### ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ СУПЕРКОНДЕНСАТОРЫ <sup>и</sup> ЕМКОСТНАЯ ДЕИОНИЗАЦИЯ ВОДНЫХ РАСТВОРОВ

### Вольфкович Ю.М.

Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН **«Нет ничего практичнее хорошей теории»**. Густав Кирхгоф

ФУНДАМЕНТАЛЬЫЕ ОСНОВЫ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИХ СУПЕРКОНДЕНСАТОРОВ И ЕМКОСТНЫХ ДЕИОНИЗАТОРОВ:

#### 1) ТЕОРИЯ ДВОЙНОГО ЭЛЕКТРИЧЕСКОГО СЛОЯ

2) ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ КАПИЛЛЯРНЫХ ЯВЛЕНИЙ В ВЫСОКОДИСПЕРСНЫХ УГЛЕРОДНЫХ НАНОМАТЕРИАЛАХ.

ДЛЯ ЕМКОСТНЫХ ДЕИОНИЗАТОРОВ ТАКЖЕ: 3) ФИЗИКО- ХИМИЧЕСКАЯ ГИДРОДИНАМИКА «ЭКОНД» Пуск двигателей автомобилей, тракторов, локомотивов, Москва стационарных и судовых двигателей и т.п. в в любых климатических условиях или от разряженной АБ



Конденсаторная система \_\_\_\_пуска (КСП)

Тип Bec P<sub>max</sub>, C, U, Объем, I<sub>max.</sub>, ИКЭ, ИКЭ, Примечания дм<sup>3</sup> B Φ кВт A кДж/В КГ 25/1414 255 16,3 2300 11,4 27,0 Пуск двигателей легковых и грузовых автомобилей, 28 2800 40/28100 39,2 15,0 32,0 лодочных моторов, тракторов, автобусов, комбайнов, 28 38,0 60/28 160 65,3 4600 18,7 рефрижераторных вагонов. 40/64 **64** 23,0 93,8 2125 17,2 38,0 Пуск двигателей локомотивов, дизельных поездов. 96 40/96 8,50 86,4 1300 16,2 34,0

The main advantages of the DesEl System over conventional water treatment technologies are:

- 1. No sub 15 micron-filtration required.
- No sustained concentrate leading to the formation of precipitates and fouling.
- Extremely high water recoveries coupled with high ion removal efficiencies.
- 4. Long life cycle of capacitor materials.
- 5. Low maintenance.
- No continued addition of salts to treated water as with ion exchange.
- Chemically stable components preclude the introduction of foreign materials into the treatment stream.
- Readily removes problem contaminants such as nitrate, perchlorate and arsenic.
- Can be designed to preferentially remove contaminants without complete deionization of the water stream.
- Can be operated at various levels of ion removal and water recovery efficiencies.



Figure 2. DesEl Bench Scale Test Unit

#### Форма разрядно-зарядных гальваностатических кривых электрохимического конденсатора



#### Схема устройства и работы двойнослойного конденсатора (ДСК)



### Двойнослойные конденсаторы. Основы



# Характеристики различных перезаряжаемых устройств

Устройства	Толщина обклад- ки, нм	Удельная мощ- ность, Вт/л	Удельная энер- гия, Втч/л	Время пере- заряд а	Количест- во цик- лов
Аккумуляторы	-	10 <sup>2</sup>	50 - 250	<b>10<sup>3</sup> - 10<sup>4</sup></b>	3x10 <sup>2</sup> - 2x10 <sup>3</sup>
Псевдоконденса- торы	-	$10^2 - 3x10^2$	10 - 50	10 <sup>2</sup> - 10 <sup>3</sup>	10 <sup>4</sup> -10 <sup>6</sup>
Двойнослойные конденсаторы (ДСК)	0.3 – 1	<b>10<sup>3</sup> - 10<sup>4</sup></b>	1 - 20	<b>10</b> <sup>-2</sup> - <b>10</b> <sup>0</sup>	10 <sup>5</sup> -10 <sup>6</sup>
Электролитические конденсаторы	10 <sup>3</sup>	10 <sup>4</sup> - 10 <sup>5</sup>	3x10-2	10 <sup>2</sup> - 10 <sup>3</sup>	106
Бумажные конденсаторы	2x10 <sup>4</sup> -4x10 <sup>4</sup>	> 10 <sup>7</sup>	<10-3	< 10 <sup>3</sup>	>10 <sup>6</sup>

#### Диаграмма Регоне для перезаряжаемых электрохимических устройств: зависимости удельной мощности от удельной энергии



### Преимущества ДСК перед аккуммуляторами :

- Практически идеальная обратимость.
- Практически неограниченная циклируемость: 100000-10000000 циклов.
- Очень высокая удельная мощность:
  - 1 10 кВт/л.
- Малое время заряда: секунды, минуты.
- Очень широкий температурный диапазон: -50оС +50оС.
- Высокая надежность. Большой срок службы: 10 лет и более.
- Полная герметичность и отсутствие необходимости обслуживания.
- Отсутствие токсичных компонентов. Экологическая чистота.
- Отсутствие драгоценных и цветных металлов, только для токоотводов.
- Определение величин оставшейся емкости из величины напряжения.

# Некоторые области применения суперконденсаторов:

#### СК силового типа

- 1. В пусковых конденсаторных системах автомобилей и тепловозов для увеличения ресурса аккумулятора.
- 2. В комбинации с двигателями внутреннего сгорания в целях рекуперации энергии торможения автомобиля и тепловоза.
- 3. В устройствах импульсной техники: электроприводы, рентгеновские аппараты, аппараты точечной сварки.

#### СК энергетического типа

- 4. В комбинации с топливными элементами в электромобиле.
- 5. Буферные накопители энергии для сглаживания пиковых нагрузок электрических подстанций
- 6. В источниках бесперебойного питания, например, в компьютерах.
- 7. В энергетических и информационных портативных устройствах.и др.
- 8. Замена аккумуляторных батарей в электрическом транспорте по заданному маршруту в том числе в закрытых помещениях (магазины, склады, оранжереи, животноводческие фермы и птицефермы, экологические зоны и т.п.).

$$\frac{\partial J^{+}}{\partial x} = \frac{\partial}{\partial x} \left( D^{+} \frac{\partial c}{\partial x} + D^{+} c \frac{\partial \tilde{E}}{\partial x} \right) = \frac{Si(\tilde{E})}{F}, \quad (4)$$

$$\frac{\partial J^{-}}{\partial x} = \frac{\partial}{\partial x} \left( D^{-} \frac{\partial c}{\partial x} - D^{-} c \frac{\partial \tilde{E}}{\partial x} \right) = \frac{Si(\tilde{E})}{F}.$$
 (5)

$$J^{-} = -J^{+}.$$
 (6)

$$\frac{\partial c}{\partial x} = -\left(\frac{D^+ - D^-}{D^+ + D^-}\right)c\frac{\partial \tilde{E}}{\partial x} = (t^- - t^+)c\frac{\partial \tilde{E}}{\partial x}, \qquad (7)$$

$$D^{j} = t^{j} \kappa R T / c F^{2}, \qquad (8)$$

$$2t^{+}t^{-}\kappa\frac{\partial^{2}E}{\partial x^{2}} = Si(E), \qquad (9)$$

i = Cs 
$$\partial E / \partial \tau$$
,

#### Cs - емкость ДЭС, т - время.

Ю.М. Вольфкович, В.М. Мазин, Н.А. Уриссон, Электрохимия, 34 (1998) 825.



Разрядно-зарядные кривые,рассчитанные (1) и экспериментальные (2); (а) и(b) : 10 N KOH, (а): 0,03 и (б): 0,16 А/см2 ; (в): 1 M LiAIF4 + ГБЛ , 0,016 мА/см2.

Ю.М. Вольфкович, В.М. Мазин, Н.А. Уриссон, Электрохимия, 34 (1998) 825.

#### Максимальная электростатическая удельная энергия ДСК q q $Amax = \int E dq = \int q / C dq$ 0 0 $C = q / \Delta U$

∆ U, q - максимальные напряжение и,заряд

$$A = (1/2) C [(Umax)^{2} - (Umin)^{2}]$$
$$A_{max} = (1/2) C (Umax)^{2}$$

Удельная энергия в зависимости от тока разряда в электролитах: 1 - 35% H2SO2, 2 - 1N KOH, 3 - 1 M LiAIF4 + ГБЛ, I = 10 мА/см2



Ю.М. Вольфкович, В.М. Мазин, Н.А. Уриссон, Электрохимия, 34 (1998) 825.

#### Ионнные жидкости - электролиты ДСК

ILs where cation is ethyl-methylimidazolium (EMI) with different anions



#### Использование ионных жидкостей

в качестве электролита обеспечивает существенное расширение окна потенциалов и значительное увеличение удельной энергии энергетического суперконденсатора. На рисунке для сравнения приведены потенциодинамические кривые ОСУНТ для электролита в виде ионной жидкости (метил-3-бутилимидазолий тетрафторборат) и для сернкислотного электролита.



#### Поверхностные углеродсодержащие группы

Попытки охарактеризовать относительные количества различных функциональных групп на ОУ в связи с их нонообменными свойствами делались во многих работах. Так, в [107, 106] сделан вывод о том, что катконный обмен в водных растворах на фенолальдегидном угле, окисленном воздухом, обусловлен кислотными группами трех типов — карбоксильными, фенольными и относительно свободными ионами водорода.

В работах Бема и сотрудников, обобщенных в [57], для характеристики поверхностных групп угли титровали основаниями различной силы — NaHCO<sub>3</sub>, Na<sub>3</sub>CO<sub>3</sub>, NaOH и C<sub>2</sub>H<sub>3</sub>ONa, считая, что бикарбонат натрия нейтралязует наиболее сильнокислотные центры, сода — их же и слабокислотные карбоксильные группы, щелочь — вдобавок и фенольные, тогда как этилат натрия может взаимодействовать даже с еще менее кислыми кислородосодержациями группами, например спиртовыми гидроксилами. На основании анализа этих данных, в сочетании с результатами химического анализа, был сделан вывод о существовании на OУ по крайней мере четырех типов поверхностных структур:



Авторы считали, что при недостатке воды при окнсленни вероятнее всего будет образовываться группировка (а), главной частью которой является своеобразный поверхностный ангидрид карбоновой кислоты (см. также [64, 8], 82]). В результате гидратации группировка (а) переходит в структуру (б), включающую карбоксильную группу, фенольные гидроксилы и четырехчленное лактонное кольцо, которое при соответствующих условиях, например под действием соды, может разыкаться с перегруппировкой в хиноидную структуру и образованием еще одной карбоксильной группы. Этому обстоятельству авторы приписывают, в частности, неодинаковую кислотность поверхностных карбоксильных групп. И, наконец, структуры (е) и (г) содержат типичные карбоксильные и фенольные кислотные группировки, более или менее ионизированые. И. А. Кузин и его сотруданки [79, 80, 212] тоже показали, что

и. А. Кузин и его сотрудники (19, 80, 212) тоже показали, что на ОУ содержатся фенольные и карбоксильные группы и сильнокислотные группировки, причем относительное количество их зависит от способа и степени окисления.

В работах [15, 93] даются похожие, но несколько иные схемы поверхностных группировок ОУ:



Приведенные схемы основаны на большом и разнообразном экспериментальном материале по изученню химической природы поверхности окисленных углеродных материалов, но они в общем не могут считаться вполне определенными и окончательными. Хотя основной структурный элемент всех углей, как уже упоминалось, представляет собой систему конденспрованных ароматических колец и связанных с ними цепочек линейно полимеризованного углерода, несущих разнообразные функциональные группы, все же на углях нельзя выделить регулярные образования, подобные элементарной ячейке синтетической ионообменной смолы и пока нет способов, позволяющих достоверно определить взаимное расположеиме разлечные далее (например, на стр. 131), схемы могут рассматриваться лишь как более или менее вероятные приближения к истинной картине поверхности окисленных углей.

При исследовании ионообменников количество и качество отдельных типов функциональных групп, способных к обмену ионов, чаще всего оценивают на основании анализа кривых титрования. По виду этих кривых (pH раствора как функция количества добавленной щелочи или кислоты, зависимость количества поглощенных иоков — абсолютного или относительного — от pH) можно при-

26

27

### Плотный ДЭС (Гельмгольца)



#### Зависимости тока от потенциала для: а) псевдоконденсатора; б) идеального ДСК



## Двойнослойная емкость и фарадеевская псевдоемкость АУ в конц. серной кислоте



А.Ю. Рычагов, Ю.М. Вольфкович, Электрохимия. 44 (2008) 1343.

## Механизмы малообратимого и обратимого процессов (C6H):





А.Ю. Рычагов, Ю.М. Вольфкович, Электрохимия. 44 (2008) 1343.

#### Схематичное изображение структуры глубоко заряженного угольного электрода



#### АВТОМАТИЗИРОВАННЫЙ ЭТАЛОННЫЙ ПОРОМЕР, Porotech, Canada



Yu. M. Volfkovich, I.A. Blinov, V.E. Sosenkin, US Patent 6,298,711, 2001.

Зависимость емкости, полученной из данных импеданса, от частоты при потенциалах, В (о.в.э.): *1* – -0,1; *2* – 0,0; *3* – 0,1; *4* – 0,2; *5* – 0,3; *6* – 0,4; 7 – 1,0.



А.Ю. Рычагов, Ю.М. Вольфкович, Электрохимия, 43, (2007) 1273.

#### Лестничная эквивалентная схема



А.Ю. Рычагов, Ю.М. Вольфкович, Электрохимия, 43, (2007) 1273.

# Структура углеродных однослойных нанотрубок (СЭМ)



#### Обратимость процесса заряжения ДЭС в углеродных наноматериалах



#### Структура графенов (ТЭМ)



#### Псевдоконденсаторы. Вольтамперограммы для плёнки RuO<sub>2</sub> в 1M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>



#### Псевдоконденсаторы. Циклическая вольтамперограмма для полианилина в 1N H2SO4



#### Композитные ДСКпсевдоконденсаторы

#### **Composite PAn- base – MWNT**





SEM images of powder of (a) pure EB powder and (b) EB–MWNT composite.



X-ray diffractograms of powder materials of EB, EB–MWNT and MWNTs.



Current collector





Сопоставление расчетной (1) и экспериментальной (2) разрядных кривых для соли ПАНВF4 1 M Li BF4 в ГБЛ, I = 2 мА/ см2.



Yu. M. Volfkovich, A. G. Sergeev, T. K. Zolotova, O.N. Efimov, E.P. Krinichnaya, Electrochim. Acta, 44 (1999) 1543.

#### Конденсатор на основе производных политиофена (Лос Аламосская лаб. США)



Figure 4. Pulsed discharge performance of a single-cell PFPT ultracapacitor: variation of cell voltage during  $2.7 \times 10^6$  eycles of 5 ms discharge pulse at 100 mA/cm<sup>2</sup> followed by 10 mA/cm<sup>2</sup> charging to 2.8 V and holding the voltage for 100 ms.

#### Гибридный суперконденсатор: C/ H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>/ PbSO<sub>4</sub> ЗАО «ИНКАР» - ИЭЛ РАН



- 3 токоотвод отрицательного электрода,
- 4 отрицательный электрод,
- 5 положительный электрод,
- 6-пористый сепаратор

Yu.M. Volfkovich, P. Shmatko, US Patent 6,628,504 (2003).

#### Основные характеристики гибридного конденсатора ЗАО «ИНКАР» - ИЭЛ РАН

- Удельная весовая энергоемкость: 15 20 Втч/кг.
- Максимальное напряжение разряда: 2,2 В.
- Внутренннее сопротивление:3 5 мОм.
- Цклический ресурс:10000 циклов
- Время заряда: 20- 30 мин.
- Диапазон рабочих температур:
- -40 ÷ +60 °C

### Емкостной деионизационный метод опреснения и очистки воды



### **The Water Crisis**



Serious shortages now in Middle East and Africa. World Bank projects 2.5 billion people by year 2025 will not have access to clean drinking water.

# Основные применяемые способы деионизации водных растворов:

- Дистилляция

- Электродиализ

- Обратный осмос

## Емкостное деионизационное обессоливание водных растворов



#### Shematic representation of adsorption – regeneration capacitive deionisation set



Fig. 12. Schematic representation of an electrochemical adsorption-regeneration cell. Reprinted with permission from Farmer et al. [48] and the American Chemical Society.

#### Установка Samsung Electronics для деионизации водных растворов



## Модель динамической ячейки для деионизации водных растворов



## Наша модель для деионизационной ячейки Samsung Electronics Co.

The model 2D



#### **Typical Charge-Discharge Curve**



# Уравнения для динамической ячейки

$$C_{s} \frac{\partial \Phi - \Phi_{c}}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left( k_{E} \frac{\partial \Phi}{\partial x} \right) + \frac{\partial}{\partial x} \left( k_{E} (t_{+} - t_{-}) \frac{RT}{F} \frac{\partial \log c}{\partial x} \right)$$
$$\mathcal{E}_{E} \frac{\partial c}{\partial t} + v_{y} \frac{\partial c}{\partial y} = D_{E} \frac{\partial^{2} c}{\partial x^{2}} - \frac{C_{s}}{F} A_{E} \frac{\partial \Phi - \Phi_{c}}{\partial t} - k_{A} c$$

Y. Volfkovich, D.A. Bograchev, A.Y. Rychagov, D. Park. Book of Intern. Membrane Conference. Tuapse. 2009.

#### Учет пористой структуры



Интегральные порограммы <sup>Fig. 1</sup> угольных электродов

$$\varepsilon \frac{\partial \mathbf{c}}{\partial \mathbf{t}} = \mathbf{D} \Delta \mathbf{c} - \mathbf{v} \nabla \mathbf{c} \dots$$
Электроадсорб.....

$$\rho = \frac{1}{9} \int \frac{d9}{dr} r^2 dr$$
$$K = \xi 9 \rho$$
$$j_c = -c \frac{K}{\mu} \frac{dp}{dx}$$

$$k = \varepsilon^n k_0 \qquad D = \varepsilon^n D_0$$

n=2 -3 ; Соотношение Арчи

# Двойной электрический слой в порах разных диаметров



## Ионная электропроводность в порах электродов

K = Kv (C) + SKs (1)

К - суммарная ионная электропроводность в порах

КV (C) - электропроводность ионов в объеме поры

C(x,y,t) – концентрация ионов в объеме поры

S – удельная поверхность

Ks - поверхностная проводимость = продольная электропроводность ДЭС

$$Ks = KsG + Ks(E)$$
 (2)

KSG - поверхностная проводимость поверхностных групп Ks (E) - продольная электропроводность ДЭС, обусловленная электростатикой

При C = 0 K = SKs (3)

Conductivity of a solution in pores is a sum of volume and surface conductivity. The surface conductivity  $K_s$ is a longitudinal conductivity of EDL:  $K = K_v + SK_s$ .  $K_v = nC$ , C - ion concentration, S - surface area In end of deionization process  $K_v \sim 0$  and  $K \sim SK_s$ 



#### Циклические вольт- фарадные кривые. Зависимости емкости ДЭС от потенциала



### Изменение средней концентрации раствора в процессе стадий адсорбции и десорбции ионов



Y. Volfkovich, D.A. Bograchev, A.Y. Rychagov, D. Park. Book of Intern. Membrane Conference. Tuapse. 2009

# Concentration field (v=0.2 cm/s, Ls=0.04cm, T=5s)



Y. Volfkovich, D.A. Bograchev, A.Y. Rychagov, D. Park. Book of Intern. Membrane Conference. Tuapse. 2009

# Concentration field (v=0.2 cm/s, Ls=0.04cm, T=99s)



Y. Volfkovich, D.A. Bograchev, A.Y. Rychagov, D. Park. Book of Intern. Membrane Conference. Tuapse. 2009

### Сравнение расчетной и экспериментальной зависимостей тока от времени адсорбции



Y. Volfkovich, D.A. Bograchev, A.Y. Rychagov, D. Park. Book of Intern. Membrane Conference. Tuapse. 2009

**Composition of water solution** 

Na<sup>+</sup>, Ca<sup>2+</sup>, Mg<sup>2+</sup>, HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>, Cl<sup>-</sup>, SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>

Average concentrations : from 0.01N до 0.0002 N

Specific conductivity: from 1.9 to 0.04 mS/cm

#### Список основных публикаций и соавторов

- 1. Ю.М. Вольфкович, В.М. Мазин, Н.А. Уриссон, Электрохимия, 34 (1998) 825.
- 2. Yu.M. Volfkovich, P. Shmatko, US Patent 6,628,504 (2003).
- 3. Ю.М. Вольфкович, Т.М. Сердюк, Электрохимия, 38 (2002) 1043.
- 4. Ю.М. Вольфкович, И.А. Блинов, В.Е. Сосенкин, Патент РФ № 1686918 (1999).
- 5. Yu.M.Volfkovich, A.Yu. Rychagov, N.A. Urisson, P.A. Shmatko, US Patent 6,706,079 (2004).
- 6. Yu.M. Volfkovich, V.S. Bagotzky, V.E. Sosenkin, In: Colloid and Surfaces. 187 (2001) 349.
- 7. A. I. Belyakov, Yu.M. Volfkovich, at al., US Patent 6,195,252 B1 (2001).
- 8. V.I. Vasechkin, Yu.M. Volfkovich, P.A. Shmatko at al., US Patent 6,335,858 (2002).
- 9. V.I. Vasechkin, Yu.M. Volfkovich, P.A. Shmatko, US Patent 6,426,862 (2002).
- 10. Yu. M. Volfkovich, A. G. Sergeev, T. K. Zolotova, S.D. Afanasiev, O.N. Efimov, E.P. Krinichnaya, Electrochimica Acta, 44 (1999) 1543.
- 11. Yu. M. Volfkovich, I.A. Blinov, V.E. Sosenkin, US Patent 6,298,711, 2001.
- 12. Yu. M. Volfkovich, P. Shmatko, US Patent 6,466,429 (2002).
- 13. Y. M. Volfkovich, A.Y. Rychagov, N. A. Urisson, T. M. Serdyuk. US Patent No. 7,006,346.
- 14. Y.M. Volfkovich, A.V. Sakars, A.A. Volinsky. International Journal of Nanotechnology (IJNT), Volume 2 , Issue 3, 2005, p.192-302.
- 15. Yu. M. Volfkovich, I.A. Blinov, V.V., V.E. Sosenkin, CA Patent 2276380, 2000.
- 16. Yu. M. Volfkovich, I.A. Blinov. CA Patent 2473293, 2005.
- 17. V.I. Vasechkin, Yu.M. Volfkovich, P.A. Shmatko, O.G. Dashko. EP 1043743, 2006.
- 18. А.Ю. Рычагов, Ю.М. Вольфкович, Электрохимия. 44 (2008) 1343.
- 19. А.Ю. Рычагов, Ю.М. Вольфкович, Электрохимия, 43, (2007) 1273.
- 20. Ю.М. Вольфкович, Т.М. Сердюк, Электрохимическая энергетика, 1 (2001) 14
- 21. Ю.М. Вольфкович, А.Ю. Рычагов, В.Е.Сосенкин, А.В. Крестинин, Электрохимическая энергетика, 8 (2008) 106.
- 22. Y. Volfkovich, D.A. Bograchev, A.Y. Rychagov, D. Park. Book of Intern. Membrane Conference. Tuapse. 2009.
- 23. О.А. Хазова, Н.А. Майорова, Е.К. Тусеева, Ю.М. Вольфкович, В.Е. Сосенкиин, А.В. Крестинин, Г.И. Зверева, Электрохимия 45 (2009)

### БЛАГОДАРЮ ЗА ВНИМАНИЕ !