

ЕЛЕКТРОХІМІЧНІ КОНДЕНСАТОРИ

Представлено огляд сучасної літератури по електрохімічних конденсаторах, які підрозділяються на плівкові (діелектричні), електролітичні і суперконденсатори (СК). Останні в свою чергу поділяються на двошарові конденсатори (ДШК), псевдоконденсатори (ПсК) і гібридні конденсатори (ГК). У ДШК використовується перезаряд подвійного електричного шару (ПЕШ) на високорозвиненій міжфазній поверхні електродів. У ПсК нагромадження електричного заряду відбувається за рахунок фарадеевської псевдоємності досить оборотних редокс-реакцій і ємності ПЕШ. У ГК застосовуються електроди різних типів. Розглянута макрокінетична теорія роботи ДШК. Проаналізовано вплив різних факторів, які впливають на властивості електродів, застосовуваних у СК. Запропоновано новий тип ГК, який складається з утримуючого негативного електрода на основі активованої вуглецевої тканини й позитивного $\text{PbSO}_2/\text{PbO}_2$ електрода. Розглянуто теорію капілярної рівноваги в герметичних електрохімічних конденсаторах. Показано особливості застосування потенціодинамічного та імпедансного методів для дослідження електрохімічних процесів у СК. Наведено порівняльні характеристики електрохімічних конденсаторів і акумуляторів.

Вступ

Останнім часом розроблений цілий ряд нових типів конденсаторів, які засновані на протіканні різних електрохімічних процесів. Згідно Конвею, електрохімічними конденсаторами є електрохімічні пристрої, у яких протікають квазіоборотні електрохімічні заряд-розрядні процеси і форма гальваностатичних зарядних і розрядних кривих, близька до лінійної, тобто близька до форми відповідних залежностей для звичайних електростатичних конденсаторів [1]. Електрохімічні конденсатори можуть бути поділені на плівкові (діелектричні), електролітичні й суперконденсатори (СК) які, у свою чергу, поділяються на двошарові конденсатори (ДШК), псевдоконденсатори (ПсК) і гібридні конденсатори (ГК). Конденсатори використовуються в пристроях імпульсної техніки, як накопичувачі електричної енергії, а в техніці синусоїдальних струмів - як реак-

тивні елементи, що роблять опір змінному струму практично без втрат енергії. Вони широко використовуються в енергетичних та інформаційних портативних пристроях.

Електролітичні конденсатори

Електролітичні конденсатори з електродами на основі алюмінієвої фольги та з рідким електролітом відомі вже кілька десятиріч. Діелектричним шаром у цих конденсаторах є тонкий (товщиною порядку мікрметра) шар оксиду алюмінію, утворений шляхом електрохімічного оксидування алюмінієвої фольги [2,3]. Товщина плівки становить 120-140 нм/В прикладеної напруги, що відповідає напрузі пробою $\approx 10^7$ В/см [4].

Недоліками алюмінієвих електролітичних конденсаторів є залежність їхніх параметрів від температури й значні втрати [5]. Розчини для електролітичних конденсаторів повинні мати наступні властивості [6]: високою електропровідністю, широкою робочою областю температур, високою здатністю до самовідновлення оксидної плівки на Al. В якості електролітів для алюмінієвих електролітичних конденсаторів використовуються різні сполуки: солі адіпінової, трифтороцтової, саліцилової, лимонної, винної й мурашиної кислот [4]. В алюмінієвих електролітичних конденсаторах застосовуються також органічні електроліти на основі етиленкарбоната, гамма-бутиролактона (ГБЛ) та ін. [6, 7].

Як твердий електроліт в електролітичних конденсаторах пропонуються солі 7.7.8,8-тетраціанохінонодиметан (ТЦХД) комплексу [8-II] і N-n-бутил ізохінолін (ТЦХД)₂, [12]. В [8] в якості донора електронів для ТЦХД комплексу був використаний N-ізопропил-4.4'-біпіридин. Ємність конденсатора із цим твердим електролітом склала 600 нФ/см².

У порівнянні з алюмінієвими електролітичними конденсаторами конденсатори на основі танталових електродів володіють більш високою питомою ємністю, меншими струмами втрат, більш тривалим часом зберігання, кращими температурно-частотними характеристиками [5]. Значно більша механічна міцність танталу дозволяє застосовувати його у вигляді більш тонкої фольги, що

додатково збільшує ємність. Однак танталові конденсатори є більше дорогими, чим алюмінієві.

В наш час ведуться дослідження можливості практичного застосування в електролітичних конденсаторах оксидів ніобію і титану, що володіють високою діелектричною сталою й більш низькою вартістю, чим оксид танталу. Поліпшення властивостей електролітичних конденсаторів здійснюється по наступних напрямках: значне зменшення розмірів конденсаторів, розширення границь робочих температур, поліпшення електричних характеристик, збільшення надійності й тривалості життя конденсаторів при зберіганні й експлуатації [4].

Суперконденсатори

Двошарові конденсатори

Загальні положення

Перший патент із описом ДШК був опублікований в 1957 р. [13]. ДШК були також розроблені в РСФСР (під керівництвом Н.С. Лідоренко і А.М. Іванова) [14]. Вони були названі "молекулярними накопичувачами електричної енергії" або "іоністорами".

ДШК складається із двох пористих поляризованих електродів. Процес енергозбереження в ДШК здійснюється за допомогою поділу заряду на двох електродах з досить великою різницею потенціалів між ними. Електричний заряд ДШК визначається ємністю подвійного електричного шару (ПЕШ). Електрохімічний процес у ДШК можна представити як [15]:

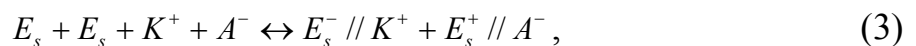
позитивний електрод



негативний електрод



сумарна реакція



де E_s , представляє поверхню електрода; $//$ - ПЕШ, де заряд акумулюється на обох його сторонах, K^+ і A^- - катіони й аніони електроліту.

Під час заряду електрони переносяться від позитивного електрода до негативного через зовнішнє джерело струму. Іони з об'єму електроліту рухаються до електродів. Під час розряду електрони переміщуються від негативного електрода до позитивного через навантаження, а іони повертаються з поверхні в об'єм електроліту. Під час заряду й розряду змінюються густина заряду на границі розділу й концентрація електроліту.

Теоретичні представлення про питому (на одиницю реальної поверхні електрода) ємність ПЕШ засновані на відомих класичних теоріях подвійного шару Гельмгольца, Штерна, Гуї -Чапмена, Грема та ін. [16-18].

Одним з напрямків сучасних досліджень ПЕШ є встановлення взаємозв'язку між різними характеристиками приповерхньої області [17]. До них відносяться питомі ємності в точках нульового заряду і при великих катодних потенціалах, робота виходу металів, їх ліофільність, потенціали нульового заряду, енергія утворення оксидів.

У напівмікроскопічних моделях ПЕШ шар прилягаючих до електрода молекул розчинника описується на основі модельних уявлень про можливі орієнтації молекул відносно електрода. Металевий електрод і розчинник поза виділенням приелектродним шаром описуються в рамках класичної електростатики. Розчинник розглядається, як безструктурне середовище, металу відводиться роль області постійного потенціалу. При такому підході вся специфіка контакту враховується в молекулярній моделі приелектродного шару.

"Колективні" моделі ПЕШ засновані на методах теорії систем багатьох часток, що використовуються у фізиці твердого тіла й теорії рідин. У них враховуються колективні електронні властивості металу й структура розчинника в контакті з ним. Цей підхід приводить до перегляду класичних уявлень про будову контакту метал/розчинник, що істотно міняє інтерпретацію традиційних ємнісних вимірів [17].

Вперше точки нульового заряду для різних вуглецевих матеріалів були визначені в роботах А.Н. Фрумкіна [19-21]. В умовах заряду на міжфазній границі електрода ДШК перебуває надлишок заряду, щодо точки нульового заряду. Цей

надлишковий заряд, акумульований на міжфазній границі електрода, і визначає ємність ПЕШ.

Для отримання високої ємності ДШК необхідно використати електроди з високою питомою поверхнею, в першу чергу електроди на основі активованого вугілля (АВ) [22-29] або активованої вуглецевої тканини (АВТ) [30-33] з питомою площею поверхні порядку 1000-3000 м²/г. Величини питомих ємностей ПЕШ для різних вуглецевих матеріалів наведені в табл. 1 [34].

Таблиця 1. Ємності ПЕШ для різних вуглецевих матеріалів [34]

Вуглецевий матеріал	Електроліт	Питома ємність ПЕШ, мкФ/см ²	Площа поверхні м ² /г
Активований вугілля	10 мас. % NaCl	19	1200
Сажа	1 М Н ₂ SO ₄	8	80-230
	31 мас. % КОН	10	
Вуглецева тканина	0.51 М Et ₄ NBF ₄ в ПК	6,9	1630
Графіт базисна грань призматична грань	0,9 М NaF	3 50-70	Високо орієнтований піролітичний графіт
Порошок графіту	10 мас. % NaCl	35	4
Графітова тканина	0.168 М NaCl	10,7	630
Сколовуглець	0.9 М NaF	13	твердий
Вуглецевий аерогель	4 М КОН	23	650

Величини питомої ємності вуглецевих матеріалів істотно залежать від історії їх попередньої обробки, морфології поверхні, розподілу пор по розмірах, змочуваності поверхні різними електролітами і т.д. Внаслідок порівняння розмірів деяких іонів і молекул з розмірами мікропор у цих мікропорах може реалізовуватися інша будова ПЕШ, відмінна від тієї, яка має місце для відповідної гладкої поверхні [35].

Макрокінетична теорія роботи ДШК [36]

Якщо припустити, що пористий електрод є ідеально-поляризованим, то в загальному випадку основними процесами, що відбуваються при роботі ДШК, є: нестационарний процес зарядження ПЕШ на розвинутій міжфазній поверхні електрод/електроліт у порах, дифузійно-міграційний перенос іонів в електролі-

ті, що знаходиться в порах, і внутрішньоомічні втрати енергії у твердій фазі електрода.

Згідно [37, 38], можна записати наступні рівняння для процесів переносу іонів в 1-1-зарядному електроліті, що знаходиться в порах електроду:

$$\partial J^+ / \partial x = (\partial / \partial x) \left[D^+ (\partial c / \partial x) + D^- c (\partial E^* / \partial x) \right] = Si(E^*) / F, \quad (4)$$

$$\partial J^- / \partial x = (\partial / \partial x) \left[D^- (\partial c / \partial x) - D^+ c (\partial E^* / \partial x) \right] = Si(E^*) / F, \quad (5)$$

де $D^j = u^j RT / F$, u^j і J^j - коефіцієнт дифузії, рухливість і потік j -го іона.

$E^* = EF / RT$, E - потенціал, S - питома площа поверхня електрода [$\text{см}^2/\text{см}^3$], i - локальна густина струму [$\text{А}/\text{см}^2$], c - концентрація електроліту [$\text{г-екв}/\text{см}^3$].

Необхідно врахувати також рівність для потоків аніонів і катіонів J^j [$\text{г-екв}/\text{см}^2\text{с}$]:

$$J^- = -J^+ \quad (6)$$

Звідси

$$\partial c / \partial x = - \left[(D^+ - D^-) / (D^+ + D^-) \right] c (\partial E^* / \partial x) = (t^- - t^+) c (\partial E^* / \partial x), \quad (7)$$

де t^j - число переносу j -го іона. Підставивши (7) в (4) і враховуючи, що

$$D^j = t^j kRT / cF^2, \quad (8)$$

одержуємо

$$2t^+ t^- k (\partial^2 E / \partial x^2) = Si(E), \quad (9)$$

де k - ефективна електропровідність електроліту в порах.

Густина струму i визначається зарядною ємністю подвійного електричного шару:

$$i = C_s \partial E / \partial \tau, \quad (10)$$

де C_s - питома ємність ПЕШ на одиницю площі поверхні, τ - час. Граничні й початкові умови для системи рівнянь (9) і (10) мають вигляд [38]:

$$1 = 2t^+ t^- k (\partial E / \partial x)_{x=1}; \quad (\partial E / \partial x)_{x=0} = 0; \quad E_{(x,\tau)} = E_0 \quad (11)$$

Вони відповідають гальваностатичному режиму роботи пористого електрода плоскої форми з відомим у початковий момент ($\tau = 0$) значенням потенціалу

$E = E_0$. Тут L - товщина електрода: $x = L$ - фронтальна сторона електрода, повернута до противоелектроду: $x = 0$ - його тильного ("запечатана") сторона.

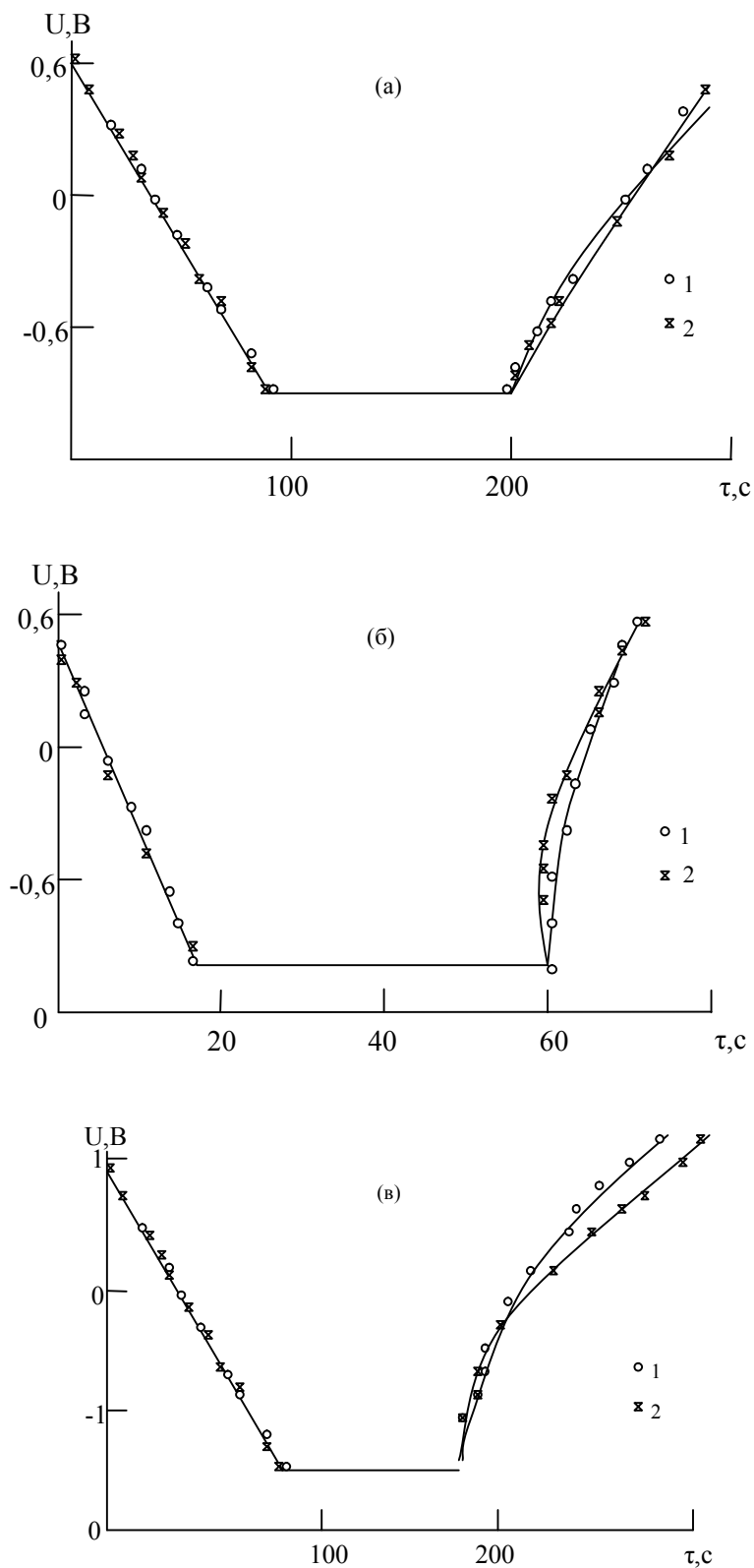


Рис.1. Розрядно-зарядні U, τ -криві ДШК, розраховані за формулою (14), і експериментальні: а- електроліт 10 М КОН, $i=0,03 \text{ A/cm}^2$; б- електроліт 10 М КОН, $i=0,16 \text{ A/cm}^2$; в- електроліт 1 М LiAlF₆+ГБЛ, $i=0,16 \text{ A/cm}^2$; 1 - розрахунок, 2 – експеримент [36].

Після перетворень отримано результати:

$$E_{(l,\tau)} = E_0(I_v/\tau) \left| k\tau/(SLC_s) + (3x^2 - L^2)/6L + 2L/\pi^2 \right| \sum_{k=1}^{\infty} \left\{ (-1)^{k+1}/k^2 \right| e^{\beta\tau} \cos(k\pi x/L) \right\} \quad (12)$$

$$E(L,\tau) = (E_0 i_v/k) \left\{ k\tau/(SLC_s) + L/3 - 2L/\pi^2 \sum_{k=1}^{\infty} \left| (1/k^2) e^{-\beta\tau} \right| \right\} \quad (13)$$

де i_v - густина струму на одиницю видимої поверхні електрода. k - номер члена в ряді рішення. $B = (k^2 \pi^2 k)/(L^2 C_s S)$.

Для ДШК який складається із двох однакових пористих електродів і пористого сепаратора з товщиною L_s просоченого розчином електроліту з ефективною електропровідністю k_s залежність напруги U на клеммах ДШК від часу розряду й заряду має вигляд (14):

$$U = E_1 - E_2 - i_v L_s / k_s = U_0 - i_v L_s / k_s = 2i_v \tau / (LC_s S) - (2i_v/k) \left\{ L/3 - 2L/\pi^2 \sum_{k=1}^{\infty} \left| (1/k^2) e^{-\beta\tau} \right| \right\}$$

де $E_{1,0}, E_{2,0}$ $U_0 = E_{1,0} - E_{2,0}$ - початкові значення фронтальних потенціалів електродів (при $x = L$) і напруги, а E_1 і E_2 - поточні значення фронтальних потенціалів електродів при розряді ($i_v > 0$) і при заряді ($i_v < 0$). З рівняння (14) випливає, що при досить малих значеннях L і великих значеннях B це рівняння перетворюється у наступне:

$$U = U_0 - i_v L_s / K_s - 2i_v \tau / (LC_s S) \quad (15)$$

характерне для ідеального конденсатора. При цьому розрядні й зарядні залежності носять лінійний характер, і має місце максимально можлива для даних електродів ємність на одиниці об'єму електрода ($C_{\text{дшк}}$), рівна $C_{\text{дшк}} = C_s S/2$. При досить малих значеннях B розрядні й зарядні залежності помітно відхиляються від лінійних, і ємність ДШК зменшується зі збільшенням струму. Значення B зменшується зі збільшенням значень L , C_s , S і з зменшенням k . Остання обставина пояснює той факт, що при використанні неводних електролітів, у яких величини k значно менші, ніж у використовуваних водних електролітів, прак-

тично лінійні розрядно-зарядні криві виходять при густинах струму, значно менших, ніж для водних електролітів.

Близький збіг спостерігається для кривих, розрахованих по рівнянню (14) з експериментальними кривими для ДШК із електродами з АВТ ($S = 600 \text{ м}^2/\text{г}$) (рис. 1), що свідчить про правильність зроблених допущень про можливість застосування виразу (14) для розрахунку й оптимізації ДШК.

Рисунок 2 дає уявлення про вплив омичних втрат в електродах і природи розчинника на електричні властивості ДШК. Під час відсутності омичних втрат в електродах розрядні характеристики повинні були б являти собою прямі лінії з тангенсом кута нахилу, обернено пропорційним ємності ДШК. В органічному розчиннику ємність ПЕШ є істотно меншою, що й виражається великим кутом нахилу розрядної кривої. Більша або менша ступінь відхилення характеристики від прямої лінії відповідає більшим або меншим омичним втратам і нерівномірності розподілу потенціалу по товщині пористого електрода.

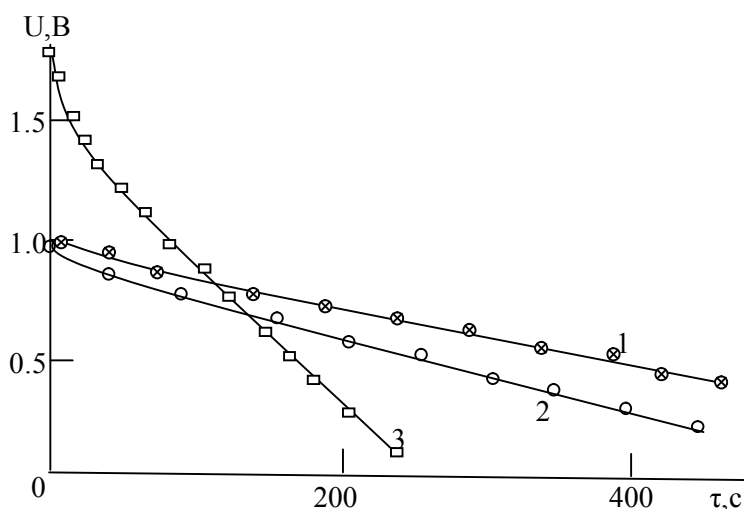


Рис.2. Розрядні U, τ -криві ДШК з різними електролітами: 1 - 35 мас.% H_2SO_4 , 2 - 1М KOH , 3- 1М LiAlF_4 +ГБЛ: $i = 10 \text{ мА/см}^2$ [36].

Як бачимо з (рис. 2.) кращим є електроліт на основі сірчаної кислоти, внаслідок найбільшої питомої електропровідності.

Питома енергія ДШК

Відомо, що ємність ДШК визначається як

$$C = q_{\max} / U_{\max} \quad (16)$$

де U_{\max} - максимальне значення розрядної напруги на клеммах ДШК, q_{\max} - максимальний заряд ДШК. Акумульована в ДШК максимальна електростатична енергія A_{\max} при $C = \text{const}$:

$$A_{\max} = \int_0^{q_{\max}} U dq = \int_0^{q_{\max}} q / C dq = q_{\max}^2 / 2C \quad (17)$$

Підставляючи q з (16) одержуємо

$$A_{\max} = C U_{\max}^2 / 2 \quad (18)$$

З рівняння (18) випливає, що реалізована в ДШК енергія визначається квадратом напруги. Це практично важливо у випадку порівняння характеристик водних і неводних електролітів, які використовуються у ДШК. У деяких випадках електроліти з органічними розчинниками можуть виявитися кращими за водні (рис. 3.) [36].

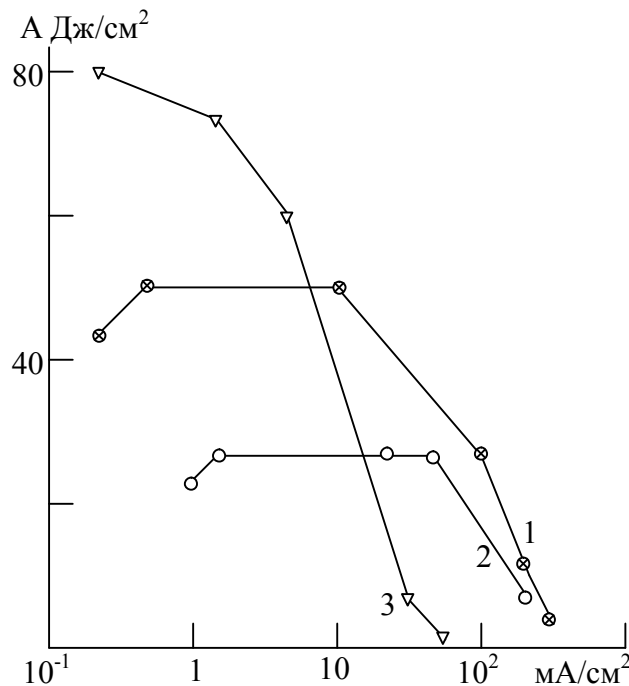


Рис.3. Питова енергія в залежності від струму розряду для ДШК при різних електролітах: 1 - 35 мас.% H_2SO_4 , 2 - 1М КОН, 3- 1М $LiAlF_4$ +ГБЛ: $i = 10 \text{ mA/cm}^2$ [36].

Можливість використання більше високих робочих напруг приводить, незважаючи на відносно невелику питому ємність, до більших питомих енергій.

Особливо великий цей ефект при малих струмах розряду, коли низька електропровідність електроліту з органічним розчинником не приводить до істотних омичних втрат в електродах і сепараторі.

У загальному випадку, коли мінімальна напруга розряду не дорівнює нулю, замість (18) одержуємо вираз (19) для реально реалізованої енергії розряду ДШК:

$$A = 1/2C|(U_{\max})^2 - (U_{\min})^2| \quad (19)$$

де U_{\max} і U_{\min} - початкове та кінцеве значення розрядної напруги.

Для гальваностатичного режиму роботи ДШК величина ємності розраховується із зарядного або розрядного струму (I), часу заряду або розряду (τ) і зміни напруги комірки:

$$C = I\tau / (U_{\max} - U_{\min}) \quad (20)$$

Питома енергія електрода визначається його питомою ємністю й робочою напругою

$$A_p = 1/4C_p U^2 \quad (21)$$

Тут C_p - питома ємність електродного матеріалу, U - максимальна робоча напруга конденсатора.

Максимальна питома енергія електроліту визначається як [15]:

$$A_{el} = 1/2QU = 1/2acFU \quad (22)$$

де Q - питомий заряд дисоційованих іонів в електроліті: c - концентрація електроліту: F - стала Фарадея: a - стала, що виражає частку розчиненої речовини, переміщуваного з об'єму електроліту за час заряду.

Результуюча максимальна питома енергія (A), заснована на загальній масі або об'ємі електрода й електроліту:

$$\frac{1}{A} = \frac{1}{A_e} + \frac{1}{A_{el}} \quad (23)$$

$$A = \frac{1}{4} |(acC_pFU^2)/(acF + C_pU)| \quad (24)$$

Новий підхід, заснований на комплексі імпедансних вимірів, був застосований в [39] для порівняння характеристик конденсаторів, отриманих з 9 різних фірм. Величина уявної частини імпедансу Z'' використовувалася для розрахунку

ку енергії конденсатора по рівнянню (18), де $C = -1/(2\pi f_0 Z'')$, f_0 - характеристична частота для значення фазового кута $\phi = 45^\circ$.

Конденсатор	А/М. Дж/г	А/В Дж/см ³
Powerstor	1.3	1.9
Maxwell PC 0323	6.2	6.9
Maxwell PC 7223	9.7	12.8
Maxwell PC 0223	4.5	9.9
Cap – XX card	0.0047	0.062
Cap – XX 120F	7.4	7.0
Cap – XX 30F	1.3	1.3
Cap – XX 10F	0.54	0.61
Cap – XX 250F	2.2	1.6
ELNA	4.4	5.0
Panasonic	6.7	7.2
ELIT 9.4 F	0.093	0.31
ESMA	2.2	4.3
Powercell	7.3	10
Elit 20 KJ	1.2	2.7
ECOND 8/16/08	0.68	2.1
ECOND 8/16/10	0.51	1.7

Для порівняння різних конденсаторів розраховувалися величини А/М і А/В, де М і V - маса і об'єм конденсатора (табл. 2). Як видно, має місце істотне розходження величин питомої енергії для конденсаторів різних фірм.

Потенціодинамічний метод дослідження ДШК

За допомогою потенціодинамічного методу (ПДМ) визначаються циклічні залежності струму I від напруги E при його лінійній розгортці за час τ зі швидкістю $v = dE/d\tau$. При цьому $I = vC$ де C - поляризаційна ємність цілого електрода.

Розглянемо криву на (рис. 4.) отриману в інтервалі від E_1 до E_2 . Якщо для ДШК який складається із двох однакових електродів, потенціали електродів були відповідно рівні E_1 і E_2 , то в процесі розряду потенціал негативного електрода буде збільшуватися від E_1 до E_0 , а потенціал позитивного електрода буде зменшуватися від E_2 до E_0 . При цьому значення диференціальної ємності кож-

ного із цих електродів будуть залежати від потенціалу E відповідно до ділянок AB і DN циклічної кривої з врахуванням того, що $C_i = I_i / \nu Z$, а значення потенціалу E_0 відповідає умові рівності значень інтегральних зарядів Q_1 і Q_2 обох електродів:

$$\int_{E_1}^{E_0} IdE = - \int_{E_2}^{E_0} IdE = \nu Q \quad (25)$$

При заряді ДШК залежності диференціальної ємності кожного електрода від потенціалу визначаються для негативного й позитивного електродів відповідно відрізками ND і BA циклічної кривої на (рис. 4.).

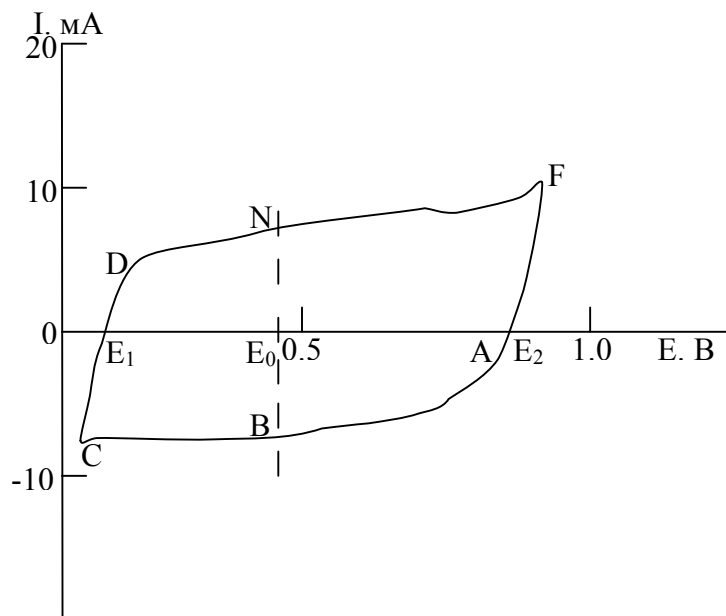


Рис.4. Потенціодинамічна крива ДШК отримана в інтервалі потенціалів 0-0,9 В. Електроліт 35 мас. % H_2SO_4 [36].

Для того, щоб з даних (рис. 4.) одержати відповідну залежність диференціальної ємності конденсатора від напруги U , варто спочатку визначити залежності E_2 від E_1 для обох електродів, виходячи із правила рівності зарядів $Q_1 = Q_2$ обох електродів:

$$\int_{E_1}^{E_1+\Delta E_1} IdE = - \int_{E_2}^{E_2+\Delta E_2} IdE \quad (26)$$

Для кожних із двох відповідних один одному значень E_1 і E_2 потрібно розрахувати значення диференціальної ємності конденсатора $C_{ДШК}$ із відповідних

значень поляризаційної ємності C_1 і C_2 обох електродів відповідно до правила для еквівалентної схеми із двох послідовно з'єднаних конденсаторів:

$$C_{\text{дск}} = C_1 C_2 / (C_1 + C_2) \quad (27)$$

На (рис.5.) побудована залежність відносної ємності ДШК $C_{\text{дшк}} / \bar{C}_{\text{дшк}}$ від U отримана із кривої (рис.4.) відповідно до описаної методики.

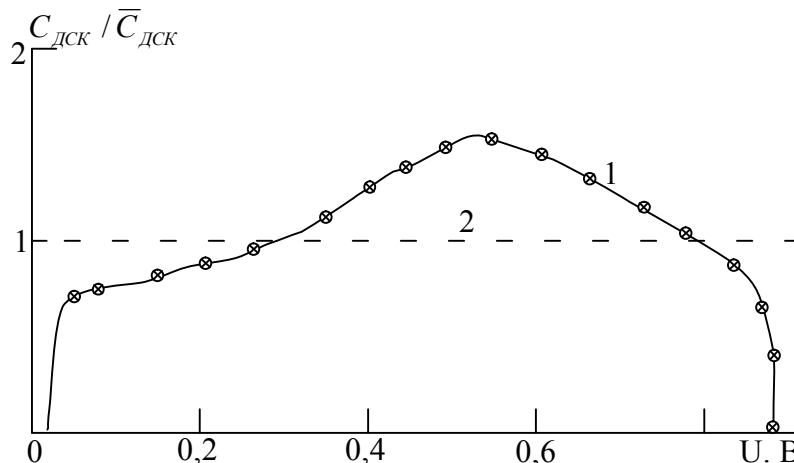


Рис.5. Залежності відносної диференціальної ємності ДШК від напруги ДШК, розрахованих для реальної кривої 1 і для гіпотетичного випадку незалежності ємності від потенціалу 2 при однакових значеннях $C_{\text{дшк}}$ для обох електродів [36].

Інтегральна ємність $\bar{C}_{\text{дшк}}$ в інтервалі напруг від $U = 0$ до U_{max} визначається за формулою:

$$\bar{C}_{\text{дшк}} = (I / U_{\text{max}}) \int_0^{U_{\text{max}}} C_{\text{дшк}} dU \quad (28)$$

З викладеного ясно, що $\bar{C}_{\text{дшк}} = 0,5C_1 = 0,5C_2$ тільки у випадку, якщо потенціодинамічна залежність представляється горизонтальною прямою лінією. Чим більш потенціодинамічна крива відрізняється від прямої лінії тим менше значення $C_{\text{дшк}}$. Особливо це стосується випадку наявності гострих максимумів, що не відповідають один одному по шкалі потенціалів на анодному та катодному ході потенціодинамічної кривої.

Імпедансний метод дослідження ДШК

Вперше теорія імпедансу для пористих електродів була розвинена Де Леві [40.41]. Він розглядав циліндричну пору напівнескінченної довжини, заповне-

ної електролітом. У випадку ідеально поляризованої поверхні електрода, тобто відсутності протікання електрохімічних реакцій, еквівалентна електрична схема в такій порі була змодельована трансмісійним RC - колом, що містить однакові опори електроліту R , від яких відгалужуються електричні ємності C , подвійного електричного шару однакової величини (рис.6.) [40].

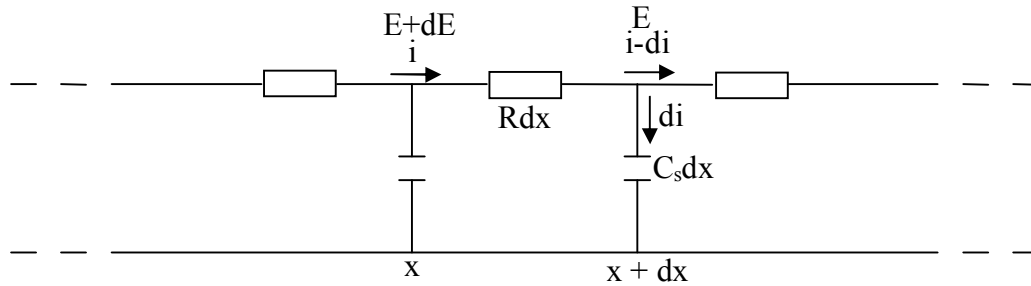


Рис.6. Еквівалентна електрична схема для ідеально поляризованого пористого електрода [40].

В [40] були отримані рішення диференціальних рівнянь для локального потенціалу (E) і локального струму (I) як функції координати (x) вздовж осі пори й часу зарядного процесу τ . Для потенціостатичного режиму

$$i(x, \tau) = (I / R)(\partial E / \partial x) = E \operatorname{Re} x p(-\tau^* / \tau)(RC / \pi \tau)^{1/2} \quad (29)$$

Для зовнішньої сторони пори

$$i(0, \tau) = (E / R) \sqrt{(RC / \pi \tau)} \quad (30)$$

де $\tau^* = x^2 RC / 4$ - характерна стала часу. У випадку змінного потенціалу $\omega \tau$ і розв'язок має вигляд:

$$E = E_0 \exp \left[-(2\omega \tau^*)^{1/2} \right] \sin \left[\omega \tau - (2\omega \tau^*)^{1/2} \right] \quad (31)$$

$$i(x, \tau) = -(I / R)(\partial E / \partial x) = (E / R)(l / 2\omega RC_s)^{1/2} \exp \left[-(2\omega \tau^*)^{1/2} \right] \left\{ \sin \left[\omega \tau - (2\omega \tau^*)^{1/2} \right] + \cos \left[\omega \tau - (2\omega \tau^*)^{1/2} \right] \right\} \quad (32)$$

$$i(0, \tau) = (E / R)(l / 2\omega RC_s)^{1/2} [\sin(\omega \tau) + \cos(\omega \tau)] \quad (33)$$

де $l = 4(\tau / RC_s)^{1/2}$ - характерна довжина проникнення процесу зарядки-розрядки в глиб пори (електрода).

З виразів (31) і (33) випливає, що фазовий кут ϕ між прикладеним потенціалом, $E(0, \tau)$ зовнішньої сторони пори й відповідним струмом $i(0, \tau)$ рівний 45° незалежно від частоти ω . Отже, годограф імпедансу пористого ідеально поляризованого електрода, у якому відбувається процес зарядження ПЕШ має ви-

гляд прямої лінії з фазовим кутом $\phi = 45^\circ$ [40,41]. Цей годограф повністю збігається з годографом імпедансу Варбурга, який характеризує дифузію до плоского електрода або від нього. Згідно Де Леві фазовий кут для процесу дифузії в пористому електроді зменшується вдвічі й дорівнює $22,5^\circ$.

В [34. 42] годограф імпедансу пористого електрода має трохи інший вигляд (рис.7.).

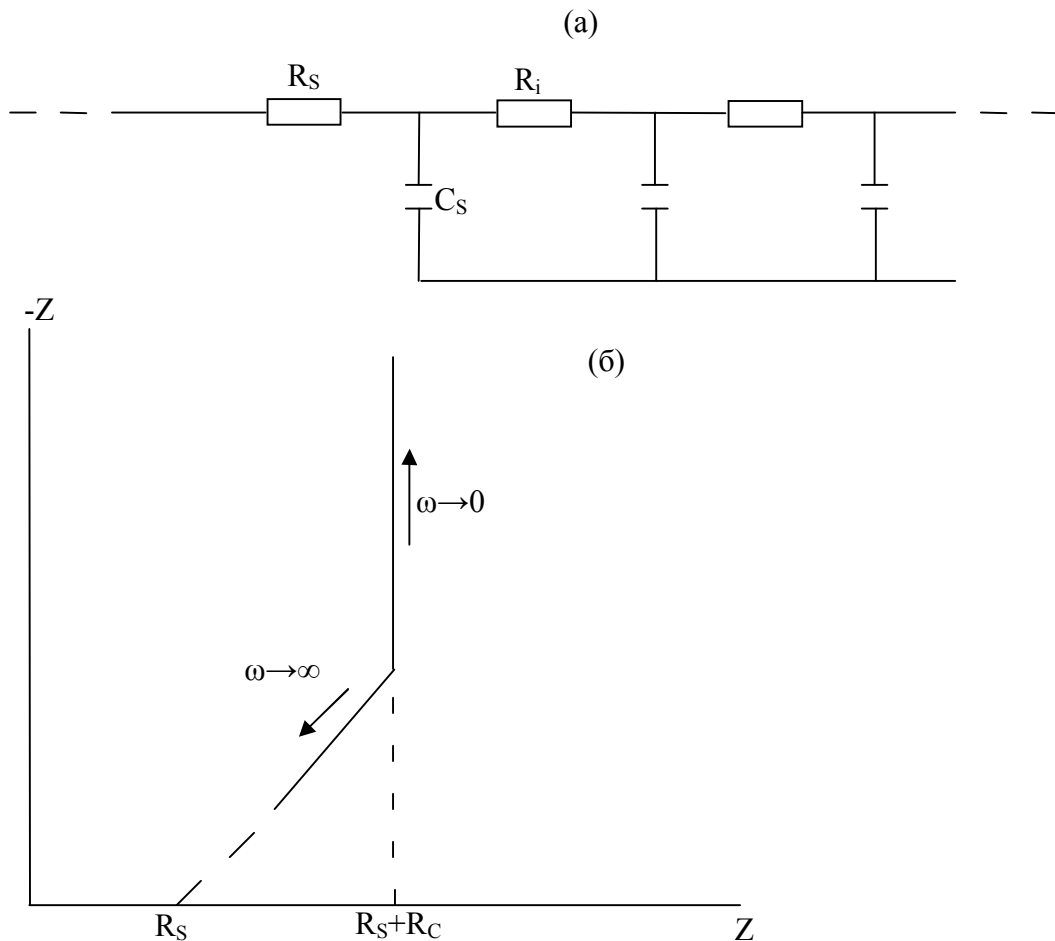


Рис.7. а - еквівалентна схема пористого електрода, б – імпеданс на діаграма для пористого електрода [42]

Еквівалентне коло включає опір електроліту всередині пори R_i , опір електроліту поза порою R_s , і двошарову ємність всередині пори C_s . При високих частотах фазовий кут рівний 45° , і відрізок, що відтинає на осі Z рівний опору розчину поза порою. При $\omega \rightarrow 0$ екстраполяція залежності на вісь Z дає суму іонного опору всередині пористої структури й зовнішнього послідовного опору.

Однак вимірювані на практиці годографи імпедансу для реальних електродів на основі активованого вуглецю [36,43] відрізняються від ідеального годог-

рафа, запропонованого Де Леві. По-перше, кут нахилу квазіпрямой лінії істотний але відрізняється від 45° і, по-друге, годограф часто являє собою криву близьку до півкола.

Останнє, ймовірно, обумовлено протіканням редокс-реакцій поверхневих груп, наприклад хион-гідрохіонних (див. далі).

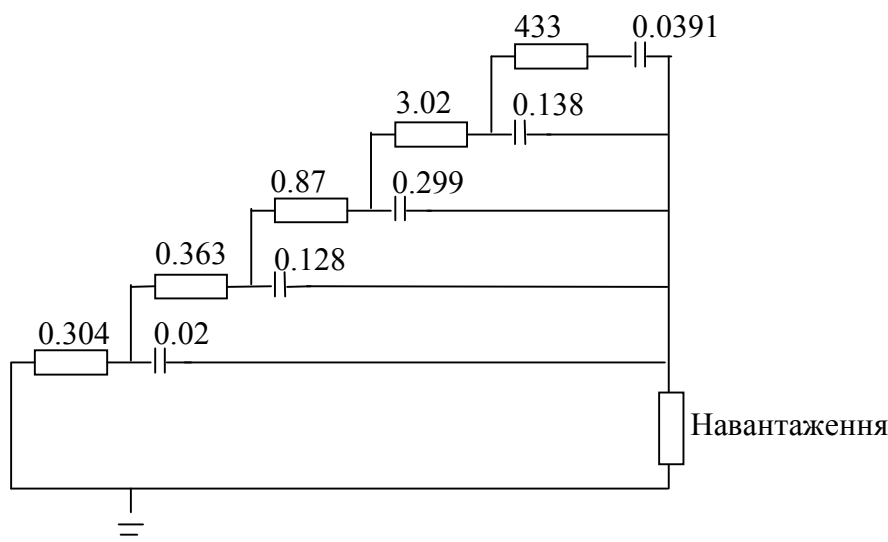


Рис.8. Еквівалентна схема ДШК (0,68 Ф 11 В) [45]

В [44] було показано, що незалежний від частоти ω фазовий кут $\phi = 45^\circ$ спостерігається тільки при зарядженні ПЕШ у прямій порі. Облік більш складних форм перетину пори приводить до зміни величини ϕ і до нелінійності форми годографа в Z'' , Z' - координатах для кожної конкретної форми пори. У ряді робіт [34, 45] в яких досліджувався імпеданс електродів ДШК, отримані годографи інтерпретуються еквівалентною електричною схемою, яка зветься "сходовою" і представляє собою кілька паралельних конденсаторів з ємностями C_s з відповідною кількістю послідовних опорів R_i . Одне або декілька кіл в сходинках можуть відповідати за паралельно протікаючі на електроді фарадеевські процеси. У міру просування від початку до кінця цього ланцюжка (збільшення номера n) величини C_s дуже сильно зменшуються, а величини R_i дуже сильно збільшуються (рис.8.) [45]. При цьому при допускається, що напрямок від початку до кінця ланцюжка відповідає напрямку від початку пори в її глибину. Збільшення опорів електроліту R_i у цьому напрямку іноді пояснюють зменшенням його концентрації внаслідок нерівномірності густини струму по довжині пори. Однак, на наш погляд, це пояснення недостатньо аргументоване, з огляду на те,

що густина струму звичайно зменшується в міру просування в глиб електрода, а виходить, концентрація електроліту під струмом, навпаки, зростає в цьому напрямку. Відповідне ж збільшення величини ємності C_s у міру просування в глиб електрода взагалі ніяк не пояснюється.

На наш погляд, реальний механізм процесів в електроді ДШК, що приводить до еквівалентної схеми типу, представленій на (рис.8.) є досить складним і неоднозначним. Можливо, ця схема відображає не тільки розподіл електрохімічних процесів по довжині пори, тобто по товщині електрода, але й розподіл пор по їхніх розмірах, особливо для мікропор. Відомо, що в мікропорах з особливо малими розмірами (порядку десятих часток нм) не реалізується "нормальний" ПЕШ [35]. Отже, величина ємності ПЕШ у загальному випадку залежить від розміру пор. Крім того, за нашим даними, внесок пор в сумарну питому провідність електроліту в електроді ДШК залежить від їхніх розмірів, а не тільки від об'ємної частки пор кожного даного розміру. Зокрема, внесок макропор у цю електропровідність менше внеску мікропор при однаковому їхньому об'ємі. Це приводить до ускладнення еквівалентної електричної схеми. Цікаво, що еквівалентна електрична схема на (рис.8.) містить дуже малу по величині індуктивність 0.1 мкГн [34].

Вплив пористої структури і гідрофільно-гідрофобних властивостей вуглецевих електродів на їх питому ємність.

У роботі [46] було проведено дослідження 50 різних активованих вуглецевих матеріалів. Основною метою роботи являлося встановлення взаємозв'язку між пористою структурою поверхні і її питомою ємністю. Найбільша ємність була встановлена для вугілля марки М20В (413 Ф/г). Питома ємність ПЕШ (C) в [46] представлена як сума

$$C = C_s^C S_C + C_s^m S_m \quad (34)$$

де C_s^C - ємність ПЕШ на одиницю зовнішньої площі поверхні, C_s^m - ємність ПЕШ на одиницю поверхні мікропор, S_m - площа поверхні мікропор, S_C - зов-

нішня площа поверхні. Під зовнішньою площею поверхні автори [46], очевидно, мають на увазі площу поверхні макро- і мезопор.

З лінійної залежності C/S_c від S_m/S_c оцінювалася величина ємності ПЕШ на одиницю різниці площ поверхні. Для активованих вуглецевих мікрогранул C_s^c (74 мкФ/см²) значно більше, ніж для АВТ (7,5 мкФ/см²). Розходження у C_s^m для них незначне (19.5 і 14.5 мкФ/см²). Це пояснюється в [46] розходженням між зовнішньою й мікропористою поверхнями. У цій роботі передбачається, що через малий розмір мікропор присутність таких функціональних груп, як карбоксил, карбоніл, фенол, хінон - гідрохінон і т.д., на поверхні мікропор малоймовірно. Для зовнішньої поверхні присутність різних функціональних груп може відігравати важливу роль в утворенні ПЕШ. На думку автора [46], присутність великої кількості функціональних груп на зовнішній поверхні АВТ знижує загальну ємність ПЕШ, тому що функціональні групи можуть відігравати роль напівпровідників, заряд просторового шару яких діє, як маленький конденсатор з ємністю 2-4 мкФ/см², що значно знижує загальну ємність ПЕШ границі поділу. Тому для АВТ C_s^c , може бути відносно мала.

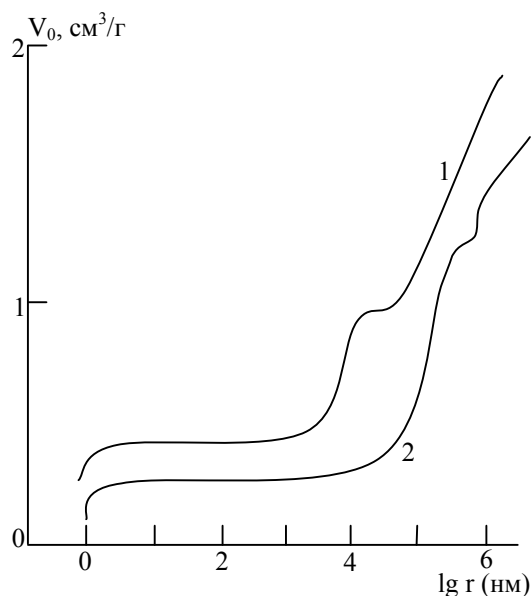


Рис.9. Інтегральні криві розподілення пор по радіусам, вимірюваних способом випаровування октана (1) і води (2) [47].

Відомо, що пориста структура в дуже великій степені впливає на електрохімічні характеристики пористих електродів. Для дослідження пористої структури й гідрофобно-гідрофільних властивостей електродів і сепараторів був ви-

користаний розроблений в Інституті електрохімії ім. А.Н. Фрумкіна метод еталонної порометрії (МЕП) [47]. На (рис.9.) наведена інтегральні крива розподілу всіх пор по радіусах (порограма) для АВТ "Вискумак", отримана шляхом випару октану, а також порограма тільки для гідрофільних пор, отримана шляхом випару води [47]. Пориста структура цієї АВТ має бідисперсний характер (крива 1 рис.9.). Є в основному мікропори з радіусами $r \leq 1$ нм і макропори з $r = 10^3$ - 10^5 нм. Значна частина мікропор і питомої поверхні АВТ (від 20 до 70%) є гідрофобною і не бере участі у генерації ПЕШ у водних електролітах. У результаті застосування різних методик гідрофілізації поверхні питома ємність АВТ зросла від 130-150 до 200-300 Ф/г [48].

Вплив функціональних груп на характеристики ДШК

Присутність функціональних груп на поверхні вуглецевих матеріалів впливає на ємність ДШК, по-перше, внаслідок можливого протікання окислювально-відновних фарадеєвських реакцій за участю цих груп [49-52] і, по-друге, внаслідок зміни питомої ємності ПЕШ на одиницю реальної міжфазної поверхні. АВТ з різними поверхневими кислотними функціональними групами можуть бути отримані при зміні умов електрохімічного окислювання [53]. При електрохімічному окислюванні вугілля збільшується його змочуваність, завдяки збільшенню вмісту кисню, пов'язаного з гідрофільними поверхневими групами [54]. Після електрохімічного окислювання графіту на його поверхні збільшується концентрація сильних і слабких кислотних груп, що було встановлено методом титрування [49]. Збільшення ємності електрода від 156 до 220 Ф/г після електрохімічного окислювання в [49, 50] пояснюється зростанням концентрації кислотних поверхневих груп і зміною розмірів пор.

В [51] був досліджений вплив кислотних функціональних груп на поверхні активованого вугілля (АВ) на властивості ДШК із водними електролітами. При анодній поляризації спостерігається виділення СО і СО₂, на поверхні АВ з високим вмістом кисню. АВ з високою концентрацією кислотних функціональних

груп виділяють більше газу, тому автори [51] роблять висновок про те, що можлива реакція, у якій беруть участь ці групи.

Вплив термічної обробки на стадії карбонізації (1000°C), на властивості АВТ було досліджено в [52]. Після термічної обробки активні кисневмісні групи перетворюються у фенольні й хинонні. Зниження струму витоку конденсатора з електродами виготовленими з АВТ після теплової обробки пояснюється в [52] зменшенням електрохімічної взаємодії поверхневих функціональних груп з розчином електроліту.

Таблиця 3. Властивості вуглецевих матеріалів після їх обробки різними методами [34].

Метод	Результат
Окислення в рідкій фазі (кисневмісними кислотами)	Збільшення площі поверхні та пористості, зниження густини, збільшення концентрації поверхневих функціональних груп.
Окислення в газовій фазі (O_2 , H_2O)	Збільшення площі поверхні та пористості, зменшення густини, збільшення концентрації поверхневих функціональних груп.
Обробка плазмою	Збільшення площі поверхні та пористості, поліпшення змочуваності, збільшення концентрації поверхневих функціональних груп, зниження електричного опору, збільшення електрокаталітичної активності для процесу відновлення кисню.
Теплова обробка в інертному середовищі (N_2)	Зменшення площі поверхні та пористості, більш висока густина, збільшення ступеня графітації поверхні, зменшення концентрації поверхневих функціональних груп.

Для створення ДШК застосовуються вуглецеві матеріали, які попередньо були оброблені азотом, киснем або парами води (табл. 3 [34]).

Технологічні варіанти виготовлення ДШК

Властивості ДШК із електродами з алюмінієвої фольги або електропровідного металу з нанесеним шаром АВ описані в [55-58]. Суміші тетраетиламонію тетрафторбората і пропіленкарбоната (ПК) використовувалися як розчини електроліту. Ємність ДШК діаметром 50 мм і довжиною 125 мм склала 500 Ф.

У ДШК застосовуються також АВТ, волокна яких зчеплені з металічними волокнами приблизно такої ж довжини [59, 60] або одна сторона вуглецевого волокна покрита шаром електропровідного металу [61].

Для створення ДШК застосовуються також інші композитні матеріали. При нагріванні сумішей глинистих мінералів і вугільного порошку отримують ком-

позитні матеріали, що володіють гарною електропровідністю. Їхня питома ємність - 7 мкФ/см^2 у водних і органічних електролітах [62].

Застосування фенолформальдегідної смоли для одержання високоефективних електродів для ДШК описано в [63-67]. Для одержання електродів суміш порошку АВ й фенолформальдегідної смоли наносилася на металеву основу. Після обробки під тиском і карбонізації одержують активований вуглецево-вуглецевий композит (АВ/В), що і був використаний як матеріал для виготовлення електродів ДШК. АВ/В композит має більшу площу поверхні $1300 \text{ м}^2/\text{г}$ і низький опір (0.01 Ом см). Ємність ПЕШ в АВ/В (70/30) композита в 30 мас. % H_2SO_4 рівні 68.5 Ф/г [63]. Диференціальна ємність електрода з АВТ на основі фенольної смоли в розчинах ПК становить 113 Ф/г [65.66].

В [67] обговорюється вплив обробки холодною плазмою електродів з АВТ на властивості ДШК. Обробка холодною плазмою може змінити поверхневі властивості вуглецевих матеріалів без зміни їхніх об'ємних властивостей. Після обробки зростає відносна кількість мікропор, а також концентрація кисню на поверхні. Розрядна ємність у конденсаторів з електродами після обробки була вище, ніж у конденсаторів з електродами без плазмової обробки.

У ряді робіт [68-71] розглядаються ДШК із електродами на основі аерогелів. Площа їхньої поверхні становить $500\text{-}800 \text{ м}^2/\text{г}$ [68]. В аерогелях існують різні види пор: мезопори (від 2 до 50 нм), обумовлені проміжками між пересічними ланцюгами часток, і мікропори ($<2 \text{ нм}$), які знаходяться усередині часток. Ємність ПЕШ для вуглецевих аерогелів становить 95 Ф/г [69]. Вуглецеві аерогелі використовуються як електроди ДШК завдяки їхній гарній електропровідності [68,70]. ДШК із електродами з аерогелів володіють тривалою циклічністю ($>4 \times 10^5$ циклів) [71].

Поліаценові матеріали в якості електродів для ДШК були досліджені в [72,73]. Вони виготовляють шляхом піролітичної обробки фенолформальдегідної смоли при $500\text{-}700$ [74]. Конденсатори такого типу володіють високою оборотністю і високою швидкістю. Після 10^5 циклів ємність такого конденсатора може становити $> 70\%$ вихідної величини.

Електроліти, що використовуються в ДШК

Використовувані в ДШК електроліти повинні мати максимально високу напругу розкладу і широку область потенціалів електрохімічної стабільності, володіти стійкістю в області температур від -25 до 70°C. Основними недоліками водяних розчинів є: низька розрядна напруга, вузька робоча температурна область, висока корозійна активність. Неводні рідкі електроліти мають високу напругу розкладу (>2.3 В), широкі області робочих температур, високу корозійну стійкість. До їхніх недоліків відносять: низька електропровідність, необхідність ретельної ізоляції від зовнішніх впливів, висока вартість. Однак ДШК із водними електролітами мають більш високу загальну ємність, чим з неводними, внаслідок їхньої значно більшої високої питомої ємності ПЕШ на одиницю реальної поверхні.

Ємність ДШК із неводними електролітами збільшується зі зменшенням розміру іонів [75]: $BF_4^- > PF_6^- > Et_4N^+$.

В [76-78] досліджені властивості електролітів, отриманих на циклічних ароматичних солях імідазола. Вони мають високу електропровідність, широку область електрохімічної стабільності (>3.5 В). Ємність ДШК із вугільними електродами й електролітами із солей імідазола склала 129 Ф/г [75].

У розведених розчинах недостаток електроліту може сильно впливати на зарядно-розрядну поведінку ДШК. Вплив опору електроліту на процес акумулювання заряду у вугільних електродах ДШК із розчинами тетраетиламонія тетрафторбората і ПК було досліджено в [79]. Заряд, розрахований із циклічних вольтамперограмм знижується зі збільшенням швидкості розгортки потенціалу. Цей ефект стає більше помітним зі зниженням концентрації електроліту, що пов'язане зі збільшенням недоступності пор матриці електрода й зі зростанням опору електроліту, а також з нестачею електроліту під час заряду до більших величин напруги (3В). При переході від зарядного до розрядного струму спостерігалось різке спадання напруги, що пояснюється в [79] впливом опору електроліту і перерозподілом заряду в порах.

У ДШК застосовуються також тверді полімерні електроліти (ТПЕ). Вони мають наступні переваги [75]: відсутністю струмів витоку, малою займистістю, можливістю тонкошарового застосування. Однак ТПЕ погано проникають у пори, і тому електрод працює не повністю. Органічні ТПЕ мають низьку електропровідність. В [80-82] були досліджені властивості ТПЕ для створення ДШК із електродами з АВТ. ТПЕ складалися з комплексу поліетиленоксид з добавками поліметилметакрилату й солей тетраалкіламмонія [80], поліакрилонітрила, ПК і солей тетраалкіламмонія [81]. При струмі циклу 0.5 мА максимальна ємність електрода склала 20 Ф/г. В [82] як тверді електроліти використалися сполуки типу $(1-x)Na-\beta-Al_2O_3+xC$ (де $x \leq 0.6$).

ДШК із електродами з ізотропного графіту високої густини і ТПЕ були досліджені в [83,84]. Як електроліт був використаний поліетиленоксид (ПЕО) з $LiClO_4$, і ПЕО із ПК і $LiClO_4$ [83]. Електроліт складався із кристалічного комплексу і аморфної фази. Ємність ДШК із ПЕО/ $LiClO_4$, (8:1 по масі) при 80°C склала 1.94 мФ/см², а ДШК із ПЕО/ПК/ $LiClO_4$, (8:8:1) при 20° - 1.29 мФ/см² (розраховуючи на геометричну поверхню електрода) [83]. ПЕО поліметилметакрилат (ПММК) і поліакрилонітрил (ПАН) у суміші з $LiClO_4$ утворюють гелевий електроліт. Ємність ДШК із ПАН і ПММК гелевими електролітами склала 20 мФ/см² [84].

Композитний електрод, що складається з ацетиленової сажі й полівінілденфторидного (ПВФ) гелевого електроліту, досліджений як електрод для ДШК в [85]. Композитні електроди показали більш високі ємності й більш низький опір дифузії іонів всередині електрода, чим вугільні електроди із ПВФ сполучним. Найбільш висока ємність була отримана для композитного електрода на основі ацетиленової сажі і 30 мас. %. ПВФ. Це пояснюється гарним контактом між ацетиленовою сажею і ПВФ гелевим електролітом. ДШК із композитними електродами володіють гарною циклічністю (більше 10⁵ циклів).

Процеси деградації ДШК

Хоча циклічність ДШК надзвичайно висока (сотні тисяч і мільйони циклів), однак і їм властиві певні процеси деградації й корозії, особливо якщо використовується неприпустимо висока зарядна напруга: більше 1 В для водних електролітів і більше 3 В для неводних електролітів. Особливістю роботи ДШК із електродами з АВ є утворення деякої кількості CO_2 у процесі роботи при потенціалах >1 В [86]. Аналіз зібраного газу для ДШК із електролітом 38 мас. % H_2SO_4 показав, що при потенціалах < 1 В він складається переважно з N_2 , і O_2 зі слідами CO_2 і H_2O . Для зарядженого ДШК газ складається в основному із CO_2 з невеликими кількостями N_2 , і O_2 , і пари H_2O . Присутність пари води вказує, що ефективність конденсатора може знижуватися згодом через втрату електроліту, що приводить до зниження ємності конденсатора. Це може мати місце тільки для негерметичних ДШК. Авторами [86] не був знайдений спосіб, що дозволяє уникнути нагромадження CO_2 , у процесі роботи ДШК. Для цього пропонується використати випускний клапан. В інших роботах клапани не застосовувалися [87, 88].

Суперконденсатори на основі псевдоємності (псевдоконденсатори)

Електричний заряд у псевдоконденсаторах (ПсК) накопичується за рахунок фарадеєвської псевдоємності досить оборотних редокс-реакцій і ємності ПЕШ. Існує кілька типів фарадеєвських процесів в електродах ПсК: оборотні процеси (наприклад: осадження водню або свинцю на поверхні Pt або Au), окисно-відновні реакції оксидів перехідних металів (наприклад: RuO_2 , IrO_2 , і різних сумішей оксидів); оборотні процеси електрохімічного допірування - дедопірування в електродах на основі провідних полімерів [34].

Псевдоконденсатори зі поверхневими сполуками

У ПсК можуть відбуватися оборотні фарадеєвські поверхневі редокс-реакції з хімічними сполуками, електросорбційними або десорбційними з переносом заряду [1, 89]. Добре вивчені електрохімічні процеси осадження водню на Pt [90] і Pb на Au [91].

У випадку осадження Pb на Au протікає наступна реакція [1]:



де x представляє стехіометрію хемосорбованих атомів Pb відповідному частковому поверхневому покриттю $Pb - \theta_{Pb}$. Процес може бути описаний ізотермою Ленгмюра [1]

$$\theta_{Pb} / (1 - \theta_{Pb}) = K c_{Pb^{2+}} \exp(-EF / RT) \quad (36)$$

де E - електродний потенціал, K - константа адсорбційної рівноваги, $c_{Pb^{2+}}$ - концентрація Pb^{2+} у розчині. З (36) випливають два важливі висновки. 1. Існує протяжна область потенціалів, що відповідає області зміни величини θ_{Pb} від 0 до 1. На відміну від електрохімічної реакції в акумуляторі, де в ідеальному випадку існує рівноважний потенціал електрохімічної реакції, для цієї системи не існує визначений потенціал реакції осадження. 2. Для реакції (35) ємність визначається як

$$C_F = q_{Pb} d\theta_{Pb} / dE \quad (37)$$

де q_{Pb} - заряд, необхідний для повного моношарового заповнення свинцем поверхні Au. Він дорівнює 400 мКл/см^2 , C_F знаходиться за допомогою (37) відповідає фарадеевській реакції й називається псевдоємністю. Отже, C_F не є електростатичною ємністю, подібно ємності ПЕШ.

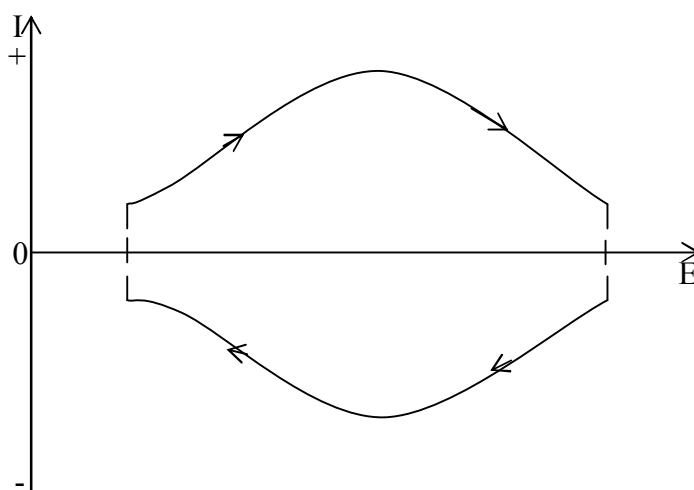


Рис.10. Залежність струму від потенціалу для псевдоконденсатора [1].

Для ПсК вид потенціодинамічної кривої залежить від величини швидкості розгортки потенціалу ($v = dE / d\tau$) [1]. У цьому випадку має місце перехід від по-

вної оборотності між анодною й катодною гілками потенціодинамічної кривої ($v < v_0$) через часткову оборотність, коли $v \approx v_0$ до повної необоротності, коли $v > v_0$ (v_0 - деяка критична швидкість розгортки потенціалу, до досягнення якої процес оборотний). Потенціодинамічна крива для випадку повної оборотності фарадеевського процесу представлена на (рис.10.) Для ДШК у такому випадку спостерігається повна оборотність.

Псевдоконденсатори з оксидами металів

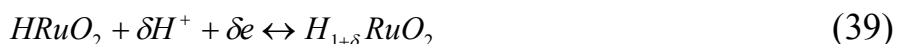
Як електроди для ПсК найбільше добре досліджені оксиди металів платинової групи. На Ru при тривалих циклах відбувається ріст оксидної плівки [92,93]. Електричний заряд на електроді з оксиду Ru накопичується за рахунок ємності ПЕШ і фарадеевської псевдоємності, пов'язаної зі зміною ступеня окислення Ru в оксидній плівці. Окисно-відновний процес відбувається досить оборотно в області потенціалів від 0.1 до 1.3 В (щодо водневого електрода в тій же розчині) [92]. У шарі оксиду Ru в процесі окислення - відновлення відбуваються процеси інтеркаляції і дифузії протонів, які приводять до зміни ступеня окислення іонів Ru в оксидній плівці [94].

Оксид Ru й гідрат оксиду Ru були досліджені як електроди для ПсК в [15, 92, 95-97]. Електрохімічні реакції, що відбуваються в таких ПсК, в [15] представлені в такий спосіб:

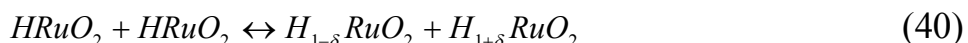
позитивний електрод



негативний електрод



загальна реакція



де $0 < \delta < 1$, а RuO_2 і H_2RuO_2 , представляють додатній і негативний електроди в повністю зарядженому стані. Протони переміщуються від одного електрода до

іншого через сепаратор під час заряду й розряду. У той же час рух електронів здійснюється через джерело струму або зовнішнє навантаження.

Основне розходження між ПсК і ДШК полягає в тому, що в ПсК не існує сумарного іонного обміну між електродом і електролітом. Тобто концентрація електроліту залишається постійною під час заряду й розряду. Необхідно відзначити, що ємність ПЕШ у подібних системах завжди співіснує поряд із псевдоємністю. Однак звичайна кількість іонів, що беруть участь у процесі утворення ПЕШ, значно менше кількості протонів, що обмінюються між двома електродами. Таким чином, в одній і тій же системі псевдоємність значно більше ємності ПЕШ.

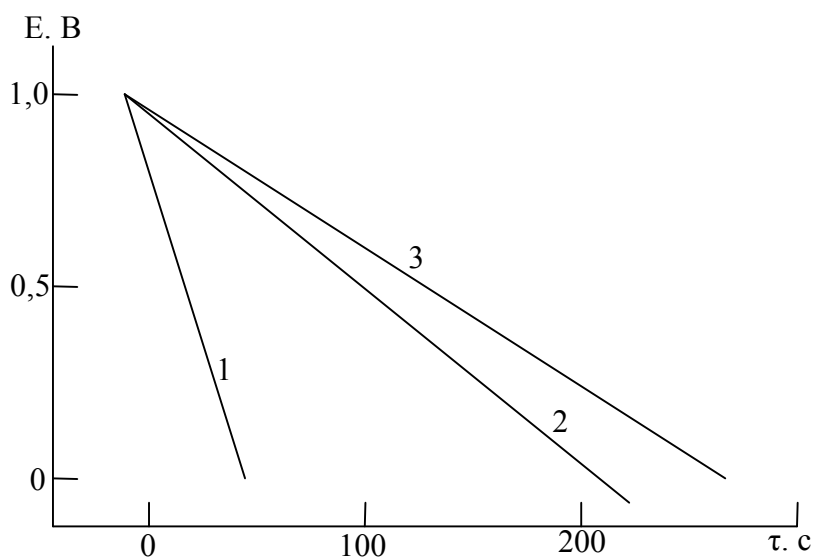


Рис.11. Порівняння розрядних кривих для двошарового (1), фарадеевського (2), і суми двошарового та фарадеевського (3) процесів для часток $RuO_2 \cdot xH_2O$ діаметром 5 нм ($i=0.001 \text{ mA/cm}^2$)

Математична модель електрохімічного конденсатора із двошаровими і фарадеевськими процесами розроблена в [98]. Конденсатор складається з двох $RuO_2 \cdot xH_2O$ електродів, розділених іонопровідним сепаратором. В [98] показано, що час розряду для фарадеевського процесу набагато більше, ніж час розряду для двошарового процесу (рис.11.). Це свідчить про важливість фарадеевського процесу для збільшення питомої енергії конденсатора. Конденсатор, на електродах якого відбуваються двошарові і фарадеевські процеси, звичайно має більшу питому енергію в порівнянні з конденсатором, у якому має місце тільки двошарові або фарадеевські процеси. Модель, запропонована в [98], також про-

гнозує, що фарадеевський процес значно збільшує питому енергію конденсатора для питомих потужностей >100 кВт/л.

У кристалічному RuO_2 -електроді енергозбереження здійснюється тільки в його поверхневих шарах. В аморфній фазі $\text{RuO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ окисно-відновні реакції відбуваються не тільки на поверхні, але й в об'ємі. Тому питома ємність електрода з аморфної фази $\text{RuO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ (768 Ф/г [95]) значно більше ємності, отриманої для кристалічних RuO_2 -плівок (380 Ф/г) [92]. Однак висока питома ємність електрода з аморфного RuO_2 може привести до збідніння або перенасичення протонами внутрішньої області електрода [99], що може обмежити максимальну швидкість заряду - розряду і потужність конденсатора.

Для збільшення електропровідності електрода порошок аморфного RuO_2 був змішаний з високопористою сажею. Питома ємність такого композитного електрода, що складається з 80 мас. % RuO_2 , і 20 мас. % сажі, склала 570 Ф/г [100]. Плівкові електроди з аморфного RuO_2 мають більш низький контактний опір, чим електроди з порошку аморфного RuO_2 [100]. Для плівкового електрода, осадженого при 200°C на Та-підставці, була отримана максимальна ємність 590 Ф/г.

ПсК із подібними оксидними електродами високо оборотні. Їхня ємність змінюється незначно навіть після тривалого циклювання протягом 800 тис. циклів [45].

С-Ru-ксерогелі, отримані при карбонізації резорцин-формальдегідних смол і RuO_2 були вивчені в [101]. У процесі карбонізації оксид $\text{RuO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ відновлюється до металічного Ru. Під час першого циклу заряд - розряд Ru окисляється, перетворюючись в активну форму оксиду Ru. Електрохімічна ємність цих матеріалів зростає зі збільшенням вмісту Ru в ксерогелі. Питома ємність електрода, що містить 14 мас. % Ru, склала 256 Ф/г.

Висока вартість оксидів благородних металів обмежує їх широке практичне застосування. Тому останнім часом ведеться пошук інших матеріалів, що володіють подібними властивостями. Це можуть бути змішані металеві оксиди

благородних та інших металів, осажені на металеві основи [102-105] і основи з пористого вуглецю [106, 107].

В [102] як електроди для електрохімічних конденсаторів пропонуються $\text{RuO}_2\text{-VO}_4$ - електроди, що володіють високоактивною поверхнею. Ємність електрода RuO_2 (33 мас.%) - VO_4 (67 мас.%) / Ti з оксидним покриттям 0.7 мг/см^2 склала 162 мКл/см^2 . Величина зарядної ємності для RuO_2 (33 мас.%) - VO_4 (67 мас.%) / Ti - електрода майже в 50 разів перевищує величину зарядної ємності, отриманої для RuO_2/Ti - електрода [102]. Для електродів $\text{RuO}_2 - \text{ZrO}_2/\text{Ti}$ зі вмістом RuO_2 50 мол. % величина псевдоємності склала 200 мКл/мг [103].

Осаження часток RuO_2 на вуглецеві аерогелі значно поліпшує їхні енергозберігаючі характеристики [104]. Ємність ПЕШ вуглецевих аерогелей склала 95 Ф/г [69]. Присутність часток Ru (35 мас.%) на поверхні вуглецевого аерогеля збільшує питому ємність електрода до 200 Ф/г за рахунок псевдоємності [104]. В [105] запропоновані електроди, що складаються з потрійних оксидів Ti-V-W-O/Ti і Ti-V-W-O/C . Максимальна ємність електродів цього типу - 125 Ф/г .

Суміш оксидів різних металів на основі оксиду Mn була досліджена як матеріал для електродів PcK в [108]. Питома ємність електрода - 200 Ф/г .

В [109,110] як замітники RuO_2 запропоновані нітриди Mo_2 Mo_2N і MoN , отримані осаженням на Ti - основу. Було встановлено, що плівки нітридів Mo проявляють ємнісну поведінку, подібну до поведінки RuO_2 . Причому основний внесок у вимірювану ємність вносить окисно-відновний процес, що відбувається в поверхневій області нітридних плівок:



Паралельно із псевдоємністю існує й двошарова ємність. Важливе розходження між нітридними плівками й RuO_2 полягає в тому що у водяних розчинах область потенціалів оборотної ємності для нітридних плівок становить тільки $\approx 0.7 \text{ В}$ в той час як для RuO_2 ця область становить $\approx 1.4 \text{ В}$ [92]. Поза цією робочою областю відбувається розчинення нітридних плівок. Це приводить до деякого обмеження їхнього використання як замітника RuO_2 .

А. Імпедансний метод дослідження PcK

На (рис.12.) наведена запропонована Де Леві еквівалентна схема для пористого електрода у вигляді трансмісійної лінії, що враховує не тільки процес зарядження ПЕШ, але й протікання фарадеевської реакції [40, 41]. Крім елементів схеми на (рис.6) ця схема містить також імпеданс електрохімічної реакції Z_F паралельно підключений до кожної ємності.

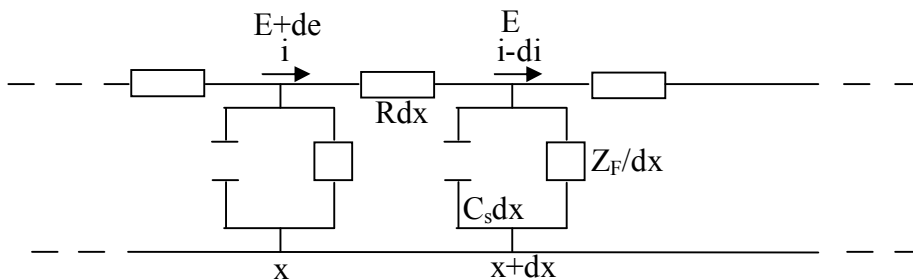


Рис.12. Еквівалентна схема для пористого електрода з врахуванням протікання фарадеевської реакції [40 41]

Теоретичний аналіз імпедансу пористого електрода для фарадеевських реакцій типу



був проведений в [111]. Імпеданс визначається по рівнянню

$$Z_p = \cos(ml) / (kA_s m) \quad (43)$$

де l - довжина пори, k - питома електропровідність електроліту, A_s - площа поперечного перерізу пори, $m = \left[(1/k') \left(pC_s + (pC_F)/(pC_F R + 1) \right) \right]^{1/2}$ C_s і C_F - двошарова і фарадеевська ємності; $k' = kA_s / S$; S - площа поверхні пористого електрода на одиницю довжини пори, p - фактор перетворення Лапласа, R - опір фарадеевського процесу заряду.

У випадку, коли $\omega \rightarrow \infty$ або $|ml| \rightarrow \infty$ рівняння (43) перетвориться в рівняння дифузійного імпедансу Варбурга і фазовий кут залежності дорівнює 45° . В області низьких частот при $|ml| \rightarrow 0$ коли $|\omega C_F R| \ll 1$ фазовий кут зростає до 90° (рис. 13.). Подібний годограф імпедансу був отриманий в [112] для оксидної плівки на Ru.

Псевдоконденсатори на основі електроно-провідних полімерів

Одним з досягнень електрохімії останнього років була розробка електронопровідних полімерів (ЕПП). У цій області була опублікована дуже велика кількість робіт, наприклад [113-123]. Окисно-відновні реакції полімерів із системою сполучених подвійних зв'язків: поліацетилена (ПАц), поліпарафенілена (ППФ), політіофена (ПТ), поліаніліна (ПАН), поліпіррола (ПП) та інших - досить оборотні й протікають як під впливом хімічних реагентів, так і електрохімічним шляхом.

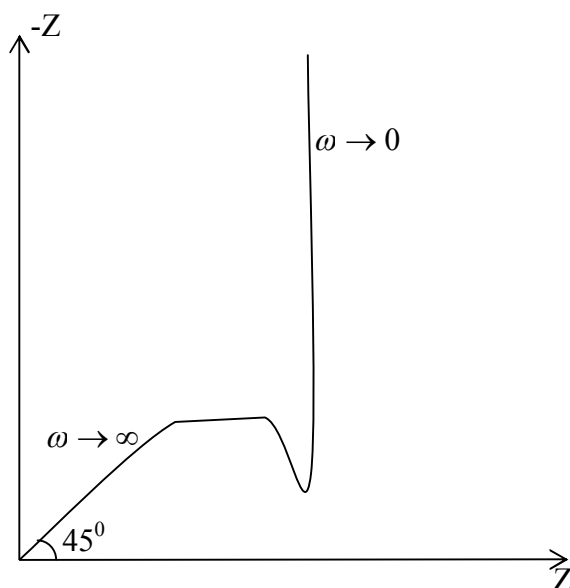


Рис.13. Теоретичний годограф імпеданса пористого електрода [111].

У ході кожної такої реакції утвориться полісполуки між окисленим або відновленим полімером і іонами протилежного знаку (протиіонами), впровадженими (інтеркальованими) в полімерну матрицю. Електронна провідність здійснюється в результаті допірування шляхом утворення делокалізованих π - електронів або дірок і переносу їх під впливом електричного поля по системі полісполучених подвійних зв'язків, якими володіє будь-який ЕПП. Основою використання ряду ЕПП як електродів ПсК є достатня оборотність редокс-реакцій їх електрохімічного допірування-дедопірування [1, 122].

Процес оборотнього електрохімічного допірування-дедопірування може бути представлений наступними реакціями:



де P_m - полімер із системою сполучених подвійних зв'язків, m - ступінь полімеризації, A^- - аніони, M^+ - катіони. Тут зліва направо ідуть реакції допірування, а у зворотному напрямку - реакції дедопірування. Реакція (44) є реакцією окисного р-допірування, а реакція (45) - реакцією відновного n -допірування. Більшість ЕПП можуть бути тільки р-допірувані. Однак деякі ЕПП можуть бути оборотні як р-допірувані так і n -допірувані. До них відносяться Пац, ПТ і їхні похідні.

Відомі три типи електрохімічних конденсаторів (I, II і III), у якості активних електродних матеріалів яких використовуються ЕПП [124, 125].

До типу I відноситься конденсатор, виготовлений на симетричній конфігурації з ідентичними активними матеріалами на основі р-допіруваних ЕПП (наприклад, на основі ПП) на обох електродах. На (рис.14.) наведені розрядно-зарядні хронопотенціометричні криві, що характеризують поведінку СК із двома електродами на основі ПП [126].

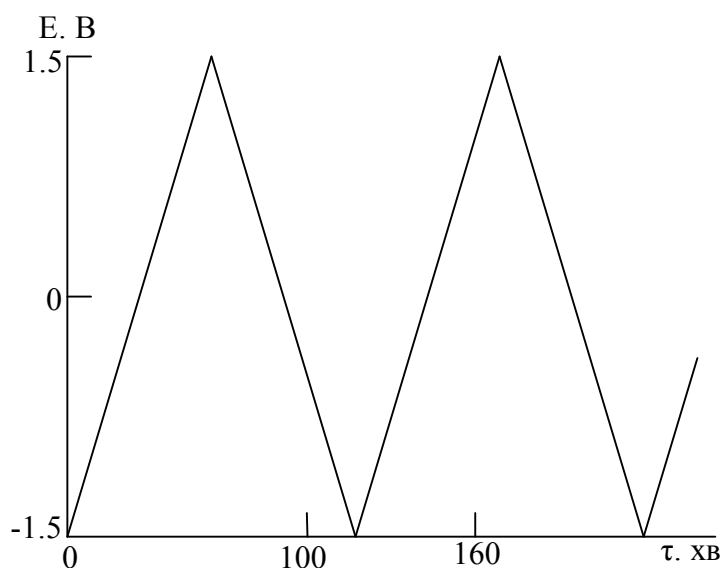


Рис.14. Зарядно-розрядні хронопотенціальні криві, що характеризують поведінку ПсК з двома електродами на основі поліпірола. Електроліт: 0,5 М $LiClO_4$ в ПК [126].

Конденсатор типу II має асиметричну конфігурацію із двома різними р-допіруваними активними матеріалами (наприклад ПП і ПТ) на кожному з електродів.

Третій і найбільш перспективний, згідно [124], тип конденсатора заснований на одному і тім же ЕПП, що може бути як n - так і р-допіруваним електро-

хімічно. Заряджений конденсатор типу III складається з одного електрода (негативного) в повністю n-допiриваному стані та iншого електрода (позитивного) у повністю p-допiриваному стані. Після розряду обоє ЕПП перебувають у дедопiриваному стані. Конденсатор типу III має наступні переваги в порiвнянні з конденсаторами I і II типiв: 1) конденсатор типу III може мати високу напругу - близько 3 В в неводних розчинах електролітiв і може реалізувати свій заряд у режимі допiрування; 2) у зарядженому стані обоє ЕПП, перебуваючи в допiриваному стані, мають максимальну електронну провiдність. На противагу цьому в конденсаторах типiв I і II ЕПП на одному з електродiв перебуває в дедопiриваній формі, що має низьку електронну провiдність, що приводить до зниження питомої потужності в порiвнянні з конденсатором типу III; 3) внаслідок iстотного поділу областей потенціалiв n- і p-допiрування весь заряд реалізується при високих значеннях напруги (у випадку ПТ - в iнтервалі від 3 до 2 В). Тому конденсатори типу III мають найбільш високі величини питомої енергії, близькі до вiдповiдних величин для акумуляторiв.

Тільки обмежене число ЕПП може бути електрохімічно n-допiровано, звичайно при високих вiдновних (негативних) потенціалах, і тому краще вивчені властивості p-допiруваних ЕПП: ПП [127-131] і ПАн [127, 128, 132-134]. Вони можуть бути використані не тільки в неводних, але й у водних розчинах електролітiв. До n-допiруваних ЕПП вiдноситься ПАц [122, 135-139]. ПАц має робочу область потенціалiв, що підходить як для роботи анода [140-143], так і катода [122, 144-150]. ППФ має ще більш широкий робочий дiапазон потенціалiв і може бути допiрований електрохімічно [151-154]. Однак ПАц і ППФ погано підходять у якості активних матерiалiв конденсаторiв внаслідок особливостей природи процесiв їхньої допiровки і дуже високих значень iмпедансу. Високою оборотністю володіють процеси n- і p-допiрування ПТ [155-158] і його похiдних [159-163]. Тому ці ЕПП є дуже перспективними для застосування в ПсК.

Електрохімічні властивості n- і p-допiруваних ЕПП, що застосовуються у ПсК III типу, зображено на (рис.15.) [124]. Як видно, всі три потенціодинамічні криві мають по дві замкнуті петлі, потенціали пiкiв яких вiдстають один від од-

ного на величину близько 3 В. Одна із цих петель характеризує реакцію (44) окисного р-допірування, а інша - реакцію (45) відновного п-допірування. Найбільшу ємність має конденсатор з електродами на основі полі-3 -(4-фторфеніл) тιοфена [124].

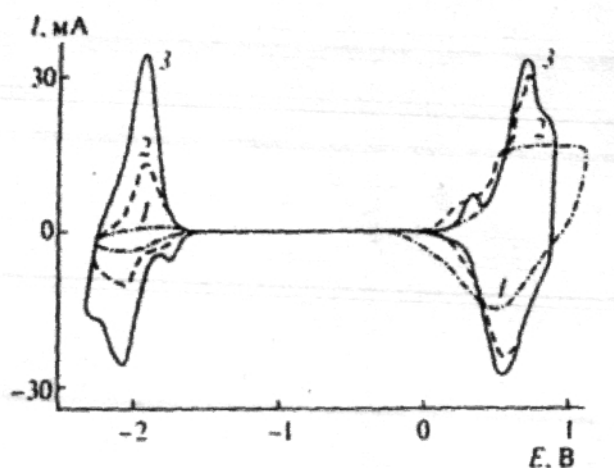


Рис.15. Циклічні вольт-амперні криві, отримані для плівок політїофена (1), полі-3-фенілтіофена (2) і полі-3-(4-фторфеніл)тіофена (3) нанесених на вуглецевий папір. Електроліт: 1 М тетрафторборат тетраетиламонія (Et_4NBF_4) в ацетонитрилє. Швидкість розгортки потенціалу 0,025 В/с [124].

В [164] для конденсатора на основі полі-3-(4-етилендіокси)тіофена 0.1 М LiClO_4 електролітом в ацетонітрилі були отримані наступні характеристики: напруга 0.8 В, питома енергія від 1 до 4 Вт·год/кг, питома потужність 2.5 Вт/кг при густині струму 1 мА/см².

Табл.4. Величини питомої анодної та катодної ємності (на одиницю маси активного ЕПП) різних похідних фторзаміщених поліфенілтіофена [165]

ЕПП	Пит. анодна ємність мА·год/г	Пит.катодна ємність мА·год/г	Середня ста- більність ан. ємності %	Середня ста- більність кат. ємності %
Полі-3,4,5-трифторфенілтіофен	32,1	28,4	99,53	99,90
Полі-3,5-дифторфенілтіофен	35,2	29,0	98,37	99,92
Полі-3,4-дифторфенілтіофен	21,3	28,5	99,85	99,88
Полі-2,4-дифторфенілтіофен	23,9	23,5	99,76	99,91
Полі-2-фторфенілтіофен	22,6	26,8	99,80	99,94
Полі-3-фторфенілтіофен	26,8	26,7	99,88	99,87
Полі-4-фторфенілтіофен	14,8	30,6	99,88	99,87

В [165] наведені величини питомої анодної та катодної ємностей (на одиницю маси активного ЕПП) різних похідних фторзаміщених поліфенілтіофена

в 0.25 М розчині тетрабутиламонія тетрафторбората в ПК для першого циклу, а також відповідної величини середньої стабільності анодної та катодної ємностей для перших 100 циклів (табл.4.). Із цієї таблиці видно, що полі-3-5-дифторфенілтиофен має найвищі величини питомої анодної і катодної ємностей. Значення максимальної напруги для всіх цих ЕПП близькі до 3 В.

Досить високі величини питомої енергії були отримані для ПсК на основі поли-3 [126], полі-3-(3,4-дифторфеніл)тиофена і полі-3-(4-цианфеніл)тиофена (табл.5.) [166].

Табл.5. Порівняльні характеристики ПсК на основі полі-3 [126], полі-3-(3,4-дифторфеніл)тиофена (ПДФФТ) [166] і полі-3-(4-цианфеніл)тиофена (ПЦФТ) [166]

Полімер	Напруга на комірці. В	Час розряду. с	Питома енергія Вт·год/кг полімера	Питома потужність Вт/кг полімера
Полі-3	2,7	10	26,5	8
ПДФФТ	2,8	10	33	11
ПЦФТ	2,9	10	45	11

В [167] був досліджений ПсК III типу, виготовлений на полі-(3-парафторфеніл)тиофені. Як електроліт використався 2 М Et₄NBF₄ в ацетонітрилі. Частка ємності, отриманої при 200 мА/см² від ємності, отриманої при 10мА/см², досить велика й склала 85%. Для ПсК було проведено до 2.7·10⁶ циклів. Для імпульсного розряду протягом 5 мс питома енергія ПсК (на одиницю його ваги) склала 10 кДж/кг, а питома потужність - 2.0 кВт/кг.

В [168] досліджувалися ПсК III типу, виготовлені на полі-3-(3,4-дифторфеніл)тиофені. У цьому випадку проведено 10⁷ циклів. Після десятиміліонного циклу залишалося ще більше 50% ємності.

А. Макрокінетика процесів в ЕПП

У більшості робіт з електрохімії ЕПП плівки провідних полімерів розглядаються як компактні, тобто безпористі. Зовсім очевидно, що будь це так, то ні про яке практичне застосування ЕПП у ПсК і хімічних джерелах струму не могло бути й мови, оскільки в цьому випадку можуть реалізовуватися тільки дуже малі струми заряду й розряду. В [169,170] методами ртутної парометрії (МРП) і

електронної мікроскопії було встановлено, що ці плівки мають внутрішню пористість. Однак ці методи не враховують того, що іоногенні полімери набухають у розчинниках, що приводить до сильної зміни їхньої пористої структури.

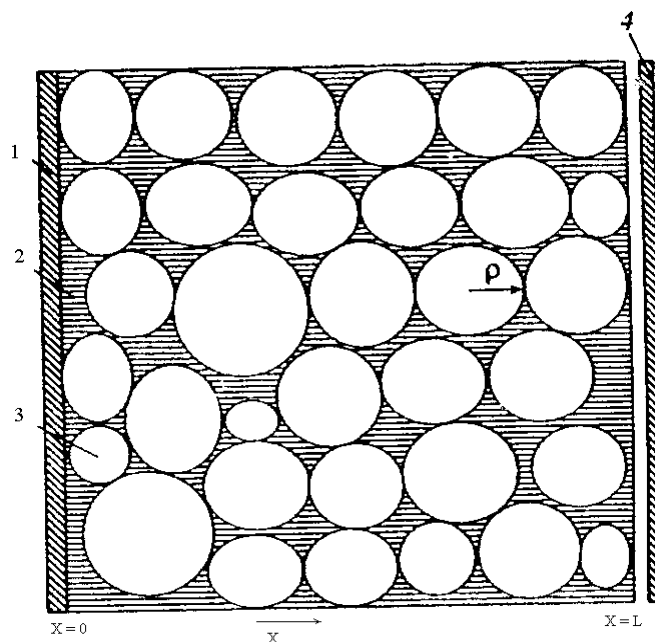


Рис.16. Модель структури електрода на основі ЕПП: 1- струмовідвід досліджуемого електрода, 2- порипросочені електролітом, 3- безпористі фібрили ЕПП, 4- антиелектрод [178].

У роботах [171-175] для дослідження пористої структури Пан і ППФ був використаний МЕП [176,177]. У МЕП, на відміну від МРП, не використовується вдавнення рідини в пори під більшими тисками, що виключає деформацію структури полімерів. Крім того, дуже важливо, що МЕП можна використовувати для вимірювання змочуваності рідин, у тому числі й тих, які є робочими для досліджуваних об'єктів. В результаті за допомогою МЕП були вперше досліджені реальні, тобто набряклі в розчинах електролітів, пористі структури ряду зазначених ЕПП. Було встановлено, що в результаті просочення електролітом, внаслідок сольватації антиіонів відбувається розходження полімерних ланцюгів і збільшення пористості та питомої поверхні. Набряклі в електроліті плівки ЕПП мають високодисперсну пористу структуру з величинами пористості в кілька десятків об'ємних відсотків, дуже великі величини питомої поверхні від 80 до $600 \text{ м}^2/\text{см}^3$, з радіусами пор від 1 до 100 нм і із середніми радіусами беспористих фібрил від 2 до 10 нм. Пориста структура ЕПП істотно залежить від ступе-

ня їх допірування, від способу полімеризації, від виду антиіонів і від технології виготовлення електродів [171-175].

Ці дані про пористу структуру послужили основою для розробки макрокінетичної моделі роботи електродів з ЕПП [172, 175, 178]. На (рис.16.) наведене схематичне зображення структури електрода з ЕПП [178]. Для простоти прийнято, що електрод складається з контактуючих між собою циліндричних фібрил ЕПП із середнім радіусом R_0 , що може бути визначений МЕР. Проміжки між волокнами (пори) заповнені електролітом L — товщина електрода. Розглядається макрокінетика реакцій (44) і (45) допірування-дедопірування ЕПП антиіонами. У процесі допірування антиіони дифундують по просоченим електролітом порах до зовнішньої поверхні беспористих фібрил, потім впроваджуються всередину фібрил і дифундують у напрямку їхнього центра (уздовж осі ρ). Процес делегування відбувається у зворотньому напрямку. Рівняння для нестационарної твердофазної дифузії антиіонів всередині елементарної беспористої фібрили, відповідно до другого закону Фіка, має вигляд

$$(\partial c / \partial \tau) / D = \partial^2 c / \partial \rho^2 + (\partial c / \partial \rho) / \rho \quad (46)$$

де c - концентрація антиіонів, розчинених у фібрилах, D - їхній коефіцієнт твердофазної дифузії у фібрилах, τ - час. Для мікрокінетики електрохімічної реакції (44) або (45) було використано наступне рівняння з теорії вповільненого розряду (мікрокінетична залежність):

$$i_r = \pm i_0 \{ (c_0 / c_i) \exp(aEF / RT) - \exp[-(1-a)EF / RT] \} \quad (47)$$

де i_r - локальна густина струму на одиницю міжфазної поверхні фібрила/електроліт в порах, E - поляризація, "+" - для розряду, "-" - для заряду, c_0 - концентрація антиіонів на поверхні фібрил ЕПП. c_i - концентрація антиіонів до початку розряду, тобто при $\tau = 0$.

Для розподілу поляризації вздовж осі x направленої нормально до поверхні електрода, справедливе наступне рівняння:

$$Si(E, x) = 2t\partial[k(E\partial E / \partial x)] / \partial x \quad (48)$$

яке враховує процеси міграції та дифузії іонів у бінарному розчині електроліту в порах, а також мікрокінетику електрохімічної реакції. Тут k - ефективна елек-

тропровідність електроліту в порах, t - число переносу антиіонів в електроліті. S - питома площа поверхні ЕПП (обумовлена МЕП), i - питома локальна густина струму на одиницю реальної поверхні ЕПП.

Густина локального струму i рівна сумі густин струму електрохімічної реакції (i_r) і зарядження ПЕШ (i_s):

$$i = i_r + i_s \quad (49)$$

де

$$i_s = C_s (\partial E / \partial \tau) \quad (50)$$

C_s - питома ємність ПЕШ на одиницю міжфазної поверхні ЕПП/електроліт.

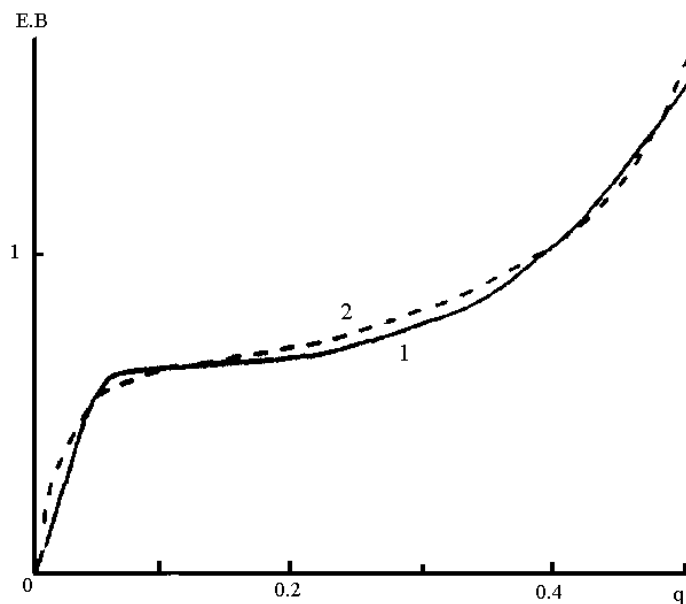


Рис.17. Зпівставлення розрахованої (1) і експериментальної (2) розрядних кривих для електрохімічно синтезованої солі поліаніаліна ПАиBF₄ в 1 М LiBF₄ в ГБЛ при габаритній густині струму $i = 2 \text{ мА/см}^2$ [175]

Із цієї системи рівнянь випливає, що електрод є системою із двічі розподіленими параметрами - по координатах x и ρ . Вдovж цих координат змінюється концентрація антиіонів. Дана система рівнянь обчислювалася за допомогою комп'ютера [172, 175, 178]. На (рис.17.) наведене співставлення розрахункових і експериментальної розрядних кривих для електрохімічно синтезованої солі поліаніаліна ПАиBF₄ при $i = 2 \text{ мА/см}^2$ (на одиницю зовнішньої поверхні електрода), побудованих у координатах поляризації (E) - відносна кількість заряду (q) [175], де

$$q = 3i\tau / (SR_0 LFc_i) \quad (51)$$

З (рис.17.) випливає, що є співпадання між експериментальними результатами та наведеною вище теорією, що свідчить про адекватність прийнятої в [172,175,178] моделі роботи електродів на основі ЕПП. Крім того, чітко видно S - подібний характер розрядних кривих, що складаються із трьох ділянок. Початкова та кінцева ділянки на розрядній кривій обумовлені зарядженням ПЕШ, а середня ділянка зі значно меншим нахилом обумовлена фарадеевською реакцією допірування-дедопірування. Отже, заряджений ПЕШ вносить у сумарну ємність даного ЕПП внесок, цілком порівнянний із внеском, внесеним фарадеевською псевдоємністю. Це обумовлено дуже високими (у кілька сотень $\text{м}^2/\text{г}$) величинами питомої поверхні ЕПП у набряклому в електроліті стані.

Зазначений s-подібний характер розрядних кривих електродів і СК на основі ЕПП є загальним, але на практиці він часто вироджується в криву, близьку до прямої, на якій майже не помітні три зазначених ділянки (рис.14.). Це обумовлено певним співвідношенням структурних і кінетичних параметрів ЕПП, а також параметрів, що характеризують режим роботи електрода, наприклад, відносно високими значеннями густини струму [172, 178].

Близький до лінійного вид розрядних і зарядних кривих для частини режимів експлуатації ПсК на основі ЕПП привів деяких авторів до помилкового висновку про те, що це ДШК, тобто був повністю зігнорований внесок у їхню сумарну ємність фарадеевської псевдоємності обумовленої протіканням електрохімічних реакції допірування-дедопірування [179, 180]. Ця помилка очевидна, по-перше, тому, що немає ніяких підстав ігнорувати зазначену фарадеевську реакцію і по-друге, тому, що якщо всю вимірювану експериментально ємність віднести до зарядження ПЕШ, тоді потрібно набагато більшого значення питомої поверхні, чим ті значення, які експериментально отримані і навіть у принципі можуть мати місце для реальних ЕПП.

З іншого боку, розрядна крива для ПсК якісно відрізняється від розрядної кривої для звичайного акумулятора, оскільки розрядна крива останнього містить основну ділянку, що відрізняється практичною незалежністю напруги від ступеня розряду. Для ПсК на основі ЕПП навіть середня - фарадеевська ділянка

розрядної кривої має цілком помітний нахил (рис.17.). Це пов'язане з тим, що залежність потенціалу від ступеня розряду ЕПП має місце навіть при $I \rightarrow 0$, відповідно до рівняння Нернста, яке входить в якості складової частини в мікрокінетичному рівнянні (49) для фарадеевської реакції.

Гібридні конденсатори

У ГК використовуються електроди різних типів. Наприклад, один електрод - оксид металу, а інший електрод на основі активованого вуглецевого матеріалу. ГК типу $^+NiOOH/KOH/C^-$ розроблені Російськими фірмами "Элит" і "Эсма" [181-187].

Використання АВ у якості основи для негативного електрода в гібридних системах дозволило вдвічі розширити область зміни його потенціалу в порівнянні із ДШК, тобто з системою, що складається із двох електродів на основі АВ.

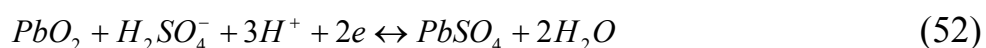
Всі процеси, що відбуваються в об'ємі позитивного електрода та на його поверхні, аналогічні процесам, що відбуваються в лужних батареях. При 70-80 % степені заряду NiO_2 електрода можливе виділення вільного кисню, що приводить до руйнування нестехіометричних оксидів нікелю ($Ni_xO_{x+0,8...1}$) при перезарядці. Тому не слід повністю заряджати NiO_2 електроди ГК. При розряді відбувається протонізація кристалічної решітки позитивного електрода. В області високих розрядних струмів ємність гібридного конденсатора C/NiO_2 контролюється ємністю NiO_2 електрода, яка залежить від швидкості електродного процесу на цьому електроді [182]. Робоча область потенціалів конденсатора становить 0.8 – 1.7 В. Основні характеристики ГК фірми "Элит": питома енергія 4-5.1 Вт·год/кг, питома потужність - 1300-2300 Вт/кг [182]. Питома енергія ГК вище, ніж у ДШК і нижче, ніж в акумуляторів [181].

Максимальна питома енергія ГК фірми "Эсма" склала 11 Вт·год/кг [183-187]. Ємність цього конденсатора практично дорівнює ємності негативного електрода й істотно вище ємності відповідного ДШК. Ресурс роботи визначається позитивним електродом, де відбуваються процеси деградації.

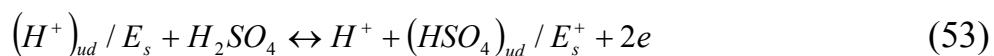
ГК із $\text{RuO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ - позитивними електродами і негативними електродами на основі активованого вуглецю були вивчені в [188]. ГК такого типу мають ємність 770 Ф/г і високу питому енергію (26,7 Вт·год/кг). Про можливості створення ГК із електродами з $\gamma\text{-MnO}_2$ і активованого вуглецю описано в [189].

Розроблені також ГК з аноди із електролітичного конденсатора й катодами на основі оксиду Ru [99, 190]. Питома енергія цих ГК виявилася менше, ніж для симетричного конденсатора з RuO_2 електродами [99].

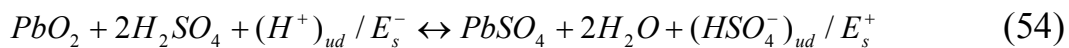
У ЗАТ "Инкар" і в Інституті електрохімії ім. А.Н. Фрумкіна РАН розроблений новий тип гібридного електрохімічного СК (ГЕСК) [48], який має пористий полімерний сепаратор, негативний поляризований електрод на основі АВТ ($S=1000\text{-}2500 \text{ м}^2/\text{г}$) і позитивний малополяризований електрод на основі системи $\text{PbSO}_4/\text{PbO}_2$ на якому в сіркокислотному електроліті протікає наступна реакція.



На негативному електроді відбувається процес перезарядження ПЕШ:



Сумарна реакція в конденсаторі:



де E_s^+ і E_s^- - позитивно й негативно заряджена поверхня активованого вуглецевого матеріалу.

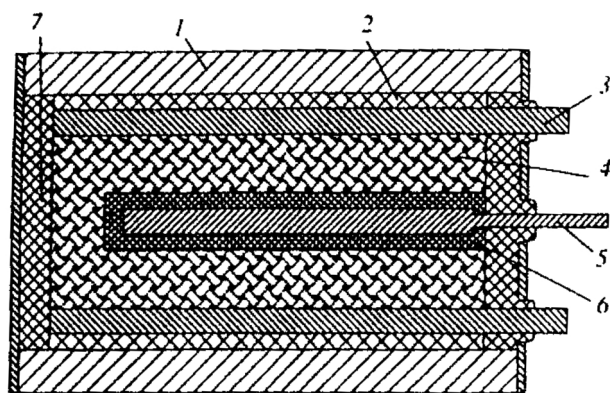


Рис.18. Схематичне зображення гібридного конденсатора; 1-корпус, 2-ізолятор, 3-струмовідвід, 4-негативний електрод, 5-позитивний електрод, 6-пористий сепаратор, 7-герметик.

ГЕСК може бути віднесений до електрохімічних елементів матричного типу, тому що електроліт тільки в пористому просторі обох електродів і сепаратора та відсутній у вільному стані (рис. 18) [48,87,88]. Основні характеристики ГЕСК представлені в табл. 6. Співвідношення активних мас обох електродів підбиралося таким чином, щоб конденсатор працював у режимі, у якому ємність визначалася поляризованим електродом. Тому розрядні і зарядні криві при не великих струмах мають практично лінійний вид.

Таблиця 6. Основні характеристики ГЕСК, розроблені в ЗАО „Інкар” і в ІЕЛ ім.. А. Н. Фрумкіна РАН.

Назва параметра	Величина параметра
Питома ємність вуглецевого електрода, Ф/г	600
Питома масова енергоємність, Вт·год/кг	20-25
Питома об'ємна енергоємність, Вт·год/дм ³	60-65
Максимальна напруга розряду, В	2.0
Мінімальна напруга розряду, В	0.5
Внутрішній опір, мОм	3-5
Циклічний ресурс (цикли)	10000
Час заряду, хв.	20-30
Діапазон робочих температур, °С	-40...+60

На підставі стехіометрії електрохімічних процесів, що протікають у ГЕСК (54), була розроблена методика розрахунку змін об'єму електроліту в ГЕСК у процесі заряду й розряду, а також змін об'ємів твердої і газової фаз. Було встановлено, що в процесі розряду відбувається зменшення об'єму рідкої фази на 5-20 % і зменшення концентрації електроліту на 15-50%. При цьому збільшується об'єм твердої фази за рахунок рідинно-твердофазних реакцій на $\text{PbSO}_4/\text{PbO}_2$ - електроді і зменшується внутрішній тиск газів на 3-12.2 кПа. Ймовірно, із цими процесами пов'язана спостережувана на практиці істотна зміна внутрішнього опору ГЕСК у процесі заряду й розряду. При середніх ступенях зарядженості ГЕСК опір мінімальний, а при зменшенні та збільшенні ступеня зарядженості відбувається його збільшення [48, 87, 88]. Різними аналітичними методами було встановлено, що на електроді з АВТ осаджується свинець, що переміщається з позитивного електрода, у кількості 0.5-2 мг/см², що приводить до збільшення ємності негативного електрода. При цьому істотно зменшуються струми витоку. ГЕСК застосовуються як тягові джерела струму в малих транспортних засо-

бах, наприклад в інвалідних колясках і візках, а також у ліхтарях. Крім того, їх планується застосовувати в портативних пристроях (радіотелефонах, відеокамерах, плеєрах) і т.д. Одним з переваг ГЕСК перед багатьма акумуляторами є можливість швидкого заряду - 20-30 хв. замість декількох годин [48].

ТЕОРІЯ КАПІЛЯРНОЇ РІВНОВАГИ В ГЕРМЕТИЧНИХ ЕЛЕКТРОХІМІЧНИХ КОНДЕНСАТОРАХ

Оптимізація структури електродів і сепаратора ГЕСК заснована на використанні явища капілярної рівноваги розчину електроліту в системі пор електрохімічної групи (ЕХГ_р) даного матричного елемента, що представляє собою щільно притиснуті один до одного електроди й сепаратор [191]. Суть даної термодинамічної теорії [191] полягає в тому, що величини капілярних тисків негативного (p_c^-) і позитивного (p_c^+) електродів і сепаратора (p_c^*) у стані капілярної рівноваги практично рівні між собою:

$$p_c = p_c^- = p_c^+ = p_c^* \quad (55)$$

Величина ж капілярного тиску p_c у меніску рідини в порі за законом Лапласа рівна

$$p_l = p_f - p_l = 2\sigma \cos\theta / r \quad (56)$$

де p_l і p_f - тиск рідини і газу в порах, r - радіус пор, σ - поверхневий натяг розчину електроліту, θ - крайовий кут змочування.

Експериментально за допомогою МЕР вимірюються ізотерми капілярного тиску, тобто інтегральні функції розподілу рідини (розчину електроліту) по величинах p_c для всіх цих пористих тіл:

$$v^- = f^-(p_c^-), \quad v^+ = f^+(p_c^+), \quad v^* = f^*(p_c^*), \quad (57)$$

де v^i - об'єм рідини (або пор) у кожному із цих тіл і. У випадку повної змочуваності для всіх цих пористих тіл ($\theta^- \approx \theta^+ \approx \theta^* \approx 0$) можна одержати відповідні функції розподілу пор по радіусах:

$$v^- = \varphi^-(r) \quad v^+ = \varphi^+(r) \quad v^* = \varphi^*(r) \quad (58)$$

Експериментально можна визначити сумарний об'єм V розчину електроліту в конденсаторі. Величину V можна також одержати, підсумовуючи величини локальних об'ємів електроліту у кожному з пористих тіл:

$$V = f^-(p_c^-) + f^+(p_c^+) + f^*(p_c^*) \equiv \varphi(p_c) \quad (59)$$

Потім з рівнянь (55)-(59) можна одержати залежності вмісту електроліту у кожному пористому тілі від V :

$$v^- = f^-(p_c^-(\phi^{-1}(V))) \quad v^+ = f^+(p_c^+(\phi^{-1}(V))) \quad v^* = f^*(p_c^*(\phi^{-1}(V))) \quad (60)$$

де $\phi^{-1}(V)$ - зворотна функція від функції (59).

Таким чином, вимірявши за допомогою МЕР ізотерми капілярного тиску для обох електродів і сепаратора, можна, знаючи V , визначити вміст електроліту кожного із цих пористих тіл. При цьому необхідно врахувати зміну структури позитивного електрода в процесі заряду та розряду, як показано вище. Основою оптимізації взаємних пористих структур електродів і сепаратора є те, що ступінь затоплення (v_i) пор кожного із цих пористих тіл i повинна перебувати в певних межах. При малих величинах v_i великі омичні втрати напруги, а при майже повнім затопленні пор генеровані при заряді й перезаряді гази не можуть із достатньою швидкістю транспортуватися до антиелектродів для регенерації. До проведення взаємної оптимізації структур у ГЕСК мала місце несумісність структури сепаратора з нетканого поліпропілену зі структурами електродів. Тому був обраний більш підходящий за структурою сепаратор. Крім того, була обрана оптимальна величина сумарного об'єму електроліту V у ГЕСК. У результаті проведеної оптимізації пористої структури ЕХГр навіть при дворазовому перезаряді (по кількості витраченої електрики) при густині струму 0.5 А/см^2 тиск газів всередині герметичного конденсатора було менше 5 кПа , що не може привести до розгерметизації конденсатора. Додатковим свідченням регенерації кисню на негативному електроді є форма його зарядних кривих (рис.19), які виходять на "плато" по шкалі потенціалів. Це пояснюється тим, що в цій області потенціалів струм електровідновлення кисню стає набагато більше струму зарядження ПЕШ і практично вся електрика витрачається на перший процес.

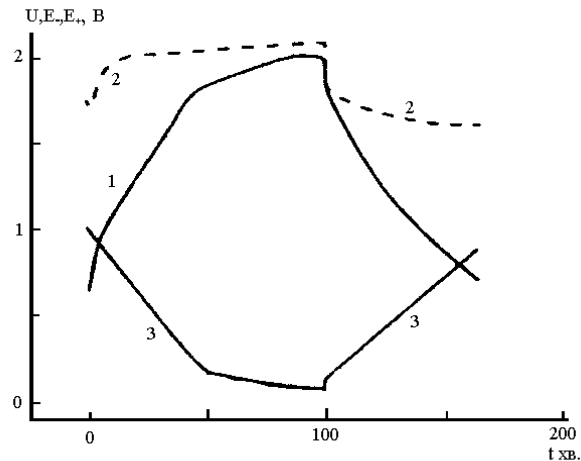


Рис. 19. Зарядно-розрядні криві для ГЕСК при $i=10 \text{ мА/см}^2$; 1 – напруга U на клеммах ГЕСК; 2, 3- потенціали E_+ , E_- електродів відносно водневого електрода в тому ж розчині.

Отже, повна регенерація на антиелектродах, виділяючихся при заряді і перезарядці газів забезпечує створення повністю герметичних конденсаторів, в яких навіть немає необхідності робити клапани для аварійного скидання газів. Дана теорія капілярної рівноваги застосовна для герметичного електрохімічного конденсатора будь-якого типу з рідким електролітом.

ПОРІВНЯННЯ ХАРАКТЕРИСТИК ЕЛЕКТРОХІМІЧНИХ КОНДЕНСАТОРІВ І АКУМУЛЯТОРІВ

Основною причиною розробки ДШК була необхідність в перезаряджаємих енергетичних пристроях, які мають більш високу питому потужність і циклічність ніж акумулятори. ДШК відрізняються дуже високою оборотністю заряд-розрядних процесів у порівнянні із традиційними акумуляторами (циклічністю порядку тисяч - мільйонів циклів замість декількох сотень або тисяч циклів для акумуляторів), здатністю віддавати високі потужності (відповідні густинам струмів у сотні мА/см^2) протягом коротких проміжків часу, працездатністю в дуже широкому інтервалі температур ($-50...+60^\circ\text{C}$), герметичністю. Завдяки перерахованим вище якостям особливо перспективним є застосування ДШК у пускових конденсаторних системах, де ДШК приєднується паралельно до акумуляторної батареї. Використання ДШК приводить до істотного збільшення терміну служби акумулятора за рахунок того, що ДШК бере на себе пікові наван-

таження при запуску двигуна. Особливо велика перевага використання ДШК при низьких температурах від -20 до -50°C . Дуже важливою областю застосування ДШК є використання їх у комбінації із двигунами внутрішнього згоряння в автомобілях з метою рекуперації енергії тормозіння автомобіля. Ця енергія протягом дуже коротких інтервалів часу запасється в ДШК, а потім віддається їм у періоди, коли потрібна реалізація дуже великої потужності. Аналогічне застосування ДШК у різних сучасних гібридних системах планується багатьма фірмами. Одним із прикладів такої гібридної системи є комбінація паливний елемент – ДШК в електромобілі. У цій системі ДШК використовується у режимах реалізації максимальної потужності.

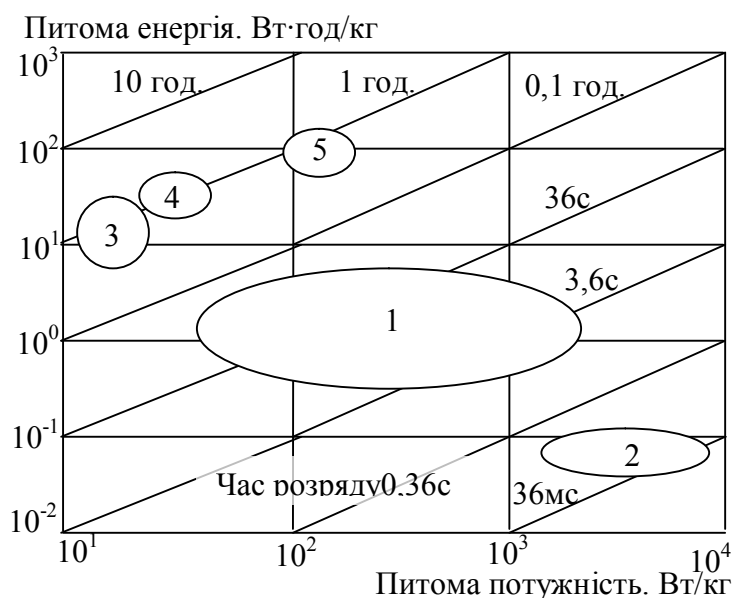


Рис.20. Залежність питомої енергії від питомої потужності для: 1-ДШК, 2- електролітичних алюмінієвих конденсаторів, 3-5 акумуляторів різних типів – Pb(3), Ni-Cd(4), Li(5) [192].

За питомою енергією ДШК займають середнє положення між електролітичними конденсаторами та акумуляторами (рис. 20) [192]. Однак у літературі зустрічаються й більші значення ємності СК (до $20\text{--}25$ Вт·год/кг [34, 193]. ДШК мають кращі, чим акумулятори, показники по швидкості віддачі енергії (рис. 20). Більшою перевагою СК є те, що вони мають велику питому потужність. СК можуть замінити акумулятори в джерелах безперебійного харчування (наприклад, у комп'ютерах).

Створення СК із високою потужністю й більшою питомою енергією є основною метою досліджень, які проводяться в цей час.

ВИСНОВОК

Розглянуто макрокінетичну теорію роботи ДШК. Установлено вплив пористої структури, гідрофільно-гідрофобних властивостей і поверхневих груп активованих вуглецевих електродів на електричні характеристики ДШК.

Описано особливості електрохімічних процесів, що відбуваються в ПсК на основі фарадеевської псевдоємності, електропровідних полімерів, а також у ГК. Припущено новий тип ГК, що містить негативний електрод на основі активованого вуглецевого матеріалу й позитивний $\text{PbSO}_4/\text{PbSO}_2$ електрод. Розглянуто теорію капілярної рівноваги в герметичних електрохімічних конденсаторах. Показано особливості застосування потенціодинамічного та імпедансного методів для дослідження електрохімічних процесів на електродах СК. Проаналізовано вплив різних факторів на властивості електродів, використовуваних у СК. Наведено різні технологічні варіанти виготовлення СК.