

УДК 541.135

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ КОНДЕНСАТОРЫ

Ю.М.Вольфович, Т.М.Сердюк

Институт электрохимии им. А.Н.Фрумкина РАН, Москва

Поступила в редакцию 22.12.2001 г.

Представлен обзор современной литературы по электрохимическим конденсаторам, которые подразделяются на пленочные (диэлектрические), электролитические и суперконденсаторы (СК). Последние в свою очередь подразделяются на двойно-слойные конденсаторы (ДСК), псевдоконденсаторы (ПсК) и гибридные конденсаторы (ГК). В ДСК используется перезаряд двойного электрического слоя (ДЭС) на высокоразвитой межфазной поверхности электродов. В ПсК электрический заряд реализуется за счет фарадеевской псевдоемкости достаточно обратимых редокс-реакций и емкости ДЭС. ГК состоит из двух электродов, принадлежащих к различным типам электрохимических перезаряжаемых устройств, например, один электрод – электролитическому конденсатору, другой – ДСК.

Рассмотрены особенности электрохимических процессов, происходящих в ПсК на основе фарадеевской псевдоемкости, электронно-проводящих полимеров, а также в ГК. Описан новый тип ГК, содержащий отрицательный электрод на основе активированного углеродного материала и положительный $PbSO_4/PbO_2$ электрод. Проанализировано влияние различных факторов на свойства электродов, используемых в СК. Приведены различные технологические варианты изготовления СК, а также сравнение свойств электрохимических конденсаторов и аккумуляторов.

The review of current status of literature on electrochemical capacitors is presented. The electrochemical capacitors are subdivided into filmic (dielectric), electrolytic and supercapacitors (SC). The last are subdivided into double layer capacitors (DLC), pseudocapacitors (PC) and hybrid capacitors (HC). The recharge of double electric layer on high surface area interface of electrodes is used in DLC. Electrical charge in PC is realized at the expense of Faradaic pseudocapacitance of sufficiently reversible redox reactions and double layer capacity. HC consists of two electrodes belong to different types of electrochemical recharged devices. For example, the one electrode is among electrodes of electrolytic capacitors, the other electrode is among electrodes of DLC.

The peculiarities of electrochemical processes happening in PC on the basis of Faradaic pseudocapacitance, electron conducting polymers and HC are considered. The new type of HC involving the negative electrode on the basis of activated carbon material and the positive $PbSO_4/PbO_2$ electrode is described. The influence of different factors on properties of electrodes used in SC is analyzed. Different technological versions of manufacture of SC are presented. The comparison of properties of electrochemical capacitors and batteries is exhibited.

ВВЕДЕНИЕ

В последнее время разработан целый ряд новых типов конденсаторов, которые основаны на протекании различных электрохимических процессов. Согласно Конвею, электрохимическими конденсаторами являются электрохимические устройства с протекающими в них квазиобратимыми электрохимическими зарядно-разрядными процессами, форма гальваностатических зарядных и разрядных кривых которых близка к линейной, т.е. близка к форме соответствующих зависимостей для обычных электростатических конденсаторов [1]. Электрохимические конденсаторы могут быть подразделены на пленочные (диэлектрические), электролитические и суперконденсаторы (СК). Последние, в свою очередь, подразделяются на двойно-слойные конденсаторы (ДСК), псевдоконденсаторы (ПсК) и гибридные конденсаторы (ГК). Конденсаторы используются в устройствах импульсной техники в качестве накопителей электрической энергии, а в технике синусоидальных токов – как реактивные элементы, оказывающие сопротивление переменному току практически без потерь энергии. Они широко используются в энергетических и информационных портативных устройствах.

1. ЭЛЕКТРОЛИТИЧЕСКИЕ КОНДЕНСАТОРЫ

Электролитические конденсаторы с электродами на основе алюминиевой фольги и жидким электролитом, известные уже несколько десятков лет, обладают большими удельными емкостями (до 150 Ф) [2, 3]. Диэлектрическим слоем в этих конденсаторах является тонкий (толщиной порядка микрометра) слой оксида алюминия, образованный путем электрохимического окисления алюминиевой фольги. Недостатками алюминиевых электролитических конденсаторов являются зависимость их параметров от температуры и значительные токи утечки [4]. Высокие емкости электролитических конденсаторов достигаются благодаря присутствию тонкой пленки диэлектрика на аноде и развитой площади поверхности, полученной методом электрохимического или химического травления.

Толщина пленки обычно составляет 12–14 Å/В наложенного напряжения, что соответствует напряжению пробоя $\sim 10^7$ В/см [5].

Растворы для электролитических конденсаторов должны обладать следующими свойствами [6]: высокой электропроводностью, широкой рабочей областью температур, высокой способностью к самовосстановлению оксидной пленки. В качестве

электролитов для алюминиевых электролитических конденсаторов используются самые различные соединения: соли адипиновой, трифторуксусной, малеиновой, салициловой, лимонной, винной и муравьиной кислот [5]. В алюминиевых электролитических конденсаторах применяются также органические электролиты на основе этиленкарбоната (ЭК), гамма-бутиролактона (БЛ) и др. [6, 7].

В качестве твердого электролита в электролитических конденсаторах предлагаются соли 7,7,8,8-тетрацианохинондиметан (ТЦХД) комплекса [8–11]. Тонкие пленки ТЦХД комплекса наносятся методом ионного напыления на пластины пористого оксида алюминия. В [8] в качестве донора электронов для ТЦХД комплекса был использован N-изопропил-4,4'-бипиридин. Емкость конденсатора с этим твердым электролитом составила 600 нФ/см². Проводимость N-п-бутилизохинолина (ТЦХД)₂ выше проводимости обычных электролитов, используемых в конденсаторах. Стабильно высокая проводимость наблюдается для этого комплекса в широкой температурной области – от –55 до +105°C.

По сравнению с алюминиевыми электролитическими конденсаторами конденсаторы на основе танталовых электродов обладают большей удельной емкостью, меньшими токами утечки, более длительными сроками хранения, лучшими температурно-частотными характеристиками [4]. Оксид тантала имеет большую толщину оксидной пленки, чем оксид алюминия. Значительно большая механическая прочность тантала позволяет применять его в виде более тонкой фольги, что дополнительно увеличивает емкость. Конденсаторы на основе танталовой фольги обладают высокой надежностью и низкими токами утечки. Однако танталовые конденсаторы являются более дорогостоящими, чем алюминиевые. Химическая инертность оксида тантала позволяет использовать растворители, которые невозможно применять в алюминиевых электролитических конденсаторах. Применение MnO₂ в качестве твердого электролита дает возможность использовать танталовые конденсаторы при низких температурах вплоть до –55°C.

В настоящее время ведутся исследования возможности практического применения в электролитических конденсаторах оксидов ниобия и титана, обладающих высокой диэлектрической постоянной и более низкой стоимостью, чем оксид тантала. Улучшение свойств электролитических конденсаторов осуществляется по следующим направлениям: значительное уменьшение размеров конденсаторов, расширение границ рабочих температур, улучшение электрических характеристик, увеличение надежности и продолжительности жизни конденсаторов при хранении и эксплуатации [5].

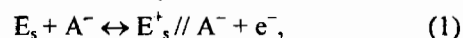
2. СУПЕРКОНДЕНСАТОРЫ

2.1. Двойнослойные конденсаторы

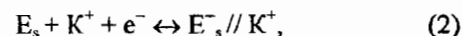
2.1.1. *Общие положения.* Первый патент с описанием ДСК был опубликован в 1957 году [12]. ДСК были также разработаны в РСФСР (во ВНИИТ под руководством Н.С.Лидоренко и А.М.Иванова) [13]. Они были названы «молекулярными накопителями электрической энергии» или «ионисторами».

ДСК состоит из двух пористых поляризуемых электродов. Процесс энергосбережения в ДСК осуществляется посредством разделения заряда на двух электродах с достаточно большой разностью потенциалов между ними. Электрический заряд ДСК определяется емкостью двойного электрического слоя (ДЭС). Электрохимический процесс в ДСК можно представить следующим образом [14]:

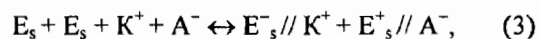
положительный электрод



отрицательный электрод



суммарная реакция



где E_s представляет поверхность электрода; // – ДЭС, где заряд аккумулируется на обеих его сторонах; K^+ и A^- – катионы и анионы электролита.

Во время заряда электроны переносятся от положительного электрода к отрицательному через наружный источник тока. Ионы из объема электролита двигаются к электродам. Во время разряда электроны перемещаются от отрицательного электрода к положительному через нагрузку и ионы возвращаются с поверхности в объем электролита. Во время заряда и разряда изменяются плотность заряда на границе раздела и концентрация электролита.

Для получения высокой емкости ДСК необходимо использовать электроды с высокой удельной поверхностью, в первую очередь электроды на основе активированного угля (АУ) [15–22] или активированной углеродной ткани (АУТ) [23–26] с удельной площадью поверхности порядка 1000–3000 м²/г. Величины удельных емкостей ДЭС для различных углеродных материалов приведены в табл. 1 [27]. Величины удельной емкости углеродных материалов существенно зависят от истории их предобработки, морфологии поверхности, распределения пор по размерам, смачиваемости поверхности различными электролитами и т.д. Макрокинетическая теория работы ДСК разработана в [28].

Как известно, емкость ДСК определяется как

$$C = q / U_{\max}, \quad (4)$$

где U_{\max} – максимальное значение разрядного напряжения на клеммах ДСК, q – максимальный заряд ДСК. Аккумулированная в ДСК максимальная электростатическая энергия A_{\max} равна

$$A_{\max} = \int_0^q U_{\max} dq = \int_0^q q / C dq. \quad (5)$$

Таблица 1
Емкости ДЭС для различных углеродных материалов [27]

Углеродный материал	Электролит	Удельная емкость ДЭС, мкФ/см ²	Характеристика материала
Активированный уголь	10% NaCl	19	Площадь поверхности 1200 м ² /г
Сажа	1 М Н ₂ SO ₄ , 31% KOH	8 10	Площадь поверхности 80–230 м ² /г
Углеродная ткань	0,51 М Et ₄ NBF ₄ в ПК	6,9	Площадь поверхности 1630 м ² /г
Графит: Базисная грань Призматическая грань	0,9 N NaF	3 50–70	Высокоориентированный пиролитический графит
Порошок графита	10% NaCl	35	Площадь поверхности 4 м ² /г
Графитовая ткань	0,168 N NaCl	10,7	Площадь поверхности 630 м ² /г
Стеклоуглерод	0,9 N NaF	13	Твердый
Углеродный аэрогель	4 М KOH	23	Площадь поверхности 650 м ² /г

Подставляя q из (4) при $C = \text{const}$, получаем

$$A_{\text{max}} = CU_{\text{max}}^2 / 2. \quad (6)$$

Из уравнения (6) следует, что реализуемая в ДСК энергия определяется квадратом напряжения. Это практически важно в случае сравнения характеристик водных и неводных электролитов, применяемых в ДСК.

В некоторых случаях электролиты с органическими растворителями могут оказаться предпочтительнее водных (рис.1) [28]. Возможность использования более высоких рабочих напряжений приводит, несмотря на относительно небольшую удельную емкость, к большим удельным энергиям. Особенно велик этот эффект при малых токах разряда, когда низкая электропроводность

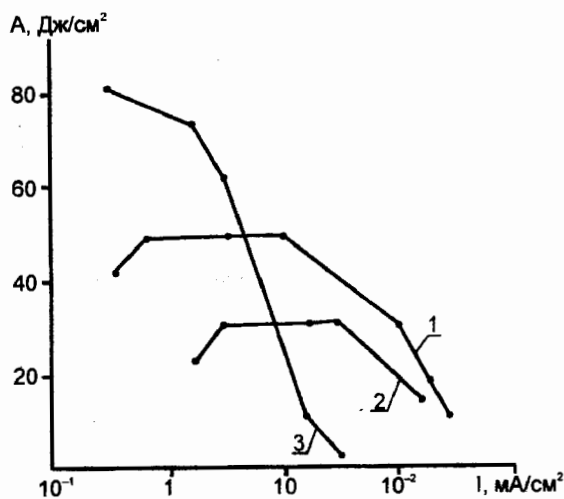


Рис.1. Удельная энергия в зависимости от тока разряда в различных электролитах: 1 – 35% Н₂SO₄, 2 – 1N KOH, 3 – 1 М LiAlF₄ + ГБЛ, I = 10 мА/см² [28]

электролита с органическим растворителем не вызывает существенные омические потери в электродах и сепараторе.

В общем случае, когда минимальное напряжение разряда не равно нулю, вместо (6) получаем выражение для реально реализуемой энергии разряда ДСК:

$$A = 1/2 C [(U_{\text{max}})^2 - (U_{\text{min}})^2], \quad (7)$$

где U_{max} и U_{min} – исходное и конечное значения разрядного напряжения.

Для гальваностатического режима работы ДСК величина емкости рассчитывается из зарядного или разрядного тока (I), времени заряда или разряда (τ) и изменения напряжения ячейки (ΔU):

$$C = I\tau / (U_{\text{max}} - U_{\text{min}}). \quad (8)$$

Новый подход, основанный на комплексе импедансных измерений, был применен в [29] для сравнения характеристик конденсаторов, полученных из девяти различных фирм. Величина мнимой части импеданса Z'' использовалась для расчета энергии конденсатора по уравнению (6), где $C = -1/(2\pi f_0 Z'')$, f_0 – характеристическая частота для значения фазового угла $\phi = 45^\circ$. Для сравнения различных конденсаторов рассчитывались величины A/M и A/V , где M и V – масса и объем конденсатора (табл.2). Как видно, имеет место существенное различие величин удельной энергии для конденсаторов различных фирм.

Таблица 2

Величины гравиметрической (A/M) и объемной (A/V) удельной энергии для конденсаторов различных фирм [29], Дж/см³

Конденсатор	A/M	A/V
Powerstor	1,3	1,9
Maxwell PC 0323	6,2	6,9
Maxwell PC 7223	9,7	12,8
Maxwell PC 0223	4,5	9,9
Cap - XXcard	0,047	0,062
Cap - XX 120F	7,4	7,0
Cap - XX 30F	1,3	1,3
Cap - XX 10 F	0,54	0,61
Cap - XX 250 F	2,2	1,6
ELNA	4,4	5,0
Panasonic	6,7	7,2
ELIT 9.4 F	0,093	0,31
ESMA	2,2	4,3
Powercell	7,3	10
Elit 20 KJ	1,2	2,7
ECOND 8/16/08	0,68	2,1
ECOND 8/16/10	0,51	1,7

2.1.2. Влияние пористой структуры и гидрофильно-гидрофобных свойств углеродных электродов на их удельную емкость. Известно, что пористая структура в очень сильной степени влияет на электрохимические характеристики пористых электродов, а особенно поляризуемых. Для исследования пористой структуры и гидрофобно-гидро-

фильных свойств электродов и сепараторов был использован разработанный в Институте электрохимии им. А.Н.Фрумкина метод эталонной порометрии (МЭП) [30]. На рис.2 приведена интегральная кривая распределения всех пор по радиусам (порограмма) для АУТ «Вискумак», измеренная испарением октана, а также порограмма только для гидрофильных пор, измеренная испарением воды [30]. Из рис.2 видно, что пористая структура АУТ «Вискумак» имеет бидисперсный характер: есть микропоры с радиусами $r \leq 1$ нм и макропоры с $r = 10^3-10^5$ нм. Значительная часть микропор и удельной поверхности углеродных электродов (от 20 до 70%) являются гидрофобными и не участвуют в генерации ДЭС в водных электролитах. В результате применения различных методик гидрофилизации поверхности АУТ было достигнуто увеличение удельной емкости с 130–150 до 200–300 Ф/г. На рис.3 показаны гальваностатические разрядные кривые для электродов из АУТ до (1) и после (2) гидрофилизации. В данном случае эффект гидрофилизации привел к увеличению емкости более чем в 2 раза [31].

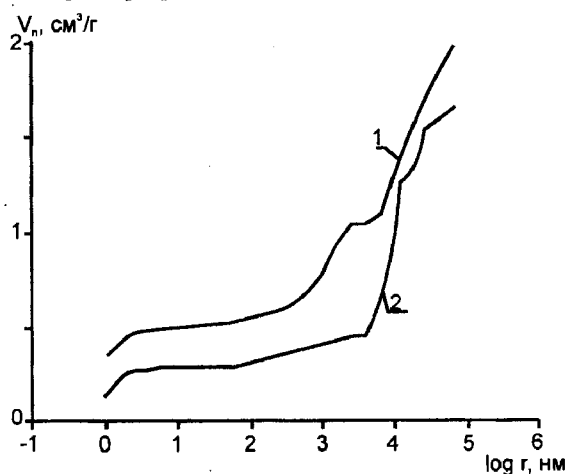


Рис.2. Интегральные кривые распределения пор по радиусам АУТ «Вискумак», измеренные способом испарения октана (1) и воды (2) [30]

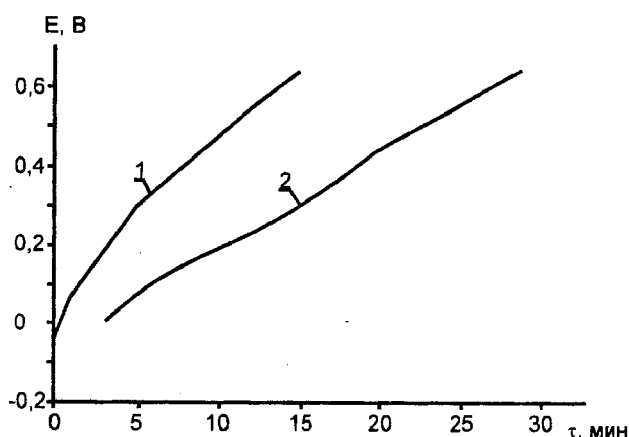


Рис.3. Гальваностатические разрядные кривые для электродов АУТ «Вискумак», измеренные до (1) и после (2) гидрофилизации. $I = 10 \text{ мА/см}^2$ [31]

2.1.3. Влияние функциональных групп на характеристики ДСК. Присутствие функциональных групп на поверхности углеродных материалов влияет на емкость ДСК, во-первых, вследствие возможного протекания окислительно-восстановительных фарадеевских реакций с участием этих групп [32–35] и, во-вторых, вследствие изменения удельной емкости ДЭС на единицу истинной межфазной поверхности.

Предварительное электрохимическое окисление приводит к возрастанию емкости электродов из графита и АУТ [32, 33], что объясняется возрастанием концентрации кислотных поверхностных групп и изменением размера пор после окисления. Из данных импедансных измерений была рассчитана емкость: 156 Ф/г для электродов без окисления и 220 Ф/г для электродов после окисления.

В [35] снижение токов утечки конденсатора с электродами из АУТ на основе фенольной смолы после тепловой обработки объясняется уменьшением электрохимического взаимодействия поверхностных функциональных групп с раствором электролита. Таким образом, уменьшение количества активных кислородсодержащих групп на поверхности АУТ на основе фенольной смолы, по мнению авторов [35], улучшает ее свойства.

Для создания ДСК применяются углеродные материалы, которые предварительно были обработаны азотом, кислородом или парами воды [36]. Такая обработка приводит к модификации поверхностных групп, изменяет пористую структуру, удаляет примеси. Свойства углеродных материалов после их обработки различными методами приведены в табл. 3 [27].

Таблица 3

Свойства углеродных материалов после их обработки [27]

Метод	Результат
Окисление в жидкой фазе (кислородсодержащими кислотами)	Увеличение площади поверхности и пористости, снижение плотности, увеличение концентрации поверхностных функциональных групп
Окисление в газовой фазе (O_2 , H_2O)	Увеличение площади поверхности и пористости, уменьшение плотности, увеличение концентрации поверхностных функциональных групп
Обработка плазмой	Увеличение площади поверхности и пористости, улучшение смачиваемости, увеличение концентрации поверхностных функциональных групп, снижение электрического сопротивления, увеличение электрокаталитической активности для процесса восстановления кислорода
Тепловая обработка в инертной среде (N_2)	Уменьшение площади поверхности и пористости, более высокая плотность, увеличение степени графитизации поверхности, снижение концентрации поверхностных функциональных групп

2.1.4. Технологические варианты изготовления ДСК. Свойства ДСК с электродами из алюминиевой фольги или электропроводного металла с нанесенным слоем активированного угля описаны в [37–40].

Смесь тетрафторбората тетраэтиламмония и пропиленкарбоната (ПК) использовалась в качестве раствора электролита. Емкость ДСК диаметром 50 мм и длиной 125 мм составила 500 Ф. Удельная емкость электрода ДСК из графитовых нитей составила 33 Ф/г [18]. Для создания ДСК применяются также АУТ, волокна которых сцеплены с металлическими волокнами приблизительно такой же длины [41] или одна сторона углеродного волокна которых покрыта слоем электропроводного металла [42].

В ДСК применяются также другие композитные материалы. При нагревании смесей глинистых минералов и угольного порошка получают композитные материалы, обладающие хорошей электропроводностью. Их удельная емкость – 7 мкФ/см² в водных и органических электролитах [43]. Емкость ДСК с электродами из глинисто-угольного композита составила 3,4 Ф/см³ конденсатора при 20%-ном содержании угля в композите.

Применение фенолформальдегидной смолы для получения высокоэффективных электродов ДСК описано в [44–52]. Для получения электродов смесь порошка активированного угля и фенолформальдегидной смолы наносилась на металлическую основу. Под давлением $9,8 \cdot 10^6$ Па при 150°C за 10 минут образовывался композит, состоящий из активированного угля и фенолформальдегидной смолы (АУ/ФС). После карбонизации АУ/ФС композита при 600–1000°C получают активированный углерод-углеродный (АУ/У) композит, который и был использован в качестве материала для изготовления электродов ДСК. АУ/У композит имеет большую площадь поверхности, равную примерно 1300 м²/г, и низкое сопротивление – 0,01 Ом·см. Емкость ДЭС у АУ/У (70/30) композита в 30%-ной H₂SO₄ равна 68,5 Ф/г (7,2 Ф/см²) [44].

Емкость электрода из АУТ на основе фенольной смолы в растворах ПК составляет 113 Ф/г [46, 50].

В [52] обсуждается влияние обработки холодной плазмой электродов из АУТ на основе фенольного полимера на свойства ДСК. Обработка холодной плазмой может изменить поверхностные свойства углеродных материалов без изменения их объемных свойств. После обработки возрастает относительное количество микропор в области радиусов

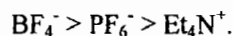
10–15 Å, а также концентрация кислорода на поверхности. Разрядная емкость у конденсаторов с электродами после обработки была выше, чем у конденсаторов с электродами без плазменной обработки.

В ряде работ [53–56] рассматриваются ДСК с углеродными электродами на основе аэрогелей. Площадь их поверхности составляет 500–800 м²/г (по БЭТ) [53]. Емкость ДЭС углеродных аэрогелей составляет 95 Ф/г [54]. Углеродные аэрогели используют в качестве электродов ДСК благодаря их хорошей электропроводности. ДСК с электродами из аэрогелей обладают длительной циклируемостью ($> 4 \cdot 10^5$ циклов) [56].

Полиаценовые материалы в качестве электродов для ДСК были исследованы в [57, 58]. Они изготавливаются путем пиролизической обработки фенолформальдегидной смолы при 500–700°C [59]. В ДСК полиаценовые углеродные материалы используют в качестве положительных и отрицательных электродов. Конденсаторы такого типа обладают очень высокой обратимостью и высоким быстродействием. После 100000 циклов емкость такого конденсатора может достигать $> 70\%$ исходной величины. Емкость цилиндрического конденсатора (диаметром 18 мм, высотой 65 мм) с полиаценовыми электродами составила 100 Ф [57, 58].

2.1.5. Электролиты, используемые в ДСК. Используемые в ДСК электролиты должны иметь максимально высокое напряжение разложения и широкую стабильную область потенциалов, обладать устойчивостью в области температур от –25 до 70°C. Основными недостатками водных растворов являются: низкое разрядное напряжение, узкая рабочая температурная область, высокая коррозионная активность. Неводные жидкие электролиты имеют высокое напряжение разложения ($> 2,3$ В), широкие области рабочих температур, высокую коррозионную устойчивость. К их недостаткам относятся: низкая электропроводность, необходимость тщательной изоляции от внешних воздействий, высокая стоимость. Однако ДСК с водными электролитами имеют более высокую общую емкость, чем с неводными, вследствие их значительно более высокой удельной емкости ДЭС на единицу истинной поверхности.

Емкость ДСК с неводными электролитами увеличивается с уменьшением размера ионов [60]:



В качестве растворителей для органических жидких электролитов применяются: ПК [61, 56–58], БЛ [33, 59], N-N-диметилформамид [33], ЭК [61], сульфолен, 3-метилсульфолен [58]. Высокой электропроводностью обладают четвертичные аммонийные соли. Et₄NBF₄/ПК наиболее часто используется в качестве органического жидкого электролита для ДСК. Емкость ДЭС для АУ в растворе четвертичных аммонийных солей составляет ~130–150 Ф/г [62].

В [63–65] исследованы свойства электролитов, основанных на циклических ароматических солях имидазола. Они имеют высокую электропроводность (> 20 мСм/см), широкую область электрохимической стабильности ($> 3,5$ В), высокую растворимость. Емкость ДСК с угольными электродами и электролитами из солей имидазола составила 129 Ф/г [64].

В ДСК применяются также твердые полимерные электролиты. Они обладают следующими преимуществами [60]: отсутствием токов утечки, малой воспламеняемостью, возможностью тонкослойного применения. Однако твердые электролиты плохо проникают в поры, и поэтому электрод работает не

полностью. Органические твердые электролиты имеют низкую электропроводность. В [66–69] были исследованы свойства твердых полимерных электролитов для создания ДСК с электродами из АУТ. Твердые полимерные электролиты состояли из комплекса: полиэтиленоксид (ПЭО) с добавками полиметилметакрилата (ПММК) и солей тетраалкиламмония [66, 67], полиакрилонитрила, ПК и солей тетраалкиламмония [68]. При токе циклирования 0,5 мА максимальная емкость электрода составила 20 Ф/г [66]. В [69] в качестве твердых электролитов использовались соединения типа $(1-x)\text{Na}-\beta\text{-Al}_2\text{O}_3 + x\text{C}$ (где $x \leq 0,6$).

ДСК с электродами из изотропного графита высокой плотности и полимерного электролита были исследованы в [70, 71]. В качестве электролита был использован ПЭО с LiClO_4 и ПЭО с ПК и LiClO_4 [70]. Электролит состоял из кристаллического комплекса и аморфной фазы. Емкость ДСК с ПЭО / LiClO_4 (8:1) при 80°C составила 1,94 мФ/см² [70]. ПЭО, ПММК и полиакрилонитрил (ПАН) в смеси с LiClO_4 образуют гелевый электролит. Емкость ДСК с ПАН и ПММК гелевыми электролитами составила 20 мФ/см² [71].

Композитный электрод, состоящий из ацетиленовой сажи и поливинилиденфторидного (ПВФ) гелевого электролита, исследован в качестве электрода для ДСК в [72]. Композитные электроды показали более высокие емкости, чем угольные электроды с ПВФ связующим. Наиболее высокая емкость была получена для композитного электрода на основе ацетиленовой сажи и 30%-ного ПВФ. ДСК с композитными электродами обладают хорошей циклируемостью (более 10⁵ циклов).

2.1.6. Процессы деградации ДСК. Хотя циклируемость ДСК чрезвычайно высока (сотни тысяч и миллионы циклов), однако и им свойственны определенные процессы деградации и коррозии, особенно если используется недопустимо высокое зарядное напряжение: больше 1 В для водных электролитов и больше 3 В для неводных электролитов. Особенностью работы ДСК с электродами из АУ является образование некоторого количества CO_2 в процессе работы при потенциалах, величина которых больше 1В (н.в.э.) [73]. Анализ собранного газа для ДСК с электролитом 38%-ной H_2SO_4 показал, что при потенциалах, меньших 1В, он состоит преимущественно из N_2 и O_2 со следами CO_2 и H_2O . Для заряженного ДСК газ состоит в основном из CO_2 с небольшими количествами N_2 , O_2 и паров H_2O . Присутствие паров воды показывает, что эффективность конденсатора может снижаться со временем из-за потери электролита, что приводит к снижению емкости конденсатора [74]. Это может иметь место только для негерметичных ДСК. Углекислый газ является продуктом окисления угольных электродов. Его количество сильно зависит от наложенного напряжения. Автором [73] не был найден способ,

позволяющий избежать накопления CO_2 в процессе работы ДСК. Для этого им предлагается использовать выпускной клапан. В других работах клапаны не применялись [75, 76].

2.2. Суперконденсаторы на основе псевдоемкости (псевдоконденсаторы)

Электрический заряд в псевдоконденсаторах накапливается за счет фарадеевской псевдоемкости достаточно обратимых редокс-реакций и емкости ДЭС. Существует несколько типов фарадеевских процессов в электродах ПсК: обратимые процессы (например, осаждение водорода или свинца на поверхности Pt или Au), окислительно-восстановительные реакции оксидов переходных металлов (например, RuO_2 , IrO_2 и различных смесей оксидов); обратимые процессы электрохимического допирования-дедопирования в электродах на основе проводящих полимеров [27].

2.2.1. Псевдоконденсаторы с поверхностными соединениями. В ПсК могут происходить обратимые фарадеевские редокс-реакции с двумерными химическими соединениями, электросорбирующимися или десорбирующимися с переносом заряда [1, 77].

В случае осаждения Pb на Au происходит следующая реакция [1]:



где x представляет стехиометрию атомов Pb, хемосорбированных на поверхности решетки Au, соответствующую степени заполнения поверхности свинцом – θ_{Pb} . Для реакции (9) емкость определяется как

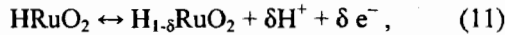
$$C_{\text{ф}} = q_{\text{Pb}} d\theta_{\text{Pb}}/dE, \quad (10)$$

где q_{Pb} – заряд, необходимый для полного монослойного заполнения свинцом поверхности золота, E – электродный потенциал. $C_{\text{ф}}$, определяемая по (10), соответствует фарадеевской реакции и называется псевдоемкостью. $C_{\text{ф}}$ не является электростатической емкостью, подобно емкости ДЭС.

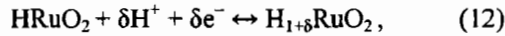
2.2.2. Псевдоконденсаторы с оксидами металлов. В качестве электродов для ПсК наиболее хорошо исследованы оксиды металлов платиновой группы. На Ru при длительном циклировании происходит рост оксидной пленки [78–80]. Электрический заряд на электроде из оксида Ru накапливается за счет емкости ДЭС и фарадеевской псевдоемкости, связанной с изменением степени окисления Ru в оксидной пленке. Обратимый окислительно-восстановительный процесс происходит в области потенциалов от 0,1 до 1,3 В (относительно водородного электрода в том же растворе) [78].

Оксид Ru и гидрат оксида Ru были исследованы в качестве электродов для ПсК в [14, 78, 81–83]. Электрохимические реакции, происходящие в таких ПсК, в [14] представлены следующим образом:

положительный электрод



отрицательный электрод



общая реакция



где $0 < \delta < 1$, а RuO_2 и H_2RuO_2 представляют положительный и отрицательный электроды в полностью заряженном состоянии. Протоны перемещаются от одного электрода к другому через сепаратор во время заряда и разряда. В то же время движение электронов осуществляется через источник тока или внешнюю нагрузку.

Основное различие между ПсК и ДСК заключается в том, что в ПсК не существует суммарного ионного обмена между электродом и электролитом, т.е. концентрация электролита остается постоянной и во время заряда и разряда. Необходимо отметить, что емкость ДЭС в подобных системах всегда существует с псевдоемкостью. Однако обычно количество ионов, участвующих в процессе образования ДЭС, значительно меньше количества протонов, обменивающихся между двумя электродами. Таким образом, в одной и той же системе псевдоемкость значительно больше емкости ДЭС.

Математическая модель электрохимического конденсатора с двойнослойным и фарадеевским процессами разработана в [84]. Конденсатор состоит из двух $\text{RuO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ электродов, разделенных ионопроводящим сепаратором. Показано, что время разряда только для фарадеевского процесса намного больше, чем время разряда для двойнослойного процесса (рис.4). Это свидетельствует о важности фарадеевского процесса для увеличения удельной энергии конденсатора. Конденсатор, на электродах которого происходят двойнослойный и фарадеевский процессы, обычно имеет большую удельную энергию по сравнению с конденсатором, в котором имеет место только двойнослойный или только фарадеевский процесс.

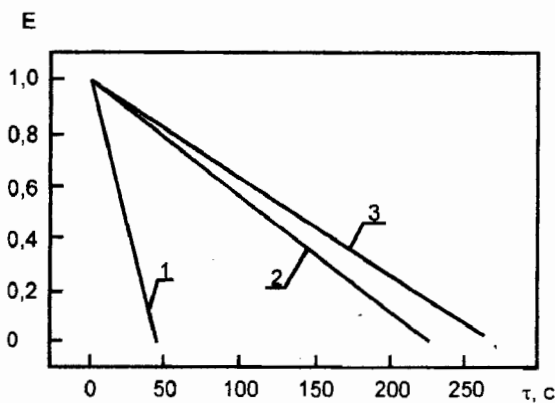


Рис.4. Сравнение разрядного поведения для двойнослойного процесса (1), фарадеевского процесса (2) и суммы фарадеевского и двойнослойного процессов (3) для частиц $\text{RuO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ диаметром 5 нм ($i = 0,001 \text{ мА} / \text{см}^2$) [84]

В кристаллическом RuO_2 -электроде энергосбережение осуществляется только в его поверхностных слоях. В аморфной фазе $\text{RuO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ окислительно-восстановительные реакции происходят не только на поверхности, но и в объеме. Поэтому удельная емкость электрода из аморфной фазы $\text{RuO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (768 Ф/г [81]) значительно больше емкости, полученной для кристаллических RuO_2 пленок (380 Ф/г) [78]. Однако высокая удельная емкость электрода из аморфного RuO_2 может приводить к обеднению или перенасыщению протонами внутренней области электрода [85], что, в свою очередь, может ограничить максимальную скорость заряда-разряда и мощность конденсатора. Для увеличения электропроводности электрода порошок аморфного RuO_2 был смешан с высокопористой сажей. Удельная емкость такого композитного электрода, состоящего из 80 вес.% RuO_2 и 20 вес.% сажи, составила 570 Ф/г [86]. Пленочные электроды из аморфного RuO_2 имеют более низкое контактное сопротивление, чем электроды из порошка аморфного RuO_2 . Для пленочного электрода из аморфного RuO_2 , осажденного на танталовой подложке при 200°C , была получена максимальная емкость 590 Ф/г [86].

ПсК с подобными оксидными электродами высокообратимы. Их емкость изменяется незначительно даже после длительного циклирования в течение 800 тысяч циклов [87].

Углеродно-рутениевые ксерогели, полученные при карбонизации резорцин-формальдегидных смол и RuO_2 были изучены в [88]. Емкость этих материалов возрастает с увеличением содержания Ru в ксерогеле. Удельная емкость электрода, содержащего 14 вес.% Ru, составила 256 Ф/г.

Высокая стоимость оксидов благородных металлов ограничивает их широкое практическое применение. Поэтому в последнее время ведется поиск других материалов, обладающих подобными свойствами. Это могут быть смешанные металлические оксиды благородных и других металлов, осажденные на металлические подложки [89–95] и подложки из пористого углерода [96, 97].

В [89] в качестве электродов для электрохимических конденсаторов предлагаются $\text{RuO}_2\text{-VO}_x$ -электроды, обладающие высокоактивной поверхностью. Емкость электрода $\text{RuO}_2(33\%)\text{-VO}_x(67\%)/\text{Ti}$ с оксидным покрытием $0,7 \text{ мг}/\text{см}^2$ составила $162 \text{ мКл}/\text{см}^2$. Величина зарядной емкости для $\text{RuO}_2(33\%)\text{-VO}_x(67\%)/\text{Ti}$ -электрода почти в 50 раз превышает величину зарядной емкости, полученной для RuO_2/Ti -электрода [89]. Для электродов $\text{RuO}_2\text{-ZrO}_2/\text{Ti}$ с содержанием RuO_2 50 мол.% величина псевдоемкости составила $200 \text{ мКл}\cdot\text{мг}^{-1}$ [90].

Осаждение частиц Ru на углеродные аэрогели значительно улучшает их энергосберегающие характеристики [93]. Емкость ДЭС углеродных аэрогелей составила 95 Ф/г [54]. Присутствие частиц Ru (35 вес.%) на поверхности углеродного аэрогеля

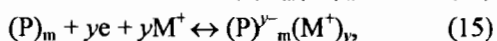
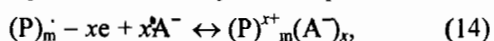
увеличивает удельную емкость электрода до 200 Ф/г за счет псевдоемкости [93]. В [94] предложены электроды, состоящие из тройных оксидов. Оксидный слой электрода Ti-V-W-O/Ti состоял из WO₃ и Ti_xV_yO₂ оксидов типа рутила. Максимальная емкость электродов этого типа – 125 Ф/г.

Тонкие пленки оксидов переходных металлов TiS₂, LiMn₂O₄, LiNiO₂, LiCoO₂ толщиной от 5 до 15 мкм, осажденные на подложках из алюминия или нержавеющей стали, были исследованы в [95] в качестве электродов для ПСК. Электролит – раствор LiAsF₆ в ПК. Фарадеевским процессом, определяющим псевдоемкость, является реакция внедрения Li⁺ в матрицу оксидов переходных металлов. Емкость исследуемых ПСК составила: для LiNiO₂ и LiCoO₂ – 400 мкФ/см², TiS₂ – 1500 мкФ/см², LiMn₂O₄ – 15 мкФ/см².

В [98, 99] в качестве заменителей RuO₂ предложены нитриды молибдена Mo₂N и MoN, полученные осаждением на титановую подложку. Важное различие между нитридными пленками и RuO₂ заключается в том, что в водных растворах область потенциалов обратимой емкости для нитридных пленок составляет только ~ 0,7 В, в то время как для RuO₂ эта область составляет ~ 1,4 В [78]. Вне этой рабочей области происходит растворение нитридных пленок, что приводит к некоторому ограничению их использования в качестве заменителей RuO₂.

2.2.3. Псевдоконденсаторы на основе электронно-проводящих полимеров. Одним из достижений электрохимии последних лет была разработка электронно-проводящих полимеров (ЭПП). В этой области было опубликовано очень большое количество работ [100–108]. Реакции окисления-восстановления полимеров с системой сопряженных двойных связей – полиацетилена (ПАц), полипарафенилена (ППФ), политиофена (ПТ), полианилина (ПАН), полипиррола (ПП) и др. – обратимы. В ходе каждой такой реакции образуется комплекс между окисленным или восстановленным полимером и ионами противоположного знака (противоионами), внедренными (интеркалированными) в полимерную матрицу. Этот процесс принято называть допированием анионами или катионами. Электронная проводимость осуществляется в процессе допирования путем образования делокализованных π-электронов или дырок и переноса их под воздействием электрического поля по системе полисопряженных двойных связей, которыми обладает любой ЭПП.

Использование ряда ЭПП в качестве электродов ПСК основано на высокой степени обратимости редокс-реакций их электрохимического допирования-дедопирования [1, 109]. Процесс обратимого электрохимического допирования-дедопирования может быть представлен следующими реакциями:



где (P)_m – полимер с системой сопряженных двойных связей, m – степень полимеризации, A⁻ – анионы, M⁺ – катионы. Здесь слева направо идут реакции допирования, а в обратном направлении – реакции дедопирования. Реакция (14) является реакцией окислительного р-допирования, а реакция (15) – реакцией восстановительного п-допирования.

Большинство ЭПП могут быть только р-допированы. Однако некоторые ЭПП могут быть обратимо как р-допированы, так и п-допированы. К ним относятся ПАц, ПТ и их производные.

Известны три типа электрохимических конденсаторов, в качестве активных электродных материалов которых используются ЭПП [110].

К I типу относятся конденсаторы с р-допируемыми ЭПП на обоих электродах. На рис.5 приведены зарядно-разрядные хроновольтамперограммы, характеризующие поведение СК с двумя электродами на основе ПП [111].

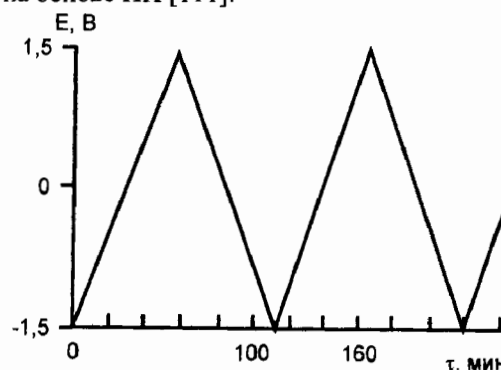


Рис.5. Зарядно-разрядные хроновольтамперограммы, характеризующие поведение СК с двумя электродами на основе полипиррола. Электролит: 0,5 М LiClO₄ в ПК [111]

Электроды конденсаторов II типа состоят из различных р-допируемых активных материалов (например, ПП и ПТ) на каждом из электродов.

Третий и более перспективный, согласно [110], тип конденсатора основан на одном и том же ЭПП, который может быть как п-, так и р-допируемым электрохимически. Заряженный конденсатор III типа состоит из электрода (отрицательного) в полностью п-допированном состоянии и электрода (положительного) в полностью р-допированном состоянии. После разряда оба ЭПП находятся в дедопированном состоянии. Конденсатор этого типа имеет следующие преимущества по сравнению с конденсаторами I и II типов:

1) может иметь высокое напряжение (около 3 В) в неводных растворах электролитов и может реализовать свой полный заряд в режиме допирования;

2) в заряженном состоянии оба ЭПП, находясь в допированной форме, имеют максимальную электронную проводимость; в противоположность этому в конденсаторах I и II типов ЭПП на одном из электродов находится в дедопированной форме, которая имеет низкую электронную проводимость, что приводит к снижению удельной мощности по сравнению с конденсатором III типа;

3) вследствие существенного разделения между собой областей потенциалов *p*- и *r*-допирования весь заряд реализуется при высоких значениях напряжения (в случае ПТ – в интервале от 3 до 2 В), поэтому конденсаторы III типа имеют наиболее высокие величины удельной энергии, близкие к соответствующим величинам для аккумуляторов.

Более детальное сравнение конденсаторов I, II и III типов дано в работе [112].

Только ограниченное число ЭПП могут быть электрохимически *p*-допированы, обычно при высоких восстановительных (отрицательных) потенциалах, и поэтому лучше изучены свойства *r*-допируемых ЭПП: ПП [113–117] и ПАН [113, 114, 118–120]. Они могут быть использованы не только в неводных, но и в водных растворах электролитов. К *p*-допируемым ЭПП относится ПАц [109, 111–125]. ПАц имеет рабочую область потенциалов, подходящую для работы как в качестве анода [126–129], так и в качестве катода [109, 130–136]. ППФ имеет еще более широкий рабочий диапазон потенциалов и может быть допирован электрохимически [137–140]. Однако ПАц и ППФ мало пригодны для изготовления конденсаторов вследствие особенностей природы процессов их допирования.

Высокой обратимостью обладают процессы *p*- и *r*-допирования ПТ [141–144], а также процессы допирования полимеров, полученных от производных мономера тиофена с фенильной группой в 3-ем положении [145, 146] и другими функциональными группами, также находящимися в 3-ем положении [147, 148]. Поэтому эти ЭПП являются очень перспективными для применения в ПсК. Было также достигнуто улучшенное *p*-допирование при более положительных потенциалах для полимеров, полученных из соединенных димеров тиофена [149].

Электрохимические свойства *p*- и *r*-допированных ЭПП, применяемых в ПсК III типа, иллюстрирует рис.6 [110]. Как видно, все три потенциодинамические кривые имеют по две замкнутые петли, пики которых отстоят друг от друга на интервал потенциалов около 3 В. Одна из этих петель характеризует реакцию (14) окислительного *r*-допирования, а другая – реакцию (15) восстановительного *p*-допирования. Наибольшую емкость имеет конденсатор с электродами на основе поли-3-(4-фторфенил)-тиофена [110].

К настоящему времени уже получены довольно высокие характеристики ПсК с ЭПП, в первую очередь на основе различных производных ПТ. В [150] для конденсатора на основе поли-3-(4-этилендиокси)-тиофена (ПЭДОТ) с 0,1М LiClO₄-электролитом в ацетонитриле (АН) были получены следующие характеристики: напряжение 0,8 В, удельная энергия от 1 до 4 Вт·ч/кг, удельная мощность 2,5 Вт/кг при плотности тока 1 мА/см².

В [151] приведены данные для величин удельной анодной и катодной емкости (на единицу массы

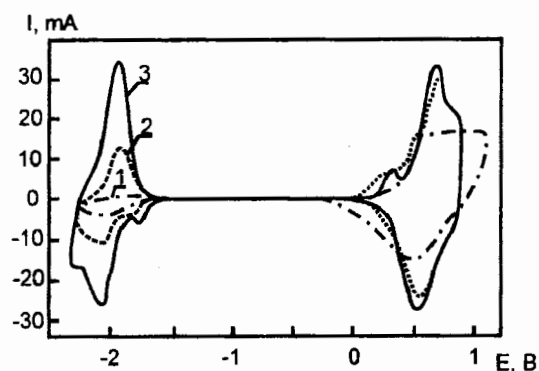


Рис.6. Циклические вольтамперные кривые, измеренные для пленок политиофена (1), поли-3-фенилтиофена (2) и поли-3-(4-фторфенил)-тиофена (3), нанесенных на углеродную бумагу. Электролит: 1 М тетрафторборат тетраэтил аммония (Et₄NBF₄) в ацетонитриле. Скорость развертки потенциала: 25 мВ/с [110]

активного ЭПП) различных производных фторзамещенных полифенилтиофена для первого цикла, а также соответствующие величины средней стабильности анодной и катодной емкости для первых 100 циклов (табл.4). Из этой таблицы следует, что поли-3,5-дифторфенил-тиофен обладает самыми высокими величинами удельной анодной и катодной емкости. Величины средней стабильности анодной и катодной емкости для первых 100 циклов практически равны 100%. Значения максимального напряжения для всех этих ЭПП близки к 3 В.

В [152] исследованы ПсК, изготовленные на основе поли-Е-α[(2-тиенил)метил]-2-тиофенацетонитрила (поли-1), поли-Е-α[(3-метил-2-тиенил)метилен]-2-тиофенацетонитрила (поли-2) и поли-Е-α[(3-фуранил)метилен]-2-тиофенацетонитрила (поли-3). В качестве электролита использовался 1М Et₄NBF₄ в АН. Наиболее высокие характеристики получены для ПсК (2,7 В) с последним из вышеперечисленных полимеров (табл.5).

В табл.6 приведены характеристики ПсК на основе поли-3 [147], поли-3-(3,4-дифторфенил)-тиофена (ПДФТ) и поли-3-(4-цианофенил)тиофена (ПЦФТ) [153]. Как видно, при использовании ПДФТ и ПЦФТ были достигнуты довольно высокие величины удельной энергии.

В [154] был исследован ПсК III типа, основанный на поли-[3-пара-фторфенил]тиофене (ПФФТ). В качестве электролита использовался 2М Et₄NBF₄ в АН. Доля емкости, полученной при 200 мА/см², от емкости, полученной при 10 мА/см², довольно велика и составила 85%. Было проведено циклирование ПсК в течение 2,7·10⁶ циклов. Для импульсного разряда в течение 5 мс удельная энергия ПсК (на единицу его веса) составила 10 кДж/кг, а удельная мощность – 2,0 кВт/кг.

В [155] были исследованы ПсК типа III, основанные на поли-3-[3,4-дифторфенил]тиофене (ПДФФТ). Циклирование было проведено вплоть до 10⁷ циклов. После десятиmillionного цикла оставалось еще более 50% емкости.

Таблица 4

Величины удельной анодной и катодной емкости (на единицу массы активного ЭПП) различных производных фторзамещенных полифенилтиофена [151]

ЭПП	Удельная анодная емкость, мА·ч/г	Удельная катодная емкость, мА·ч/г	Средняя стабильность анодной емкости, %	Средняя стабильность катодной емкости, %
Поли-3,4,5-трифтор-фенилтиофен	32,1	28,4	99,53	99,90
Поли-3,5-дифторфенилтиофен	35,2	29,0	98,37	99,92
Поли-3,4-дифторфенилтиофен	21,3	28,5	99,85	99,88
Поли-2,4-дифторфенилтиофен	23,9	23,5	99,76	99,91
Поли-2-фторфенилтиофен	22,6	26,8	99,80	99,94
Поли-3-фторфенилтиофен	26,8	26,7	99,88	99,87
Поли-4-фторфенилтиофен	14,8	30,6	99,88	99,87

Таблица 5

Характеристики 2,7 - вольтового СК, основанного на поли-Е-α[(3-фурил) метиле]-2- тиофенацетонитриле [152]

Число циклов	Ток, А	Время разряда, с	Удельная емкость, Кл/г полимера	Удельная энергия, Вт·ч/кг полимера	Удельная мощность, Вт/кг полимера
40	10	12	71	26,5	8
70	10	11	65	24	8
250	10	9	53	20	8
400	10	6,5	38	14	8
402	7	10	41	15	5,5
1400	7	7	29	11	5,5

Таблица 6

Сравнение характеристик ПСК на основе поли-3 [147], поли-3-(3,4-дифторфенил) тиофена (ПДФФТ) и поли-3-(4-цианофенил)тиофена (ПЦФТ) [153]

Полимер	Напряжение на ячейке, В	Время разряда, с	Удельная энергия, Вт·ч/кг полимера	Удельная мощность, Вт/кг полимера
Поли-3	2,7	10	26,5	8
ПДФФТ	2,8	10	33	11
ПЦФТ	2,9	10	45	11

Таблица 7

Характеристики ряда электродных материалов [105]

Характеристика	ПАц	ПП	ПАН	ППФ	Li _x MoS ₂
Среднее напряжение разряда, В	3,5	3,2	3,4	0,7	1,8
Весовая емкость, мА·ч/г активного материала	120	95	100	190	130
Объемная емкость, мА·ч/см ³ активного материала	140	120	130	240	600

В [111] было проведено циклирование до глубокого разряда ПСК I типа, основанного на ПП. После 1000 циклов падение емкости составило 20%.

Следует отметить, что конденсаторы с ЭПП, имея достаточно высокие удельные весовые параметры вследствие очень малой плотности полимеров, обладают значительно более низкими удельными объемными характеристиками. Это видно из табл.7, где приведено сравнение характеристик ПСК на основе ряда ЭПП с характеристиками одного из литиевых аккумуляторов [105].

В работах [156–160] для исследования пористой структуры таких ЭПП, как ПАН и ППФ был использован МЭП [161, 162]. В МЭП, в отличие от метода ртутной порометрии, не используется вдавливание ртути или другой жидкости в поры под большими давлениями, что исключает деформацию структуры таких лабильных материалов, как полимеры. Кроме того, очень важно, что в МЭП можно использовать в качестве измерительных различные смачивающие жидкости, в том числе и те, которые являются рабочими для исследуемых объектов, например растворы электролитов или их растворители в случае исследования таких набухающих материалов, как ЭПП. При помощи МЭП были впервые исследованы реальные, т.е. набухшие в растворах электролитов, пористые структуры ряда указанных ЭПП.

Было установлено, что при пропитке электролитом вследствие сольватации противоионов происходит раздвижение полимерных цепей и увеличение как пористости, так и удельной поверхности. Набухшие в электролите пленки ЭПП имеют высокодисперсную пористую структуру с величинами пористости в несколько десятков объемных процентов, очень высокие величины удельной поверхности (приблизительно от 80 до 600 м²/см³), с радиусами пор от 1 до 100 нм и со средними радиусами беспористых фибрилл от 2 до 10 нм. Было установлено, что пористая структура ЭПП существенно зависит от степени их допирования, от способа полимеризации (химический, электрохимический способы и различные их модификации), от вида противоионов и от технологии изготовления электродов [156–160]. Эти данные о пористой структуре послужили основой для разработки макрокинетической модели работы соответствующих электродов [157, 160, 163].

2.3. Гибридные конденсаторы

В ГК используются электроды различных типов. Например, один электрод – оксид металла, а другой электрод – на основе активированного углеродного материала. ГК такого типа NiOOH/КОН/С⁻ разработан российскими фирмами «Элит» и «Эсма» [164–169].

Использование АУ в качестве основы для отрицательного электрода в гибридных системах позволило вдвое расширить область изменения его потенциала по сравнению с ДСК, т.е. с системой,

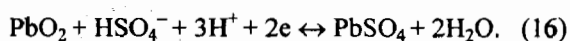
состоящей из двух электродов на основе АУ. Все процессы, происходящие в объеме положительного электрода и на его поверхности, аналогичны процессам, происходящим в щелочных батареях. Рабочая область потенциалов конденсатора составляет 0,8–1,7 В. Основные характеристики ГК фирмы «Элит»: удельная энергия 4–5,1 Вт·ч/кг, удельная мощность – 1300–2300 Вт/кг [166]. Удельная энергия ГК выше, чем у ДСК, и ниже, чем у аккумуляторов [164].

Максимальная удельная энергия ГК фирмы «Эсма» составила 11 Вт·ч/кг [167–169]. Емкость этого конденсатора практически равна емкости отрицательного электрода и существенно выше емкости соответствующего ДСК. Ресурс работы определяется положительным электродом, где происходят процессы деградации.

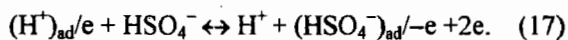
ГК с $\text{RuO}_2\text{-H}_2\text{O}$ положительными электродами и отрицательными электродами на основе активированного углерода были изучены в [170]. ГК такого типа имеют емкость 770 Ф/г и удельную энергию (26,7 Вт·ч/кг).

Разработаны также ГК с анодами из электролитического конденсатора и катодами на основе оксида Ru [85, 171]. Удельная энергия этих ГК оказалась меньше, чем у симметричного конденсатора с RuO_2 -электродами [85].

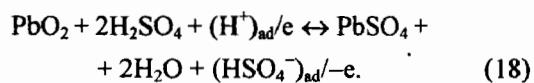
В ЗАО «Инкар» и в Институте электрохимии им. А.Н.Фрумкина разработан новый тип гибридного электрохимического СК (ГЭСК) [31], содержащий пористый полимерный сепаратор, отрицательный поляризуемый электрод на основе АУТ ($S = 1000\text{--}2500 \text{ м}^2/\text{г}$) и положительный малополяризуемый электрод на основе системы $\text{PbSO}_4/\text{PbO}_2$, на котором в сернокислотном электролите протекает следующая реакция:



На отрицательном электроде происходит процесс перезарядки ДЭС:



Суммарная реакция в конденсаторе может быть представлена следующим образом:



ГЭСК может быть отнесен к электрохимическим элементам матричного типа, так как электролит находится только в поровом пространстве обоих электродов и сепаратора и отсутствует в свободном состоянии (рис.7) [31, 75, 76]. Соотношение активных масс обоих электродов подбиралось таким образом, чтобы конденсатор работал в режиме, в котором емкость определялась бы поляризуемым электродом. Поэтому разрядные и зарядные кривые при не очень больших токах имеют практически линейный вид.

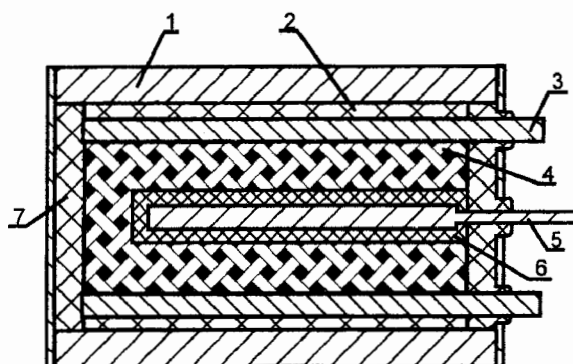


Рис.7. Схематическое изображение гибридного конденсатора: 1 – корпус, 2 – изолятор, 3 – токоотвод отрицательного электрода, 4 – отрицательный электрод, 5 – положительный электрод, 6 – пористый сепаратор, 7 – герметик

Приведем основные характеристики ГК, разработанного в ЗАО «Инкар» и в ИЭЛ РАН им. А.Н.Фрумкина:

- удельная емкость углеродного электрода (Ф/г) 600;
- удельная весовая энергоемкость (Вт·ч/кг) 20–25;
- удельная объемная энергоемкость (Вт·ч/дм³) 60–75;
- максимальное напряжение разряда (В) 2,0;
- минимальное напряжение разряда (В) 0,5;
- внутреннее сопротивление (МОм) 3–5;
- циклический ресурс (циклы) 10000;
- время заряда (мин) 20–30;
- диапазон рабочих температур (°С) –40 ÷ +60.

На основании стехиометрии электрохимических процессов, протекающих в ГЭСК (18), была разработана методика расчета изменений объема электролита в ГЭСК в процессе заряда и разряда, а также изменений объемов твердой и газовой фаз. Было установлено, что в процессе разряда происходит уменьшение объема жидкой фазы на 5–20% и уменьшение концентрации электролита на 15–50%. При этом увеличивается объем твердой фазы за счет жидко-твердофазных реакций на $\text{PbSO}_4/\text{PbO}_2$ -электроде и уменьшается внутреннее давление газов на 0,03–0,12 ат. Вероятно, с этими процессами связано наблюдаемое на практике существенное изменение внутреннего сопротивления ГЭСК в процессе заряда и разряда. При средних степенях заряженности ГЭСК сопротивление минимально, а при уменьшении и увеличении степени заряженности происходит его увеличение [31, 75, 76]. Различными аналитическими методами было установлено, что на электроде из АУТ осаждается свинец, транспортирующийся с положительного электрода в количестве 0,5–2 мг/см², что приводит к увеличению емкости отрицательного электрода до 400–450 Ф/г. Кроме того, при этом существенно уменьшаются токи утечки. Окончательно механизм данных явлений пока не установлен. Использовались и другие способы химической и электрохимической модификации внутренней поверхности АУТ, что привело к увеличению емкости до 600 Ф/г. Ионообменная емкость таких электродов равна 1,1 мг-экв/г. Исполь-

зование этих электродов позволило достичь величин удельной энергии ГЭСК, равных 20–25 Вт·ч/кг [31, 75, 76]. ГЭСК применяются в качестве тяговых источников тока в малых транспортных средствах, например, в инвалидных колясках и тележках, а также в фонарях. Кроме того, их планируется применять в портативных устройствах (радиотелефонах, видеокамерах, плеерах и т.д.). Одним из преимуществ ГЭСК перед многими аккумуляторами является возможность быстрого заряда – 20–30 мин. вместо нескольких часов [31].

Исследование и оптимизация капиллярных процессов в ГЭСК, а также применение МЭП, позволило обеспечить полную регенерацию на АУЭ кислорода, генерируемого на положительном электроде в процессе заряда. Это привело к созданию полностью герметичного ГЭСК [31, 75, 76]. В данном ГЭСК скорость электровосстановления кислорода особенно велика, так как активированный углерод является хорошим катализатором для этой реакции. Методика взаимной оптимизации пористой структуры обоих электродов и сепаратора обеспечивает создание в пористых компонентах ГЭСК небольшой газовой пористости – наподобие того, как это было сделано в [172] для щелочных аккумуляторов.

Оптимизация структуры электродов и сепаратора основана на использовании явления капиллярного равновесия раствора электролита в системе пор электрохимической группы (ЭХГ_р) данного матричного элемента, представляющую собой плотно прижатые друг к другу электроды и сепаратор [172]. Величины капиллярных давлений отрицательного и положительного электродов и сепаратора в состоянии капиллярного равновесия практически равны между собой. Измерив при помощи МЭП изотермы капиллярного давления или порограммы для обоих электродов и сепаратора, можно, зная суммарный объем раствора электролита в конденсаторе, определить электролитосодержание каждого из этих пористых тел. При этом необходимо учесть и изменение структуры положительного электрода в процессе заряда и разряда.

Оптимизация взаимных пористых структур электродов и сепаратора основана на том, что степень затопления (v_i) пор каждого из этих пористых тел (i) должна находиться в определенных пределах. При малых величинах v_i велики омические потери напряжения, а при почти полном затоплении пор генерируемые при заряде и перезаряде газы не могут с достаточной скоростью транспортироваться к противоэлектродам для регенерации. До проведения взаимной оптимизации структур имела место несовместимость структуры сепаратора из нетканого полипропилена со структурами электродов. Поэтому был выбран более подходящий по структуре сепаратор. Кроме того, была выбрана оптимальная величина суммарного объема электролита в ГЭСК. В результате проведенной оптимизации пористой

структуры ЭХГ_р, даже при двукратном перезаряде (по количеству затраченного электричества) при плотности тока $0,5 \text{ А/см}^2$ давление газов внутри герметичного конденсатора было меньше 40 мм ртутного столба, что не может привести к разгерметизации конденсатора. Дополнительным свидетельством регенерации кислорода на отрицательном электроде является форма его зарядных кривых (рис.8), которые выходят на плато по шкале потенциалов. Это объясняется тем, что в данной области потенциалов ток электровосстановления кислорода становится намного больше тока заряжения ДЭС и практически все электричество тратится на первый процесс. На рис.8 приведены зарядные и разрядные кривые для отдельных электродов и ГЭСК в целом.

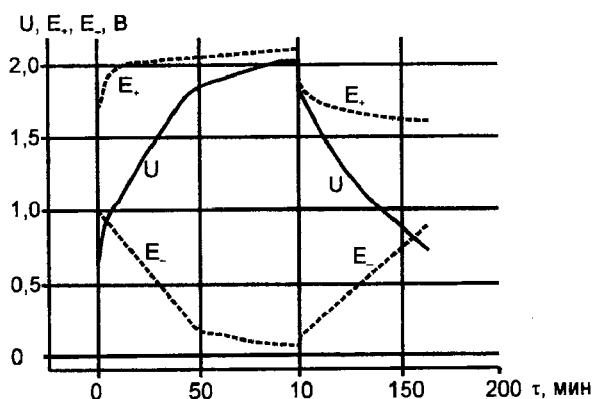


Рис.8. Зарядно-разрядные кривые для ГЭСК: U – напряжение на клеммах ГЭСК; E₊, E₋ – потенциалы электродов по отношению к водородному электроду в том же растворе; I = 10 мА/см²

Следовательно, полная регенерация на противоэлектродах выделяющихся при заряде и перезаряде газов обеспечивает создание герметичных конденсаторов, в которых даже нет необходимости делать клапаны для аварийного выброса газов. Это свойство также гарантирует полную экологическую чистоту при эксплуатации конденсаторов. Данная теория капиллярного равновесия применима для герметичного электрохимического конденсатора любого типа с жидким электролитом.

3. СРАВНЕНИЕ ХАРАКТЕРИСТИК ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИХ КОНДЕНСАТОРОВ И АККУМУЛЯТОРОВ

Основной причиной разработки ДСК была необходимость в перезаряжаемых энергетических устройствах, которые имеют существенно более высокую удельную мощность и циклируемость, чем аккумуляторы. ДСК отличаются очень высокой обратимостью заряд-разрядных процессов по сравнению с традиционными аккумуляторами (циклируемость порядка тысяч – миллионов циклов вместо нескольких сотен или тысяч циклов для аккумуляторов), способностью отдавать высокие мощности (соответствующие плотностям токов в сотни мА/см²) в тече-

ние коротких промежутков времени, работоспособностью в очень широком интервале температур ($-50 \div +60^\circ\text{C}$), герметичностью (рис.9).

Благодаря вышеперечисленным качествам особенно перспективным является применение ДСК в пусковых конденсаторных системах, где ДСК подсоединяются параллельно к аккумуляторной батарее. Использование ДСК приводит к существенному увеличению срока службы аккумулятора за счет того,



Рис.9. Зависимость удельной энергии от удельной мощности для ДСК (1), электролитических алюминиевых конденсаторов (2) и аккумуляторов различных типов: свинцово-кислотных (3); никель-кадмиевых (4); литиевых (5) [173]

что ДСК берет на себя пиковые нагрузки при запуске двигателя. Особенно велико преимущество использования ДСК при низких температурах от -20 до -50°C .

Очень важной областью применения ДСК является использование их в комбинации с двигателями внутреннего сгорания в автомобилях в целях рекуперации энергии торможения автомобиля. Эта энергия в течение очень коротких интервалов времени запасается в ДСК, а затем отдается им в периоды, когда требуется реализация очень большой мощности. Аналогичное применение ДСК в различных современных гибридных системах планируется многими фирмами. Одним из примеров такой гибридной системы является комбинация "топливный элемент – ДСК" в электромобиле. В этой системе ДСК используется в режимах реализации максимальной мощности.

По удельной энергии ДСК занимают среднее положение между электролитическими конденсаторами и аккумуляторами [173]. Однако в литературе встречаются и большие значения энергий СК (до $20\text{--}25$ Вт·ч /кг [27,174]). ДСК имеют лучшие, чем аккумуляторы, показатели по скорости отдачи энергии (см. рис. 9). Большим преимуществом СК является то, что они обладают большой удельной мощностью. СК могут заменить аккумуляторы в источниках бесперебойного питания (например, в компьютерах).

Создание СК с высокой мощностью и большей удельной энергией является основной целью исследований, которые проводятся в настоящее время.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Conway B.E. // J. Electrochem. Soc. 1991. V.138. P.1539.
2. Kovacs Gy., Marai Gy. // Hiradastechnika. 1984. V.35. P.454.
3. Hand J., Bouling L. // IEEE Intercon. Technical Paper. 1974. V.4. P.11.
4. Ануфриев Ю.А., Гусев В.Н., Смирнов В.Ф. Эксплуатационные характеристики и надежность электрических конденсаторов. М.: Энергия, 1976.
5. Bernard W. // J. Electrochem. Soc. 1977. V.124. P. 403.
6. Morita M., Matsuda Y. // J. Power Sources. 1996. V.60. P.179.
7. Ue M., Takeda M., Suzuki Y., Mori S. // J. Power Sources. 1996. V.60. P.185.
8. Kyokane J., Yoshino K. // J. Power Sources. 1996. V.60. P.151.
9. Kyokane J., Taniguchi I., Yoshino K. // Synthetic Metals. 1995. V.71. P.2219.
10. Kyokane J., Aoyagi R., Yoshino K. // Synthetic Metals. 1997. V.85. P.1393.
11. Kydoh Y. et al. // Synthetic Metals. 1991. V.40. P.1133.
12. Пат. 2800616 США (1957).
13. Лидоренко Н.С. // Докл. АН СССР. 1974. Т.216. С.1261.
14. Zheng J.P., Huang J., Jow T.R. // J. Electrochem. Soc. 1997. V.144. P.2026.
15. Фиалков А.С. // Электрохимия. 2000. Т.36. С.389.
16. Пат. 5-30290 Японии (1993).
17. Пат. 4-70770 Японии (1992).
18. Пат. 5144537 США (1992).
19. Пат. 5-55085 Японии (1993).
20. Пат. 4-34289 Японии (1992).
21. Miller J.R. // Proc. The 3rd Int. Seminar on Double Layer Capacitors and Similar Energy Storage Devices. Deerfield Beach, Florida, 1993. V.3.
22. Chagnon G., Court B. // Proc. 7th Int. Seminar on Double Layer Capacitors and Similar Energy Storage Devices. Deerfield Beach, Florida, 1997. V.7.
23. Пат. 4-79127 Японии (1992).
24. Пат. 4-49248 Японии (1992).
25. Пат. 4-24848 Японии (1992).
26. Пат. 3-80335 Японии (1991).
27. Conway B.E. Electrochemical supercapacitors. Scientific Fundamentals and Technological Applications. N.-Y.: Kluwer Academic Plenum Publishers, 1999.
28. Вольфкович Ю.М., Мазин В.М., Уриссон Н.А. // Электрохимия. 1998. Т.34. С.825.
29. Miller J.R. // Proc. 8th Int. Seminar on Double Layer Capacitors and Similar Energy Storage Devices. Deerfield Beach, Florida, 1998. V.8.
30. Volkovich Yu.M., Bagotzky V.S. // J. Power Sources. 1994. V. 48. P. 327.
31. Volkovich Yu. M., Shmatko P.A. // Proc. 8th International Seminar on Double Layer Capacitors and Similar Energy Storage Devices. Deerfield Beach, Florida, 1998. Special Issue.
32. Regisser F., Laveoio M., Champagne D., Belanger D. // J. Electroanal. Chem. 1996. V.415. P.47.
33. Momma A. et al. // J. Power Sources. 1996. V.60. P.249.
34. Nakamura M., Nakanishi M., Yamamoto K. // J. Power Sources. 1996. V.60. P.225.
35. Yoshida A., Tanahashi I., Nishino A. // Carbon. 1990. V.28. P.2611.
36. Proctor A., Sherwood P.M.A. // Carbon. 1983. V.21. P.53.
37. Yoshida A., Imoto K., Yoneda H., Nishino A. // IEEE Trans. Comp. Hybr. Manuf. Techn. 1992. V.15. P.133.
38. Yoshida A., Nonaka S., Aoki I., Nishino A. // J. Power Sources. 1996. V.60. P.213.
39. Yoshida A., Nishino A., Ohara K. // Proc. The Second Int. Seminar on Double Layer Capacitors and Similar Energy Storage Devices. Deerfield Beach, Florida, 1992. V.2.
40. Nishino A., Yoshida A. // Proc. The First Int. Seminar on Double Layer Capacitors and Similar Energy Storage Devices. Deerfield Beach, Florida, 1991. V.1.
41. Blank E. // Proc. The Second Int. Seminar on Double Layer Capacitors and Similar Energy Storage Devices. Deerfield Beach, Florida, 1992. V.2.
42. Пат. 5-30048 Японии (1993).

43. Kanbara T., Nishimura K., Yamamoto T., Tokuda K. // J. Power Sources. 1990. V.32. P.165.
44. Tabuchi J., Saito T., Ochi Y. // IEEE Trans. Comp. Hybr. Manuf. Techn. 1993. V.16. P.431.
45. Kibi Y., Saito T., Kurata M., Ochi A. // J. Power Sources. 1996. V.60. P. 219.
46. Tanahashi I., Yoshida A., Nishino A. // J. Electrochem. Soc. 1990. V.137. P.3052.
47. Пат. 4562511 США (1985).
48. Пат. 4-44407 Япония (1992).
49. Пат. 3-40931 Япония (1991).
50. Tananashi I., Yoshida A., Nishino A. // Carbon. 1991. V.29. P.1033.
51. Tabuchi J., Saito K., Katsu K. // Proc. The First Int. Seminar on Double Layer Capacitors and Similar Energy Storage Devices. Deerfield Beach, Florida, 1991. V.1.
52. Ishikawa M. et al. // J. Power Sources. 1996. V.60. P.233.
53. Mayer S.T., Pekala R.W., Kaschmitter J.L. // Proc. The Second Int. Seminar on Double Layer Capacitors and Similar Energy Storage Devices. Deerfield Beach, Florida, 1992. V.2.
54. Pekala R.W., Alviso C.T., Kong F. M., Hulsey S.S. // J. Non-Cryst. Solids. 1992. V.145. P.90.
55. Mayer S.T., Pekala R.W., Kaschmitter J.L. // J. Electrochem. Soc. 1993. V.140. P.446.
56. Kaschmitter J. // Proc. 7th Int. Seminar on Double Layer Capacitors and Similar Energy Storage Devices. Deerfield Beach. Florida. 1997. V.7.
57. Yata S. et al. // J. Power Sources. 1996. V.60. P.207.
58. Yata S. // Proc. 7th Int. Seminar on Double Layer Capacitors and Similar Energy Storage Devices. Deerfield Beach, Florida, 1997. V.7.
59. Пат. 4601849 США (1991).
60. Ue M. // Proc. 8th Int. Seminar on Double Layer Capacitors and Similar Energy Storage Devices. Deerfield Beach, Florida, 1998. V.8.
61. Keiser H., Beccu K.D., Gutjahr M.A. // Electrochim. Acta. 1976. V.21. P.539.
62. Jow T.R., Xu S.P. // Proc. 8th Int. Seminar on Double Layer Capacitors and Similar Energy Storage Devices. Deerfield Beach, Florida, 1998. V.8.
63. McEwen A.B. et al. // Proc. 7th Int. Seminar on Double Layer Capacitors and Similar Energy Storage Devices. Deerfield Beach, Florida, 1997. V.7.
64. McEwen A.B., McDevit S.F., Koch V.R. // J. Electrochem. Soc. 1997. V.144. P.L84.
65. Fuller J., Carlin R.T., Osteryong R.A. // J. Electrochem. Soc. 1997. V.144. P.3881.
66. Ishikawa M., Morita M., Ihara M., Matsuda Y. // J. Electrochem. Soc. 1994. V.141. P.1730.
67. Morita M., Ishikawa M., Matsuda Y. // Proc. The Third Int. Seminar on Double Layer Capacitors and Similar Energy Storage Devices. Deerfield Beach, Florida, 1993. V.3.
68. Ishikawa M., Ihara M., Morita M., Matsuda Y. // Electrochim. Acta. 1995. V.40. P.2217.
69. Rong-Jian X., Li-quan C. // Solid State Ionics. 1986. V.18, 19. P.1134.
70. Lui X., Osaka T. // J. Electrochem. Soc. 1996. V.143. P.3982.
71. Lui X., Osaka T. // J. Electrochem. Soc. 1997. V.144. P.3066.
72. Osaka T., Liu X.J., Nojima M. // J. Power Sources. 1998. V.74. P.122.
73. Evans D. // Proc. The 1st Int. Seminar on Double Layer Capacitors and Similar Energy Storage Devices. Deerfield Beach, Florida, 1991. V.1.
74. Aoki M., Sato K., Kobayashi Y. // Proc. The 3rd Int. Seminar on Double Layer Capacitors and Similar Energy Storage Devices. Deerfield Beach, Florida, 1993. V.3.
75. Вольфович Ю.М. и др. // Фундаментальные проблемы электрохимической энергетики: Материалы IV междунар. конф. Саратов: Изд-во Сарат. ун-та, 1999. С.176.
76. Вольфович Ю.М. и др. // Газ. докл. VII Междунар. Фрумкин. симпоз. Москва, 2000. Ч.II. С.422.
77. Conway B.E. // Proc. The First Int. Seminar on Double Layer Capacitors and Similar Energy Storage Devices. Deerfield Beach, Florida, 1991. V.1.
78. Hadzi-Jordanov S., Angerstein-Kozłowska H., Vikovic M., Conway B.E. // J. Electrochem. Soc. 1978. V.125. P.1471.
79. Hadzi-Jordanov S., Angerstein-Kozłowska H., Conway B.E. // J. Electroanal. Chem. 1975. V.60. P.359.
80. Hadzi-Jordanov S., Angerstein-Kozłowska H., Vikovic M., Conway B.E. // J. Phys. Chem. 1977. V.81. P.2271.
81. Zheng J. P., Jow T. R. // J. Power Sources. 1996. V.62. P.155.
82. Zheng J. P., Jow T. R. // J. Electrochem. Soc. 1995. V.142. P.L6.
83. Zheng J. P., Cygan P., Jow T.R. // J. Electrochem. Soc. 1995. V.142. P.2699.
84. Lin C., Ritter J.A., Popov B.N., White R.E. // J. Electrochem. Soc. 1999. V.146. P.3168.
85. Zheng J. P., Fang L., Evans D. A., Roberson S. L. // Proc. 9th Int. Seminar on Double Layer Capacitors and Similar Energy Storage Devices. Deerfield Beach, Florida, 1999. V.9.
86. Evans D. A., Zheng J. P., Roberson S. L. // Proc. 9th Int. Seminar on Double Layer Capacitors and Similar Energy Storage Devices. Deerfield Beach, Florida, 1999. V.9.
87. Miller J. P. // Proc. The 2nd. Int. Seminar on Double Layer Capacitors and Similar Energy Storage Devices. Deerfield Beach, Florida, 1992. V.2.
88. Lin C., Ritter J.A., Popov B.N. // J. Electrochem. Soc. 1999. V.146. P.3155.
89. Takasu Y., Nakamura T., Ohkawauchi H., Murakami Y. // J. Electrochem. Soc. 1997. V.144. P.2601.
90. Camara O. R., Trassatti S. // Electrochim. Acta. 1996. V.41. P.419.
91. Atanasoski R. // Proc. The Third. Int. Seminar on Double Layer Capacitors and Similar Energy Storage Devices. Deerfield Beach, Florida, 1993. V.3.
92. Clark N. // Proc. The First Int. Seminar on Double Layer Capacitors and Similar Energy Storage Devices. Deerfield Beach, Florida, 1991. V.1.
93. Miller J.M., Dunn B., Tran T. D., Pekala R.W. // J. Electrochem. Soc. 1997. V.144. P.L309.
94. Takasu Y., Mizutani S., Murakami Y. // Proc. 50th Meeting Bicentenary of Alessandro Volta's Invention of the "Electric Pile". Pavia, Italy, 1999.
95. Koch V. R., Blakley T. J. // Proc. The First Int. Seminar on Double Layer Capacitors and Similar Energy Storage Devices. Deerfield Beach. Florida. 1991. V. 1.
96. Пат. 5079674 США (1992).
97. Пат. 92/11649 США PCT(WO) (1992).
98. Liu T.C., Pell W. G., Conway B. E., Roberson S. L. // J. Electrochem. Soc. 1998. V. 145. P. 1882.
99. Roberson S. L., Finello D., Davis R. F. // Proc. 7th Int. Seminar on Double Layer Capacitors and Similar Energy Storage Devices. Deerfield Beach, Florida, 1991. V.7.
100. MacDiarmid A.G., Maxfield M.R. // Electrochemistry science and technology of polymers / Ed. R.C.Linford. N.Y.: Plenum press, 1986. V.1. P.67.
101. Genies E.M., Lapkowski M. // Synthetic Metals. 1988. V.24, №1. P.61.
102. Burdett J.K. // Prog. Solid State Chem. 1984. V.15, №3. P.173.
103. Handbook of conducting polymers / Ed. T.A.Skotheim. N.Y.: Dekker, 1986. V.1.
104. Waltman R.G., Bargon J. // Canad J. Chem. 1986. V.64, №1. P.117.
105. Электрохимия полимеров / Под ред. М.П.Тарасевича, Е.И.Хрущевой. М: Наука, 1990.
106. Dai L. // Polymer. Adv. Technol. 1999. V.10. P.357.
107. Shirikava H. et al. // J. Chem. Soc. Chem. Common. 1977. P.578.
108. Nishide H. // Adv. Mater. 1995. V.7. P.937.
109. Nigrey P.J. et al. // J. Electrochem. Soc. 1981. V.128. P.1651.
110. Rudge A., Raistrick L., Gottesfeld Sh., Ferraris J. // Electrochim. Acta. 1994. V.39. P.273.

111. Neagele D. // *Electronic Properties of Conjugated Polymers III* / Ed. H.Kuzmany, M.Mehring, S.Roth. Berlin: Springer-Verlag, 1989.
112. Rudge A. et al. // *J. Power Sources*. 1994. V.47. P.89.
113. Heinze R. // *Top. Cur. Chem*. 1990. V.152. P.1.
114. Hug R., Farrington G.S. // *J. Electrochem. Soc.* 1984. V.131. P.819.
115. Diaz A.F., Cstilio J.L., Logan J.A., Lee W-Y. // *J. Electroanal. Chem.* 1981. V.129. P.115.
116. Otero T.F., Tejada R., Elola A.S. // *Polymer*. 1987. V.28. P.651.
117. Street G.B. et al. // *J. Phys. C 3*. 1983. V.44. P.599.
118. Gottesfeld S., Redondo A., Feldberg S.W. // *J. Electrochem. Soc.* 1987. V.134. P.271.
119. Kalaji M., Peter L.M., Abrantes L.M., Mesquita J.C. // *J. Electroanal. Chem.* 1989. V.274. P.289.
120. Kogan I., Gedrovich G., Rudakova M., Fokeeva L. // *Int. Workshop on Electrochem. of Electroactive Polymer Films: Abstracts. Moscow, Russia, 1995*. P.18.
121. Kaneto K. et al. // *J. Chem. Soc. Farad. Trans. 1*. 1982. V.78. P.3417.
122. MacDiarmid A.G., Kaner R.B., Mammone R.J., Heeger A.J. // *J. Phys. C 3*. 1983. V.44. P.543.
123. Kaner R.B., MacDiarmid A.G. // *J. Chem. Soc. Farad. Trans. 1*. 1984. V.80. P.2109.
124. Maxfield M., Mu S.L., MacDiarmid A.G. // *J. Electrochem. Soc.* 1985. V.132. P.838.
125. Kaner R.B., MacDiarmid A.G. // *Synthetic Metals*. 1986. V.14. P.3.
126. Caja J., Kaner R.B., MacDiarmid A.G. // *J. Electrochem. Soc.* 1984. V.131. P.2744.
127. Ignatious F., Francois B., Mathis C. // *Polymer*. 1990. V.31. P.1108.
128. Fouletier M., Degott P., Armand M.B. // *Solid State Ionics*. 1983. V.8. P.165.
129. Kaner R.B., Porter S.J., Nairns D.P., MacDiarmid A.G. // *J. Chem. Phys.* 1989. V.90. P.5102.
130. Nagatomo T., Ichikawa C., Omoto O. // *Synthetic Metals*. 1987. V.18. P.649.
131. Armand M. // *J. Phys. C 3*. 1983. V.44. P.551.
132. Diaz A.F., Clarke T.C. // *J. Electroanal. Chem.* 1980. V.111. P.115.
133. Will F.G. // *J. Electrochem. Soc.* 1985. V.132. P.2351.
134. Padula A., Scrosati B., Schwarz M., Pedretti U. // *J. Electrochem. Soc.* 1984. V.131. P.2761.
135. Deitz K.H., Beck F. // *J. Appl. Electrochem.* 1985. V.15. P.159.
136. Farrington G.C., Scrosati B. // *J. Electrochem. Soc.* 1984. V.131. P.7.
137. Shacklette L.W., Toth J.E., Murthy N.S., Baughman R.H. // *J. Electrochem. Soc.* 1985. V.132. P.1629.
138. Baughman R.H. et al. // *Mol. Cryst. and Liq. Cryst.* 1985. V.118. P.253.
139. Писаревская Е.Ю., Леви М.Д. // *Электрохимия*. 1991. Т.27. С.1469.
140. Levi M.D., Pisarevskaya E.Yu., Molodkina E.B., Danilov A.I. // *Synthetic Metals*. 1993. V.54. P.195.
141. Kaneto K., Ura S., Yoshino K., Inuishi Y. // *Jap. J. Appl. Phys.* 1984. V.23. P.L189.
142. Roncali J. // *Chem. Rev.* 1992. V.92. P.711.
143. Borjas R., Buttry D.A. // *Chem. Mater.* 1991. V.3. P.872.
144. Crooks R.M., Chyan O.M.R., Wrighton M.S. // *Chem. Mater.* 1989. V.1. P.2.
145. Sato M.-A., Tanaka S., Kaeriyama K. // *Macromol. Chem.* 1989. V.190. P.1233.
146. Kaeriyama K., Tanaka S., Sato M.-A., Hamada K. // *Synthetic Metals*. 1989. V.28. P.C611.
147. Roncali J. et al. // *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1990. P.414.
148. Youssoufi H.K. et al. // *Synthetic Metals*. 1991. V.41-43. P.2916.
149. Ferraris J.P., Lambert T.L. // *J. Chem. Soc. Chem. Comm.* 1991. P.1268.
150. Carlberg J.C., Inganäs O. // *J. Electrochem. Soc.* 1997. V.144. P.L61.
151. Sarker H. Et al. // *Synthetic Metals*. 1997. V.88. P.179.
152. Soudan P., Ho H., Breau L., Belanger D. // *The 9th Int. Seminar on Double Layer Capacitors and Similar Energy Storage Devices. Deerfield Beach, Florida, 1999*. V.9.
153. Ferraris J.P., Eissa M.M., Brotherton I.D., Loveday D.C. // *Chem. Mater.* 1998. V.10. P.3528.
154. Shi S.Z., Davey J., Ren X., Gottesfeld Sh. // *Proc. The 8th Int. Seminar on Double Layer Capacitors and Similar Energy Storage Devices. Deerfield Beach, Florida, 1998*. V.8.
155. Li L., Loveday D.C., Ferraris J.P. // *Prog. 9th Int. Seminar on Double Layer Capacitors and Similar Energy Storage Devices. Deerfield Beach, Florida, 1999*. V.9.
156. Золотова Т.К., Шлепаков А.В., Вольфович Ю.М. // *Электрохимия*. 1993. Т.29. С.627.
157. Volkovich Yu.M., Bagotzky V.S., Zolotova T.K., Pisarevskaya E.Yu. // *Electrochim. Acta*. 1996. V.41. P.1905.
158. Volkovich Yu.M., Levi M.D., Zolotova T.K., Pisarevskaya E.Yu. // *Polymer Communications*. 1993. V.34. P.2443.
159. Volkovich Yu.M., Zolotova T.K., Levi M.D., Letuchy Ya.A. // *Adv. Mater.* 1993. V.5. P.274.
160. Volkovich Yu.M. et al. // *Electrochim. Acta*. 1999. V.44. P.1543.
161. Вольфович Ю.М., Багоцкий В.С., Сосенкин В.Е., Школьников Е.И. // *Электрохимия*. 1981. Т.16. С.1620.
162. Volkovich Yu., Bagotzky V.S. // *J. Power Sources*. 1994. V.48. P.327, 339.
163. Вольфович Ю.М., Бобе С.Л., Шлепаков А.В., Багоцкий В.С. // *Электрохимия*. 1993. Т.29. С.647.
164. Beliakov A.I., Brintsev A.M. // *Proc. 7th Int. Seminar on Double Layer Capacitors and Similar Energy Storage Devices. Deerfield Beach, Florida, 1997*. V.7.
165. Beliakov A.I. // *Proc. 8th Int. Seminar on Double Layer Capacitors and Similar Energy Storage Devices. Deerfield Beach, Florida, 1998*. V.8.
166. Beliakov A.I., Brintsev A.M. // *Proc. 9th Int. Seminar on Double Layer Capacitors and Similar Energy Storage Devices. Deerfield Beach, Florida, 1999*. V.9.
167. Varakin I.N. et al. // *Proc. 7th Int. Seminar on Double Layer Capacitors and Similar Energy Storage Devices. Deerfield Beach, Florida, 1997*. V.7.
168. Varakin I.N. et al. // *Proc. 8th Int. Seminar on Double Layer Capacitors and Similar Energy Storage Devices. Deerfield Beach, Florida, 1998*. V.8.
169. Varakin I.N., Klementov A.D., Litvinenko S.V. // *Proc. 9th Int. Seminar on Double Layer Capacitors and Similar Energy Storage Devices. Deerfield Beach, Florida, 1999*. V.9.
170. Zheng J.P., Ding S.P., Jow T.R. // *Proc. 7th Int. Seminar on Double Layer Capacitors and Similar Energy Storage Devices. Deerfield Beach, Florida, 1997*. V.7.
171. Evans D. A. // *Proc. 7th Int. Seminar on Double Layer Capacitors and Similar Energy Storage Devices. Deerfield Beach, Florida, 1997*. V.7.
172. Вольфович Ю.М. // *Электрохимия*. 1978. Т.14. С.546, 831, 1477.
173. Григорьев В. // *Электронные компоненты*. 2000. № 2. С.2.
174. Kötz R., Carlen M. // *Electrochim. Acta*. 2000. V.45. P.2483.