

Лекція 8

Тема лекції “Електрохімічні конденсатори надвисокої електричної ємності”

Мета лекції: познайомити студентів із будовою та принципом функціонування електрохімічних конденсаторів надвисокої ємності.

Вступ

Явище накопичення електричного заряду на поверхні твердих тіл було відкрите ще в XVIII ст., однак його використання для зберігання електричної енергії стало можливим тільки після створення матеріалів із великою питомою поверхнею ($> 1000 \text{ м}^2 \cdot \text{г}^{-1}$), в яких реалізується принцип заряду/розряду подвійного електричного шару (ПЕШ). Такими матеріалами є деякі оксиди металів (RuO_2 , IrO_2), спінені метали, окремі полімери та активоване вугілля.

Перший електрохімічний конденсатор із пористими вугільними електродами був запатентований у 1957 році фірмою General Electric. Хоча принцип роботи створеного пристрою спочатку залишався не з'ясованим, однак дослідники зразу ж розпочали пошук нових підходів для розробки потужних конденсаторних систем.

Конденсаторні системи надвисокої ємності були розроблені в 1982 році фірмою Pinnacle Research Institute для військового застосування. Уже через десять років вони успішно використовувалися в гібридних електричних транспортних засобах з метою регенерації залишкової енергії.

План лекції

1. Подвійний електричний шар як основа створення суперконденсаторів.
2. Вимоги до матеріалу електродів та електроліту конденсаторів подвійного електричного шару.
3. Електричні характеристики конденсаторів подвійного шару.
Перспективи їх практичного використання.

Зміст лекції

1. Подвійний електричний шар як основа створення суперконденсаторів

Світовий досвід показує, що в електрохімічних конденсаторах для виготовлення електродів використовують різного виду вуглецеві матеріали. Це обумовлено в першу чергу їх великою питомою поверхнею, хімічною

інертністю, низько ціною, а також економічно вигідною технологією їх одержання та використання.

Для створення в матеріалі розвиненої мережі мікропор із радіусом < 1 нм природні або синтетичні вуглецеві матеріали активують при температурі $750-850\text{ }^\circ\text{C}$, шляхом їх реакційної взаємодії з молекулами Оксигену, водяної пари або вуглекислого газу:

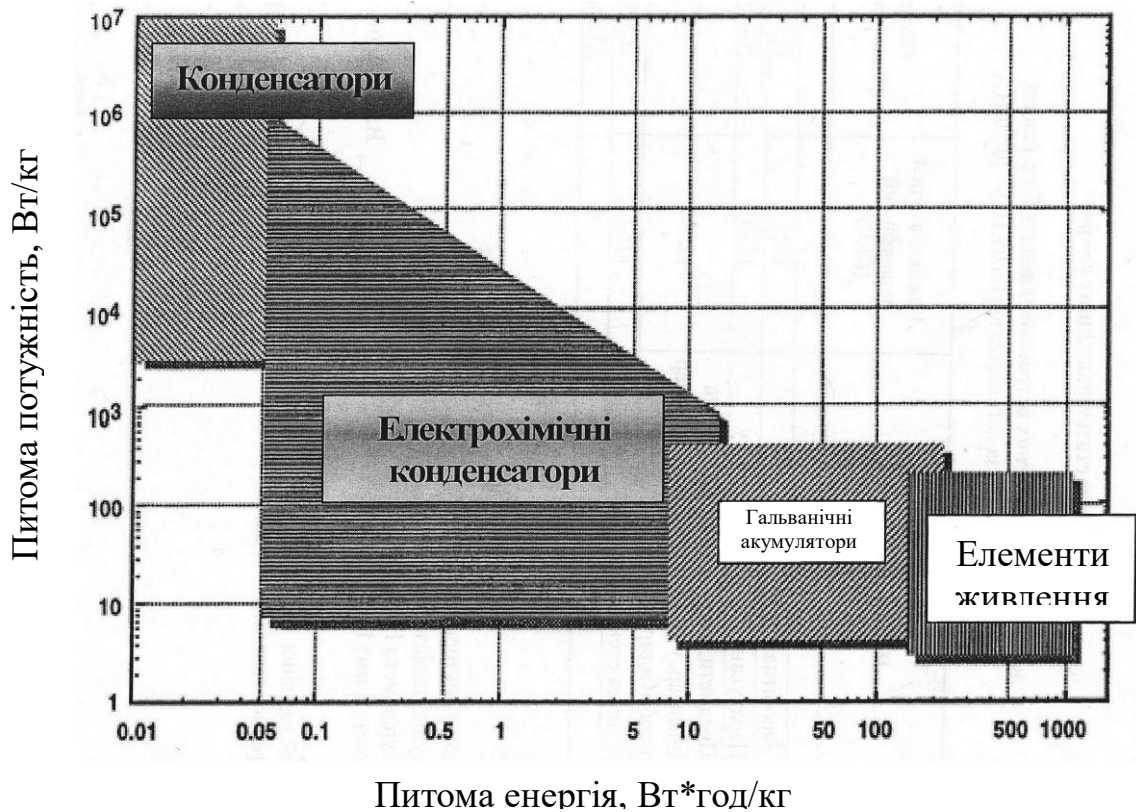
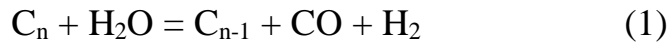


Рис. 1. Енергетичні параметри конденсаторів, електрохімічних конденсаторів та гальванічних акумуляторів і елементів живлення

Вуглецевий матеріал, отриманий карбонізацією целюлози (бавовняної тканини), після активації за температурі $800\text{ }^\circ\text{C}$ в атмосфері CO_2 упродовж 6 годин, збільшує свою питому поверхню від 450 до $1450\text{ м}^2\text{г}^{-1}$.

Розроблені нові способи підвищення пористої структури вугільних

матеріалів дозволяють збільшити їх питому поверхню до 1800-3000 м²г⁻¹.

У публікаціях закордонних авторів електрохімічні конденсатори ще називають йоністорами або суперконденсаторами. Електрохімічні конденсатори за електричними показниками – питомою енергією та питомою потужністю займають проміжне місце між гальванічними батареями та конденсаторами. З рис. 1 видно, що цей проміжок охоплює декілька порядків зазначених величин.

2. Вимоги до матеріалу електродів та електроліту конденсаторів подвійного електричного шару

Конструктивно електрохімічний конденсатор складається з двох високопористих електродів, розділених пористою перегородкою-сепаратором (рис. 2, а). У корпусі конденсатора електроди і сепаратор просочують електролітом. Електроліти в йоністорах повинні мати широку область потенціалів електрохімічної стабільності, бути хімічно стійкими в температурному інтервалі від -30 до +70 °С.

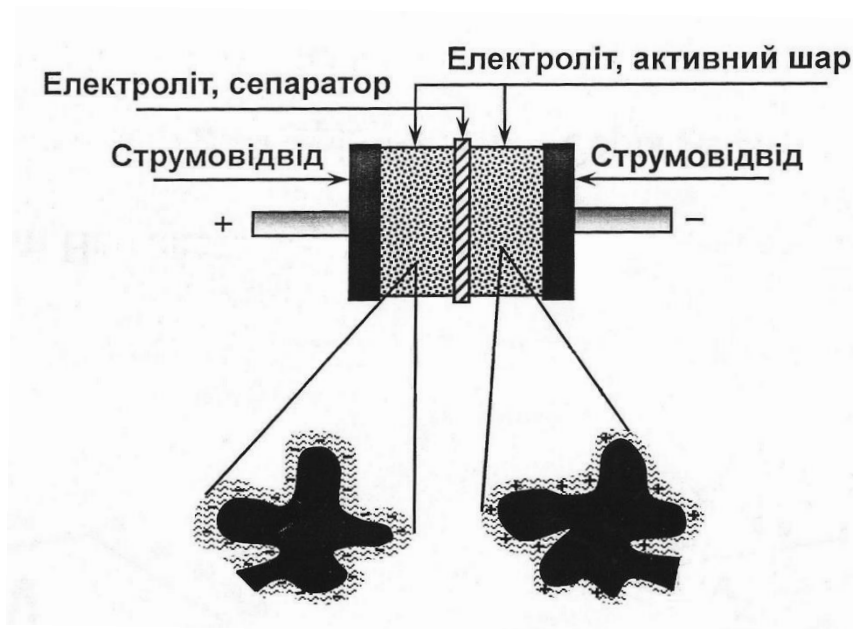
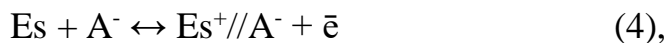
При виготовленні йоністорних конденсаторів використовують як водні так і апротонні (безводні) електроліти. Для одержання водних електролітів використовують гідроксиди лужних металів КОН, LiОН, солі LiCl, Li₂SO₄, K₂SO₄ або неорганічну кислоту H₂SO₄. Апротонні електроліти готують шляхом розчинення, наприклад, солей LiBF₄, LiClO₄, в γ -бутиролактоні, пропіленкарбонаті або ацетонітрилі.

При зарядженні йоністора стороннім джерелом електричної енергії в подвійному електричному шарі електродів відбувається перерозподіл носіїв електричного заряду (йонів), що приводить до виникнення на струмовідводах конденсатора різниці потенціалів (рис. 2, б).

При зарядженні йоністора стороннім джерелом електричної енергії в подвійному електричному шарі електродів відбувається перерозподіл носіїв електричного заряду (йонів), що приводить до виникнення на струмовідводах пристрою різниці потенціалів (рис. 2, б).

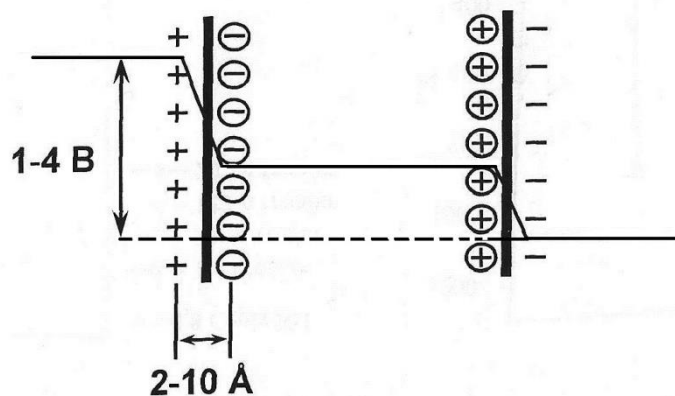
Перерозподіл аніонів A^- та катіонів K^+ на поверхні електродів Es здійснюється за схемою:

позитивний електрод



Частинки вуглецю в контактi з електролітом

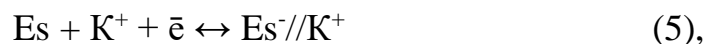
а



б

Рис. 2. Будова електрохімічного конденсатора з електродами на основі високопористого вуглецевого матеріалу (а) та діаграма електричних потенціалів зарядженого конденсатора (б)

від'ємний електрод



сумарний результат



де // - позначення ПЕШ.

Під час зарядження електрони переносяться від позитивного електроду до від'ємного через зовнішнє джерело струму, а йони в об'ємі електроліту рухаються до електродів. При розрядженні йоністора електрони переміщуються від від'ємного електроду до позитивного через зовнішній опір споживача електричної енергії, а йони повертаються з поверхні електродів в об'єм електроліту. У процесі зарядження та розрядження конденсатора змінюється як концентрація електроліту, так і густина електричного заряду на межі електрод – електроліт.

3. Електричні характеристики конденсаторів подвійного шару. Перспективи їх практичного використання

За означенням електрична ємність C відокремленого провідника рівна відношенню отриманого заряду q до зміни його електричного потенціалу ΔU . Ємність електрохімічного конденсатора визначається за формулою:

$$C = \frac{q_{\max}}{U_{\max}} \quad (7),$$

де U_{\max} – максимальне значення напруги на струмовідводах конденсатора, В; q_{\max} – максимальний електричний заряд конденсатора, Кл.

При розрядженні конденсатора струмом I максимальний заряд і час його розрядження $t_{\text{роз}}$ пов'язані залежністю:

$$q_{\max} = I \cdot t_{\text{роз}} \quad (8).$$

Оскільки

$$C = \frac{I \cdot t_{\text{роз}}}{U_{\max}} \quad (9),$$

то ємність конденсатора можна визначити за часом його розрядження при заданих значеннях струму і напруги. Акумуляована конденсатором

електрична енергія A_{max} пов'язана з ємністю конденсатора наступною залежністю:

$$A_{max} = \int_0^{q_{max}} U dq = \int_0^{q_{max}} \frac{q_{max}}{C} dq = \frac{q_{max}^2}{2C} \quad (10).$$

Якщо прийняти до уваги, що $q_{max} = CU_{max}$, а $\frac{q_{max}}{C} = U_{max}$, тоді рівняння (10) можна записати у вигляді:

$$A_{max} = \frac{CU_{max}^2}{2} \quad (11)$$

Рівняння (11) вказує, що максимальна енергія конденсатора пропорційна його ємності та квадрату напруги. Значний вплив на питому потужність йоністорного конденсатора має його внутрішній опір R . Питома потужність P конденсатора пов'язана з його напругою та внутрішнім опором залежністю:

$$P = \frac{U^2}{4R} \quad (12),$$

де R – сумарний ефективний опір конденсатора, який включає опір струмовідводів, опір електроліту та опір носіїв заряду в мікропорах електродного матеріалу.

Недоліками водних електролітів є їх низька робоча напруга – 1,2 В та висока корозійна активність. Апротонні електроліти мають значно більшу робочу напругу – 3,5 В і не проявляють корозійної активності, однак володіють нижчою електропровідністю.

Електрохімічні конденсатори з водними електролітами демонструють більшу питому ємність в порівнянні з конденсаторами з апротонними електролітами. За даними дослідників Івана Будзуляка та Богдана Рачія, електроди на основі активованого вугілля, отриманого з сливових, абрикосових чи вишневих кісточок, у контакті з водним 30% розчином КОН мають питому ємність 150-200 $\text{Ф}\cdot\text{г}^{-1}$, а в контакті з 1М розчином тетраетиламонійтетраортоборату в пропіленкарбонаті їх питома ємність становить 60-80 $\text{Ф}\cdot\text{г}^{-1}$.

При ємності конденсатора в одну Фараду збільшення напруг до 1 В приводить до зростання його заряду на 1 Кл ($2,78\cdot 10^{-4}\text{А}\cdot\text{год}$). Чим менший

внутрішній опір йоністорного конденсатора тим більше електричної енергії він спроможний віддати за одиницю часу. Максимальна віддача енергії досягається при рівності опору навантаження і внутрішнього опору джерела.

Внутрішній опір йоністора з електричною ємністю 1 Ф та напругою 5,5 В (фірма ELNA) рівний 0,03 Ом. Максимальна потужність, яку можна отримати від даного конденсатора становить 61 кВт/кг. Для порівняння автомобільний свинцево-кислотний акумулятор має питому потужність 300Вт/кг.

Розробники суперконденсаторів, у більшості випадків, віддають перевагу неводним електролітам. Вища робоча напруга конденсатора з апротонним електролітом забезпечує йому, при малих струмах розрядження, більшу питому ємність. За таких умов низька електропровідність електроліту не приводить до значних втрат електричної енергії в конденсаторі.

Часто електричну добротність електрохімічного конденсатора характеризують показником RC-добутком внутрішнього опору конденсатора та його ємність (таблиця 1). Оскільки

$$C = \frac{It_{\text{роз}}}{U} = \frac{t_{\text{роз}}}{R} \quad (13),$$

тому

$$CR = t_{\text{роз}} \quad (14)$$

Отож показник RC вказує час повного розрядження конденсатора максимальним струмом. Йоністорні конденсатори мають дуже великий ресурс щодо кількості циклів їх зарядження / розрядження.

Експериментально перевірено, що після 1000000 таких циклів функціональні можливості конденсаторів не погіршується, оскільки не змінюється морфологічний стан вуглецевих матеріалів і не відбувається деградація електроліту. Для порівняння гальванічні акумуляторні батареї витримують не більше 1000 циклів зарядження / розрядження.

Електрохімічні конденсатори виготовляють у вигляді батарей, ємність яких складає 500 – 2000 Ф, а робоча напруга – 2,7 ÷ 12 В. Велика питома

потужність батарей (10 – 100 кВт/кг) дає можливість використовувати їх як джерела електричної енергії. Їх застосовують в автомобілях як акумулятори. Вони за об'ємом і масою в 5-7 разів менші за свинцево-кислотний акумулятор. Науковці сподіваються, що в майбутньому їм вдасться збільшити питому ємність конденсаторів ПЕШ і за цим показником зрівнятися або й перевершити ємність гальванічних акумуляторів.

Таблиця 1

Порівняльні характеристики конденсаторів ПЕШ провідних виробників. Ємність конденсаторів 325 -650 Ф, робоча напруга 2,7 В

Назва компанії	RC, с	Питома енергоємність, Вт год/кг	Питома потужність, кВт/кг
Юнаско-Україна	0,12	4,6	94,6
Ioxus (США)	0,94	5,4	10,0
Maxwell Technologies (США)	0,52	4,1	14,0
NessCap (Корея)	0,61	5,1	14,8

Зважаючи на невичерпний ресурс, суперконденсатори замінять гальванічні джерела струму в побутовій електроніці, електромобілях, безпілотних літальних апаратах, використовуватимуться для накопичення та зберігання електричної енергії одержаної від альтернативних джерел.

Приклад 1. Визначіть акумулятовану суперконденсатором електричну енергію, якщо відомо, що його ємність 100 Ф, робоча напруга 2,7 В.

Рішення. Акумулятована конденсатором електрична енергія A_{max} пов'язана з ємністю конденсатора наступною залежністю:

$$A_{max} = \frac{q_{max}^2}{2C}$$

Максимальний електричний заряд суперконденсатора можна знайти за формулою $C = \frac{q_{max}}{U_{max}}$, отож

$$q_{max} = C * U_{max} = 100 * 2,7 = 270 \text{ Кл і}$$

$$A_{max} = \frac{q_{max}^2}{2C} = \frac{270^2}{2*100} = 364,5 \text{ А}$$

Висновки

При виготовленні йоністорних конденсаторів використовують як водні так і апротонні (безводні) електроліти. Для одержання водних електролітів використовують гідроксиди лужних металів KOH, LiOH, солі LiCl, Li₂SO₄, K₂SO₄ або неорганічну кислоту H₂SO₄. Апротонні електроліти готують шляхом розчинення, наприклад, солей LiBF₄, LiClO₄, в γ-бутиролактоні, пропіленкарбонаті або ацетонітрилі.

У процесі зарядження та розрядження конденсатора змінюється як концентрація електроліту, так і густина електричного заряду на межі електрод – електроліт.

Недоліками водних електролітів є їх низька робоча напруга – 1,2 В та висока корозійна активність. Апротонні електроліти мають значно більшу робочу напругу – 3,5 В і не проявляють корозійної активності, однак володіють нижчою електропровідністю.

При ємності конденсатора в одну Фараду збільшення напруг до 1 В приводить до зростання його заряду на 1 Кл (2,78·10⁻⁴А·год). Чим менший внутрішній опір йоністорного конденсатора тим більше електричної енергії він спроможний віддати за одиницю часу.

Рекомендована література

1. Електродні матеріали сучасних літєвих та літійонних джерел електричної енергії (огляд) / І.Ф. Миронюк, В.Л. Челядин // Вісник

Прикарпатського національного університету імені Василя Стефаника.
Серія Хімія. – 2010. – Випуск XI. – С. 8-21.

2. Анодні матеріали літійових джерел струму на основі кремнію та кремнійвмісних сполук (огляд) / В.І. Мандзюк, В.М. Сачко, І.Ф. Миронюк // Фізика і хімія твердого тіла. Т15, №1 (2014) С. 130-146.
3. Н.І. Смик. Збірник задач з електрохімічних методів аналізу. – К.: ВПЦ “Київський університет”, 2006. – 82 с.
4. К.С. Краснов, Н.К. Воробьев, И.Н. Годнев и др. Физическая химия. В 2 кн. Кн. 2. Электрохимия. Химическая кинетика и катализ: Учеб. Для вузов. / Под ред. К.С. Краснова – 3-е изд., испр. – М.: Высш. Шк., 2001. – 319 с.
5. Суперконденсатори — накопичувачі електричної енергії з використанням нанорозмірних вуглецевих матеріалів / Ю. Малетін, Н. Стрижакова, С. Зелінський, О. Гоженко, В. Стрелко // Вісн. НАН України. — 2011. — № 12. — С. 23-29.

Контрольні запитання

1. Які матеріали використовуються для виготовлення електродів електрохімічних конденсаторів ?
2. Чим відрізняються електрохімічні конденсатори від електролітичних конденсаторів ?
3. Які вимоги ставляться до апротонних електролітів ?
4. Які недоліки притаманні кислотним електролітам ?
5. Які переваги електрохімічного конденсатора щодо накопичення електричної енергії в порівнянні з гальванічними акумуляторами ?
6. Які перспективи використання електрохімічних конденсаторів ?