

ФІЗИКО-ХІМІЧНІ ПРИНЦИПИ ФОРМУВАННЯ ТА ОСНОВИ ФУНКЦІОНУВАННЯ ГІБРИДНИХ ЕЛЕКТРОХІМІЧНИХ КОНДЕНСАТОРІВ

¹Прикарпатський національний університет імені Василя Стефаника,
вул. Шевченка, 57, м. Івано-Франківськ, 76025, Україна

²Спільна науково-дослідна лабораторія фізики магнітних плівок Інституту металофізики
ім. Г.В. Курдюмова НАН України та Прикарпатського національного університету
імені Василя Стефаника, вул. Шевченка, 57, Івано-Франківськ, 76025, Україна

У статті наведено дані й аналіз досліджень гібридних систем. Зроблено акцент на індустриальному використанні асиметричних електрохімічних суперконденсаторів з водними розчинами електролітів. Показано, що на рівні промислових зразків для конкретного застосування гібридні системи мають переваги за функціональними показниками в порівнянні з вуглець-вуглецевими системами з електролітами на основі ацетонітрилу.

Ключові слова: подвійний електричний шар, гібридний електрохімічний конденсатор, активований вуглець, шпінель.

Природа явищ накопичення електричного заряду на поверхні твердих тіл була відкрита й вивчена ще в XVIII ст. у період становлення електростатики. Відкриття принципу розділення і накопичення заряду на поверхнях пластин у лейденській банці мало велике значення для розвитку електротехніки, електроніки та електрохімії. Ефективне використання принципів розділення й зберігання електричної енергії в практичних цілях стало можливим завдяки використанню принципу заряду/розряду подвійного електричного шару (ПЕШ) та розробці нових матеріалів з великою розвинутою поверхнею ($>1000 \text{ м}^2/\text{г}$). Такими матеріалами є оксиди деяких металів (RuO_2 , IrO_2), полімери та активований вуглець.

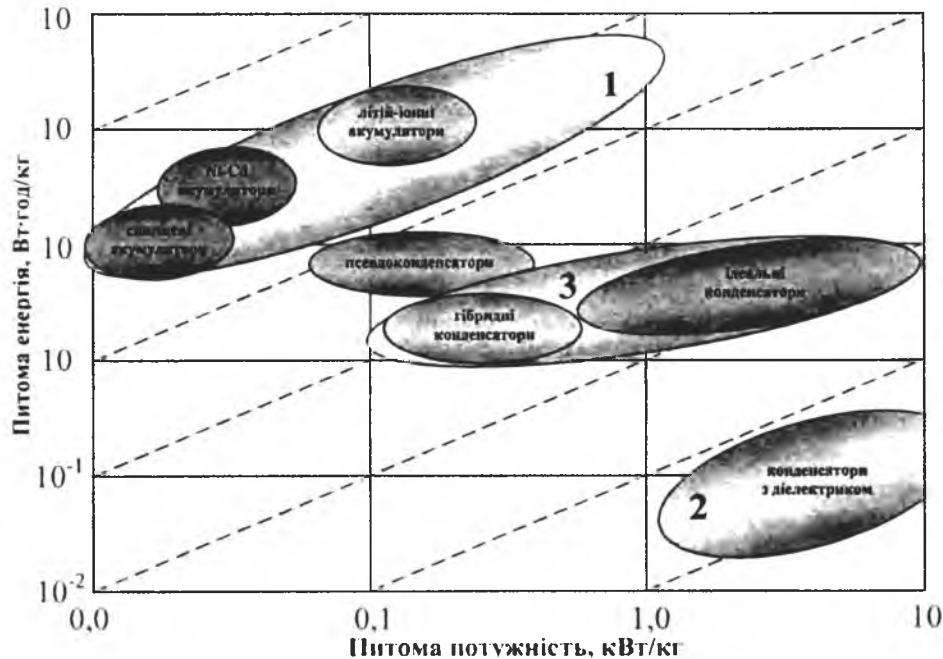


Рис. 1. Порівняльні характеристики електрохімічних накопичувачів електричної енергії:
1 – область перспективного розвитку перезаряджуваних хімічних джерел струму (акумуляторів);
2 – область перспективного розвитку енергонакопичувальних конденсаторів з діелектриками;
3 – область перспективного розвитку конденсаторів з подвійним електричним шаром

Особливої уваги заслуговує активований вуглець, на основі якого були створені накопичувачі електричної енергії (суперконденсатори) принципово нового типу, які працюють за принципом заряду/розряду ПЕШ. У порівнянні з оксидами Ru і Ir та полімерами, активований вуглець володіє рядом неспіречливих переваг як електродний матеріал суперконденсаторів, серед яких слід виділити простоту отримання, високі питомі характеристики, хімічну стійкість,

що разом із доступністю й дешевизною робить його практично незамінним під час створення конденсаторів надвеликої ємності. Згідно з Конвейєм [1], найбільш доцільно їх називати електрохімічними конденсаторами (ЕК), оскільки така назва найбільш повно відображає суть зарядно-розрядних процесів, що відбуваються в ПЕШ.

Порівняльні характеристики накопичувачів електричної енергії в наочному вигляді прийнято розглядати в координатах “питома енергія E (кДж/кг або Вт·год/кг; при цьому $3,6 \text{ кДж/кг} = 1 \text{ Вт·год/кг}$) – питома потужність P (кВт/кг)”. На рис. 1 зображено такі характеристики та області перспективного розвитку деяких типів акумуляторів, суперконденсаторів та конденсаторів з оксидними діелектриками в логарифмічному масштабі [2].

Акумулятори (рис. 1) займають верхній лівий кут й охоплюють область 1 за величиною питомої енергії близько $10\text{--}10^2 \text{ Вт·час/кг}$ і за величиною питомої потужності порядку $10^2\text{--}10^1 \text{ кВт/кг}$; оксидно-електролітичні конденсатори займають нижній правий кут й охоплюють область 2 за величиною питомої енергії близько $10^2\text{--}10^1 \text{ кВт/кг}$ і за величиною питомої потужності порядку $10\text{--}10^2 \text{ Вт·час/кг}$, а характеристики ЕК (область 3) розташовані між ними. За кількістю циклів “заряд-розряд” (порядку $10^4\text{--}10^5$), а також за величиною діапазону робочих температур (від -50 до $+85 \text{ }^\circ\text{C}$) суперконденсатори займають проміжне положення між акумуляторами й оксидно-електролітичними конденсаторами.

Порівняння параметрів для конденсаторів, суперконденсаторів й акумуляторів наведено в таблиці 1.

Таблиця 1

Параметри конденсаторів, суперконденсаторів та акумуляторів

Пристрої	Конденсатори	ЕК з ПЕШ	Батареї
Час заряду	мс – мс	мс – хв	год
Час розряду	мс – мс	мс – хв	хв – місяці
Циклічне життя	$10^6\text{--}10^8$	$10^6\text{--}10^8$	200–1 000
Питома потужність (Вт/кг)	$> 10\ 000$	1 000–3 000	< 500
Питома енергія (Вт·год/кг)	$< 0,01$	0,05–5	50–300

Механізм накопичення заряду в гібридних конденсаторних системах

Як було показано вище, наявні суперконденсатори, незважаючи на велику їх різноманітність, поділяють на три типи [3–6]:

- ЕК з ідеально поляризованим вуглецевими електродами (“ідеальні” ЕК);
- псевдоконденсатори або ультраконденсатори;
- суперконденсатори з ідеально поляризованим вуглецевим електродом і неполяризованим або слабополяризованим катодом чи анодом (“гібридні” суперконденсатори (ГЕК)).

Такий розподіл дозволяє орієнтуватись у великому різноманітті цих виробів як за типом використовуваних електрохімічних систем, так і за експлуатаційними характеристикам.

На даний час великий інтерес викликають дослідження гібридних конденсаторних систем. Вважається, що «гібридним» суперконденсатором є ЕК, на електродах протилежної полярності якого відбуваються різні за природою процеси [7]. Наприклад: окислювально-відновна реакція на одному з електродів і заряд-розряд ПЕШ на іншому.

Не можна вважати гібридним конденсатор, у якого електроди відрізняються за масою, але виготовлені з одного матеріалу. ГЕК відрізняються від симетричних ЕК наявністю “неполяризованого” електрода, на якому відбувається електрохімічна реакція, що характеризується малою величиною зміни потенціалу, тобто використовується похила ділянка кривої фарадеївського електрода.

Загальний вигляд розрядного процесу наведений на рис. 2 [8].

Використання неполяризованого електрода підвищує напругу одиничного елемента й збільшує робоче вікно напруги ЕК. Гібридні суперконденсатори мають більш високу питому енергію, ніж симетричні конденсатори, за рахунок вищої робочої напруги комірки. Збільшується також загальна електрична ємність конденсатора, тому що в еквівалентній схемі замість забирається другий, послідовно включений конденсатор [9].

Ця сукупність змін збільшує питому енергію у 2–5 разів у порівнянні із симетричною коміркою та зменшує абсолютну величину саморозряду, оскільки в комірці залишається тільки один вуглецевий електрод замість двох у симетричному конденсаторі.

Якщо говорити про термін служби, то існує один слабкий момент у гібридній системі – циклічність неполяризованого електрода, оскільки “батареїні” електроди мають ресурс від сотень до максимум кількох тисяч зарядно-розрядних циклів, а це, безумовно, менше ресурсу вуглецевих конденсаторних електродів – мільйони циклів. Проте питома ємність неполяризованого електрода в багато разів вища, ніж у поляризованого, і правильний підбір співвідношення ємностей дозволить значно знизити глибину розряду неполяризованого електрода. У реальних виробках вона становить 5–25 %. При такій глибині розряду досить легко реалізуються сотні тисяч зарядно-розрядних циклів. Але слід зазначити, що в абсолютній величині циклічного ресурсу гібридні конденсатори поступаються симетричним вуглець-вуглецевим (орієнтовно 1 000 000 проти 20 000 000).

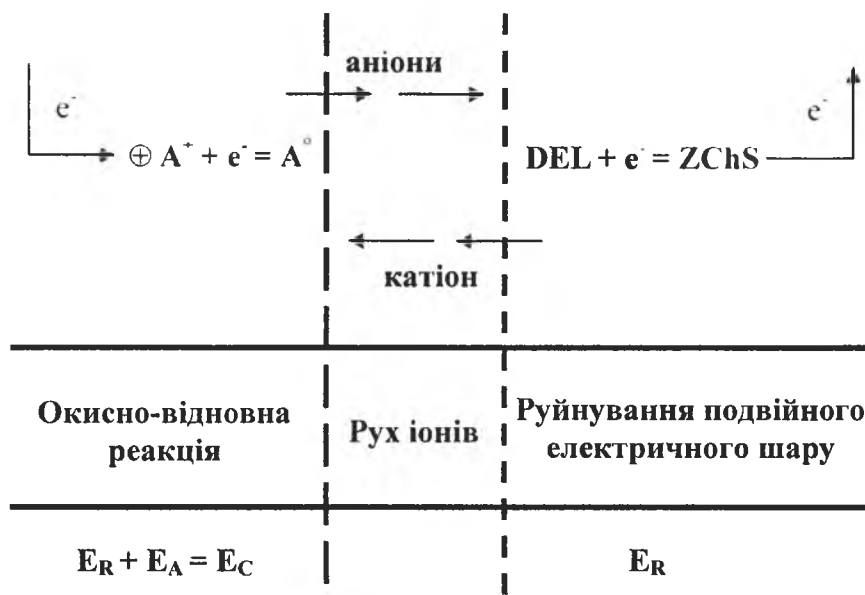


Рис. 2. Розрядний процес гібридної електрохімічної системи: A^+ , A^0 відновлена або окислена форми активного матеріалу; DEL – ПЕШ; $ZChS \rightarrow$ стан нульового заряду поляризованого електрода; E_R , E_A , E_c – активаційна й концентраційна поляризації [8]

До недоліків гібридних систем слід віднести низьку швидкодію в інтервалі розрядів тривалістю до 0,5 с. Зокрема, якщо вуглець-вуглецевий конденсатор виходить на пік максимальної потужності через 20–40 мкс [10], то гібридні системи починають проявляти себе пізніше в мілісекундному інтервалі. Велика інертність гібридних систем визначається повільною електрохімічною реакцією на неполяризованому електроді [11]. Одна з найшвидших електрохімічних реакцій – протонобмін у твердому тілі. Проте навіть ця реакція протікає повільніше, ніж процес формування ПЕШ на межі розділу фаз тверде тіло/електроліт.

Особливості стану поверхні та фізико-хімічні властивості матеріалів, що використовуються в електродах гібридних конденсаторів

Значного покращення в накопиченні енергії можна досягнути шляхом використання асиметричного поєднання різних катодів та анодів, у результаті чого одержується вища робоча напруга. Одним із прикладів є поєднання конденсаторного електрода з електродом батарейного типу, останній може бути псевдоємнісним. При виборі електролітів для досягнення оптимальної продуктивності в такому асиметричному поєднанні необхідність у високій напрузі може бути досягнуто без шкоди для стабільності й цикльованості. На сьогоднішній день як електродний матеріал в основному використовують металічні окисли, полімерні матеріали та активований вуглець. Існують також дослідження іонних рідин і нових типів електролітних систем для батарей і, можливо, для ГЕК [12].

Гібридні суперконденсатори класифікуються за декількома критеріями, зокрема за типом матеріалу електрода, що використовується, сортом електроліту та будовою комірки. Механізм роботи ГЕК передбачає, що одним із важливих його компонентів є активний матеріал поляризованого електрода, який повинен бути хімічно й електрохімічно стійким до кожної складової частини електрохімічної системи, забезпечуючи умову блокування протікання фарадеївських

процесів через міжфазну границю. Крім того, з метою досягнення високого значення відношення ємність/маса, потрібно прагнути до максимального розвинення активної поверхні, збираючи, однак, при цьому певний, достатньо високий рівень електропровідності [13].

Як показує світовий досвід [14–16], найбільш часто матеріалом для поляризованого електрода є вуглець різних модифікацій, завдяки низькій ціні, можливості отримання великої питомої поверхні матеріалу, хімічної стійкості, усталеній технології виготовлення електродів, широкому розповсюдженню в природі та екологічно безпечній технології одержання та використання.

Накопичення електричного заряду відбувається на пористій поверхні поляризованого електрода. Очевидно, що й характеристики ГЕК значною мірою залежатимуть від фізичної природи й структури цієї поверхні. Отже, якщо виходити з необхідності доброї змочуваності електролітом та враховуючи зміну його в'язкості (для рідких електролітів) зі зміною температури, слід очікувати, що для утворення добре сформованого ПЕШ потрібні пори відповідних розмірів. Згідно з [13; 17], розподіл пор за розміром є визначальним для питомої ємності ГЕК при встановленні величини діаметра пор відповідно до розміру іонів електроліту. Таким чином, залежно від сорту електроліту електродний матеріал повинен володіти порами відповідних розмірів. Це означає, що існує тісний взаємозв'язок між діаметром сольватованого іона в електроліті та розміром пор активованого матеріалу, що значною мірою впливає на параметри ГЕК.

Як матеріал використовують різноманітні види активованого вугілля (АВ), активованої вуглецевої тканини (АВТ) [18], що значною мірою впливає на експлуатаційні характеристики гібридного асиметричного суперконденсатора.

Розвиваючи концепцію ГЕК, не менш важливим є вибір матеріалу для неполяризованого електрода, для якого основними критеріями вибору є:

- більш високої питомої потужності й абсолютний потенціал у порівнянні з поляризованим електродом;
- здатність працювати в режимі довгого циклювання ($> 10^5$ циклів), з доброю оборотністю електродної реакції;
- висока швидкість електродної реакції.

Одна з перших гібридних систем була розроблена шляхом поєднання активованого вуглецю з $\text{Ni}(\text{OH})_2$ у водному КОН електроліті й показала дуже високі значення потужності за низьких температур ($-20\text{ }^\circ\text{C}$), також ідеально підходить як пристрій для холодного крекінгу в екстремальних умовах, у тому числі для військових застосувань [19]. Інший запропонований підхід, також із використанням водних електролітів, являв собою поєднання негативного конденсаторного електрода та позитивного свинець-кислотного батарейного електрода (АВ/ PbO_2). Висока напруга комірки (2,1 В), висока густина потужності (у порівнянні зі свинець-кислотним акумулятором) і низька вартість роблять цю систему перспективною для застосувань, де необхідна висока потужність.

У роботі [20] автори зосередили увагу на загальних неводних середовищах, таких як карбонатвмісні електроліти. Одну з видів гібридних систем було розроблено за технологією ЕК з ПЕШ, тобто в гібридній комірці поєднується негативний вуглецевий електрод з позитивним графітовим електродом, де відбувається реакція впровадження аніона (частково з упровадженням електроліту) при напрузі більш 4 В відносно Li/Li^+ . Такі нові вуглецеві матеріали, як, наприклад, “Nanogate-вуглець” [21], демонструють більш високу питому енергію та ємність ($140\text{ Ф}/\text{см}^3$). Проте в роботі [22] відзначалося об'ємне розширення (20–200 %) після циклювання, яке може призводити до дезінтеграції конденсаторної комірки під час інтрузії електролітів. Слід зазначити, що в таких системах покращення густини енергії, як правило, досягається за рахунок зменшення кількості циклів.

Дослідженню використання полімерів як електродів ЕК було присвячено багато робіт [23–27]. Реакції окислювання-відновлення полімерів із системою спряжених подвійних зв'язків, таких як поліацетилену, поліпарафенілену, політіофену, поліаніліну, поліпірролу та ін. – оборотні. Під час кожної такої реакції утвориться комплекс між окисленим чи відновленим полімером та іонами протилежного знака (протиіонами), упровадженими (інтеркальованими) у полімерну матрицю. Електронна провідність здійснюється за рахунок утворення делокалізованих π -електронів або дірок і переносу їх під впливом електричного поля по системі поліспряжених подвійних зв'язків, якими володіє будь-який електронно-провідний полімер (ЕПП).

Гібридні системи, які поєднують вуглецевий конденсаторний негативний електрод з позитивним електродом на основі ЕПП, привертають значну увагу в останні роки. Політіофен і його

похідні виявили високу ємність, особливо поліметилтіофен. В електроліті на основі пропілен карбонату може бути досягнуто напругу комірки рівну 3 В, одночасно підтримуючи високе значення ємності для компонента поліметилтіофену [28].

Інтенсивне дослідження літій-іонних батарей, розроблених в останні декілька років, також зумовили дослідження гібридних суперконденсаторних систем у неводних електролітах. Різні системи, які описані в літературі, поєднують інтеркальований Li анод і позитивний АВ електрод. Система $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ / ацетонітрил / АВ (рис. 3), уперше запропонована в [29; 30], була однією з перших, у якій удалося досягнути значення питомої енергії більше 10 Вт-год/кг (при напрузі 3,2 В) з високим значенням потужності. Ґрунтуючись на цій роботі, були розроблені інші системи, що поєднували позитивний АВ електрод та Li-інтеркальований анод, які працювали при нижчій напрузі.

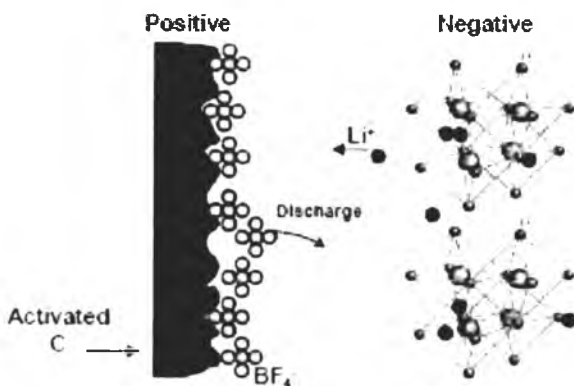


Рис. 3. Розряд гібридної системи $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ / АВ

У роботі [31] представлено концепцію технології ГЕК, за якою активований вуглець використовувався як негативний електрод та інтеркальована іонами літію сполука LiMn_2O_4 як позитивний електрод у м'якому водному електроліті Li_2SO_4 . Негативний електрод зберігає заряд за допомогою оборотної нефарадеївської реакції іонів Li^+ на поверхні активованого вуглецю (рис. 4). У позитивному електроді відбуваються оборотні фарадеївські реакції іонів Li^+ у шпінель LiMn_2O_4 . Процеси заряду/розряду пов'язані з передачею іонів Li^+ між двома електродами, механізм реакції електрода схожий до літій-іонних батарей. Електроліт відіграє основну роль як іонний провідник. ГЕК системи $\text{C} / \text{Li}_2\text{SO}_4 / \text{LiMn}_2\text{O}_4$ показує похилий профіль напругою від 0,8 до 1,8 В і забезпечує питому енергію 35 Вт-год/кг, виходячи із загальної ваги активних речовин електродів. Циклічний ресурс даної системи – більше 20 000 циклів при 10 С швидкості заряду/розряду з утратою ємності менше ніж 5%. Автори зазначають, що новий рівень технології гібридного водного суперконденсатора долає недоліки виснаження електроліту під час процесу заряду звичайних гібридних суперконденсаторів, а також вирішує основні проблеми низької цикльованості електродних матеріалів літій-іонних батарей у водному електроліті.

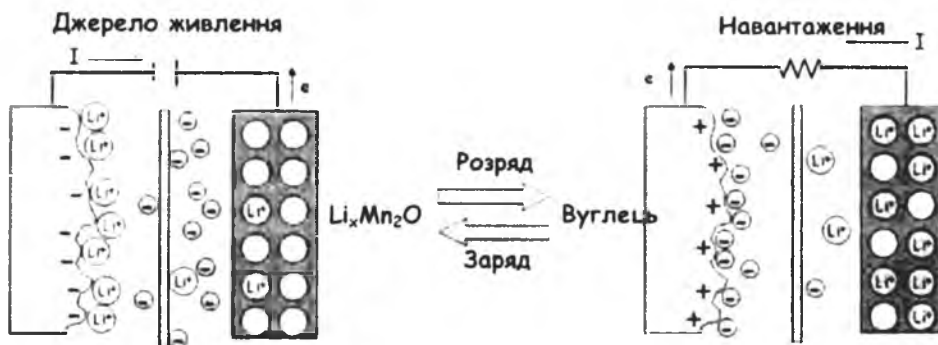


Рис. 4. Операційний механізм ГЕК на основі Li-іонного позитивного й вуглецевого негативного електродів

Fuji Heavy Industry запропонувала гібридний конденсатор, у якому використовується прелітійований (попередньо легований іонами літію) АВ або поліацен як негативний електрод і АВ – як позитивний електрод. У пристроях із напругою комірки 3,8 В удалося досягнути значення питомої енергії до 25 Вт·год/кг [32]. Технологія попереднього легування літієм є ключовою технологією, суть якої в такому:

- 1) збільшення напруги (порядку 4 В);
- 2) незворотна ємність позитивного електрода може бути зменшена;
- 3) опір електрода зменшується;
- 4) вартість виготовлення є вищою, ніж ЕК із ПЕШ.

Оптимізація умов функціонування гібридної електрохімічної системи

Одним із найважливіших аспектів у побудові ГЕК є забезпечення необхідного співвідношення ємностей неполяризованого й поляризованого електродів у будь-яких режимах роботи, беручи до уваги нерівномірність деградації електродів.

Другим важливим критерієм класифікації ГЕК є електролітична система. Електроліти, що використовуються в гібридних суперконденсаторах, повинні мати максимально високу напругу розкладання й широку область потенціалів електрохімічної стабільності, бути хімічно стійкими в широкому діапазоні температур. У більшості випадків для створення ГЕК використовують два основні види електролітів: органічний і водний. У табл. 2 представлено основні характеристики ЕК з органічними й водними електролітами та твердими електролітами [13].

Таблиця 2

Класифікація ЕК за видами електролітичних систем

	Поляризовуваний- поляризовуваний електроди	Поляризовуваний- неполяризовуваний електроди
Водні розчини електролітів	Робоча напруга: 0–1,2 В $C = C_{ел}/2$	Робоча напруга: 0–1,8 В $C = C_{ел}$
Неводні розчини електролітів	Робоча напруга: 0–3,5 В $C = C_{ел}/2$	Робоча напруга: 0–4 В $C = C_{ел}$
Тверді електроліти	Робоча напруга: 0–0,7 $C = C_{ел}/2$	Робоча напруга: 0–1 В $C = C_{ел}$

Як видно з таблиці, основними недоліками водних розчинів електролітів є низька розрядна напруга. Також до недоліків водних електролітів слід віднести вузьку робочу температурну область та високу корозійну активність. Неводні ж електроліти мають високу напругу розкладання, широку область робочих температур, високу корозійну стійкість. До їх недоліків відносять: низьку електропровідність, необхідність доброї ізоляції від зовнішніх впливів, дороговизну.

У роботі [33] досліджувався вплив виду електроліту на ємність матеріалу електродів гібридної суперконденсаторної системи вуглець / MnO_2 .

Незважаючи на високу іонну провідність і розчинність, хлорид- і бромідвмісні розчини електрохімічно нестабільні в межах вікна напруг MnO_2 електрода, що призводить до обмеження потенціалу комірки і, отже, до менших густин енергії й потужності. Це зумовлено тим, що водні розчини хлориду й броміду приводять до утворення Cl_2 і Br_2 при окисленні відповідних солей, обмежуючи тим самим корисне електрохімічне вікно для MnO_2 електрода й виділення газу (у разі хлористих солей), шкідливе для циклічності гібридних пристроїв.

Сульфат- і нітратвмісні електроліти, які показують кращу електрохімічну продуктивність, можуть бути застосовані для комірки суперконденсатора і виявляють добрі електрохімічні робочі характеристики. Висока розчинність літєвих солей, пов'язана з інтеркаляцією Li^+ за рахунок розміру іона літію, підвищує питому ємність MnO_2 . АВ / MnO_2 комірка може працювати за температури нижче 0 °С із менш ніж 5 % утратою ємності та 33 % збільшенням опору, що є нижчим, ніж для ГЕК, у яких використовується K_2SO_4 . Для гібридного суперконденсатора вуглець / MnO_2 з 5M $LiNO_3$ електролітом циклічний ресурс становить більше, ніж 15 000 циклів. У табл. 3 наведені значення розчинності й питомої ємності для вуглецю та MnO_2 в різних електролітах.

Таким чином, при формуванні ГЕК необхідно врахувати як властивості окремо взятих матеріалів і компонентів, з яких формується ГЕК, так і сумісність їх в електрохімічній системі.

Таблиця 3

Розчинність та питома ємність вуглецю і MnO_2 в різних електролітах

Електроліт	Максимальна розчинність при 20 °С (моль/л)	Питома ємність MnO_2 (Ф/г)	Питома ємність вуглецю (Ф/г)
KCl	2,5	128	106
NaCl	5	105	105
LiCl	9,2	130	113
KBr	4,5	111	119
NaBr	5	79	113
LiBr	10	146	120
K_2SO_4	0,7	122	107
Na_2SO_4	1,4	121	108
Li_2SO_4	1,5	145	118
KNO_3	2,7	130	112
$NaNO_3$	4	130	111
$LiNO_3$	5	145	111

У дослідженій нами гібридній електрохімічній конденсаторній системі поляризований електрод являв собою пористий вуглецевий матеріал (ПВМ), запресований у нікелеву сітку, а фарадеевський електрод формувався на базі літєвої шпінелі $LiMn_2O_4$. Як електроліт використовувався 1М водний розчин Li_2SO_4 . Досліджувалися властивості отриманих електродних матеріалів, на основі яких здійснювався вибір оптимальної пари електродів. Визначення структурно-адсорбційних характеристик досліджуваного катодного матеріалу проводили за допомогою адсорбції азоту за температури рідкого азоту на автоматичному сорбтометрі Quantachrome Autosorb (Nova 2 200 e).

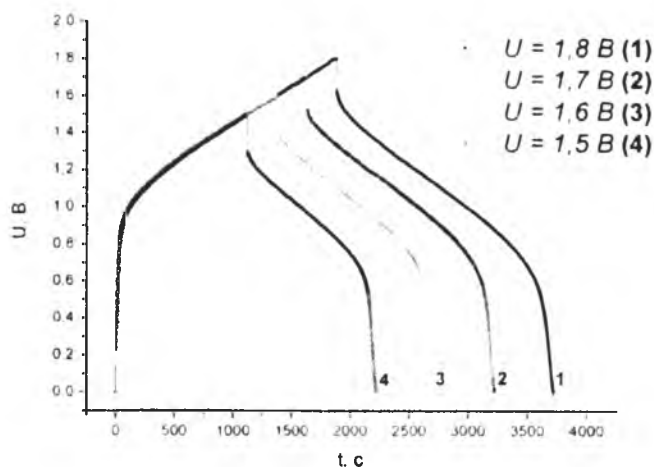


Рис. 5. Заряд/розрядні криві для комірки ГК у 1М водному розчині Li_2SO_4 при різних максимальних напругах

Як катодний матеріал використовувався ПВМ, отриманий із сировини рослинного походження [34]. Синтез анодного матеріалу на основі літій-марганцевої шпінелі складу $LiMn_2O_4$ здійснювався за традиційною керамічною технологією [35] з діоксиду марганцю й гідроксиду літію. Сформований ГК є оборотним щодо його заряду/розряду з похилим профілем напруги при її середньому значенні близько 1,5 В (рис. 5) і забезпечує максимальну питому ємність

~24 мА·год/г, виходячи із загальної ваги активованого електродного матеріалу (включаючи позитивний і негативний електроди).

Висновки

Розглянуто умови функціонування ГЕК та проаналізовано електродні процеси, що відбуваються на межі розділу фаз. Представлені основні принципи, згідно з якими формуються ГЕК. Викладені основні вимоги до матеріалу електрода, електроліту. Відзначені їх переваги та недоліки в порівнянні з класичними конденсаторами.

Аналіз літературних джерел дав можливість встановити, що найважливішим аспектом у побудові ГЕК є забезпечення необхідного співвідношення ємностей неполяризованого й поляризованого електродів у будь-яких режимах роботи, беручи до уваги нерівномірність деградації електродів під час роботи. Наявні експериментальні й теоретичні роботи свідчать про ефективність і перспективність використання комбінації поляризованого й неполяризованого електродів для створення суперконденсаторів із питомою енергією у 2–3 рази вищою в порівнянні із симетричними конденсаторами.

Показано доцільність та переваги використання АВ як матеріалу поляризованого електрода для ГЕК у порівнянні з іншими застосовуваними в таких пристроях матеріалами. Розглянуто різні типи конструкцій суперконденсаторів, вимоги до конструкційних складових і проаналізовано їх переваги та недоліки.

Представлені основні параметри, які визначають роботу молекулярних накопичувачів електричної енергії.

Таким чином, проблема отримання та використання електродного матеріалу для ГЕК із наперед заданими властивостями вимагає більш повного розкриття та більш точного дослідження. Необхідно дослідити вплив режимів отримання електродних матеріалів на характеристики лабораторних зразків електрохімічних конденсаторів, виготовлених на їх основі.

1. Conway B. E. *Electrochemical Supercapacitors: Scientific Fundamentals and Technological Applications* / B. E. Conway. – N. Y. : Kluwer Academic, Plenum Publishers, 1999. – 698 p.
2. Конденсаторы с двойным электрическим слоем (ионисторы): разработка и производство / В. Кузнецов, О. Панькина, Н. Мачковская [и др.] // Компоненты и технологии. – 2005. – № 6.
3. Burke A. Key Issues for the Implementation and Marketing of Ultracapacitors in Vehicle Applications / A. Burke // 14th ISDLC.
4. Varakin I. High Temperature Ecs / I. Varakin // ACWS, 2003.
5. Conway B. E. Pseudocapacitance; its Nature and Relation to Double Layer Capacitance of Electrochemical Capacitance / B. E. Conway // 14th ISDLC.
6. Kim I. Ultracapacitorsp: Between EDLS end Pseudocapacitors / Inho Kim // ACWS, 2003.
7. Conway B. Peculiarities and advantages of hybrid capacitor devices on combination of capacitor and battery type electrodes / B. Conway, W. Pell // Proceedings of The 12th International Seminar on DLC and Similar Energy Storage Devices, Dec. 9–11, 2002, Deerfield Beach, FL, USA.
8. Belyakov A. I. Asymmetric electrochemical supercapacitors with aqueous electrolytes / A. I. Belyakov // ESSCAP'08. – Roma (Italy), 2008.
9. Belyakov A. Investigation and developing of DLC's for start of internal combustion engines and of accelerating systems of hybrid electrical drive / A. Belyakov // Proceedings of The 6th International Similar on DLC and Seminar Energy Storage Devices, Dec. 9–11, 1996, Deerfield Beach, FL, USA.
10. Belyakov A. I. Transient processes in high power discharge of electrochemical capacitors / A. I. Belyakov, A. M. Brintsev // Proceedings of The 13th International Seminar on DLC and Hybrid Energy Storage Devices, Dec. 8–10, 2003, Deerfield Beach, FL, USA.
11. Belyakov A. I. Asymmetric type electrochemical capacitors / A. I. Belyakov // Proceedings ECS. – 2002. – Vol. 7.
12. High temperature carbon-carbon supercapacitor using ionic liquid as electrolyte / A. Balducci, R. Dugas, P. L. Taberna [et al.] // J. Power Sources. – 2007. – № 165. – 922 p.
13. Григорчак І. І. Молекулярні накопичувачі енергії: основні засади та новітні напрямки технологій / І. І. Григорчак // Вісник Прикарпатського університету. Математика. Фізика. – 2000. – Вип. 1. – С. 170–197.
14. Плоские конденсаторы с двойным электрическим слоем с поляризуемыми электродами из активированного углеродного волокна / А. Нисино, А. Есида, И. Танахаси [и др.] ; пер. с яп. // National Technical Report. – 1983. – Vol. 31, № 3. – P. 318–330.
15. Farahmandi C. J. Bipolar Electrochemical Capacitors Based on Organic. Electrolytes for EV Applications / C. J. Farahmandi, E. Blank // Proceedings of The 4th International Seminar on Double Layer Capacitors and Similar Energy Storage Devices, Deerfield Beach, Florida (USA). – 1994. – Vol. 4.

16. Dietz S. Monolithic Carbon for Double Layer Capacitors / S. Dietz, V. Nguyen // Proceedings of The 10th International Seminar on Double Layer Capacitors and Similar Energy Storage Devices, Deerfield Beach, Florida (USA). – 2000. – Vol. 10. – P. 85–92.
17. High Power Electric Double Layer Capacitor (EDLC's); from Operating Principle to Pore Size Control in Advanced Carbons / Endo M., Takeda T., Kim Y. J. [et al.] // Carbon science. – 2001. – Vol. 1, № 3–4. – P. 117–128.
18. Carbon Electrodes for Double-Layer Capacitors I. Relations Between Ion and Pore Dimensions / Salitra G., Soffer A., Eliad L. [et al.] // Journal of The Electrochemical Society. – 2000. – Vol. 147, № 7. – P. 2486–2493.
19. Beliakov A. L. Development and application of combined capacitors: double electric layer – pseudocapacity / A. L. Beliakov, A. M. Brintsev // Proceedings of the 7th International Seminar on Double-Layer Capacitors and Similar Energy Storage Devices, Deerfield Beach, FL, December, 1997.
20. Naoi K. New Materials and New Configurations for Advanced Electrochemical Capacitors / Katsuhiko Naoi, Patrice Simon // The Electrochemical Society Interface. – 2008.
21. Electrochemistry / M. Takeuchi, T. Maruyama, K. Koike [et al.]. – 2001. – № 69. – 487 p.
22. Mogami A. Oyo Butsuri / A. Mogami. – 2004. – № 73. – 1076 p.
23. Application of polyaniline (emeraldine base, EB) in polymer light-emitting devices / Wang H. L., MacDiarmid A. G., Wang Y. Z. [et al.] // Synthetic Metals. – 1996. – Vol. 78, № 1. – P. 33–37.
24. Genies E. M. Polyaniline films. Electrochemical redox mechanisms / E. M. Genies, M. Lapkowski // Synthetic Metals. – 1988. – Vol. 24, № 1–2. – P. 61–68.
25. Genies E. M. Influence of light on the electrochemical behaviour of polyaniline films / E. M. Genies, M. Lapkowski // Synthetic Metals. – 1988. – Vol. 24, № 1–2. – P. 69–78.
26. Электрохимия полимеров / под ред. М. Р. Тарасевича, Е. И. Хрущевой. – М. : Наука, 1990. – 238 с.
27. Dai L. Advanced syntheses and microfabrications of conjugated polymers, C60-containing polymers and carbon nanotubes for optoelectronic applications / L. Dai // Polymers for Advanced Technologies. – 1999. – V. 10, № 7. – P. 357–420.
28. Mastragostino M. Supercapacitors based on composite polymer electrodes / M. Mastragostino, R. Paraventi, A. Zanelli // J. Electrochem. Soc. – 2000. – № 147. – 3167 p.
29. An asymmetric hybrid nonaqueous energy storage cell / G. G. Amatucci, F. Badway, A. D. Pasquier [et al.] // J. Electrochem. Soc. – 2001. – № 148. – P. A930.
30. Recent advances of Alternative high power nonaqueous chemistries based on $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ negative electrodes / I. Plitz, A. D. Pasquier, F. Badway [et al.] // Applied Physics A. – 2006. – № A82. – P. 615–626.
31. Wang Y. A new concept hybrid electrochemical supercapacitor: Carbon/ LiMn_2O_4 aqueous system / Yong-gang Wang, Yong-yao Xia // Electrochemistry Communications 7. – 2005. – P. 1138–1142.
32. Naoi K. New materials and new configurations for advanced electrochemical capacitors / Katsuhiko Naoi, Patrice Simon // The Electrochemical Society Interface. – 2008. – P. 34–37.
33. Electrolytes for hybrid carbon- MnO_2 electrochemical capacitors / H. A. Mosqueda, O. Crosnier, L. Athouël [et al.] // Electrochimica Acta. – 2010. – Vol. 55. – P. 7479–7483.
34. Спосіб отримання нанопористого вуглецю для електродів суперконденсаторів : патент 88174 МКП (2009) Н01G 2/00, Н01G 4/008 / І. І. Аврамов, Б. К. Остафійчук, І. Ф. Миронюк та ін. – Заявл. 06.03.07 ; опубл. 25.09.09, Бюл. № 18.
35. Третьяков Ю. Д. Физико-химические основы термической обработки ферритов / Ю. Д. Третьяков, Н. Н. Олейников, В. А. Граник. – М. : Изд-во Московского университета, 1973. – С. 158–174.

The paper presents data and research analysis of hybrid systems. The accent on the industrial use of asymmetric electrochemical supercapacitors with aqueous solutions of electrolytes is made. It is shown, that hybrid systems have the advantages of functional parameters in comparison with carbon-carbon systems with electrolytes on acetonitrile base on the level of industrial designs for specific applications.

Key words: electric double layer, hybrid electrochemical capacitor, activated carbon, spinel.

Будзуляк Іван Михайлович – д.ф.-м.н., с.н.с. кафедри матеріалознавства і новітніх технологій Прикарпатського національного університету імені Василя Стефаника;

Лісовський Роман Петрович – к.ф.-м.н., н.с. Інституту металофізики НАН України імені Г.В. Курдюмова НАН України;

Іванічок Наталія Іванівна – аспірант кафедри матеріалознавства і новітніх технологій Прикарпатського національного університету імені Василя Стефаника.