

## МОЛЕКУЛЯРНІ НАКОПИЧУВАЧІ ЕНЕРГІЇ: ОСНОВНІ ЗАСАДИ ТА НОВІТНІ НАПРЯМКИ ТЕХНОЛОГІЙ (ОГЛЯД)

### Зміст

- I. Передумови виникнення та основні сфери застосування суперконденсаторів
- II. Фізико-хімічні основи процесів в іоністорах
- III. Класифікація суперконденсаторів та їх основні параметри
- IV. Принципи підбору активних компонентів для конденсаторів з подвійним електричним шаром
- V. Основні вимоги до конструкційного забезпечення
- VI. Головні засади технологій молекулярних накопичувачів енергії та зусилля фірм світу по їх розвитку
- VII. Розвинення технологій молекулярних накопичувачів енергії на базі нових активних компонентів електрохімічних систем
- VIII. Деякі аспекти нетрадиційних підходів у технології ультраконденсаторів

### I. Передумови виникнення та основні сфери застосування суперконденсаторів

Напрямки та шляхи удосконалення конденсаторів завжди пов'язувалися зі спробою зменшення їхніх розмірів та збільшення відношення електричної ємності до об'єму. Зокрема, в багатьох сферах застосування на зміну конденсаторам, в яких у якості діелектрика використовувалось повітря, прийшли конденсатори з діелектричним прошарком з паперу, слюди та інших матеріалів, що мають вищу діелектричну проникливість порівняно з повітрям. З такою ж метою почали застосовувати плівки оксидів вентильних металів та були розроблені об'ємно-пористі рідинні та напівпровідникові (назва походить від методу формування струмовиводу) системи [1,2]. Бурхливий розвиток електроніки та схемтехніки, зумовивши широке розповсюдження інтегральних мікросхем і значну мініатюризацію електро- і радіоапаратури, дозволив зменшити вимоги до величини розрядної напруги конденсаторів, але суттєво посиливши їх до густини ємності, діапазон значень якої найновіші досягнення класичного (традиційного) конденсаторобудування можуть покрити тільки частково. Тому виникла нагальна проблема вироблення нових підходів до побудови конденсаторних систем накопичення енергії, один з яких був започаткований в 1954 році [3], хоч детальний механізм роботи створеного пристрою, за словами автора, залишався для нього незрозумілим. Цей винахід на довгий час був забутий і тільки вищеописані передумови знову повернули увагу вчених і інженерів до нього практично в 1978 році.

Принципова відмінність запропонованого підходу від класичного полягає у відмові від використання діелектрика у новому типі конденсаторів, а їхня ємність забезпечується подвійним електричним

заряду. Такі умови носять назву "ідеальної" поляризованості (надалі – поляризованості), а відповідні електроди в заданих електролітних системах і певних границях потенціалів – поляризовуваними. Їхня природа така, що при поляризації електроду на ньому не протікають фарадеївські процеси, пов'язані з масопереносом через границю розділу фаз, яка є повністю блокуючою для процесів переносу заряду. Тому такі електроди ще називають блокуючими. В цих умовах контактуючі фази не будуть обмінюватися зарядом, а вся енергія зовнішнього електричного поля затратитьиметься на заряджання подвійного електричного шару. Тоді, в гальваностатичному режимі в межах потенціалів "ідеальної" поляризованості ми отримуємо лінійну залежність напруги від тривалості процесу поляризації, із якої випливає ємність ПЕШ :

$$C = \frac{\Delta q}{\Delta U} \sim \frac{S}{d}, \quad (1)$$

де  $\Delta q$  – заряд,  $\Delta U$  – зміна різниці потенціалів при перенесенні заряду  $\Delta q$ ;  $S$  і  $d$  – відповідно активна площа поверхні електроду та відстань між молекулярними "обкладками".

Міжфазна границя на блокуючих електродах "закрита" в обох напрямках. Фізична природа цього полягає в тому, що процес формування подвійного електричного шару не зумовлюється переходом заряду через саму границю, а викликається специфічною адсорбцією, поверхневими явищами тощо [8]. Таким чином, подвійний електричний шар на блокуючих електродах являє собою своєрідний молекулярний конденсатор, заряди на "обкладках" якого мають походження, пов'язане з перерозподілом електронів або точкових дефектів у твердому тілі та іонів в електроліті. Вважаючи його аналогом плоского конденсатора, з (1) отримуємо:

$$C = \epsilon \epsilon_0 S / d \quad (2)$$

де  $\epsilon$  - діелектрична проникливість шару Гельмгольца, за яку часто приймають діелектричну проникливість електроліта (його розчинника). Оскільки  $d$  – величина мала (порядку міжатомних відстаней), то, в принципі, забезпечується дуже висока ємність одиниці поверхні, яка

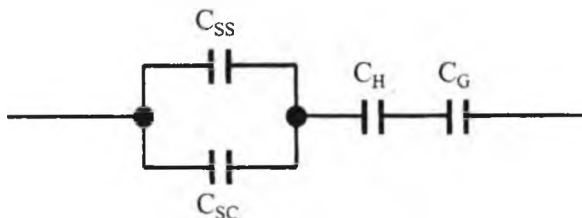


Рис.1. Найпростіша еквівалентна схема границі розділу електрод // електроліт.

може приймати значення  $20-50 \text{ мкФ/см}^2$  [9], що значно перевищує відповідну величину у традиційних конденсаторах., де діелектрик має товщину 5-7 сотень міжатомних відстаней. Другим головним фактором, який забезпечує надвелику ємність молекулярних конденсаторів, є можливість застосування електродів з дуже розвиненою поверхнею. Для характерних товщин ПЕШ активну поверхню вугільних електродів можна практично розвивати до  $2000-4000 \text{ м}^2/\text{г}$ , що рівнозначне створенню умов для накопичення зарядів великої об'ємної густини. Остання величина за даними [10] відповідає  $0,15-0,2$  електрона на поверхневий атом вуглецю. Для питомої площі  $2000 \text{ м}^2/\text{г}$  і диференціальної ємності  $25 \text{ мкФ/см}^2$  теоретично можлива густина ємності становить величину, рівну  $\sim 500 \text{ Ф/г}$ . Та тільки 30% цієї поверхні є електрохімічно доступною, що відповідає густині ємності  $\sim 150 \text{ Ф/г}$ .

У загальному, найпростішому, випадку границю розділу електрод || електроліт можна зобразити еквівалентною схемою, що включає послідовно з'єднані три ємності: ємність просторового заряду в твердому тілі –  $C_{п.з.}$ ; ємність щільної частини ПЕШ (шару Гельмгольца) –  $C_H$ ; і ємність дифузійної частини ПЕШ (шару Гуї-Чепмена) –  $C_G$ .  $C_{п.з.}$  у свою чергу складається із паралельно з'єднаних ємностей об'ємного заряду –  $C_{Sc}$  і заряду поверхневих станів –  $C_{SS}$ . Таким чином, зазначена еквівалентна схема матиме вигляд, показаний на рис. 1. У такому разі, експериментально отримуване значення ємності задається співвідношенням:

$$C^{-1} = (C_{Sc} + C_{SS})^{-1} + C_H^{-1} + C_G^{-1} \quad (3)$$

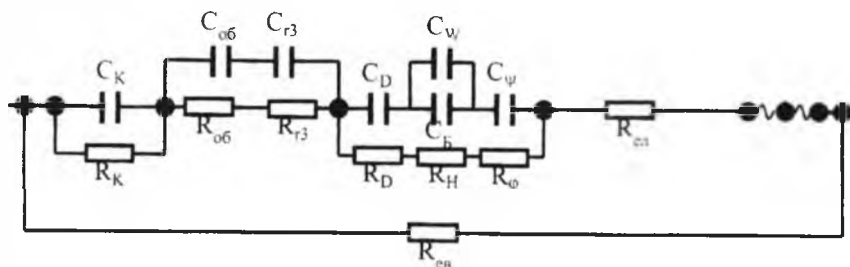
Дифузійна частина ПЕШ може простягатися на  $10-100 \text{ \AA}$  в залежності від концентрації електроліту і при значенні останньої  $> 10^{20} \text{ см}^{-3}$  практично зникати [8]. Більше того, в концентрованих розчинах електролітів, що використовуються на практиці,  $C_G \gg C_H$ , а тому ємністю шару Гуї-Чепмена у формулі (3) можна знехтувати. Тоді стає очевидною можливість шунтування ємності  $C_H$  ємністю  $C_{п.з.}$ , котра залежить не тільки від властивостей активного матеріалу та структури електрода, але і його потенціалу. Така проблема практично відсутня для металічних електродів, проте актуальна для вуглеграфітових, оскільки в останніх дебаєвський радіус екранування може складати достатньо високе значення. Наприклад, для графіту ємність просторового заряду може бути обчислена із співвідношення [11]:

$$C_{п.з.}^2 = \epsilon \epsilon_0 N_0 e^2 = 1,418 * 10^{-32} \epsilon N_0, \quad (4)$$

де  $N_0$  – густина станів на рівні Фермі,  $e$  – заряд електрона, а її залежність від потенціалу виражається рівнянням:

$$C_{п.з.}(V) = C_{п.з.}(0) \text{ch}(eV/2kT), \quad (5)$$

де  $C_{п.з.}(0)$  – мінімальне значення при потенціалі нульового заряду, яке рівне  $4,5 \text{ мкФ/см}^2$ . Із останнього співвідношення неважко бачити, що уже при  $V > 0,2 \text{ В}$   $C_{п.з.} \gg 100 \text{ мкФ/см}^2$ , а це означає, що загальна



- |  |                                   |
|--|-----------------------------------|
| $C_K$ – контактна ємність з корпусом     | $R_K$ – контактний опір           |
| $C_{об}$ – геометрична ємність електрода | $R_{об}$ – об’ємний опір зерен    |
| $C_{гз}$ – ємність границі зерен         | $R_{гз}$ – міжзеренний опір       |
| $C_D$ – ємність просторового заряду      | $R_D$ – опір ОПЗ електрода        |
| $C_{В}$ – дифузійна ємність Варбурга     | $R_{Г}$ – опір шару Гуї-Чемпмена  |
| $C_{Г}$ – ємність шару Гельмгольца       | $R_{Ф}$ – опір шару Гельмгольца   |
| $C_{Ш}$ – ємність шару Гуї-Чемпмена      | $R_{ш}$ – опір електроліту        |
|  | $R_{ел}$ – опір електронних втрат |

**Рис. 2.** Еквівалентна схема конденсатора з ПЕШ, наближена до реальності

ємність  $C$  змінюватиметься від 3-4 мкФ/см<sup>2</sup> до 20-50 мкФ/см<sup>2</sup>

Для дуже низьких рівнів концентрації вільних носіїв ємність просторового заряду в збідненій області набагато менша гельмгольцівської, "регулюючи", тим самим, ємність послідовно з'єднаних конденсаторів схеми 1, і тільки в області накопичення вона зможе досягати значень  $C_H$ . При цьому,  $C_{SC}$  зв'язана з густиною зарядів співвідношенням:

$$C_{SC}^2(\Phi) = \frac{\epsilon\epsilon_0}{2} \frac{\rho^+(\Phi_S)}{\int_0^{\Phi} \rho(\Phi) d\Phi} \quad (6)$$

де  $\Phi$  – локальний електричний потенціал (в еВ), віднесений до об'єму;  $\Phi_S$  – електричний потенціал на поверхні;  $\rho(\Phi)$  – локальна густина заряду при потенціалі  $\Phi$ . На практиці обмежуючий вплив  $C_{ПЗ}$  можна долати або шляхом збільшення концентрації вільних носіїв заряду активного матеріалу спеціальним легуванням (інтеркалюванням, імплантацією), або ж певною структурою електрода, яка забезпечувала б на мові еквівалентної схеми паралельний їй низькорезистивний шунт.

Для реального пристрою конденсатора з ПЕШ еквівалентна схема набуває значно складнішого вигляду. Навіть у досить ідеалізованому випадку вона включає цілий ряд нових елементів, які відображають процеси, що протікають в суперконденсаторах. На рис.2 нами пропонується один з варіантів таких схем.

Необхідність застосування у реальних пристроях двох електродів передбачає ситуацію, коли сумарна ємність суперконденсатора вдвічі

менша від ємності, яка реалізується на кожному з поляризовуваних електродів. Вихід з цієї ситуації полягає у використанні блокуючого електрода в парі з ідеально неполяризовуваним, тобто таким, міжфазна границя якого з електролітом є оборотною відносно фарадеївських процесів (не закритою). Однак тут треба мати на увазі можливість пониження питомої потужності, якщо струми обміну на неполяризованому електроді будуть недостатньо високі, а також циклічності з огляду на ступінь оборотності фарадеївських процесів у заданому вольтажному діапазоні. Прикладом "ідеально" неполяризовуваних електродів можуть служити: Li в розчині солей літію в органічних апротонних розчинниках, кадмій у водному розчині гідроксиду калію та інші.

### III. Класифікація суперконденсаторів та їх основні параметри

За видом електрохімічної системи, тобто за принциповими схемами побудови іоністорів, можна провести їх класифікацію як показано в табл. 1. Вони характеризуються певним набором параметрів, найважливішими з яких є такі:

**Максимальна робоча напруга ( $U_{mx}$ ).** Під нею розуміється максимальна напруга, до якої можна заряджати іоністори. Як правило, її значення лімітується напругою декомпозиції електроліту. Найбільше теоретичне значення останніх рівне 6 В для одиничного елемента у випадку очищеного від домішок розчинника – нітрометану.

**Діапазон робочих напруг ( $U$ )** – різниця між максимальним і мінімальним значеннями напруги, при яких конденсатори з ПЕШ зберігають всі свої властивості протягом всіх циклів "заряд - розряд". Як правило, для двох поляризовуваних електродів  $U_{min} \sim 0$ , що не завжди має місце в поляричних суперконденсаторах.

**Циклічність ( $n$ )** – це кількість циклів "заряд - розряд", під час яких деградація системи, тобто зміна початкових значень параметрів, не

Таблиця 1.

Класифікація суперконденсаторів за видами електрохімічних систем

	Поляризовуваний- поляризовуваний електроди	Поляризовуваний- неполяризовуваний електроди
Водні розчини електролітів	Робоча напруга: 0 – 1,2 В $C = C_{ел}/2$	Робоча напруга: 0 – 1,8В $C = C_{ел}$
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 $C = C_{ел}$

перевищує певного значення (як правило, 10%). Теоретично, для неполярних конденсаторів з ПЕШ  $n$  не обмежується, а кількість експериментально перевірених зарядно-розрядних циклів перевищує 1000000. У полярних системах кількість циклів може обмежуватися процесами, що протікають на неполяризовуваних електродах.

**Ємність (C)** – максимальна "місткість", або максимальне число зарядів, яке може бути накопичене в іоністорі при зміні напруги на обкладках на одиницю. Оскільки молекулярні накопичувачі енергії ближчі до нелінійних конденсаторів, то в гальваностатичному режимі  $C$  визначається за кутом нахилу дотичної до кривої  $U=f(t)$  в кінці розряду невисокими густинами струму, але суттєво більшими гранично мінімізованих струмів втрат.

**Розрядна ємність ( $C_d$ )**. Це є "експлуатаційне" значення ємності, тобто таке, яке визначено в гальваностатичному режимі чи при розряді на постійне резистивне навантаження ( $R$ ) згідно співвідношення:

$$(t_2) = U(t_1) \exp[-(t_2 - t_1)/(C_d R)] \quad (7)$$

при заданих розрядних умовах. Вона може залежати як від густини струму розряду, так і від вибору діапазону напруг та його величини. В іоністорах  $C$  і  $C_d$  в деяких випадках можуть відрізнитися досить помітно, що зумовлюється особливістю їхньої будови та процесами іонного переносу, дифузійної та концентраційної поляризацій.

**Струми втрат ( $i_{dis}$ )**. Вони визначаються як струми встановленого процесу, що протікають через конденсатор при максимальному значенні напруги на обкладках. Зазвичай, найбільш суттєвими каналами втрат є іонопроникливий сепаратор, наявність електронних шляхів струму між протилежними електродами, побічні електрохімічні реакції. Експериментально  $i_{dis}$  визначається точкою перетину дотичної до кривої спаду струму з часом при прикладеній до суперконденсатора постійній напрузі  $U_{mx}$  з віссю струмів, у момент часу, коли тангенс кута нахилу зазначеної дотичної до часової осі прямує до нуля. Для конденсаторів з ПЕШ в залежності від значення ємності характерний порядок величин струмів втрат складає інтервал від одиниць до декількох сотень мікроамперів.

**Саморозряд (SD)**. До факторів, які викликають саморозряд – зменшення ємності або напруги зарядженого суперконденсатора з розімкнутими струмовиводами з плином часу, крім каналів для струмів втрат можуть належати: нестабільність поляризованого ПЕШ, хімічна нестійкість застосовуваних матеріалів та процеси, пов'язані з іонними сорбційними явищами. Саморозряд як за ємністю, так і за напругою найбільш істотний на початкових етапах (при максимальному заряді на обкладках конденсатора) і суттєво зменшується із збільшенням тривалості зберігання. Їх функціональна часова залежність може бути різною. Як було зазначено в [12], часова константа саморозряду часто пропорційна величині струмів втрат.

**Внутрішній опір ( $R_{int}$ )**. Він являє собою надзвичайно важливий параметр, що визначає потужнісні можливості іоністорів. За своєю природою внутрішній опір є імпедансом, який включає невластиву

традиційним конденсаторам складову, названу в літературі послідовним еквівалентним опором (в англійській абрєвіатурі – ESR). Останній включає активні опори електродів, електроліту, дифузійні опори, які пов'язуються зі специфічною будовою конденсаторів з ПЕШ. У цьому аспекті “завітна мрія” технологів – домогтися в іоністорах співвідношення ПЕО  $\ll R_c$  для досить широкого діапазону зміни струмів зміщення ( $\partial U/\partial t$ ). Спосіб виміру величини  $R_{int}$ , найбільш наближений до практичних застосувань, полягає в осцилографічній фіксації провалу напруги конденсатора в момент підключення його до зовнішнього опору  $R_H$ . Очевидно, що в цьому випадку ( $U_{вк}$ ,  $U$  – напруги відповідно відкритого кола і початку розряду):

$$R_{int} = R_H \left( \frac{U_{вк}}{U} - 1 \right) \quad (8)$$

Часто за внутрішній опір у літературних джерелах приймається значення імпедансу на частоті 1 кГц.

**Надійність (G)** – степінь зміни параметрів  $C$  і  $R_{int}$  у процесі служби молекулярних накопичувачів енергії. Метод прискореного визначення  $G$  полягає у вимірюванні процентної зміни ємності та внутрішнього опору після 1000-годинної витримки при робочій напрузі і температурі 70 °С. Як правило, вони складають відповідно (5 – 15%) та ~ -20%.

**Кулонівська ефективність ( $E_q$ )**. Це є відношення величин розрядної ємності до зарядної, яке характеризує відповідність режимів розряду до потужнісних можливостей іоністорів та може вказувати на наявність побічних хімічних і електрохімічних реакцій. Кулонівську ефективність, як правило, визначають після 3-5 зарядно-розрядних циклів, після яких досягається стабільне ушільнення подвійного електричного шару та стабілізуються дифузійна і концентраційна поляризації.

**Максимальна потужність ( $P_{mx}$ )** характеризує найвище значення потужності, яка може виділитися на самоузгодженому опорі споживача, тобто при умові рівності внутрішнього опору суперконденсатора та опору споживача.

**Робочий інтервал температур ( $\Delta T$ )** вказує на ту область значень температури, в межах якої основні параметри конденсаторів з ПЕШ змінюються на величину, що не перевищує заданого значення. Зазвичай, по ємності – це  $\pm 10\%$ , по внутрішньому опорі –  $\pm 40\%$ .

На закінчення відмітимо, що, окрім зазначених основних параметрів, часто користуються поверхневими (по геометричному перерізі електрода) значеннями ємності ( $\Phi/\text{см}^2$ ) та внутрішнього опору ( $\text{Ом}\cdot\text{см}^2$ ), які необхідно приводити в сукупності, оскільки в протилежному випадку вони будуть неінформативними через їхню взаємопов'язаність. Уточнення також вимагають посилення на питомі характеристики стосовно активного об'єму чи маси, або ж виробу в цілому (з урахуванням корпусу). Особливо це актуально для суперконденсаторів невеликих типорозмірів, в яких маса корпусних деталей може складати 3-4 маси активних компонентів та 50-80

відсотків їхнього об'єму.

#### **IV. Принципи підбору активних компонентів для конденсаторів з подвійним електричним шаром**

Механізм роботи молекулярних накопичувачів енергії передбачає, що одним з найважливіших його компонентів є активний матеріал для поляризованого електрода. Він повинен бути хімічно і електрохімічно стійким до кожної складової частини електрохімічної системи, забезпечуючи умову блокування протікання фарадеевих процесів через міжфазну границю. Крім того, з метою досягнення високого значення відношення ємність/об'єм потрібно прагнути до максимального розвинення активної поверхні, зберігаючи, однак, при цьому певний, достатньо високий рівень електропровідності. На жаль, у досліджених випадках степінь розвинення активної поверхні вуглецевих матеріалів та їхньої електропровідності є оберненими величинами.

Світовий досвід показує [13], що нині найбільша увага привернена до двох видів матеріалів – активованих вуглецевих структур та високопористої електропровідної кераміки. Зазвичай, перевага надається першому з них з огляду на його дешевизну, стійкість і стабільність, широке розповсюдження в природі та екологічну бездоганність. Ступінь розвинення активної поверхні вугільних матеріалів, як уже зазначалося, може сягати до  $4000 \text{ м}^2/\text{г}$ , що рівнозначне майже мономолекулярній робочій поверхні. Для кераміки це значення нижче, проте в ній можна досягнути вищої електропровідності. У реальних електродах відношення площі істинної поверхні до її геометричного значення може досягати значень  $10^6$ . Зважаючи на необхідність підтримування значення електропровідності на достатньому рівні для виготовлення іоністорів, використовують активований вугільний матеріал зі значеннями площі активної поверхні з діапазону  $1200\text{-}2000 \text{ м}^2/\text{г}$ . На пористій поверхні поляризованого електрода відбувається накопичення електричного заряду. Очевидно, що і характеристики суперконденсаторів у значній мірі залежатимуть від фізичної природи і структури цієї поверхні. В першу чергу, це відноситься до характеристики розподілу пор по їх діаметру. Якщо виходити із необхідності забезпечення доброї змочуваності електролітом та враховуючи зміну його в'язкості (для рідинних електролітних систем) зі зміною температури, слід очікувати, що для утворення добре сформованого ПЕШ потрібні пори певних розмірів. Іншими словами, це можна сформулювати як вимогу селективності в розподілі пор з найбільшим значенням в околі деякого значення ефективного діаметру –  $d_{\text{еф}}$ . Якщо максимуми в розподілі пор лежать поблизу  $d < d_{\text{еф}}$ , то при низьких температурах може спостерігатися помітне зменшення ємності [13], а в протилежному випадку – важко буде реалізувати велику поверхню, а отже, і досягати великої питомої ємності. В останній цитованій роботі було встановлено, що для активованого вугільного волокна, отриманого активаційною карбоні зацією фенольних смол і використаних розчинів електролітів,  $d_{\text{еф}}$



складає 20-25 Å. Однак на сьогоднішній день немає чіткої відповіді на запитання про узагальнення зазначеної параметричної залежності на всі види матеріалів і довільні способи їх отримання. Вважається лише, що середній діаметр пор активованого вугільного волокна визначається видом вихідної сировини, як вказано в таблиці 2 [13]. Взагалі кажучи,

**Таблиця 2.**  
*Характеристики активованого вуглецю для різних видів вихідної сировини*

	Фенольний ряд	Віскозний ряд	Поліакрилінтрильний ряд
Сер. діаметр пор, Å.	20 -- 49	14	10
Складові елементи	C: 92 – 95 %; H: 0,9 – 1,2 %	C: 92 – 94 %; H: 0,6 – 0,8 %	C: 88 – 91 %; H: 0,7 – 0,9 %;

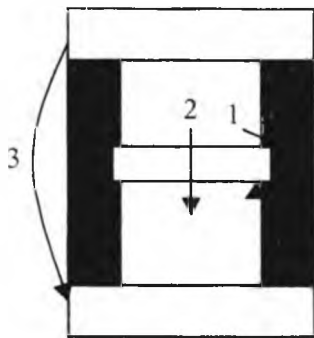
структура пористості також впливатиме на потужнісні характеристики іоністорів у частині їх кореляції з дифузійними процесами, а саме – з дифузійним опором. Все вищезазначене свідчить, що при підборі матеріалу необхідно керуватися тими конкретними завданнями, які потрібно вирішувати застосуванням іоністорів.

Другим важливим компонентом є електролітна система. Від неї у великій мірі залежать основні характеристики конденсаторів з ПЕШ. Вона визначає максимальну робочу напругу і суттєвим чином впливає на внутрішній опір. Електролітна система повинна вмійшати середовище з високою діелектричною проникливістю, характеризуватися високою електропровідністю і бути хімічно та електрохімічно індиферентною по відношенню до активних і неактивних складових. Найвища ємність досягається при наявності великої кількості носіїв заряду в одиниці об'єму. Співвідносячи останнє з концентраційною залежністю електропровідності розчинів електролітів, можна встановити молярність водних і неводних систем. В якості останніх можуть використовуватися солі перхлоратів, тетрафторборатів, гекса-фторфосфатів і т.п. елементів I<sub>a</sub>, II<sub>a</sub> підгруп Періодичної системи в апротонних органічних розчинниках, таких як пропіленкарбонат, тетрагідрофуран,  $\gamma$ -бутиролактон, ацетонітрил та інші. Часто для підвищення провідності добавляють розчинники з низькою в'язкістю, наприклад, диметоксидан, у певних співвідношеннях. Останні наші [14] дослідження показали, що з точки зору симетризації анодно-катодних процесів, блокування можливого впровадження високоактивних лужних катіонів у структуру електродів і розсіювання, тим самим, структури подвійного електричного шару більш перспективними є солі з якомога більшими катіонно-аніонними частинами (наприклад, тетраетиламонійгексафторфосфат, чи тетраетиламонійтетрафторборат). Для полярних суперконденсаторів важливе значення має також матеріал неполяризованого електрода. Звично його вибирають із металу, що

знаходиться у стані електрохімічної рівноваги з іонами того ж походження в електроліті. Він повинен забезпечувати максимальні оборотність та струми обміну. У водних розчинах добре себе зарекомендували NiOOH, Pb, Cd, а у неводних – метали з високим окислювальним потенціалом (Li, Na, K).

#### V. Основні вимоги до конструкційного забезпечення

Експлуатаційні характеристики конденсаторів з подвійним електричним шаром залежать не тільки від вибору активних речовин, але і багато в чому визначаються конструкцією пристрою. Так, наприклад, мінімізація перехідних опорів, блокування каналів для струмів втрат, зменшення послідовного еквівалентного опору в багатьох випадках досягається конструкційними вирішеннями. Приведені на



*Рис. 3. Схематичне зображення конструкції суперконденсатора.*

рисунку 3 основні елементи конструкції суперконденсаторів повинні задовольняти наступні вимоги:

Корпус повинен бути герметичним для попередження витікання електроліту і попадання вологи всередину пристрою чи контакту з навколишньою атмосферою, які призводять до значного погіршення характеристик. Матеріалом корпусу можуть служити відповідні метали або пластичні маси, що задовольняють певні вимоги міцності.

Збірні електроди (колектори струму) представляють собою провідники електронів і ізолятори по відношенню до іонів. Природа матеріалу, з якого вони виготовлені, повинна забезпечувати хімічну і електрохімічну стійкості у використовуваних електролітних системах. В останньому ракурсі ідеальним матеріалом є платина, однак з огляду на ціну використання її недоцільне. Тому вибір матеріалу колектора проводять виходячи з виду його потенціодинамічних кривих. У водних розчинах лугів найкраще "поводять" себе нікель, титан та деякі види нержавіючої сталі. Для високопотужних кіл перевага надається нікелю через його високу електропровідність. У кислотних середовищах колектори струму можуть бути виготовлені з Ti, Pb, Sn. Для іоністорів з

рідинним органічним електролітом збірні електроди можуть виготовлятися з нержавіючої сталі (з найбільш оптимальним складом: 50 - 75% Fe, 10 - 35% Cr, 0 - 25% Ni, 0,1 - 50 % Mo, 0,1 - 3% N), титану, алюмінію. Слід мати на увазі, що кожен вид матеріалу буде забезпечувати різне значення діапазону робочих напруг відповідно до областей їх "ідеальної" поляризованості. Проведені нами дослідження показали, що найкраще зарекомендував себе (в 1 М р-ні LiClO<sub>4</sub> в пропіленкарбонаті та 0,7 М тетраетиламонійтетрафторборату в ацетонітрилі) титан: при струмових втратах  $\leq 5$  мкА/см<sup>2</sup> його потенціал ідеальної поляризованості в катодній і анодній областях становив +2.8÷-3.02 В, у той час, як для алюмінію +1.3 ÷ - 2.9; нікелю +1.2 ÷ -1.0 В. Нержавіюча сталь не забезпечує низьких струмів втрат: уже в області потенціалів +0.4 ÷ 0.36 струми втрат досягають 10 мкА/см<sup>2</sup>. Як видно, найбільш критичною є позитивна область потенціалів, а тому пов'язана з нею проблема в достатній мірі знімається в полярних системах з неполяризованим електродом, виготовленим із сильного відновника (наприклад, лужного металу) за рахунок зміщення потенціалів у від'ємну область. У ряді робіт [15,16] встановлено, що доброго результату можна добитися покриттям матеріалу корпусу різними речовинами. При цьому не тільки забезпечується потрібне значення SD, але і суттєво поліпшується надійність. По можливості, поверхню колектора струму бажано збільшувати механічною обробкою або хімічним травленням. Перфорування дозволяє ефективно збирати заряд як з поверхні, так і об'єму електродної маси, зменшуючи, таким чином, R<sub>int</sub>.

Сепаратор виготовляється із пористого матеріалу, який функціонує в якості ізолятора для електронів, безперешкодно пропускаючи, в той же час, іони електроліту. Пори сепаратора повинні бути достатньо малими, щоб попередити можливість контакту частинок протилежних електродних мас. Його гідрофільність повинна бути вищою за гідрофільність електродної структури, щоб надати сепаратору функції "резервуару" електроліту і постійність послідовного еквівалентного опору протягом всього терміну служби. Товщина сепаратора вибирається мінімальною з наданням переваги кількочаровій її структурі при заданій величині. Такими властивостями володіють, зокрема, скловата, неткані поліпропілен, поліетилен, деякі азбестові волокнисті матеріали. Сепараторами також можуть служити непористі іонопровідні структури – іонообмінні мембрани, які гарантують дуже низькі значення струмів втрат, але за внутрішнім опором вони ще не зовсім оптимізовані. Серед них у першу чергу потрібно відмітити поліізоконійфосфат.

Ізоляційна прокладка повинна бути стійкою в застосовуваних розчинах електролітів, забезпечуючи надійну герметизацію. По принципом затвердіння рідинних герметиків перевагу надається анаеробному, тобто полімеризаційному, щоб не допустити утворення пор, з одночасним забезпеченням пластичності та доброї адгезії до поверхонь корпусних деталей. З метою підвищення надійності роботи суперконденсаторів зі сталим значенням параметрів, їхня конструкція

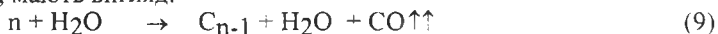
має підтримувати еквідистантність міжелектродного простору, мінімізуючи одночасно відстань між електродами. Ряд авторів [17, 18] для цього пропонують використання пружинних пластинок між корпусом та колекторами струму. Дослідження автора і його колег показали [19], що забезпечення надлишку електроліту також підвищує надійність роботи конденсаторів з ПЕШ.

Крім дискового типу, іоністори можна виготовляти і на засадах рулонних конструкцій. В останніх до вищеназваних вимог додається ще одна, специфічна, що зумовлена можливою появою помітного впливу індуктивності, яка може повністю блокувати здатність забезпечувати короткоімпульсні розряди великої потужності. В цьому випадку електроди розташовують несиметрично відносно їх середньої горизонтальної лінії і проводять суцільну металізацію основ рулонних витків.

## VI. Головні засади технологій молекулярних накопичувачів енергії та зусилля фірм світу по їх розвитку

В цьому параграфі зробимо спробу узагальнити і систематизувати основні групи технологічних підходів до створення конденсаторів з подвійним електричним шаром на базі вуглецевих поляризованих електродів.

В найзагальнішому плані, поставлене завдання можна висвітлити у двох аспектах: методи отримання активного матеріалу, який задовольняв би вимоги, сформульовані в параграфі 4, та способи побудови пристрою. В першому з них застосовують різноманітні методи активаційної карбонізації деревини, синтетичних смол, гідратцелюлози іт.п. Як правило, активацію проводять активаційним газом – водяною парою, вуглекислим газом, киснем, продуктами згоряння пропану. Відповідні реакції перетворення  $C_n$  в  $C_{n-1}$ , що веде до утворення пористості, мають вигляд:



В результаті, на поверхні матеріалу утворюються пори, які збільшуються в розмірах, тобто проходить ріст їхнього ефективного діаметра, збільшуючи, таким чином, активну поверхню. Температуру процесу підтримують у межах 800-1000 °С. Максимальне значення ємності на одиницю площі поверхні отримується тоді, коли втрати маси вихідної сировини становлять 60-90 %. При активаційній карбонізації порошкоподібного матеріалу простіше одержувати рівномірний розподіл пор великого діаметра, ніж для тканих структур. Швидкість активування водяною парою можна збільшувати майже у два рази, попередньо просякнувши водою вихідну сировину. З вуглицем також можуть бути змішані інгібітори з метою досягнення потрібної активності. Серед інших способів активування слід виділити процеси, що включають активацію хлоридами металів, сірчистим газом, або

газом, який містить тривалентний фосфор [13]. Іноді процеси активації і карбонізації різняться в часі, причому останній проводять у вакуумі або інертному газі при температурах  $< 600$  °С. Активований матеріал може мати текстуру полотна, трикотажу, повсті чи отримуватися у вигляді порошку. Тому формування електродів відрізняється за кількістю та змістом операцій. В перших трьох випадках достатньо нанести шар металу на один бік висічених електродів (наприклад, для водних розчинів КОН – 20-50-мікронна плівка нікелю, а для неводних – шар алюмінію товщиною 50-100 мкм), тоді як в останньому для формування електродів загалом необхідно використовувати в'язучий агент. Ним найчастіше виступає полівінілпіролідон, п-бутилкаучук, природні та синтетичні латекси, тефлоновий порошок чи тефлонова суспензія. В цьому випадку, “ноу хау” розробників полягає в забезпеченні певних співвідношень між розмірами частинок активованого вуглецю та розмірами, формою і кількістю в'язучої речовини. В якості в'язучого агента можна застосовувати також розчин того ж електроліту при тиску формування електродів 10,5-350 МПа. Виготовляти електроди з порошокподібних матеріалів можна шляхом фільтрування нанесення з подальшою підпресовкою, формування шару потрібної товщини в електростатичному полі та методом холодного чи гарячого пресування. Для збільшення пористості структури електродів до електродної маси додають пороутворювачі – щавелеву кислоту, хлорид амонію та ін. З огляду на те, що активовані вуглецеві матеріали не забезпечують достатньо високої концентрації вільних носіїв заряду, то з метою збільшення електропровідності необхідно застосовувати високопровідні добавки, що покращує швидкість “зняття” зарядів з частинок активного матеріалу. Доцільно застосовувати термовакуумну обробку електродів, під час якої відбувається видалення поглинутих речовин з порів активного матеріалу. Її проводять в температурному діапазоні 600 - 700 °С при залишковому тиску  $10^{-3}$ - $10^{-6}$  атмосфер. Конденсатори з подвійним електричним шаром, як і звичайні, підпорядковуються відомим правилам послідовного та паралельного з'єднань. Однак, з огляду на невисокі значення робочої напруги одиночного елемента, виникають труднощі з перекосами напруг на елементах при їх послідовному з'єднанні. На жаль, нинішній рівень технологій серійного виробництва не в змозі ще забезпечувати необхідний ступінь ідентичності таких критичних параметрів, як ємність, внутрішній опір, величина струмів втрат. Зрозуміло, що застосовуваний “механістичний” підхід до розв'язання цієї проблеми, наприклад, навіть такими відомими фірмами, як NEC, Matsushita, Philips, який полягає у свідомому збільшенні кількості елементів (над необхідною з точки зору вольтажу) у батареї, спряжений зі зниженням масогабаритних показників виробів та погіршенням економічних показників. Оригінальне рішення в цьому плані було запропоноване в роботі [20]. Воно полягає у добавлянні до електролітів речовин, що носять назву регуляторів напруг, які підтримують напругу в конденсаторі на меншому рівні ніж напруга

розкладу електроліта. Ці речовини гарантують рівномірну зарядку всіх елементів, послідовно з'єднаних у батарею. Головні зусилля більшості науково-дослідних груп і фірм світу в напрямку подальшого розвитку іоністоробудування на сьогоднішній день зосереджені на пошуку нових активних матеріалів з удосконаленою пористою структурою та поліпшеними фізичними властивостями, модернізації технологічних підходів до формування суперконденсаторних структур, а також оптимізації конструкційного забезпечення. В табл. 3 приведені основні

**Таблиця 3.**

*Основні напрямки досліджень в галузі суперконденсаторів*

Актив. матеріал	Винахідник	Складові активної системи	Очікуване пит. знач. енергії, Вт*год/кг
Композиційні вуглецеві волокна	Maxwell Lab.	Водний електроліт Органічний електр.	1,5 – 2,0 8 – 10
Аерозольний вуглець	Livermore Nathional Lab.	Водний електроліт Органічний електр.	3 – 4 8 – 10
Вугл. зв'язуючі композиції	Sandia National Lab.	Водні розчини електролітів	2 – 3
Z - осний вуглець	Federal Fabrics	Водний електроліт Органічний електр.	6 – 8 20 – 25
Змішані оксиди (кераміка)	Pinacle Research Inst	Водні розчини електролітів	5 – 7,5

**Таблиця 4**

*Аналіз рівня досягнутих та очікуваних параметрів іоністорів*

Роки	Пит.енерг. Вт*год/кг	Густ.енерг. Вт*год/л	Питома потужн. Вт/кг	Кількість циклів	Характер технології	Ціна. \$/Вт*г од
1994-1995	2,2	2,4	400	500000	Ручна	150
1998-2003	> 5	> 11	> 500	1000000	Партія, 10000 шт	1
> 2003	> 15	> 35	> 2000	199900	Партія 100000 шт	0,5

вітки зазначених досліджень в США та очікувані результати [21].

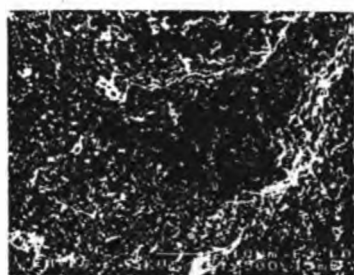
Хронологічний зріз параметрів суперконденсаторів, отриманих і очікуваних в найближчому майбутньому, проаналізований в [22] (табл.4).

При цьому зазначимо, що теоретично можлива питома енергія при питомій площі поверхні 2000 м<sup>2</sup>/г і диференціальній ємності 25 мкФ/см<sup>2</sup>

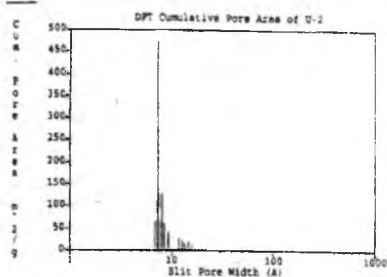
складає величину 188 Вт·год/кг для неводних розчинів електролітів та 21Вт·год/кг – для водних.

## VII. Розвиток технології молекулярних накопичувачів енергії на базі нових активних компонентів електрохімічних систем

У вище означеному контексті автором та співробітниками був проведений цикл робіт з підбору нових видів активних матеріалів, “конструюванню” електрохімічних систем для суперконденсаторів. Насамперед, було вирішено вивчити специфічні особливості конденсаторобудування з органічними розчинами електролітів. Для цього досліджувалися різні види апротонних розчинів електролітів в контакт з двома вуглецевими електродами, отриманими активаційною карбонізацією гідрат-целюлози. На рис. 4 приведено характеристики їх



а)



б)

Рис. 4. Зображення пористості (а) та розподіл пор по діаметру (б) активованого вуглецю.

Таблиця. 5.

Параметри конденсаторів з неводними електролітами на базі карбонізованої гідратцелюлозної тканини

Електроліт	Робоча напр., В	“Провал” напр., В	Ємність, Ф		
			1 цикл	10цикл	300 цикл
0,7 М $(C_2H_5)_4NBF_4$ в ацетонітрилі	0 - 2	0,1	3,65	3,72	3,54
1 М $(C_2H_5)_4NClO_4$ в пропіленкарбонаті	0 - 2	0,12	4,03	3,82	3,60
1М $LiBF_4$ в $\gamma$ -бутиролактоні	0 - 2	0,3	4,04	3,33	1,7

пористої структури. Із отриманих результатів (табл.5) видно, що перевагу слід надавати іоногенним солям з великими аніонно-катионними частинами. Як показали наші експерименти, найоптимальніша технологія виготовлення суперконденсаторів з неводними електролітами та вищезгаданим активним матеріалом полягає в наступному [23,24]. На одну з поверхонь електродів, висічених з активованого гідратцелюлозного полотна чи трикотажу способом лазерного напилення наносять 10-мікронний шар нікелю або алюмінію. Перед тим, як помістити в корпус, електроди піддають термовакuumній обробці при температурі 200 – 700 °С і тиску  $10^{-3}$  мм рт.ст. протягом 1–10 годин. В якості електроліту використовують 1–3 молярний розчин етонія перхлорату ( $C_{30}H_{62}Cl_2N_2O_{12}$ ) в суміші диметилформаміду або пропіленкарбонату з 20–50 об. % диметоксигтану, який барботується аргоном протягом 30–120 хвилин. Це дозволило забезпечити питому ємність 26 Ф/г при робочій напрузі 3 В, причому застосування барботування збільшило тривалість саморозряду до 0,5 В від 50 годин до 220. Зусилля багатьох фірм світу дозволили створити дослідні партії зразків як з водними, так і неводними розчинами електролітів, найбільш влучні варіанти з яких почали промислово випускатися (стан справ у галузі іоністорів з твердими електролітами не входить в сферу інтересів автора і може бути почерпнутий, наприклад, з [25]). Аналізуючи наявні дані [26, 27], можна бачити, що, незважаючи на відносно високі значення питомих енергій для них характерне і високе значення питомого внутрішнього опору, що робить проблематичним їхнє використання у високопотужних колах. Іншими словами, вони не є ультраконденсаторами з наднизьким внутрішнім опором. Виняток може складати хіба що один з них, розроблений Maxwell Laboratory (США) у 1993 році. Його електроди виготовляються на базі активованого вуглецю, отриманого карбонізацією і активуванням фенол - формальдегідних смол, а в якості електроліту використовуються водні розчини основ, кислот чи солей. При питомій енергії 1,55 Вт·год/кг максимальна питома потужність складає ~3950 Вт/кг. Незважаючи на добрі енергопотужнісні характеристики слід відмітити, що з точки зору сучасних всезростаючих вимог такі пристрої ще недостатньо ефективні для сильнотривалого і високоенергетичного застосування. Крім того, активний матеріал електродів порівняно дорогий, а вихідна сировина для його отримання сильно токсична. Першим варіантом подолання зазначених недоліків послужив запропонований нами триєдиний підхід, що включає:

I. Новий вибір активних компонентів і оптимізацію складу електродів.

II. Спеціальні методи приготування компонентів електрод-електролітної системи.

III. Удосконалені способи проведення операцій компактування і їх певну послідовність.

Ці три напрямки дозволили розв'язати проблему шунтуючого впливу ємності просторового заряду в твердому тілі (I), зменшити омичні втрати в електродах і дифузійній частині подвійного електричного шару (II, III),



збільшити питому ємність (I-III), зменшити перехідні опори на міжфазних границях (I-III). Крім цього, вихідною сировиною заряднакопичувального матеріалу виступає нетоксична гідратцелюлоза. Запропонований конденсатор складається із двох ідентичних електродів, розділених сепаратором з електролітом. Матеріал кожного електрода являє собою високопровідну композицію складу

$$\text{Bi}_2\text{Te}_3>n : <\text{ABVM}>m : <\text{ABPM}>l : <\text{ТОГ}>k, \quad (12)$$

де:  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  характеризується шаруватою кристалічною структурою з концентрацією вільних носіїв не менше як  $10^{20} \text{ см}^{-3}$ , який сам по собі має високі активну поверхню та провідність у поєднанні з в'язучими властивостями; АВВМ - активований вуглецевий волокнистий матеріал з питомою поверхнею  $1300 \div 2500 \text{ м}^2/\text{г}$  і загальним сорбційним об'ємом пор по бензолу  $0,8 \div 1,3 \text{ см}^3/\text{г}$ ; АВПМ – активований вуглецевий порошок з питомою поверхнею  $700 \div 900 \text{ м}^2/\text{г}$  і загальним об'ємом пор по бензолу  $0,7 \div 1,1 \text{ см}^3/\text{г}$ ; ТОГ – термічно оброблений графіт з питомим електричним опором не більшим ніж  $(4 \div 6) 10^{-1} \text{ Ом м}$ ;

$$n = 0 \div 1; m = 0 \div 1; l = 0 \div 1; k = 0 \div 0,5 \quad n + m + l + k = 1.$$

У ряді випадків при формуванні електродів може додаватися в'язучий агент (наприклад, тефлон) у кількості  $5 \div 20$  вагових процентів. Електролітом служить високопровідний розчин солей або гідроксидів металів, який забезпечує стабільність подвійного електричного шару вибраної системи. Таким електролітом, наприклад, може бути  $28 \div 30 \%$  розчин *КОН* у воді. Подрібнені до розмірів частинок відповідно  $30 \div 80 \text{ мкм}$ ;  $3 \div 5 \text{ мкм}$  в діаметрі та довжиною  $5 \div 20 \text{ мкм}$ ;  $3 \div 5 \text{ мкм}$ ; і  $80 \div 200 \text{ мкм}$  інгредієнти (12) змішувалися у потрібних пропорціях з добавкою зв'язуючого агента. Далі електродна композиція напресовувалася на металічну основу з перфорацією з подальшою термовакуумною обробкою електродів при температурі  $100 \div 140^\circ \text{C}$  і тиску  $10^{-1} \text{ мм рт.ст.}$  протягом 60 хвилин, після якої (без контакту з повітрям) вони вакуумно просмоктувалися електролітом. Корпусування конденсатора передбачало забезпечення залишкової сили тиску ( $\sim 10 - 20 \text{ кГ}$ ) пластин та надлишку електроліту. Все це дало змогу при зменшенні затрат майже вдвічі:

а) більш як у 3 рази підвищити значення питомих гравіметричної і об'ємної енергій;

б) майже на 40% збільшити питому геометрично-нормовану ємність;

в) у 4 рази зменшити значення питомого внутрішнього опору.

За другим варіантом вище поставлена нами мета [28] досягається тим, що електроди суперконденсатора формують пресуванням при тиску  $1500 \div 3000 \text{ атм.}$  композиційної суміші складу  $<\text{ABVM}>m : <\text{ТРГ}>n : <\text{Тефлон}>l$  (де АВМ – високопровідний активований вуглецевий

матеріал з бімодальною пористою структурою, отриманий активаційною карбонізацією пористого стиролдивінілбензолного сополімеру, ТРГ – терморозщеплений графіт,  $m=0.9\pm 0.4$ ,  $n=0.1\pm 0.6$ ,  $l=0\pm 0.05$ ), а в якості електроліту використовують 30% водний розчин *КОН*. Як показують досліди, зазначений активований вуглецевий матеріал сприяє формуванню стійкого подвійного електричного шару в даному розчині, мінімізуючи шунтуючий вплив емностей просторового заряду в електродах. Збільшення питомих енергії та потужності, а також вдале поєднання їх значень досягнуто як за рахунок формування певної бімодальної пористої структури АВМ, так і внаслідок оптимізації складу та методу формування електродів. Встановлено, що найкращі результати отримуються при такому співвідношенні характеристик мікро- і мезопористої структури АВМ: – розмір мікропор –  $0.6\pm 1.6$  нм, об'єм –  $0.3\pm 0.6$  см<sup>3</sup>/г; – розмір мезопор –  $10\pm 12$  нм, об'єм –  $0.1\pm 0.4$  см<sup>3</sup>/г.

І, нарешті, терморозщеплений графіт у кількісному співвідношенні  $0.1\pm 0.6$  дозволяє, по-перше, зменшити кількість зв'язуючої речовини – тефлону і, по-друге, сприяє зменшенню опору електродів. Електричні параметри виготовленого суперконденсатора: напруга – 1,2 В, питома енергія – 5,08 Вт·год/кг, питома потужність – 5720 Вт/кг.

Шляхи подальшого удосконалення технології накопичувальних конденсаторів з ПЕШ не вичерпуються вищенаведеними підходами, чи аналогічними їм. Часто помітного поліпшення експлуатаційних характеристик можна добитися не виходячи за рамки конкретної системо-технологічної матриці базуючись на знанні кореляційних співвідношень властивостей і структури компонентів, технологічних режимів з параметрами пристрою. Проілюструємо останнє, узагальнивши отримані нами експериментальні результати і згрупувавши їх таким чином:

1. При застосуванні активного матеріалу у вигляді порошку необхідно враховувати стеричні фактори зарядонакопичувальних часток. Для сферичних частинок стиролдивінілбензолного походження встановлено, що саморозряд суперконденсатора змінює свою величину в залежності від середнього діаметра зерен, і найменше його значення має місце при  $d=100\pm 200$  мкм. Для цієї фракції середня швидкість зменшення напруги розімкнутого кола на початкових стадіях на  $20\pm 40\%$  (залежно від величини зарядного струму) нижча, ніж для фракції з  $d\leq 100$  мкм. Дещо інакший характер мають залежності величини саморозряду від розміру волокнистих часток (відношення довжини до діаметра  $l/d=15\pm 60$ ), отриманих активаційною карбонізацією гідратцелюлози. При великих струмах заряду ( $\geq 25$  мА/см<sup>2</sup>) спад напруги розімкнутого кола за одну годину фактично не залежить від розмірів волокнинок і тільки при  $j\sim 5$  мА/см<sup>2</sup> він найменший для фракції з  $l/d\sim 40$ . Зауважимо, що важливість таких досліджень не викликає жодних сумнівів. Більше того, вони можуть послужити одним з головних напрямків новітнього розвитку технологій суперконденсаторів. Адже поки що невідомо, які особливості зарядонакопичувальних процесів та формування ПЕШ частинками чи

молекулярно-структурними групами в субмікронному і нанометровому станах. Перші поодинокі роботи цього напрямку як наші [29], так і зарубіжних авторів [30,31], вказують на безпрецедентні можливості новітнього розвитку конденсаторобудування.

2. З огляду на очевидне спрощення технології формування, для багатьох практичних застосувань з послабленими вимогами до величин розрядних струмів актуальним є використання електродів, виготовлених з вуглеграфітового полотна, трикотажу або повсті. Дослідження показали, що полотняні електроди, отримані активаційною карбонізацією гідратцелюлози, зумовлюють на 30-40 % вищу питому ємність та більш як на третину нижчий внутрішній опір порівняно з відповідними параметрами суперконденсаторів із трикотажними електродами; підвищення розрядної ємності та пониження внутрішнього опору можна досягнути як армуванням нікелевою дротинкою, так і формуванням вуглець – вуглецевих композицій. У першому випадку досягнуто подвійного росту розрядної ємності та зменшення внутрішнього опору на 30%. Для вуглець - вуглецевих композицій, отриманих шляхом графітизації фенольних смол на поверхні тканин, зростання питомої ємності складає 1,6 раза, а зниження внутрішнього опору – 20÷25%.

3. При виборі оптимального способу формування “товстих” ( $\geq 1$  мм) електродів із порошкоподібного активного матеріалу перевага надається ламельній конструкції, а серед струмопровідних добавок: ацетиленова сажа, терморозщеплений графіт, графіт “Lonza” – KS-15, найкращі результати забезпечувала остання.

4. Доцільні режими і послідовність формування електродів з матеріалів різного походження (гідратцелюлоза, стиролдивініл бензолний сополімер, фруктові кісточки) є наступними:

- активного матеріалу і струмопровідної добавки у вакуумі

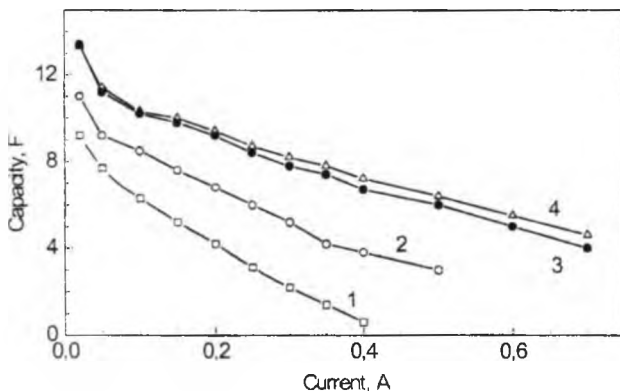


Рис. 5. Залежність ємності суперконденсатора від величини розрядного струму для різних температур термовакуумної обробки 1- без відпау, 2-  $t=250^{\circ}\text{C}$ , 3-  $t=400^{\circ}\text{C}$ , 4-  $t=500^{\circ}\text{C}$ .

( $\sim 10^{-2}$  мм рт.ст.) при температурах  $400 \div 700^\circ\text{C}$  протягом  $1 \div 5$  год.;  
 — термічна обробка сформованих електродів у вакуумі ( $\sim 10^{-2}$  мм. рт.ст) при температурах  $150 \div 200^\circ\text{C}$  протягом  $1.5 \div 2$  год.;  
 — після охолодження до кімнатної температури тут же у вакуумі електроди просочуються розчином електроліту. Приведені на рис. 5 результати для суперконденсаторів типорозміром "2325" свідчать, що термовакуумна обробка активного електродного матеріалу приводить також до більш плавної зміни ємності від величини розрядного струму. При застосуванні вищенаведеного комплексу технологічних операцій, наприклад до матеріалу фруктово-кісточкового походження, ємність відповідних накопичувачів зростає на  $22 \div 24\%$ , а їх внутрішній опір зменшується від  $0,083$  до  $0,06$  Ом у порівнянні із контрольними зразками ( $S_{\text{ел}} = 3 \text{ см}^2$ ). Збільшення розрядного струму від  $20$  до  $100$  мА приводить до зменшення ємності на  $6-8\%$  (для контрольних – на  $16-18\%$ ). В табл. 6 і 7 приведені експлуатаційні характеристики розроблених суперконденсаторів (в порівнянні з даними, що рекламуються провідними фірмами світу для трьохвольтового та одновольтового класів відповідно [22,27,32]), а рис. 6-9 ілюструють їхню динамічну поведінку. Аналіз зарядно-розрядних кривих при постійних струмах заряду ( $0,05$  А) і розряду ( $0,02$  А) та кулонівської ефективності, котра після декількох циклів стабілізується на рівні  $\sim 1$  і практично не змінюється впродовж досліджених нами  $10^5$  циклів, а також частотних залежностей ємності свідчить про те, що всі три типи досліджених матеріалів забезпечують "класичний" характер поведінки запропонованих систем. Тестування серійних суперконденсаторів дискового типу PAS"920" і PAS"2016" (Японія) та елементів СКС"2025" (на базі активаційно карбонізованого стиролдивінілбензолного сополімеру) нашої розробки (рис. 9) виявило, що зразки PAS920 та PAS2016 не відновлюють своїх характеристик після тестування при максимальних струмах розряду і практично виходять з ладу, тоді як наші

Таблиця 6.

Порівняльні характеристики суперконденсаторів з неводними розчинами електролітів

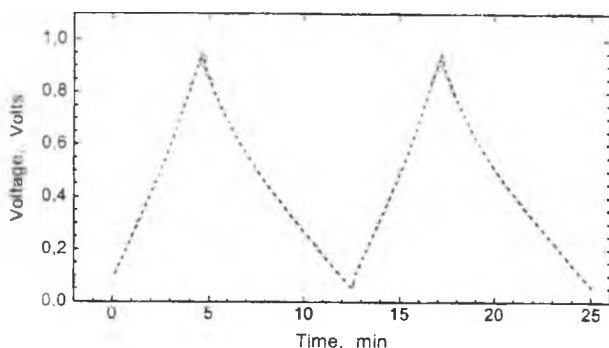
Фірма продуцент	Напруга, В	Густ.ємності.заг. $\Phi/\text{см}^3$	Густ. енергії заг. $\text{Вт}\cdot\text{год}/\text{л}$
Japanes condens.	3,5	2,46	2,8
----- Panasonic	3,0	2,16	2,7
----- Запропонований УК - ІПВО	3,1	6,7	8,3
Очікуваний результат	3,5 -- 3,6	12 – 15	20 -- 30

дослідні елементи повністю відновлюють свої параметри навіть після їх тестування в режимах, близьких до струмів короткого замикання.

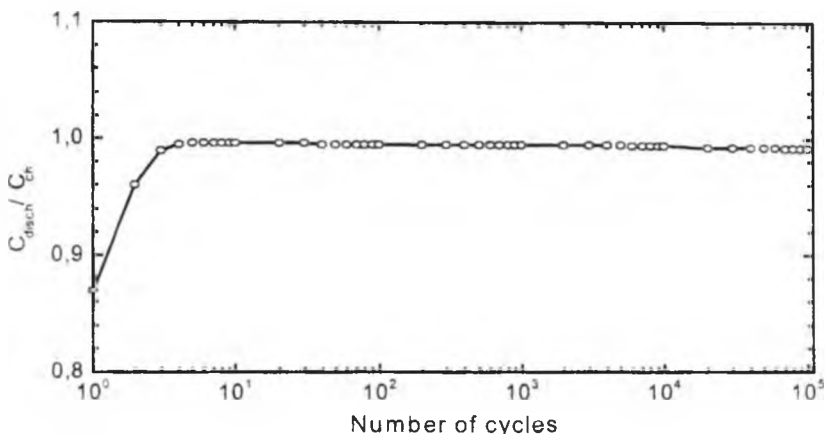
Такі молекулярні накопичувачі енергії можуть бути виготовленими довільних типорозмірів зі стандартних “дискового” (920, 2016, 2025, 2325...), або “рулонного” (316, 343, 373) рядів, а також потрібного нестандартизованого виду з необхідними значеннями ємності, напруги, потужності. Вони необслуговувані, практично “вічні” і екологічно нешкідливі. Завдяки своїм потужнісним параметрам можуть виконувати ті завдання, які, в принципі, непосильні хімічним акумуляторам.

**Таблиця 7.**  
*Порівняльні характеристики суперконденсаторів з водними розчинами електролітів*

Фірма – прод.	Номін напр. В	Геом. ємність акт. мат. Ф/см <sup>2</sup>	Питома енергія, Вт•год/кг	Густ. енергії Вт•год/л	Питом. внутр. опір Ом см <sup>-2</sup>	Само-розряд за 15 год. В
NEC (FS)	0,9	2,289	0,19	0,39	9	0,5
NEC (FV)	0,9	--	0,33	0,55	45	--
NEC (FR)	0,9	--	0,26	0,43	43	--
NEC (FE)(Яп.)	0,9	--	0,007	0,18	1,9	--
-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----
Philips (Голанд.)	1,0	~ 2,0	0,59	1,6	~ 10	--
-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----
Pinnacle Res Inst.(США)	1,0		0,8	2,5	0,08	
-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----
Maxwel Lab.(США)	1,0	2,94	1,55 (акт. мат.)	--	0,24	--
-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----
Запроп. УК -1ПВВ	1,2	4,0	4,8 (акт. мат.)	4,0 (заг.об'єм у) 9,7 (акт. мат)	0,06	0,18
очікуваний результат	1,2	5,0	> 5,0 (заг.маси)	> 10 (заг.об'єм у)	0,05	< 0,1



*Рис. 6. Зміна напруги суперконденсаторів при постійних струмах заряду та розряду.*



*Рис. 7. Кулонівська ефективність суперконденсаторів із досліджуваними активними електродними матеріалами.*

### **VIII. Деякі аспекти нетрадиційних підходів у технології ультра конденсаторів**

Як один із них, автором була запропонована інтеркаляційно – імплантаційна модифікація активованих вуглеграфітових матеріалів, що мала на меті підвищення концентрації вільних носіїв заряду, поліпшення структури подвійного електричного шару і, можливо, збільшення диференціальної ємності. Перші досліді з інжекції калію підтвердили перспективність цього напрямку. Вона проводилась шляхом термічного відпалу матеріалу, насиченого у вакуумі розчином

електроліту (30 % КОН у воді). В таблиці 8 приводяться результати впливу такої технологічної операції ( $t_{\text{води}}^0 \approx 370^\circ\text{C}$ , час відпалу  $\approx 0.5$  год) на параметри молекулярних накопичувачів енергії порівняно з попереднім рівнем технології для різного виду матеріалів. Як видно, збільшення ємності відбувається для всіх матеріалів активованого вуглецю в середньому на 15÷40%, а зменшення опору не зафіксовано лише для матеріалу, отриманого з фруктових кісточок. При цьому інжекція калію підвищує на 5÷6 % стійкість розрядної ємності до величини розрядного струму.

Другий полягає в “конструюванні” нових систем гібридного типу. Як уже зазначалося вище, одним з методів подвоєння ємності суперконденсаторів є використання в ньому одного поляризованого і одного неполяризованого електрода. Для неводних розчинів електролітів пропонується відповідна система, що має вигляд: СКС ||  $\text{LiClO}_4$  в пропіленкарбонаті || Li.

Вона забезпечила наступні параметри суперконденсаторів:  $4,18 \text{ Ф/см}^2$  при робочих напругах 3,0 – 3,5 В. При цьому внутрішній опір не перевищував  $2 \text{ Ом}\cdot\text{см}^2$ .

Крім цього, нами зроблено спробу створення полярного суперконденсатора з водними електролітами. Ідея полягала в тому, щоб в якості неполяризованого електрода використати добре оборотний нікелевий чи кадмієвий. Як у першому, так і другому випадках ємність (корпуси типорозміром 2325; поляризований електрод із СКС = активаційно карбонізованого стиролдвівінілбензолного сополімеру)

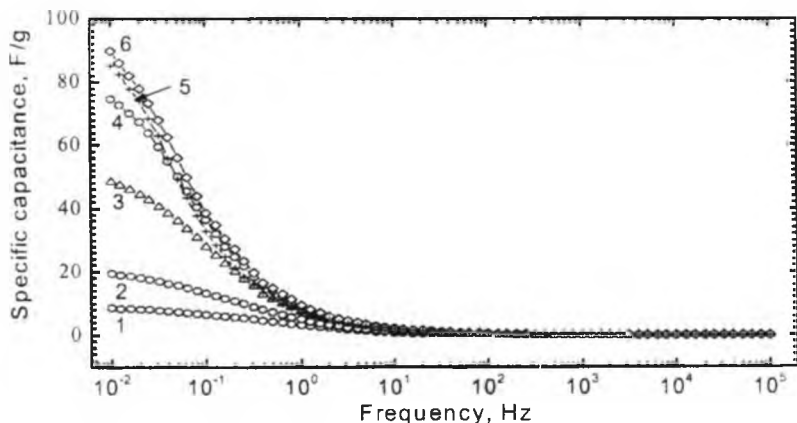


Рис. 8. Частотна залежність питомої ємності активного матеріалу, отриманого активаційною карбонізацією стиролдвівінілбензолного сополімеру від напруги поляризації: 1–0,3, 2–0,5 3–0,7, 4–0,8, 5–1,0, 6–1,2 В.

Таблиця 8.

Параметри суперконденсатора дискової конструкції "2325" в залежності від технологічної обробки активного матеріалу

Реж. розр. мА	Стиролдивеніл бенз-ний сополімер				Гідратцелюлоза				Фруктові кісточки			
	до інж.		після неї		до інж.		після неї		до інж.		після неї	
	С, Ф	R, Ом	С, Ф	R, Ом	С, Ф	R, Ом	С, Ф	R, Ом	С, Ф	R, Ом	С, Ф	R, Ом
20	12,9		14,37		7,9		11,28		8,61		10,2	
50	10,7	0,084	14,00	0,04	7,81	0,2	10,64	0,12	8,26	0,06	9,89	0,06
100			13,07		6,99		10,17		8,00		9,46	
200			12,68				8,97				7,53	
300			11,57				7,8				7,2	

складала 28,79 Ф (1 цикл, 26,4 Ф (150 цикл), проте в першому випадку провал напруги на 0,03 В був менший. Це яскраво показало подвоєння ємності суперконденсаторів з водним електролітом (30% розчин КОН), як і всіх інших енергетичних характеристик, значення яких ще далеко не досягаються нині відомими водними системами.

На закінчення, автор вважає своїм прийнятним обов'язком висловити

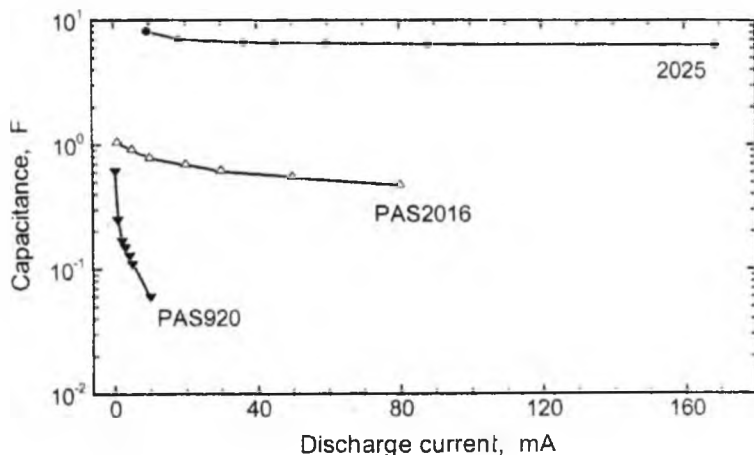


Рис. 9. Залежність ємності від величини струму розряду для PAS 920 (1), PAS 2016 (2) та 2025 (3).



щирю подяку старшим науковим співробітникам Чернівецького відділення ІПМ НАН України Будзуляку І.М. та Орлецькому В.Б. за участь у технологічних експериментах, а також молодшим науковим співробітникам Драпаку І.С. та Нетязі В.В. за допомогу при вимірюванні експлуатаційних характеристик.

*It is analyzing and summarizing of research results on physics-chemical processing on capacitor with double electric layer and shown both technology bases and application branches. On the base on original results it have proposed conceptual direction to developments of new methods on build high-power molecular energy storage device*

1. В.Т. Ренне. Электрические конденсаторы.. – Л.: Энергия – 1969. – 720 с.
  2. В.Е. Онищук, Е.И. Аверкин. Технология производства радиоконденсаторов. – Высшая школа, М. – 1986. – 192 с.
  3. Пат. 2800616 США, МКИ Н 01G9/00. Low voltage electrolytic capacitor/G.I. Becker (США); General Electric Co. - № 134115; Заявлено 30.01.57; Опубл. 27. 07. 57; НКИ 317 / 230. – 5 с.
  4. Емкостные накопители электроэнергии на базе конденсаторов с двойным электрическим слоем. Под ред. В.А. Степанова. – М.: Информэлектрон – 1989. – 39 с.
  5. В.Е. Conway. Kinetic and ohmic polarization limitations to supercapacitor power output and performance // Proc. Third international seminar on double layer capacitor and similar energy storage devices. - Deerfield Beach (USA). – 1993. – 28 p.
  6. П. Далахей. Двойной слой и кинетика электродных процессов: Пер. с англ. – Мир. М. – 1967. – 351 с.
  7. Введение в молекулярную электронику/ Под ред. Н.С. Лидоренко. – М.: Энергоатомиздат. – 1984. – 320 с.
  8. Ю.Я. Гуревич. Твердые электролиты. – М.: Наука. – 1986. – 174 с.
  9. В.Е. Conway. Some basic electrochemical principles involved in supercapacitor operation and development // Proc. 4 -th international seminar on double layer capacitor and similar energy storage devices. Deerfield Beach (USA). – 1994. – 26 p.
  10. A.D. Little. Overview of electrochemical capacitors: comparison with batteries // Proc. 4 -th international seminar on double layer capacitor and similar energy storage devices. Deerfield Beach (USA). – 1994. – 32 p.
  11. H. Gericher. An interpretation of the double layer capacity of graphite electrodes in relation to the density of states at the Fermi level // Journal of Phys. Chem. – V.89. – №20. – P.4249-4251.
- І.І. Григорчак, З.Д. Ковалюк, І.Д. Козьми. Ионные конденсаторы. (Препр./АН Украины. Ин-т Проблем материаловедения; 6) – К. – 1987. – 31 с.
12. А. Нисино, А. Есида, И. Танахаси, И. Тадзима, М. Ямасита, Г. Муракака, Х. Енэда. Плоские конденсаторы с двойным электрическим слоем с поляризуемыми электродами из активированного углеродного волокна: Пер. с японск.// National Technical Report. – 1983. – V.31. - №3. – P.318-330.
  13. І. Григорчак, З. Ковалюк, С. Юрценюк, І. Мінтянський. Системи нагромадження енергії великої потужності на базі подвійного електричного шару// Доповіді ІІ Міжнародної науково-практичної конф. "Управління енерговикористанням". – Львів. – 1997. – С.166.
  14. Заявка 61 - 203616 Япония, МКИ Н 01G9 / 00. Электрический двухслойный конденсатор / М. Фудзивара, Х. Енэда, М. Окимото (Япония); Мацусита дэнки санге. – № 60. – 45425; Заявлено 07.03.85; Опубл. 09.09.86. – 4 с.
  15. Заявка 61 - 203617 Япония, МКИ Н 01G9/00. Электрический двухслойный конденсатор / М. Фудзивара, Х. Енэда, М. Окимото (Япония); Мацусита дэнки санге. – № 60. – 45426; Заявлено 07.03.85; Опубл. 09.09.86. – 4 с.

16. Заявка 61 - 203625 Япония, МКИ Н 01G9/00. Электрический двухслойный конденсатор / М. Фудзивара, Х. Комэда, М. Окимото (Япония); Мацусита дэнки санге. - № 60. - 45434; Заявлено 07.03.85; Опубл. 09.09.86. - 3 с.
17. Заявка 62 - 98711 Япония, МКИ Н 01G9/00. Электрический двухслойный конденсатор / Танахаси И.(Япония); Мацусита дэнки санге. - № 60. - 239839; Заявлено 25.10.85; Опубл. 08.05.87. - 3 с.
18. А.с.1321300 СССР, МКИ Н 01G9/02. Конденсатор с двойным электрическим слоем/ К.Д. Товстюк, З.Д. Ковалюк, И.И. Григорчак, Б.П. Бахматюк, И.Д. Козьмик, В.О. Рыбайло (СССР). - № 3917664/24-21; Заявлено 26.04.85; Опубл. 01.03. 7. Бюл.№ 5. - 3 с.
19. Пат 4713731 США, МКИ Н01G9/04. Double layer capacitor/D.L. Boos, A.V. Morse (США); Standard Oil Co. - № 907543; Заявлено 15.09.86; Опубл. 15.12.87; НКИ 361/433. - 21 с.
20. A.F. Burke. Test results for supercapacitors // Proc. Third international seminar on double layer capacitor and similar energy storage devices. Deerfield Beach (USA). - 1993. - 18 p.
21. T.C. Murphy, R.B. Wright. Performance of electrochemical capacitors // Proc. 6-th international seminar on double layer capacitor and similar energy storage devices. Deerfield Beach (USA). - 1996. - 15 p.
22. И.Д. Козьмик, И.И. Григорчак, З.Д. Ковалюк. Ионно-электронные конденсаторы// Тезисы докл. научно-практич. конф. "Пути развития конденсаторостроения". - Хмельницький. - 1989. - С. 6-7.
23. А.с.1736287 СССР, МКИ Н01G9/00. Накопительный конденсатор и способ его изготовления// И.И. Григорчак, И.Д. Козьмик, В.Н. Клевцов, П.П. Кондратюк, З.Д. Ковалюк, В.П. Сергеев, Э.Г. Криган, Б.П. Бахматюк, Н.Р. Голубева (СССР). - № 4655744/21; Заявлено 27.02.89; Опубл. 22.01.92. - Бюл. № 3. - 4 с.
24. R. Scott, J. Bruder, A. Yiaurir. Hypercap a solid state double layer energy storage device // Proc. 6-th international seminar on double layer capacitor and similar energy storage devices. - Deerfield Beach (USA). - 1996. - 10 p.
- A. F. Burke, M. Miller, J.T. Gullrin. Recent test results for aqueous and organic electrolyte ultracapacitors // Proc. 6 -th international seminar on double layer capacitor and similar energy storage devices. - Deerfield Beach (USA). - 1996. - 21 p.
25. Pin Terminal Capacitor Catalog // FaradNet URL; Ed. T. Buczkowski. - Tyra. 1999. - 34 p.
26. Пат. 312267 Республики Польша, МКИ Н 01G9/025. Kondensator / I.I. Grigorczak, Z.D. Kowaliuk, I.W. Mintianski, S.P. Jurceniuk, A.W. Zaslonkin, P.I. Sawicki, W. Strielko, J. Tarasenko, A. Bagrejew, W.L. Szuster (Україна). Українсько-Польське ТОВ Bukra. - №31267; Заявлено 11.01.96; Опубл. 97. - Бюл. № 15 (615). - 7 с.
27. Пат. 5351164 США, МКИ Н 01G9/00. Electrolytic double layer capacitor / I.I. Grigorczak, K.D. Tovstjuk, Z.D. Kovalyuk, I.D. Kozmic, В.Р. Bahmatyuk (Україна); T.N. Frantsevich. Institute for Problems in Material Science Ukrainian Academy of Science. - № 968185; Заявлено 29.10.92; Опубл. 14.11.94; НКИ 361 / 502. - 9 с.
28. Niu Chunming, K. Enid Skichel, R. Hoch, D. Moy, Tennet H. Ultra-high power electrochemical capacitor based on carbon nanotube tlectrodes // Proc. 6-th international seminar on double layer capacitor and similar energy storage devices. - Deerfield Beach (USA). - 1996. - 7 p.
29. Пат. 2084036 Російської Федерації, МКИ С Н01G69/00. Конденсатор / Р.Г. Аварбэ, С.К. Гордеев, А.В. Вартанова. - № 5084798; Заявлено 06.09.96; Опубл. 21.04.97. - 5 с.
30. Beliakow A.I. Investigation and developing of double layer capacitors for start of internal combustion engines and of accelerating systems of hybrid electryce // Proc. 6-th international seminar on double layer capacitor and similar energy storage devices. Deerfield Beach (USA). - 1996. - 9 p.