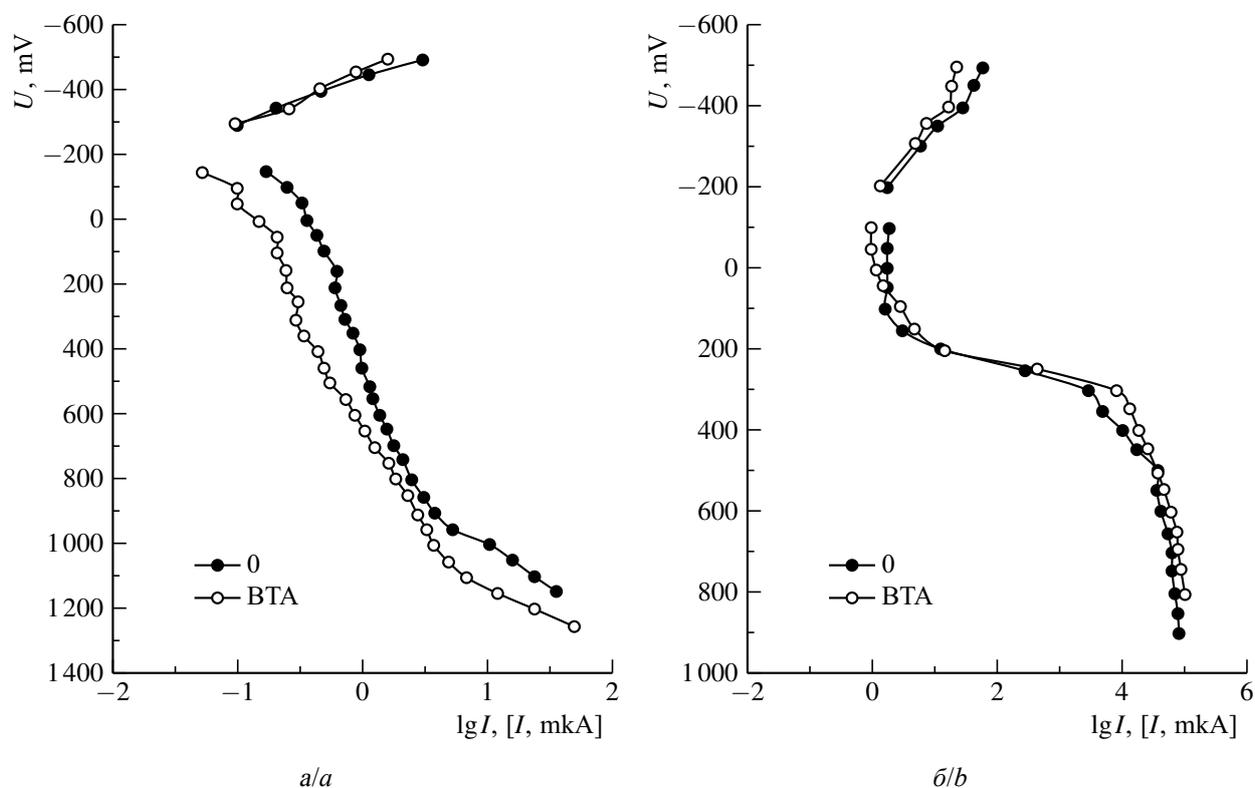


Рис. 1. Катодные и анодные поляризационные кривые Ni (сетка) в сульфатных (а) и иодидных (б) средах без (0) и при наличии бензотриазола

Fig. 1. Cathodic and anodic polarization curves of Ni (grid) in the sulfate (a) and iodide (b) media without (0) and in the presence of benzotriazole

ции сульфата натрия представлены в табл. 1:

$$C = \frac{I}{vm} = I \times \frac{dt}{mdU}, \quad (1)$$

где I – ток в прямоугольной области, v – скорость развертки потенциала (изменение напряжения со временем dU/dt), m – масса обоих электродов.

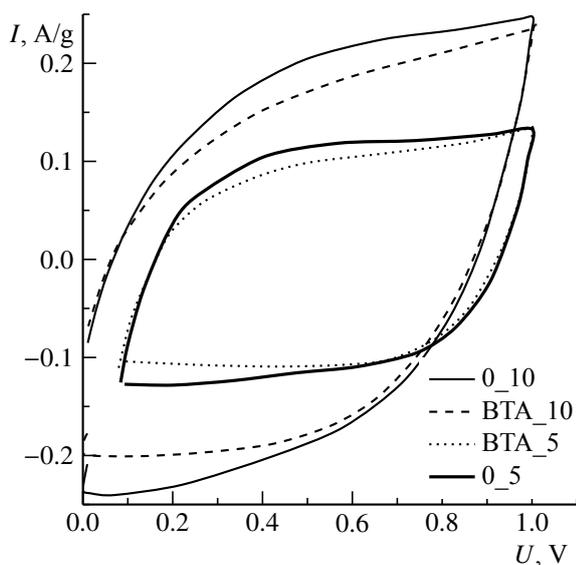


Рис. 2. Цикловольтамперограммы устройства на основе 0.5 М раствора сульфата натрия без (0_5; 0_10) и в присутствии БТА (БТА_5; БТА_10) при $v = 5$ и 10 мВ/с

Fig. 2. Cyclic voltammograms of a device based on a 0.5 M of sodium sulfate solution without (0_5; 0_10) and in the presence of benzotriazole (BTA) (BTA_5; BTA_10) at $v = 5$ and 10 mV/s

Изменение концентрации сульфата натрия практически не меняет удельную ёмкость устройства. Следует отметить, что удельная ёмкость электрода превышает ёмкость устройства в четыре раза и находится в пределах 64–84 Ф/г.

Заряд-разрядные гальваностатические кривые устройств на основе раствора Na_2SO_4 симметричны, что свидетельствует о ёмкостном поведении (рис. 3).

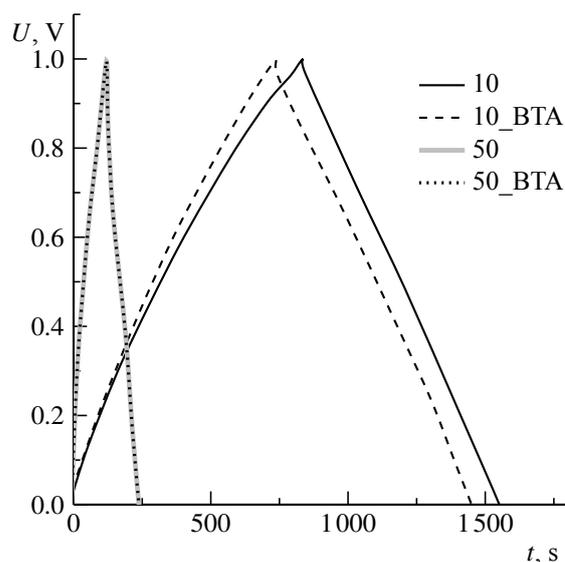


Рис. 3. Заряд-разрядные кривые устройства без (10, 50) и при наличии (10_БТА, 50_БТА) бензотриазола при токах 10 и 50 мА

Fig. 3. Charge-discharge curves of the device without (10, 50) and in the presence of benzotriazole (BTA) (10_BTA, 50_BTA) at the currents of 10 and 50 mA

Таблица 1 / Table 1

Удельная средняя ёмкость C , Ф/г, устройства в зависимости от скорости развертки потенциала, концентрации сульфата натрия и наличия БТА

The specific average capacitance C , F/g, of the device depending on the potential sweep speed, the concentration of sodium sulfate and the presence of benzotriazole

| v , мВ/с | Значения удельной зарядной C_3 и разрядной C_p ёмкости, Ф/г, в растворе сульфата натрия | | | | | | | |
|------------|---|-------|-----------|-------|-------|-------|---------|-------|
| | 0.5 М | | 0.5 М+БТА | | 1 М | | 1 М+БТА | |
| | C_3 | C_p | C_3 | C_p | C_3 | C_p | C_3 | C_p |
| 5 | 21 | 20 | 19 | 18 | 20 | 17 | 20 | 19 |
| 10 | 20 | 17 | 17 | 16 | 18 | 15 | 18 | 16 |

Примечание. Стандартное отклонение в расчете ёмкости составляет ± 0.5 Ф/г.

Note. Standart deviation of values is ± 0.5 F/g.

Таблица 2 / Table 2

Удельная ёмкость C , Ф/г, устройства в зависимости от тока заряда-разряда, концентрации сульфата натрия и наличия бензотриазола

The specific capacity C , F/g, of the device depending on the charge-discharge current, the concentration of sodium sulfate and the presence of benzotriazole

| I , мА | Значения удельной зарядной C_z и разрядной C_p ёмкости, Ф/г, в растворе сульфата натрия | | | | | | | |
|----------|---|-------|-----------|-------|-------|-------|---------|-------|
| | 0.5 М | | 0.5 М+БТА | | 1 М | | 1 М+БТА | |
| | C_z | C_p | C_z | C_p | C_z | C_p | C_z | C_p |
| 10 | 28 | 25 | 25 | 23 | 24 | 21 | 26 | 22 |
| 20 | 26 | 24 | 23 | 22 | 25 | 23 | 22 | 22 |
| 30 | 26 | 25 | 23 | 22 | 22 | 20 | 22 | 21 |
| 50 | 23 | 22 | 20 | 19 | 21 | 19 | 21 | 20 |

Примечание. Стандартное отклонение в расчете ёмкости составляет ± 0.5 Ф/г.

Note. Standart deviation of values is ± 0.5 F/g.

Рассчитанные по формуле (2) удельные ёмкости представлены в табл. 2:

$$C = \frac{I \cdot \Delta t}{mU}, \quad (2)$$

где I , Δt и U – ток, время и изменение напряжения при заряде-разряде, m – масса электродного материала в устройстве.

Значения удельной ёмкости находятся в хорошем соответствии с данными ЦВА (см. табл. 1). Значения C , полученные в 0.5 М растворе электролита, несколько выше.

Большое значение для устройства имеет рабочий диапазон напряжений. Известно, что при использовании раствора сульфатов щелочных металлов диапазон можно увеличить до 1.6–2.0 В [6]. Расширение диапазона напряжений приведет к росту времени заряда-разряда при исследованных токах, поэтому лучше использовать большие токи. Рассчитанные удельные заряд/разрядные ёмкости при токах $I \geq 50$ мА представлены в табл. 3.

Увеличение рабочего интервала напряжений приводит к росту удельной ёмкости, в то время как рост зарядного тока уменьшает ее. Большие значения разрядной ёмкости реализуются при токе заряда-разряда 50 мА, что связано как с уменьшением времени заряда и разряда при росте тока, так и увеличением падения напряжения при разряде. Начальный скачок напряжения при заряде

(ΔU_c) в большинстве случаев приблизительно равен его падению при разряде (ΔU_p). Для устройств без БТА на основе 1М сульфата натрия ΔU_c и ΔU_p при заряд-разрядном токе 100 мА и интервале напряжения 1.6 В составляют 0.29 и 0.21 В соответственно. БТА незначительно увеличивает скачок и падение напряжения (0.31 и 0.23 В), но практически не меняет удельную ёмкость. В большинстве случаев его можно рассматривать только как ингибитор коррозии токоотвода. Для электрода наибольшие значения разрядной ёмкости в 0.5 и 1М растворах без и при наличии БТА приблизительно равны и составляют 104–108 Ф/г.

На рис. 4, а показаны графики Найквиста для макетов СК в 1 М растворе сульфата натрия без и при наличии БТА.

По частоте спектр делится на две области. Высокочастотный полукруг связан с процессом переноса заряда, происходящим на границе электрод-электролит, а кривая в низкочастотной области – с наклоном, постепенно меняющимся от 45° до 90° , определяется диффузией ионов внутри электрода. В высокочастотной области у обоих макетов наблюдаются явно выраженные полуокружности. При введении в раствор БТА диаметр полуокружности увеличивается и сдвигается к более высоким сопротивлениям.

Таблица 3 / Table 3

Удельная ёмкость C , Ф/г, устройства в зависимости от тока заряда-разряда, напряжения, концентрации Na_2SO_4 и наличия БТА

The specific capacitance C , F/g, of the device depending on the charge-discharge current, the voltage, the concentration of Na_2SO_4 and the presence of benzotriazole

| U, В | Значения удельной зарядной C_z и разрядной C_p ёмкости, Ф/г, в растворе сульфата натрия | | | | | | | |
|------|---|-------|-----------|-------|-------|-------|---------|-------|
| | 0.5 М | | 0.5 М+БТА | | 1 М | | 1 М+БТА | |
| | C_z | C_p | C_z | C_p | C_z | C_p | C_z | C_p |
| | $I = 50 \text{ mA}$ | | | | | | | |
| 1.0 | 23 | 22 | 20 | 19 | 21 | 19 | 21 | 20 |
| 1.2 | 25 | 23 | 22 | 21 | 24 | 21 | 25 | 24 |
| 1.4 | 27 | 25 | 25 | 23 | 27 | 24 | 27 | 25 |
| 1.6 | 29 | 27 | 29 | 26 | 31 | 27 | 30 | 27 |
| | $I = 80 \text{ mA}$ | | | | | | | |
| 1.2 | 24 | 23 | 21 | 20 | 24 | 22 | 24 | 23 |
| 1.4 | 25 | 24 | 23 | 22 | 26 | 24 | 25 | 24 |
| 1.6 | 26 | 25 | 25 | 23 | 28 | 25 | 27 | 25 |
| | $I = 100 \text{ mA}$ | | | | | | | |
| 1.2 | 23 | 22 | 20 | 19 | 23 | 22 | 23 | 22 |
| 1.4 | 24 | 22 | 21 | 20 | 24 | 22 | 24 | 23 |
| 1.6 | 25 | 23 | 23 | 22 | 27 | 24 | 26 | 24 |

Примечание. Стандартное отклонение в расчете ёмкости составляет ± 0.5 Ф/г.

Note. Standart deviation of values is ± 0.5 F/g.

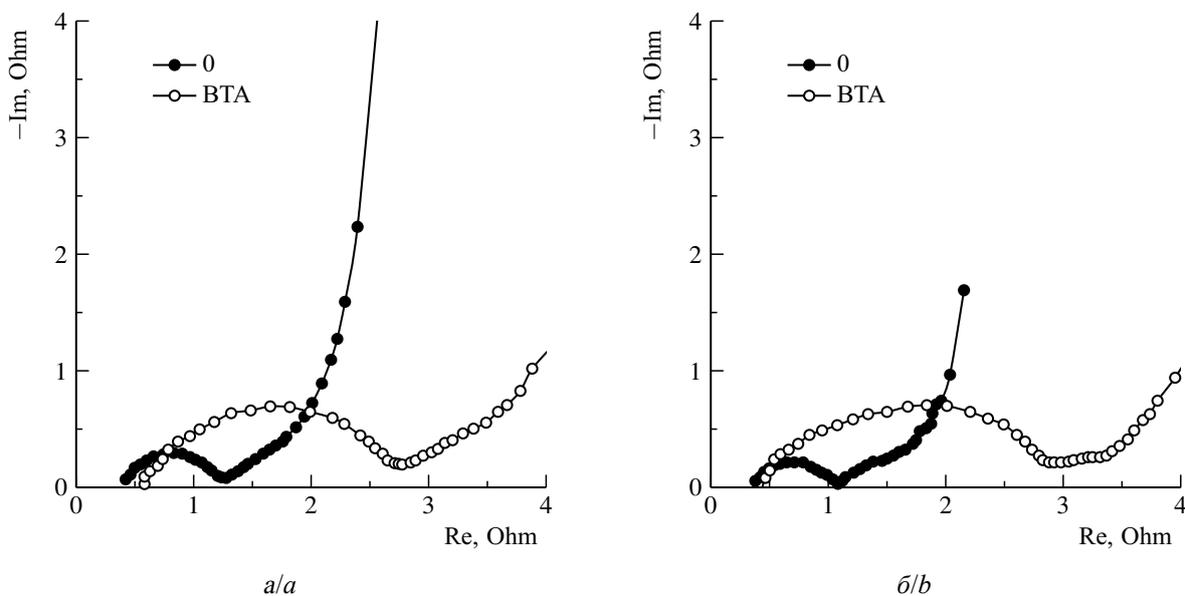


Рис. 4. Спектры импеданса макетов СК на основе 1М сульфата (а) и иодида натрия (б) без (0) и при наличии бензотриазола

Fig. 4. The impedance spectra of SC models based on 1M sulfate (a) and sodium iodide (b) without (0) and in the presence of benzotriazole

Удовлетворительно спектры импеданса описываются эквивалентной схемой, в которую входят: R_e – сопротивление электролита, токосъёмника и контакта коллектор-электродный материал; R_c – сопротивление переноса заряда, C – ёмкость ДЭС, W – диффузионный импеданс Варбурга (см. рис. 5). Рассчитанные значения R_e , R_c и C равны 0.25 Ом, 1.11 Ом и $4.86 \cdot 10^{-5}$ Ф для чистого раствора сульфата натрия и 0.49, 2.15 Ом и $7.95 \cdot 10^{-5}$ Ф для раствора с БТА. Бензотриазол повышает сопротивление переноса заряда и ёмкость ДЭС.

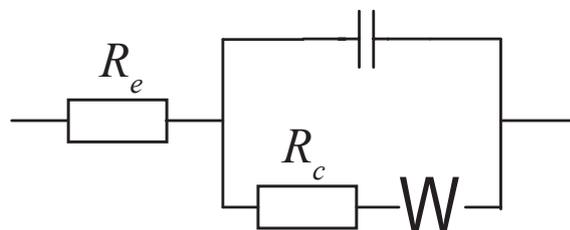


Рис. 5. Эквивалентная схема используемая для моделирования импедансных спектров

Fig. 5. The equivalent circuit for the impedance spectra

Иодидные и смешанные среды

Двойнослойная область реализуется в чистых иодидных средах с концентрацией 0.5, 1 и 2 М, а также при наличии в растворах

бензотриазола при скоростях сканирования потенциала 5 и 10 мВ/с (рис. 6).

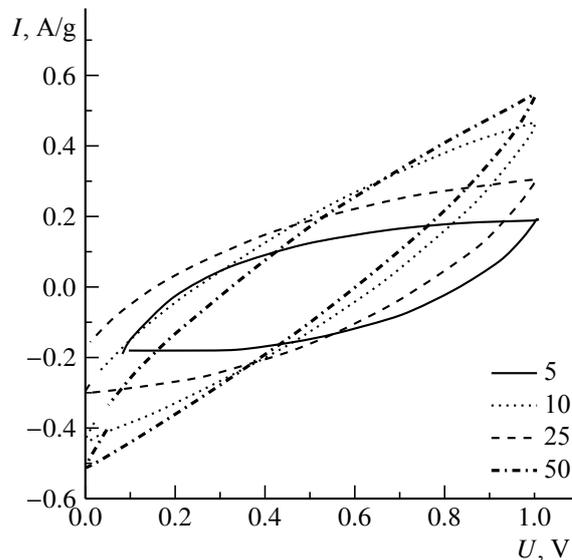


Рис. 6. Цикловольтамперограммы устройства на основе 0.5 М раствора иодида натрия при скоростях развертки потенциала $v = 5-50$ мВ/с

Fig. 6. Cyclic voltammograms of the device based on the 0.5 M sodium iodide solution at the potential sweep speed of $v = 5-50$ mV/s

Рассчитанные значения удельной ёмкости устройства в зависимости от концентрации иодида и наличия в растворе БТА приведены в табл. 4.

Таблица 4 / Table 4

Удельная ёмкость C , Ф/г, в зависимости от скорости развертки потенциала, концентрации иодида натрия и наличия БТА

The specific capacitance C , F/g, depending on the sweep speed of the potential, the concentration of sodium iodide and the presence of benzotriazole

| v , мВ/с | Значения удельной зарядной C_z и разрядной C_p ёмкости, Ф/г, в растворах NaI | | | | | | | | | | | |
|------------|--|-------|-----------|-------|-------|-------|---------|-------|-------|-------|---------|-------|
| | 0.5 М | | 0.5 М+БТА | | 1 М | | 1 М+БТА | | 2 М | | 2 М+БТА | |
| | C_z | C_p | C_z | C_p | C_z | C_p | C_z | C_p | C_z | C_p | C_z | C_p |
| 5 | 27 | 26 | 23 | 21 | 35 | 33 | 37 | 37 | 45 | 42 | 38 | 36 |
| 10 | 20 | 19 | 17 | 16 | 25 | 25 | 28 | 28 | 35 | 34 | 31 | 29 |
| 25 | 11 | 10 | 10 | 9 | 13 | 12 | 16 | 15 | 22 | 20 | 18 | 16 |
| 50 | 6 | 5 | 6 | 5 | 7 | 6 | 9 | 9 | 12 | 11 | 10 | 9 |

Примечание. Стандартное отклонение в расчете ёмкости составляет ± 0.5 Ф/г.

Note. Standart deviation of values is ± 0.5 F/g.

Таблица 5 / Table 5

Удельная ёмкость C , Ф/г, устройства в зависимости от тока заряда-разряда, напряжения, концентрации NaI и наличия БТА

The specific capacitance C , F/g, of the device depending on the charge-discharge current, the voltage, the NaI concentration and the presence of benzotriazole

| U, В | Значения удельной зарядной C_3 и разрядной C_p ёмкости, Ф/г | | | | | | | |
|------|---|-------|----------|-------|-------|-------|----------|-------|
| | 1М | | 1М + БТА | | 2М | | 2М + БТА | |
| | C_3 | C_p | C_3 | C_p | C_3 | C_p | C_3 | C_p |
| | $I = 50$ мА | | | | | | | |
| 1.0 | 50 | 44 | 47 | 45 | 52 | 52 | 49 | 46 |
| 1.2 | 56 | 48 | 56 | 50 | 58 | 55 | 49 | 46 |
| 1.4 | 56 | 51 | 66 | 55 | 65 | 61 | 55 | 53 |
| 1.6 | 63 | 57 | 74 | 65 | 86 | 76 | 83 | 68 |
| | $I = 80$ мА | | | | | | | |
| 1.2 | 51 | 43 | 50 | 45 | 55 | 53 | 46 | 44 |
| 1.4 | 59 | 47 | 57 | 44 | 61 | 58 | 52 | 50 |
| 1.6 | 67 | 53 | 69 | 57 | 85 | 69 | 77 | 62 |
| | $I = 100$ мА | | | | | | | |
| 1.2 | 46 | 40 | 46 | 44 | 54 | 52 | 45 | 43 |
| 1.4 | 51 | 44 | 51 | 47 | 59 | 56 | 50 | 48 |
| 1.6 | 58 | 49 | 59 | 53 | 72 | 64 | 67 | 58 |

Примечание. Стандартное отклонение в расчете ёмкости составляет ± 0.5 Ф/г.

Note. Standart deviation of values is ± 0.5 F/g.

Значения C в иодидных средах без и при наличии БТА при $v = 5$ и 10 мВ/с выше, чем в сульфатных средах, и растут при увеличении концентрации электролита. При наименьшей v и росте концентрации NaI от 0.5 до 2 М удельная ёмкость электрода меняется от 104 до 168 Ф/г и от 84 до 144 Ф/г в растворах без и при наличии БТА.

Независимо от концентрации NaI и присутствия БТА гальваностатические кривые симметричны при исследованных токах заряда – разряда. Введение БТА практически не сказывается на зарядном скачке и разрядном падении потенциала, но уменьшает ёмкость устройства в 2 М растворе иодида (табл. 5).

Установлено, что изменение C при наличии БТА в растворе иодида не связано с массой электродного материала. Наибольшие значения разрядной удельной ёмкости

для электрода в 1 и 2 М растворах NaI составляют 228 и 304 Ф/г соответственно.

Как и в сульфатных средах, на диаграмме Найквиста полуокружность, соответствующая высокочастотной области при наличии в устройстве БТА, смещена в сторону больших сопротивлений по сравнению с устройством без БТА (рис. 4, б). Первый отрезок, отсекаемый на оси абсцисс, совпадает с полученным в чистых иодидных средах, что свидетельствует о практически одинаковом сопротивлении растворов, а второй – по значению сопротивления выше. Это может свидетельствовать о повышенном сопротивлении переноса заряда на границе раздела электродный материал/токоотвод. Расчетные значения сопротивления переноса заряда составляют 0.74 и 2.53 Ом для раствора без БТА и с ним соответственно.

Таким образом, лучшие удельные характеристики характерны для устройств на основе иодида натрия. Значения удельной ёмкости, полученные для макетов с NaI, в два раза выше ёмкости, наблюдаемой при использовании Na₂SO₄. Столь существенное различие может быть обусловлено как разным радиусом анионов, так и протеканием фарадеевских процессов с участием иодида [7]. Однако на ЦВА отсутствуют признаки протекания фарадеевских процессов (см. рис. 5), что делает первый фактор преобладающим. БТА в исследованных растворах практически не меняет или незначительно снижает удельную ёмкость и выполняет роль ингибитора коррозии токоотвода.

Изменение энергетических характеристик устройств возможно при использовании смесей электролитов. Рассмотрено электрохимическое поведение макетов на основе смесей с разным соотношением сульфата и иодида натрия с суммарной концентрацией анионов 1 М. Значения удельной ёмкости для смешанных электролитов в зависимости от соотношения сульфат- и иодид-ионов приведены в табл. 6.

Удельная ёмкость устройств на основе смешанного электролита при всех соотношениях ионов SO₄²⁻ и I⁻ выше по сравнению с чистым сульфатным раствором и близка

по значениям к наблюдаемой для макетов на основе 1 М раствора иодида натрия (см. табл. 1, 4). Разрядная удельная ёмкость электрода при $v = 5$ мВ/с и соотношении сульфат- и иодид-ионов 1 : 3, 1 : 1 и 3 : 1 составляет 144, 120 и 132 Ф/г в растворах без БТА и 136, 136 и 112 Ф/г при его наличии.

Гальваностатические заряд-разрядные кривые устройств на основе смешанных электролитов при рабочем напряжении 1 В симметричны и характеризуются малым значением падения напряжения при разряде.

Следует отметить характер изменения удельной ёмкости при росте тока и постоянном напряжении, а также при увеличении напряжения и постоянном токе. Так, при постоянном напряжении рост тока ведет к снижению удельной ёмкости, а растущее напряжение при постоянном токе увеличивает ёмкость (табл. 7).

Наиболее четко эта зависимость реализуется при соотношении указанных ионов 1 : 3 и 1 : 1. Годографы импеданса устройств на основе смесевых растворов представлены на рис. 7.

В смешанных растворах в низкочастотной области на годографах отсутствует или слабо выражен участок с наклоном 45°, который определяется диффузией ионов внутри электрода. На диаграмме наблюдаются две полуокружности. При введении в раствор

Таблица 6 / Table 6

Зависимость удельной ёмкости от состава среды, наличия БТА и скорости сканирования потенциала
The dependence of the specific capacity on the composition of the medium, the presence of benzotriazole and the scanning rate of the potential

| v, мВ/с | Значения удельной зарядной C_z и разрядной C_p ёмкости, Ф/г, в растворе при соотношении сульфат: иодид ионов и наличии БТА | | | | | | | | | | | |
|---------|--|-------|-------------|-------|-------|-------|-------------|-------|-------|-------|-------------|-------|
| | 1 : 3 | | 1 : 3 + БТА | | 1 : 1 | | 1 : 1 + БТА | | 3 : 1 | | 3 : 1 + БТА | |
| | C_z | C_p | C_z | C_p | C_z | C_p | C_z | C_p | C_z | C_p | C_z | C_p |
| 5 | 38 | 36 | 38 | 34 | 33 | 30 | 36 | 34 | 35 | 33 | 31 | 28 |
| 10 | 28 | 26 | 29 | 27 | 25 | 24 | 30 | 27 | 31 | 28 | 21 | 19 |
| 25 | 15 | 13 | 16 | 13 | 14 | 12 | 18 | 17 | 19 | 17 | 11 | 9 |
| 50 | 8 | 7 | 16 | 15 | 7 | 7 | 11 | 10 | 11 | 10 | 6 | 5 |

Примечание. Стандартное отклонение в расчете ёмкости составляет ± 0.5 Ф/г.

Note. Standart deviation of values is ± 0.5 F/g.

Таблица 7 / Table 7

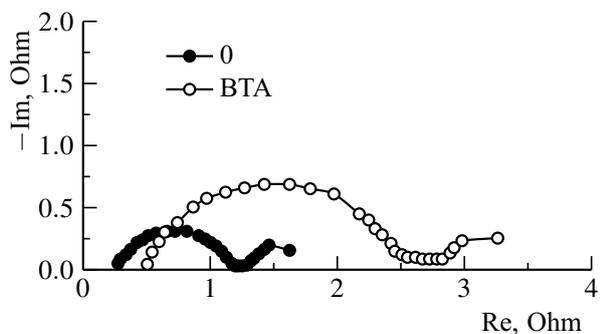
Удельная ёмкость C , Ф/г, в зависимости от тока заряда-разряда, напряжения, соотношения сульфата и иодида натрия и наличия БТА

The specific capacitance C , F/g, depending on the charge-discharge current, the voltage, the ratio of sodium sulfate and sodium iodide and the presence of benzotriazole

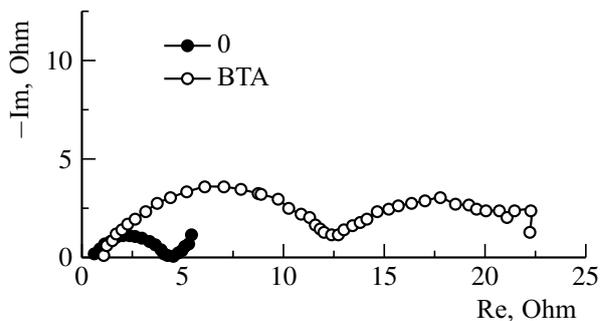
| U, В | Значения удельной зарядной C_3 и разрядной C_p ёмкости, Ф/г, в смесях сульфата и иодида натрия | | | | | | | | | | | |
|------|--|-------|-------------|-------|-------|-------|-------------|-------|-------|-------|-------------|-------|
| | 1 : 3 | | 1 : 3 + БТА | | 1 : 1 | | 1 : 1 + БТА | | 3 : 1 | | 3 : 1 + БТА | |
| | C_3 | C_p | C_3 | C_p | C_3 | C_p | C_3 | C_p | C_3 | C_p | C_3 | C_p |
| | $I = 50$ мА | | | | | | | | | | | |
| 1.0 | 50 | 47 | 48 | 44 | 41 | 38 | 41 | 39 | 39 | 37 | 37 | 35 |
| 1.2 | 55 | 49 | 53 | 48 | 45 | 42 | 42 | 43 | 40 | 38 | 39 | 37 |
| 1.4 | 64 | 50 | 60 | 51 | 51 | 45 | 50 | 44 | 42 | 38 | 40 | 37 |
| 1.6 | 94 | 54 | 78 | 54 | 69 | 50 | 65 | 43 | 45 | 38 | 42 | 37 |
| | $I = 80$ мА | | | | | | | | | | | |
| 1.2 | 52 | 46 | 49 | 45 | 43 | 39 | 48 | 39 | 39 | 36 | 35 | 32 |
| 1.4 | 57 | 49 | 54 | 48 | 47 | 42 | 43 | 40 | 40 | 36 | 37 | 33 |
| 1.6 | 68 | 52 | 61 | 52 | 54 | 46 | 51 | 45 | 42 | 37 | 39 | 34 |
| | $I = 100$ мА | | | | | | | | | | | |
| 1.2 | 52 | 44 | 47 | 43 | 40 | 37 | 40 | 37 | 38 | 35 | 32 | 29 |
| 1.4 | 59 | 49 | 51 | 46 | 44 | 40 | 44 | 39 | 40 | 36 | 35 | 31 |
| 1.6 | 68 | 52 | 59 | 49 | 51 | 44 | 51 | 44 | 43 | 36 | 38 | 31 |

Примечание. Стандартное отклонение в расчете ёмкости составляет ± 0.5 Ф/г.

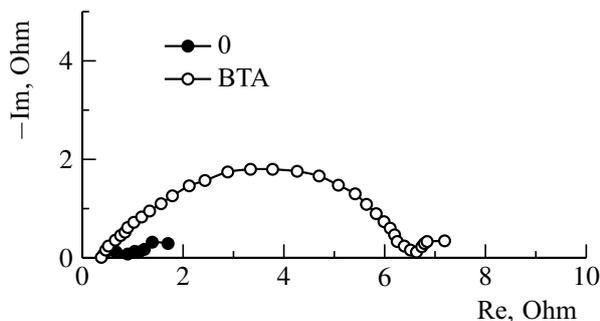
Note. Standart deviation of values is ± 0.5 F/g.



a/a



b/b



c/c

Рис. 7. Голографы импеданса устройств на основе смешанных растворов при соотношении ионов сульфата и иодида 1 : 3 (а), 1 : 1 (б) и 3 : 1 (в) без (0) и при наличии БТА

Fig. 7. The hodographs of the impedance of the devices based on mixed solutions with the ratio of sulfate and iodide ions of 1 : 3 (a), 1 : 1 (b) and 3 : 1 (c) without (0) and in the presence of benzotriazole

БТА их диаметр увеличивается и сдвигается к большему сопротивлению, что обусловлено ингибирующим действием бензотриазола (табл. 8).

Таблица 8 / Table 8

Значения R_e и R_c для устройств на основе разных электролитов

The R_e and R_c values for the devices based on different electrolytes

| Состав электролита | R_e , Ом | R_c , Ом |
|--|------------|------------|
| 1 M Na ₂ SO ₄ /1 M Na ₂ SO ₄ + БТА | 0.25/0.49 | 1.11/2.15 |
| 1 M NaI/1M NaI + БТА | 0.37/0.31 | 0.74/2.53 |
| 1 M (Na ₂ SO ₄ + NaI, 1 : 3)/ (1 : 3 + БТА) | 0.21/0.39 | 0.96/2.09 |
| 1 M (Na ₂ SO ₄ + NaI, 1 : 1)/ (1 : 1 + БТА) | 0.29/0.80 | 3.70/11.37 |
| 1 M (Na ₂ SO ₄ + NaI, 3 : 1)/ (3 : 1 + БТА) | 0.30/0.38 | 0.60/4.57 |

Примечание. Стандартное отклонение в расчете ёмкости составляет ± 0.5 Ф/г.

Note. Standart deviation of values is ± 0.5 F/g.

Таким образом, варьированием концентраций сульфата и иодида натрия в смесях

БЛАГОДАРНОСТИ

Авторы признательны Бутовой Вере Валерьевне, кандидату химических наук, сотруднику международного центра «Интеллектуальные материалы» Южного федерального университета за определение удельной поверхности методом Брунауэра – Эммета – Телера использованной углеродной ткани.

Работа выполнена в рамках госзадания Министерства образования и науки Российской Федерации (тема № 13.3005.2017/4.6).

ВЫВОДЫ

можно получить хорошие ёмкостные характеристики, близкие по значениям к параметрам, наблюдаемым в более концентрированных чистых иодидных средах.

1. При использовании в качестве рабочего электролита водных растворов сульфата и иодида натрия одинаковой концентрации большее значение удельной ёмкости реализуется в случае иодидов, что обуславливается разным радиусом анионов и вкладом псевдоёмкости.

2. Использование смешанных сульфат-иодидных электролитов позволяет получить удельные характеристики устройства, близкие к наблюдаемым в более концентрированных иодидных средах.

3. Введение бензотриазола практически не меняет удельной ёмкости устройств на основе сульфатных, иодидных и смешанных сульфатно-иодидных электролитов, но при этом снижает коррозию никелевого токовода.

ACKNOWLEDGEMENTS

The authors are grateful to Vera V. Butova, Cand. Sci. (Chem.), Smart Research Institute, Southern Federal University, for determining the specific surface areas of the materials by the BET method.

This work was supported by the Ministry of Education and Science of the Russian Federation (topic No. 13.3005.2017/4.6).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Conway B. E. Electrochemical supercapacitors – scientific fundamentals and technological applications. New York : Kluwer Academic/Plenum Press, 1999. 698 p.

2. Pollak E., Levy N., Eliad L., Salitra G., Soffer A., Aurbach D. Review on engineering and characterization of activated carbon electrodes for electrochemical double layer capacitors and separation processes // Israel Journal of Chemistry. 2008. Vol. 48, № 3–4. P. 287–303. DOI: <https://doi.org/10.1560/IJC.48.3-4.287>

3. Zhou C., Liu J. Carbon nanotube network film directly grown on carbon cloth for high-performance solid-state flexible supercapacitors // Nanotechnology. 2013. Vol. 25, № 3. 035402. DOI: <https://doi.org/10.1088/0957-4484/25/3/035402>

4. Кузнецов Ю. И., Андреева Н. П., Агафонкина М. О. Адсорбция и защитные свойства 1,2,3-бензотриазола на сплаве МНЖ 5-1 в нейтральных растворах // Электрохимия. 2014. Т. 50, № 10. С. 1100–1104. DOI: <https://doi.org/10.7868/S0424857014100041>

5. Трабанелли Дж., Фриньяни А., Монтичелли Ч., Зукки Ф. Алкилзамещенные бензотриазолы как ингибиторы коррозии железа и меди // Коррозия: материалы, защита. 2015. № 5. С. 29–34.

6. Chae J., Chen G. 1.9 V aqueous carbon-carbon supercapacitors with unequal electrode capacitances // *Electrochim. Acta*. 2012. Vol. 86. P. 248–254. DOI:

<https://doi.org/10.1016/j.electacta.2012.07.033>

7. Abbas Q., Babuchowska P., Frackowiak E., Beguin F. Sustainable AC/AC hybrid electrochemical capacitors in aqueous electrolyte approaching the performance of organic systems // *J. Power Sources*. 2016. Vol. 326. P. 652–659. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2016.03.094>

REFERENCES

1. Conway B. E. *Electrochemical supercapacitors – scientific fundamentals and technological applications*. New York, Kluwer Academic/Plenum Press, 1999. 698 p.

2. Pollak E., Levy N., Eliad L., Salitra G., Soffer A., Aurbach D. Review on engineering and characterization of activated carbon electrodes for electrochemical double layer capacitors and separation processes. *Israel Journal of Chemistry*, 2008, vol. 48, no. 3–4, pp. 287–303. DOI: <https://doi.org/10.1560/IJC.48.3-4.287>

3. Zhou C., Liu J. Carbon nanotube network film directly grown on carbon cloth for high-performance solid-state flexible supercapacitors. *Nanotechnology*, 2013, vol. 25, no. 3, 035402. DOI: <https://doi.org/10.1088/0957-4484/25/3/035402>

4. Kuznetsov Y. I., Andreeva N. P., Agafonkina M. O. Adsorption and protecting properties of 1,2,3-benzotriazole on MNZh 5-1 alloy in neutral solutions. *Russian Journal of Electrochemistry*, 2014,

vol. 50. no. 10, pp. 989–993 (in Russian). DOI: <https://doi.org/10.7868/S0424857014100041>

5. Trabanelli Dzh., Frin'yani A., Montichelli Ch., Zukki F. Alkyl-substituted benzotriazoles as inhibitors of iron and copper corrosion. *Korroziya: materialy, zashchita* [Corrosion: materials, protection], 2015, no. 5, pp. 29–34 (in Russian).

6. Chae J., Chen G. 1.9 V aqueous carbon-carbon supercapacitors with unequal electrode capacitances. *Electrochim. Acta*, 2012, vol. 86, pp. 248–254. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2012.07.033>

7. Abbas Q., Babuchowska P., Frackowiak E., Beguin F. Sustainable AC / AC hybrid electrochemical capacitors in aqueous electrolyte approaching the performance of organic systems. *J. Power Sources*, 2016, vol. 326. pp. 652–659. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2016.03.094>

СВЕДЕНИЯ ОБ АВТОРАХ

Бережная Александра Григорьевна – доктор химических наук, доцент, Федеральное государственное автономное образовательное учреждение «Южный государственный университет». Служебный тел.: (863) 21-840-00, доб. 11486, e-mail: berezhnaya-aleksandra@mail.ru

Чернявина Валентина Владимировна – кандидат химических наук, Федеральное государственное автономное образовательное учреждение «Южный государственный университет». Служебный тел.: (863) 21-840-00, доб. 11486, e-mail: vchernyavina@yandex.ru

Гаврикова Светлана Олеговна – студент, Федеральное государственное автономное образовательное учреждение «Южный государственный университет». E-mail: s.gavrikova@gmail.com

Библиографическое описание статьи

Бережная А. Г., Чернявина В. В., Гаврикова С. О. Влияние состава электролита на удельную ёмкость устройств с углеродной тканью Бусофит Т-040 // *Электрохимическая энергетика*. 2020. Т. 20, № 1. С. 33–44. DOI: <https://doi.org/10.18500/1608-4039-2020-20-1-33-44>

For citation

Berezhnaya A. G., Chernyavina V. V., Gavrikova S. O. The Influence of Electrolyte Composition on the Specific Capacity of Devices with Carbon Tissue Busofit T-040. *Electrochemical Energetics*, 2020, vol. 20, no. 1, pp. 33–44 (in Russian). DOI: <https://doi.org/10.18500/1608-4039-2020-20-1-33-44>