

УДК 547.791.8

І.М. Будзуляк¹, Н.Я. Іванічок¹, Р.П. Лісовський², Б.І. Рачій¹

Гібридні системи на основі літій-манганової шпінелі та пористого вуглецевого матеріалу

¹Прикарпатський національний університет імені Василя Стефаника,

вул. Шевченка, 57, м. Івано-Франківськ, 76025, Україна

²Інститут металофізики імені Г.В. Курдюмова НАН України

Висвітлені основні принципи функціонування гібридного електрохімічного конденсатора. Розглянута концепція асиметрії, аналізуються електродні процеси і вказуються основна залежність та критерії відбору електродів для формування електрохімічної чарунки гібридного типу.

Ключові слова: подвійний електричний шар, гібридний електрохімічний конденсатор, пористий вуглецевий матеріал, шпінель.

I.M. Budzulyak¹, N.Ya. Ivanichok¹, R.P. Lisovsky², B.I. Rachiy¹

Hybrid Systems based on Lithium-Manganese Spinel and Porous Carbon Material

¹Vasyl Stefanyk' Precarpathian National University,

57, Shevchenko Str., Ivano-Frankivsk, 76025, Ukraine

²G.V. Kurdyumov Institute of Metal Physics of NAS of Ukraine

The main principles of hybrid electrochemical capacitor development are lighted up in the paper. The concept of symmetry is considered, electrode processes are analyzed, and the main dependencies and criteria of electrode selection for formation of hybrid type electrochemical cell assembling are pointed out.

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

Стаття поступила до редакції 16.12.2011; прийнята до друку 25.01.2012.

Вступ

Природа явищ накопичення електричного заряду на поверхні твердих тіл була відкрита і вивчена ще у XVIII ст. у період становлення електростатики. Відкриття принципу розділення і накопичення заряду на поверхнях пластин в лейденській банці мало велике значення для розвитку електротехніки, електроніки та електрохімії. Ефективне використання принципів розділення та зберігання електричної енергії у практичних цілях стало можливим завдяки використанню принципу заряду / розряду подвійного електричного шару (ПЕШ) та розробці нових матеріалів з великою розвинутою поверхнею (>1000 м²/г). Такими матеріалами є оксиди деяких металів (RuO₂, IrO₂),

полімери та активований вуглець (АВ). Особливої уваги заслуговує АВ, 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, АВ має низку незаперечних переваг, таких як електродний матеріал для суперконденсаторів, серед яких слід виділити простоту отримання, високі питомі характеристики, хемічну стійкість, що разом з доступністю і дешевизною робить його практично незамінним при створенні конденсаторів надвеликої ємності. Згідно Конвею [1], такі матеріали доцільно називати електрохімічними конденсаторами (ЕК), так як 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) – питома потужність P (кВт/кг)». На рис. 1 зображені такі характеристики та ділянки перспективного розвитку деяких типів акумуляторів, суперконденсаторів та конденсаторів з оксидними діелектриками в логаритмічній шкалі [2].

Акумулятори (рис. 1) займають верхній лівий кут і охоплюють ділянку 1 за величиною питомої енергії близько 10^1 - 10^2 Вт·год./кг і за величиною питомої потужності порядку 10^{-2} - 10^{-1} кВт/кг;

оксидно-електролітичні конденсатори займають нижній правий кут та охоплюють ділянку 2 за величиною питомої енергії близько 10^{-2} - 10^{-1} кВт/кг і за величиною питомої потужності порядку 10^1 - 10^2 Вт·год./кг. Характеристики ЕК (ділянка 3) розташовані між ними. За кількістю циклів «заряд-розряд» (порядку 10^4 - 10^5), а також за величиною діапазону робочих температур (від 223 до +358 К) суперконденсатори займають проміжне положення між акумуляторами та оксидно-електролітичними конденсаторами.

Порівняння параметрів для конденсаторів, ЕК з ПЕШ та акумуляторів наведено в табл. 1 [2].

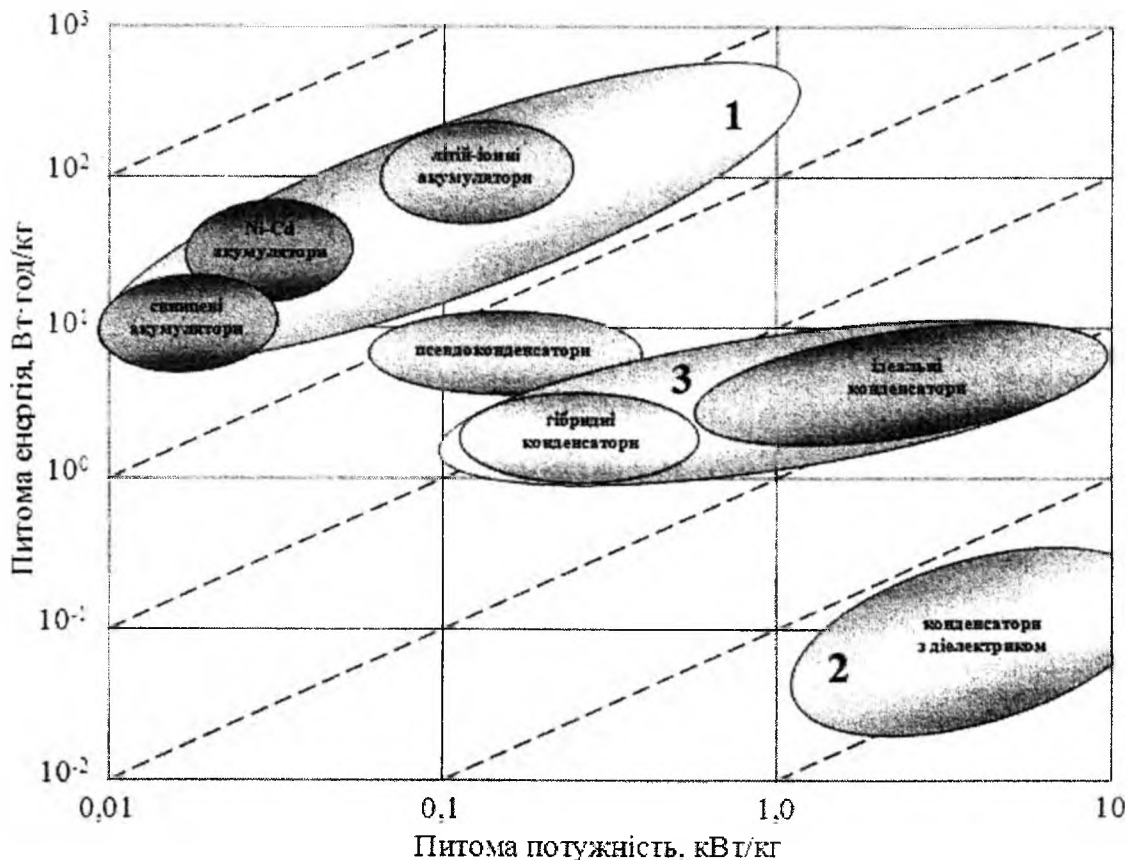


Рис. 1. Ділянки порівняльних характеристик електрохімічних накопичувачів електричної енергії: 1 – перспективного розвитку перезаряджуваних хемічних джерел струму (акумуляторів); 2 – перспективного розвитку енергонакопичувальних конденсаторів з діелектриками; 3 – перспективного розвитку конденсаторів з ПЕШ [2].

Таблиця 1

Параметри конденсаторів, суперконденсаторів та акумуляторів [2]

Пристрої	Конденсатори	ЕК з ПЕШ	Батареї
Час заряду	мс – м с	мс – хв.	год.
Час розряду	мс – м с	мс – хв.	хв. – місяці
Циклічне життя	10^6 - 10^8	10^6 - 10^8	200-1000
Питома потужність (Вт/кг)	> 10 000	1000 – 3000	< 500
Питома енергія (Вт·год./кг)	< 0,01	0,05 – 5	50 – 300

I. Механізм накопичення заряду в гібридних конденсаторних системах

Як було зазначено вище, наявні суперконденсатори, незважаючи на велику їх різноманітність, поділяють на три типи [3,4]:

- 1) ЕК з ідеально поляризованими вуглецевими електродами («ідеальні» ЕК);
- 2) псевдоконденсатори або ультраконденсатори;
- 3) суперконденсатори з ідеально поляризованим вуглецевим електродом і неполяризованим або слабо поляризованим катодом чи анодом (гібридні конденсатори (ГК)).

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

Під сучасну пору велику зацікавленість викликають дослідження гібридних конденсаторних систем. Вважається, що гібридним суперконденсатором є ЕК, на електродах протилежної полярності якого відбуваються різні за природою процеси [5], наприклад, окисаційно-відновна реакція на одному з електродів і заряд-розряд ПЕШ на іншому.

Згідно [6], не можна вважати гібридним конденсатор, у якого електроди відрізняються за масою, але виготовлені із одного матеріалу. ГК 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.

Використання неполяризованого електрода підвищує напругу одиничного елементу і збільшує робоче вікно напруги ЕК. ГК мають більш високу питому енергію, ніж симетричні конденсатори, за рахунок вищої робочої напруги чарунки. Збільшується також загальна електрична ємність конденсатора, тому що в еквівалентній схемі замість вилучається другий, послідовно включений конденсатор [7].

Ця сукупність змін збільшує питому енергію в 2-5 разів у порівнянні з симетричною чарункою та зменшує абсолютну величину саморозряду, оскільки у чарунці залишається тільки один вуглецевий електрод замість двох у симетричному конденсаторі.

Якщо говорити про термін служби, то існує один невизначений момент у гібридній системі – циклічність неполяризованого електрода, оскільки фарадеївські електроди мають ресурс від сотень до максимум кількох тисяч зарядно-розрядних циклів, а це, безумовно, значно менше ресурсу вуглецевих конденсаторних електродів – мільйони циклів. Проте питома ємність неполяризованого

електрода у багато разів вище, 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. Проте, слід зазначити, що за абсолютною величиною циклічного ресурсу гібридні (асиметричні) конденсатори поступаються симетричним вуглець-вуглець (орієнтовно 1 000 000 проти 20 000 000) [6].

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 [8], то гібридні системи починають проявляти себе пізніше в мілісекундному інтервалі. Велика інертність гібридних систем визначається повільною електрохімічною реакцією на неполяризованому електроді [9]. Одна з найшвидших електрохімічних реакцій – протон-обмін у твердому тілі. Проте навіть ця реакція протікає повільніше, ніж процес формування ПЕШ на межі розділу фаз тверде тіло / електроліт.

II. 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 і анодів, у результаті чого одержується вища робоча напруга. Одним з таких прикладів є поєднання конденсаторного електрода з електродом батарейного типу, останній може бути псевдоємнісним. При виборі електролітів для досягнення оптимальної продуктивності в такому асиметричному поєднанні під час високої напруги може бути досягнуто без зміни стабільності та цикльованості. Під сучасну пору в якості електродного матеріалу в основному використовують металічні оксиди, полімери та активовані вуглець. Існують також дослідження йонних рідин і нових типів електролітних систем для батарей і, можливо, для ГК [10].

ГК класифікуються за декількома критеріями, зокрема за типом матеріалу електрода, що використовується, сортом електроліту та будовою чарунки. Механізм роботи ГК передбачає, що одним з важливих його компонентів є активний матеріал поляризованого електрода, який повинен бути хімічно і електрохімічно стійким до кожної складової частини електрохімічної системи, забезпечуючи умови блокування протіканню фарадеївських процесів через міжфазну межу. Крім того, з метою досягнення високого значення відношення ємність : маса, потрібно прагнути до макси-

мального розвинення активної поверхні, зберігаючи, однак, при цьому певний, достатньо високий рівень електропровідності [11].

Як показує світовий досвід [12-14], найбільш часто в якості матеріалу для поляризованого електрода використовується вуглець різних модифікацій, із-за його низької ціни; можливості отримання великої питомої поверхні матеріалу; хемічної стійкості; усталеної технології виготовлення електродів; широкого розповсюдження у природі та екологічно безпечної технології одержання, використання та утилізації.

Накопичення електричного заряду відбувається на пористій поверхні поляризованого електрода. Очевидно, що і характеристики ГК у значній мірі залежатимуть від фізичної природи та 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 [11, 15], розподіл пор за розміром є визначальним для питомої ємності ГК під час встановлення величини діаметра пор відповідно до розміру йонів електроліту. Таким чином, у залежності від виду електроліту електродний матеріал повинен мати пори відповідних розмірів. Це означає, що існує тісний зв'язок між діаметром сольватованого йона в електроліті та розміром пор активованого матеріалу, що значною мірою впливає на параметри ГК.

В якості матеріалу використовують різноманітні види АВ, активованої вуглецевої тканини [16], що значною мірою впливає на експлуатаційні характеристики гібридного асиметричного суперконденсатора.

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

- більш висока питома потужність та значний 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 АВ з $\text{Ni}(\text{OH})_2$ у водному електроліті КОН, яка показала високі значення потужності за низьких температур (253 К), та ідеально підходить як пристрій для холодного крекінгу в екстремальних умовах, у тому числі для військових застосувань [17]. Інший запропонований підхід, також з використанням водних електролітів, є поєднання негативного конденсаторного електрода та позитивного оловокислотного батарейного електрода (АВ/ PbO_2). Висока напруга чарунки (2,1 В), висока густина потужності (у порівнянні з оловокислотним

аккумулятором) і низька вартість роблять цю систему перспективною для застосувань, де необхідна висока потужність.

У роботі [18], автори зосередили увагу на загальних неводних середовищах, таких як карбонат-вмісні електроліти. Одну із видів гібридних систем було розроблено за технологією ЕК з ПЕШ, тобто у гібридній чарунці поєднувалися негативний вуглецевий електрод з позитивним графітовим електродом, де відбувається реакція вкорінення аніона (частково з вкоріненням електроліту) при напрузі більш 4В відносно Li^0/Li^+ [19]. Такі нові вуглецеві матеріали як, наприклад, "Nanogate-вуглець" [20], показують більш високу питому енергію і питому ємність (140 Ф/см^3). Проте, у роботі [21] відзначалося про об'ємне розширення (20-200%) після циклювання, яке може призводити до дезінтеграції конденсаторної чарунки під час інтрузії електролітів. Слід зазначити, що в таких системах покращення густини енергії, як правило, досягається за рахунок зменшення кількості циклів.

Дослідженню використання полімерів у якості електродів ЕК було присвячено багато робіт [22-26]. Реакції окиснення-відновлення полімерів з системою спряжених подвійних зв'язків, таких як поліацетилену, поліпарафенілену, політіофену, поліаніліну, поліпірролу та ін. – оборотні. У ході кожної такої реакції утворюється комплекс між окисненим чи відновленим полімером та йонами протилежного знаку (протийонами), вкоріненими (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.

Гібридні системи, які поєднують вуглецевий конденсаторний негативний електрод з позитивним електродом на основі електронно-провідного полімера, привертають значну увагу в останні роки. Політіофен і його похідні виявили високу ємність, особливо поліметилтіофен. В електроліті на основі пропілен карбонату може бути досягнута напруга чарунки, що дорівнює 3 В, одночасно підтримуючи високе значення ємності для компонента поліметилтіофену [27].

Інтенсивне дослідження літій-йонних 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 вуглецевий електрод. Система $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ / ацетонітрил / С, запропонована в [28, 29], була однією з перших, в якій вдалося досягнути значення питомої енергії, більшої за 10 Вт·год./кг при напрузі 3,2 В з високим значенням потужності. Ґрунтуючись на цій роботі, були розроблені інші системи, що поєднували позитивний вуглецевий електрод та

Li-інтеркальований анод, які працювали за нижчої напруги [30].

У роботі [31] представлено концепцію технології ГК, за якою АВ використовувався в якості негативного електроду та інтеркальована йонами літію сполука LiMn_2O_4 в якості позитивного електроду у м'якому водному електроліті Li_2SO_4 . Негативний електрод зберігає заряд за допомогою оборотної нефаарадєвської реакції йонів Li^+ на поверхні АВ (рис. 2). У позитивному електроді відбуваються оборотні фаарадєвські реакції йонів Li^+ у шпінелі LiMn_2O_4 . Процеси заряду / розряду пов'язані з передачею йонів Li^+ між двома електродами, механізм реакції електроду схожий до літій-йонних батарей. Електроліт відіграє основну роль як йонний провідник. ГК системи $\text{C} / \text{Li}_2\text{SO}_4 / \text{LiMn}_2\text{O}_4$ має похилий профіль напруги в межах 0,8-1,8 В і забезпечує питому енергію 35 Вт год./кг, з розрахунку загальної маси активних речовин електродів. Циклічний ресурс даної системи більший, ніж 20 000 циклів при 10С швидкості заряду / розряду з втратою 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-йонних батарей у водному електроліті.

III. Результати та обговорення

Одним з найважливіших аспектів у побудові ГК є забезпечення необхідного співвідношення ємностей неполяризованого і поляризованого електродів у будь-яких режимах роботи, приймаючи до уваги нерівномірність деградації електродів.

Другим важливим критерієм класифікації ГК є електролітична система. Електроліти, що використовуються у ГК, повинні мати максимально високу напругу розкладання і широку ділянку потенціалів електрохімічної стабільності, бути

хімічно стійкими в широкому діапазоні температур. У більшості випадків для створення ГК використовують два основні види електролітів: органічний і водний. Основними недоліками водних розчинів електролітів є низька розрядна напруга [11]. Також до недоліків водних електролітів слід віднести вузький робочий температурний діапазон та високу корозійну активність. Неводні ж електроліти мають високу напругу розкладання, широкий діапазон робочих температур, високу корозійну стійкість. До їх недоліків відносять: низьку електропровідність, необхідність доброї ізоляції від зовнішніх впливів, дороговизну.

Таким чином, під час формування ГК необхідно врахувати як властивості окремо взятих матеріалів і компонентів, з яких формується ГК, так і сумісність їх в електрохімічній системі.

У дослідженій нами гібридній електрохімічній конденсаторній системі, поляризований електрод уявляв собою АВ, що був запресований у нікелеву сітку, а фаарадєвський електрод формувалася на базі літєвої шпінелі LiMn_2O_4 . В якості електроліту використовувався 1М водний розчин Li_2SO_4 . Досліджувалися властивості отриманих електродних матеріалів, на основі яких здійснювався вибір оптимальної пари електродів.

В якості катодного матеріалу використовувався АВ, отриманий з сировини рослинного походження. Встановлено, що максимальна питома ємність електрохімічних конденсаторів досягається при використанні АВ, отриманого за 1173 К, який піддавався термічній модифікації за температури 673 К протягом 180 хв. [32].

Визначення структурно-адсорбційних характеристик досліджуваних матеріалів проводили методом ізотермічної адсорбції азоту за температури кипіння ($T_k = 77 \text{ K}$) на автоматичному сорбтометрі Quantachrome Autosorb (Nova 2200e). Зразки заздалегідь дегазували у вакуумі за 453 К впродовж 22 год. Аналіза ізотерм адсорбції для АВ дала можливість визначити питому поверхню, загальний об'єм пор та їх розподіл як за розмірами, так і за об'ємом (рис. 3).

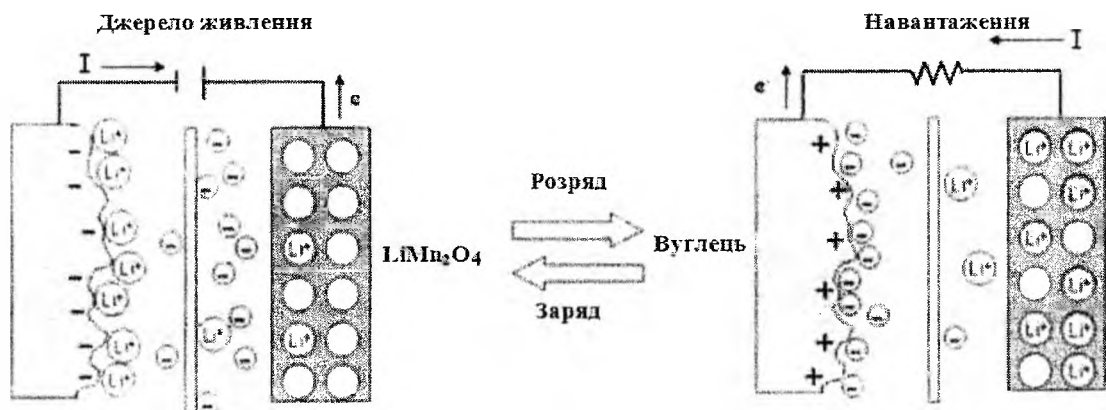


Рис. 2. Операційний механізм ГК, на основі Li-йонного позитивного і вуглецевого негативного електродів.

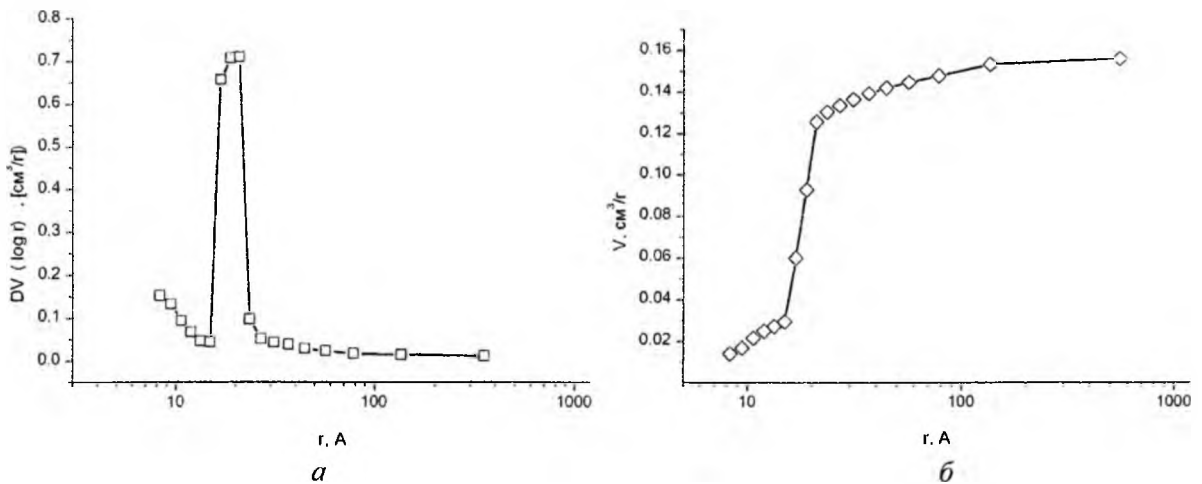


Рис. 3. Розподіл пор за розмірами (а), залежність об'єму пор від радіуса (б).

Питома площа поверхні обчислювалася за допомогою багатоточкового методу BET при лінійному графіку залежності $1/[W(P_0/P)-1]$ від P/P_0 , у діапазоні ізотерми адсорбції для відношення P/P_0 у межах від 0,05 до 0,35. Загальний об'єм пор з радіусом меншим за 152,43 нм визначався при тиску насичення, $P/P_0 = 0,99$. Середній діаметр пор обчислювався згідно методу Horvath-Kawazoe. У табл. 2 наведені структурно-адсорбційні характеристики АВ.

Таблиця 2
Структурно-адсорбційні характеристики АВ

Параметр	АВ
Площа поверхні Multipoint BET, $S_a(\text{м}^2 \cdot \text{г}^{-1})$	800
Загальний об'єм пор, $V_{\text{заг}}(\text{см}^3 \cdot \text{г}^{-1})$	0,4179
Об'єм мікропор, $V_m(\text{см}^3 \cdot \text{г}^{-1})$	0,2962
Площа поверхні мікропор, $S_M(\text{м}^2 \cdot \text{г}^{-1})$	722,5
Середній діаметр пор, $D_{\text{НК}}(\text{нм})$	0,7224

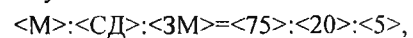
Одним з найбільш поширених анодних матеріалів у виробництві ГК є літій-манганова шпінель. Синтез анодного матеріалу на основі літій-манганової шпінелі складу LiMn_2O_4 здійснювався за традиційною керамічною технологією з манган діоксиду та літій гідроксиду [33].

Х-промінева аналіза проводилася на дифрактометрі ДРОН-3 в $\text{Cu-K}\alpha_1$ випромінюванні в геометрії Бреґга-Брентано в діапазоні кутів $20^\circ \leq 2\theta \leq 110^\circ$. Обробка Х-дифрактограм здійснювалася за допомогою програмного пакету FullProf.

На рис. 4 а представлено Х-дифрактограму шпінелі LiMn_2O_4 після першого спікання за 1173 К. За цими даними у зразку наявні дві фази: шпінель LiMn_2O_4 і Mn_2O_3 (15%). У шпінелі LiMn_2O_4 , синтезованої за $T=1473 \text{ K}$ (рис. 4 б) і

оходженої разом з пічкою, також наявні дві вище вказані фази. Проте при спіканні за 1473 К кількість Mn_2O_3 зменшилася від 15% до 6%.

Електрохімічні дослідження ГК проводили у двоелектродній чарунці з використанням спектрометра Autolab PGSTAT/FRA-2. Електроди досліджуваних ЕК з ПЕШ і ГК виготовлялись із суміші складу:



де СД – струмопровідна добавка (ацетиленова згура; графіт KS-15 фірми «Lonza»); ЗМ зв'язуючий матеріал (фторпласт Ф-42Л).

Питомі енергетичні характеристики ГК обчислювалася за формулами:

$$C_{\text{нм}} = \frac{I \cdot t_p}{m}, \quad (1)$$

$$W_{\text{нм}} = \frac{I \cdot t_p}{(U - \Delta U) \cdot m}, \quad (2)$$

де $C_{\text{нм}}$ – питома ємність ГК у $\text{мА} \cdot \text{год.} / \text{г}$;

$W_{\text{нм}}$ – питома енергія ГК у $\text{Вт} \cdot \text{год.} / \text{кг}$;

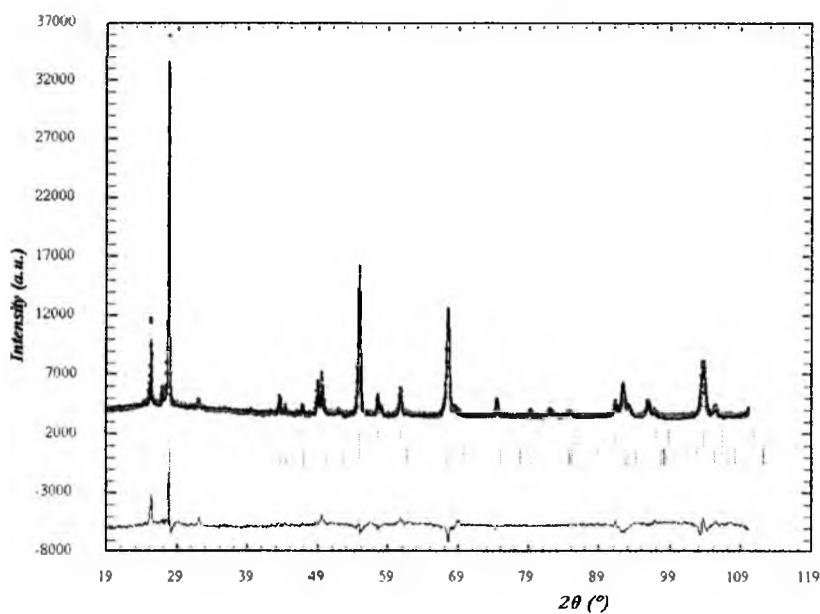
I – розрядний струм;

t_p – час розряду;

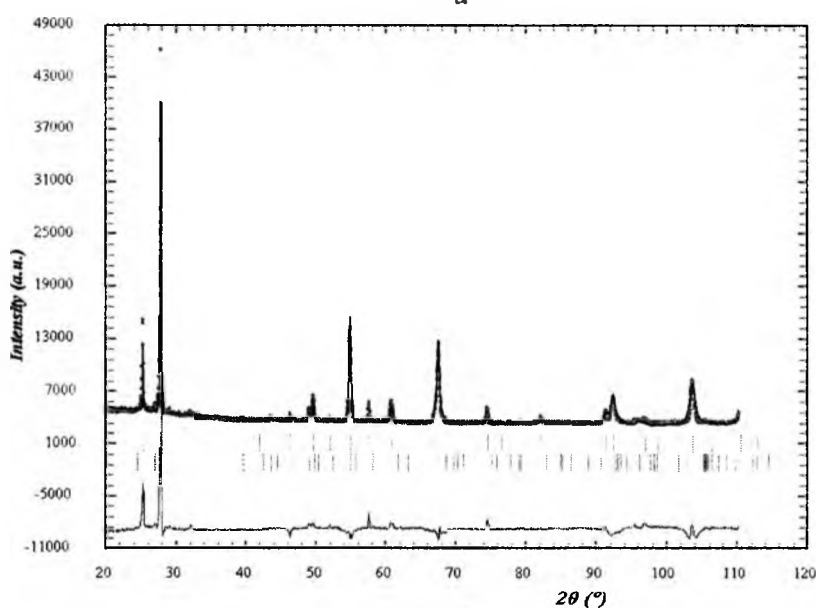
$U - \Delta U$ – різниця потенціалів у крайніх точках розрядної кривої;

m – маса активного матеріалу, включаючи позитивний і негативний електроди.

Отримані заряд / розрядні криві для чарунки ГК при струмі розряду 10 мА в залежності від максимальної напруги (рис. 5). Чарунка показує на оборотність з похилим профілем напруги від 0,47 до 1,63 В при її середньому значенні близько 1 В і забезпечує питому енергію біля 7 $\text{Вт} \cdot \text{год.} / \text{кг}$ (виходячи із загальної маси активованих електроодних матеріалів), яка в 3 рази перевищує питому енергію ЕК з ПЕШ у 1М водному розчині Li_2SO_4 . Максимальна робоча напруга для ГК, що становить 1,8 В, є однією з найвищих у відомих водних системах.



а



б

Рис. 4. X-проміневі дифрактограми шпінелі LiMn_2O_4 : а) після першого спікання за 1173 К; б) після другого спікання за 1473 К.

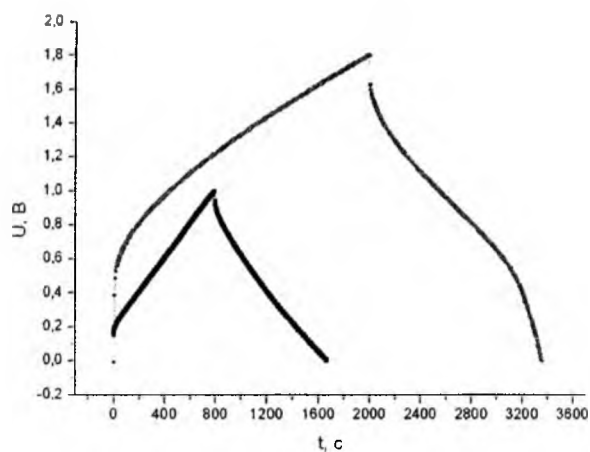


Рис. 5. Заряд / розрядні криві для ЕК з ПЕШ (—■—) та ГК (—●—) при струмі розряду 10 мА.

Висновки

1. Розглянуто умови функціонування гібридних конденсаторів (ГК) та проаналізовані електродні процеси, що відбуваються на межі розділу фаз. Представлені основні принципи, згідно яких формуються ГК. Викладені основні вимоги до матеріялу електроду та електроліту. Відзначені їх переваги та недоліки в порівнянні з класичними конденсаторами.

2. Показано доцільність та переваги використання АВ в якості матеріялу поляризованого електроду для ГЕК у порівнянні з іншими застосовуваними в таких пристроях матеріялами. Розглянуто різні типи конструкцій суперконденсаторів, вимоги до конструкційних складових і проаналізовано їх переваги та недоліки.

3. **Виготовлено гібридний електрохімічний конденсатор**, у якому АВ був використаний в якості негативного електрода та LiMn_2O_4 як позитивний електрод у 1М водному розчині Li_2SO_4 . Процес заряд/розряду пов'язаний з передачею іонів Li^+ між двома електродами. Це суттєво відрізняється від поведінки електролітів у ЕК з ПЕШ та інших відомих гібридних суперконденсаторів де катйони та аніони розділяються і електроліт поглинається, а проблема виснаження електроліту значно обмежує їх густину енергії. Гібридна чарунка показує оборотність з похилим

профілем напруги від 0,47 до 1,63 В при її середньому значенні близько 1 В і забезпечує питому енергію біля 7 Вт·год./кг (виходячи із загальної ваги активованих електродних матеріалів), яка в 3 рази перевищує питому енергію ЕК з ПЕШ у 1М водному розчині Li_2SO_4 . Максимальна робоча напруга для ГК, що становить 1,8 В, є однією з найвищих у відомих водних системах.

Робота виконана в рамках проекту UKX2-9200-IF-08 за фінансової підтримки CRDF/USAID та МОНМС України (М/130-2009).

Література

1. **Conway B.E.** Electrochemical Supercapacitors: Scientific Fundamentals and Technological Applications Conway B.E. // Plenum Publishers. – N.Y.: Kluwer Academic. – 1999. – 698 p.
2. **Конденсаторы с двойным** электрическим слоем (ионисторы): разработка и производство / В. Кузнецов, О. Панькина, Н. Мачковская, Е. Шувалов, И. Востриков // Компоненты и технологии. – 2005. – № 6.
3. **Burke A.F.** Key Issues for the Implementation and Marketing of Ultracapacitors in Vehicle applications / Burke A.F. // Proceedings of the 14th International Seminar on Double-layer Capacitors and Similar Energy Storage Devices. – Deerfield Beach, Florida. – 2004.
4. **Conway B.E.** Pseudocapacitance; its Nature and Relation to Double Layer Capacitance of Electrochemical Capacitance / B.E Conway // Proceedings of the 14th International Seminar on Double-layer Capacitors and Similar Energy Storage Devices. – Deerfield Beach, Florida. – 2004.
5. **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. – Deerfield Beach, Florida (USA). – 2002.
6. **Belyakov A.I.** Asymmetric electrochemical supercapacitors with aqueous electrolytes / A.I. Belyakov // ESSCAP. – Roma, Italy. – 2008.
7. **Beliakov A.I.** Investigation and developing of DLC's for start of internal combustion engines and of accelerating systems of hybrid electrical drive / A.I. Belyakov // The 6th International Seminar on DLC and Seminar Energy Storage Devices. – Deerfield Beach, Florida (USA). – 1996.
8. **Belyakov A.I.** Transient processes in high power discharge of electrochemical capacitors / A.I. Belyakov, A.M. Brintsev // The 13th International Seminar on DLC and Hybrid Energy Storage Devices. – Deerfield Beach, Florida (USA). – 2003.
9. **Beliakov A.I.** Asymmetric type electrochemical capacitors / A.I. Beliakov // Capacitor and Hybrid Power Sources. – 2002. – Vol.7. – p. 12.
10. **High temperature carbon-carbon** supercapacitor using ionic liquid as electrolyte / A. Balducci, R. Dugas, P.L. Taberna, P. Simon, D. Plee, M. Mastragostino, S. Passerini // Journal of Power Sources. – 2007. – Vol. 165, № 2. – P. 922-927.
11. **Григорчак І.І.** Молекулярні накопичувачі енергії: основні засади та новітні напрямки технологій // Вісник Прикарпатського університету. Математика. Фізика. – 2000. – Вип. 1. – С. 170-197.
12. **Нисино А., Есида А., Танахаси И., Тадзима И., Ямасита М., Муракака Г., Енэда Х.** Плоские конденсаторы с двойным электрическим слоем с поляризуемыми электродами из активированного углеродного волокна: Пер. с японск. // National Technical Report. – 1983. – Vol. 31, № 3. – P.318-330.
13. **Farahmandi C.J., Blank E.** Bipolar Electrochemical Capacitors Based on Organic. Electrolytes for EV Applications // Proceedings of The 4th International Seminar on Double Layer Capacitors and Similar Energy Storage Devices. Deerfield Beach, Florida (USA). – 1994. – Vol. 4.
14. **Dietz S., Nguyen V.** Monolithic Carbon for Double Layer Capacitors // 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.
15. **Endo M., Takeda T., Kim Y.J., Koshiba K. and Ishii K.** High Power Electric Double Layer Capacitor (EDLC's); from Operating Principle to Pore Size Control in Advanced Carbons // Carbon science. – 2001. – Vol. 1, № 3-4. – P. 117-128.
16. **Salitra G., Soffer A., Elhad L., Cohen Y., Aurbach D.** Carbon Electrodes for Double-Layer Capacitors I. Relations Between Ion and Pore Dimensions // Journal of The Electrochemical Society. – 2000. – Vol. 147, N. 7. – P. 2486-2493.

17. **Beliakov L. and Brintsev A.M.** Proceedings of the 7th International Seminar on Double-Layer Capacitors and Similar Energy Storage Devices. – Deerfield Beach, Florida. – 1997.
18. **Naoi K.** New Materials and New Configurations for Advanced Electrochemical Capacitors / Katsuhiko Naoi, Patrice Simon // The Electrochemical Society Interface. – Spring. – 2008.
19. **Yoshio I.** Novel Megalo-Capacitance Capacitor Based on Graphitic Carbon Cathode / I. Yoshio, H. Nakamura, H. Wang // Electrochemical Solid-State Letter. – 2006. – Vol.9, №12. – P. A561-A563.
20. **Non-Porous Carbon** for a High Energy Density Electric Double Layer Capacitor / M. Takeuchi, T. Maruyama, K. Koike, A. Mogami, T. Oyama, H Kobayasi // Electrochemistry. – 2001. – Vol. 69. – P.487-492.
21. **Mogami A.** Electric Double Layer Capacitor with High Energy Density / A. Mogami // Oyo Butsuri. – 2004. – Vol.73. – P. 1076-1079.
22. **Application of polyaniline** (emeraldine base, EB) in polymer light-emitting devices / Wang H.L., MacDiarmid A.G., Wang Y.Z., Gebier D.D., Epstein A.J. // Synthetic Metals. – 1996. – Vol. 78, № 1. – P. 33-37.
23. **Genies E.M.** Polyaniline films. Electrochemical redox mechanisms / E.M. Genies, M. Lapkowski // Synthetic Metals. – 1988. – Vol. 24, № 1-2. – P. 61-68.
24. **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.
25. **Электрохимия полимеров** / Под ред. М.Р. Тарасевича, Е.И. Хрушевой. – Москва: Наука, 1990. – 238 с.
26. **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. – Vol.10, № 7. – P. 357-420.
27. **Mastragostino M.** Supercapacitors Based on Composite Polymer Electrodes / M. Mastragostino, R. Paraventi, A. Zanelli. // Journal of the Electrochemical Society. – 2000. – Vol.147, № 9. – P. 3167-3170.
28. **Amatucci G.G.** An Asymmetric Hybrid Nonaqueous Energy Storage Cell / G.G. Amatucci, F. Badway, A.D. Pasquier, T. Zheng // Journal of the Electrochemical Society. – 2001. – Vol.148, № 9. – P. A930-939.
29. **The design of alternative** nonaqueous high power chemistries / I. Plitz, A. D. Pasquier, F. Badway, J.Gural, N. Pereira, A. Gmitter, G.G. Amatucci // Applied Physics A. – 2006. – Vol.82. – P. 615-626.
30. **Yoshino A.** Development of a Lithium-Type Advanced Energy Storage Device / A. Yoshino, T. Tsubata, M. Shimoyamada, H. Satake, Y. Okano, S. Mori // Journal of the Electrochemical Society. – 2004. – Vol.151, № 12. – P. A2180-2182.
31. **Wang Y.-G.** A new concept hybrid electrochemical supercapacitor: Carbon/LiMn2O4 aqueous system / Yong-Gang Wang, Yong-Yao Xia // Electrochemistry Communications. – 2004. – Vol.7. – P. 1138-1142.
32. **Патент № 88174.** Україна МКП(2009) H01G 2/00, H01G 4/008 Спосіб отримання нанопористого вуглецю для електродів суперконденсаторів І.І. Аврамов, Б.К. Остафійчук, І.Ф. Миронюк та ін. Заявлено 06.03.2007. Опубліковано 25.09.2009. Бюлетень № 18.
33. **Третьяков Ю.Д.** Физико-химические основы термической обработки ферритов / Ю.Д. Третьяков, Н.Н. Олейников, В.А. Граник // Изд. Московского университета. – 1973. – С. 158-174.

Будзуляк Іван Михайлович – доктор фізико-математичних наук, професор кафедри матеріалознавства та новітніх технологій.

Іванічок Наталія Ярославівна – аспірант кафедри матеріалознавства та новітніх технологій.

Лісовський Роман Петрович – кандидат фізико-математичних наук, науковий співробітник спільної науково-дослідної лабораторії фізики магнітних плівок Інституту металофізики ім. Г.В. Курдюмова НАН України та Прикарпатського національного університету імені Василя Стефаника.

Рачій Богдан Іванович – кандидат фізико-математичних наук, молодший науковий співробітник кафедри матеріалознавства та новітніх технологій.

Рецензент

Сиренко Г.О. – доктор технічних наук, професор, завідувач кафедри неорганічної та фізичної хемії Прикарпатського національного університету імені Василя Стефаника.