

ELEKTROKEMIJSKI KONDENZATOR

D. Kek, J. Jamnik, S. Pejovnik

KLJUČNE BESEDE: elektrokemijski kondenzatorji, elektrolitski kondenzatorji, dvoplastni kondenzatorji, električna dvoplast, adsorpcija na fazni meji, impedančna spektroskopija, frekvenčni odziv, električne lastnosti, primerjava parametrov

POVZETEK: Podane so lastnosti in princip delovanja elektrokemijskega kondenzatorja. Delovanje tega elementa temelji na izkoriščanju nastanka električne dvoplasti na fazni meji elektroda-elektrolit. To predstavlja nov način tehnološkega izkoriščanja shranjevanja električne energije v obliki elektrostatskega polja znotraj dvosloja (dvoslojni kondenzator) ali pa v obliki sekundarnih kemijskih vezi med adsorbantom in polarizabilno elektrodo (superkondenzator).

V eksperimentalnem delu poročamo o primerjavi frekvenčnih odzivov elektrokemijskega kondenzatorja s frekvenčnimi odzivi klasičnega elektrolitskega kondenzatorja. Elektrokemijski kondenzator je praktično uporaben le pri frekvencah, nižjih od 0.1 Hz, elektrolitski kondenzator pa se lahko uporablja vse do frekvence 10000 Hz. V delu podajamo model, ki kvalitativno opisuje opažen pojav.

ELECTROCHEMICAL CAPACITOR

KEY WORDS: electrochemical capacitors, electrolytic capacitors, double-layer capacitors, electrical double-layer, adsorption at the electrode-electrolyte interface, impedance spectroscopy, frequency response, electrical properties, comparison of parameters

ABSTRACT: In this paper properties and operating principles of an electrochemical capacitor are presented. This recently developed storage element operates on the basis of the so-called electrical double-layer that is formed at an electrode-electrolyte interface. This is an essentially new way of technological utilization of electric energy stored in the form of electrostatic field inside the double-layer (double-layer capacitor) or in the form of secondary chemical bonds between an adsorbant and a polarisable electrode (supercapacitor).

In the experimental part it is reported on a comparison between the frequency responses of an electrochemical and a classical electrolytic capacitor. The former is only applicable at frequencies lower than 0.1 Hz whereas the latter may be used even up to 10 000 Hz. At the end a model that qualitatively explains this phenomenon is presented.

1. UVOD

V elektrokemijskem kondenzatorju se shranjuje naboj v tako imenovani električni dvoplasti ob fazni meji elektroda - elektrolit. Dvoplast sestavljajo elektroni v polarizabilni elektrodi na eni strani in ioni iz raztopine, ki nevtralizirajo naboj elektrodne površine, na drugi strani. Napetost na kondenzatorju je omejena z razkrojno napetostjo, ki ustreza izbranemu elektrolitu.

Površina fazne meje je v primeru elektrode, ki je sestavljena iz porozne keramike ali prevodnih saj, zelo velika, kar je eden od vzrokov za relativno visoke kapacitivnosti elektrokemijskega kondenzatorja.

Namen članka je predstaviti lastnosti in princip delovanja elektrokemijskega kondenzatorja. V prvem delu so predstavljene teoretične osnove elektrokemijskega kondenzatorja. V drugem delu so podani eksperimentalni rezultati merjenja impedance elektrokemijskega kondenzatorja in njihovo ujemanje s teoretičnimi napovedmi. Vzporedno podajamo tudi rezultate impedančnih meritev klasičnega elektrolitskega kondenzatorja in primerjavo med obema tipoma kondenzatorjev.

2. TEORETIČNE OSNOVE

2.1 Fazna meja

Osnova elektrokemijskega kondenzatorja je dvofazni sistem elektroda - elektrolit in električni dvosloj na tej fazni meji.

Meja med dvema fazama je lahko povsem polarizabilna ali povsem nepolarizabilna.

Pri povsem nepolarizabilni (reverzibilni) meji lahko poteka elektrokemijska reakcija med elektrodo in prevodnim elektrolitom tako rekoč brez aktivacijske energije. Taka meja je idealna za galvanske člene in nima kapacitivnih lastnosti.

Drugo skrajnost predstavlja povsem polarizabilna meja, ki ne prevaja enosmerne električnega toka. Reakcija med t.i. polarizabilno elektrodo in elektrolitom ne poteka, če je napetost na elektrodi manjša kot razkrojna napetost, ki povzroča elektrolizo raztopine.

Prav zato, ker polarizabilna meja ne prevaja enosmerne električnega toka, jo lahko uporabimo kot kondenzator.

2.2 Električni dvosloj na fazni meji

Vsaka elektrodna površina, ki je v stiku z elektrolitom, se vsaj delno nabije. Na elektrodi je zato potencial drugačen kot v glavni masi elektrolita. Površina polarizabilne elektrode se lahko nabije zaradi:

- vsiljevanja potencialne razlike z zunanjim virom napolitosti
- adsorpcije ionov na površino
- zaradi vzpostavitve termodinamskega ravnotežja

Pojave v dvosloju je razlagalo več avtorjev. Znani so trije modeli električnega dvosloja /2/. Helmholtzov in Guy-Chapmanov model sta pomankljiva, Sternov model pa dovolj dobro opiše izmerjene lastnosti elektrokemijskega dvosloja. Predpostavlja, da je presežek elektronov na elektrodi nevtraliziran z ioni, ki so delno imobilizirani na površini elektrode, delno pa se razširijo v raztopino. Imobilizirani ioni tvorijo Helmholtzov sloj. Difuzni sloj pa predstavljajo ostali ioni, ki so še potrebni za nevtralizacijo elektrodne površine in so zaradi termičnega gibanja razširjeni v raztopino.

Da bi opredelili lastnosti elektrokemijskega kondenzatorja moramo poznati kapacitivnost omenjenega kondenzatorja. Za določitev kapacitivnosti pa moramo vedeti, kako je ločitev naboja odvisna od spremembe električnega potenciala prek fazne meje.

Določitev kapacitivnosti dvosloja poteka tako, da najprej določimo kapacitivnost Helmholtzovega sloja in difuznega ter nato obe kapacitivnosti ustrezno seštejemo. S tem dobimo izraz za kapacitivnost celotnega dvosloja (Sternov model).

Kapacitivnost Helmholtzovega sloja je enaka kot za ploščati kondenzator in je določena z enačbo:

$$C_H = \epsilon \epsilon_0 \frac{S}{l} \quad (1)$$

kjer je ϵ relativna dielektričnost topila, ϵ_0 dielektrična konstanta vakuum, S površina elektrode ter l razdalja med središčem pozitivnega in negativnega naboja. Kapacitivnost difuznega sloja pa podaja enačba /2/:

$$C_D = \frac{dQ}{d\Phi_a} = \frac{\epsilon \epsilon_0}{x_A} \operatorname{ch} \left[\frac{F\Phi_a}{2RT} \right] \quad (2)$$

kjer je Φ_a električni potencial na zunanji površini Helmholtzovega sloja, F Faradayeva konstanta, T temperatura, R splošna plinska konstanta, x_A pa Debyeova dolžina definirana kot

$$x_A = \left[\frac{\epsilon \epsilon_0 RT}{2F^2 I} \right]^{1/2}, \quad I = \frac{1}{2} \sum_i z_i^2 \cdot c_i \quad (3)$$

I običajno imenujemo ionska jakost. Tako kapacitivnost imenujemo diferencialna, ker je, za razliko od navadne kapacitivnosti, odvisna od potenciala.

Celotna recipročna kapacitivnost je vsota recipročnih vrednosti obeh kapacitivnosti:

$$C_t = \frac{C_H C_D}{C_H + C_D} \quad (4)$$

Kapacitivnosti dvoplasti so reda velikosti 5 - 20 $\mu\text{F}/\text{cm}^2$.

Kadar so vrednosti za Helmholtzovo kapacitivnost (C_H) veliko večje od difuzne kapacitivnosti (C_D), lahko Helmholtzovo kapacitivnost zanemarimo in kot celotno kapacitivnost (C_t) vzamemo le kapacitivnost difuzne plasti ali obratno.

2.3 Adsorpcija na fazni meji

Če na fazni meji pride do adsorpcije ionov s sekundarnimi kemijskimi vezmi na površino polarizabilne elektrode, se kapacitivnost dvosloja poveča. Za določitev adsorpcijske kapacitivnosti potrebujemo zvezo med deležem Θ elektrodne površine, prekrite z adsorbiranimi ioni in potencialom Φ elektrode glede na izbrano referenčno točko, na primer glavno maso elektrolita. Najpreprostejšo zvezo dobimo tako, da v Langmuirjevi izotermi kemijski potencial zamenjamo z elektrokemijskim /3/:

$$\frac{\Theta}{1 - \Theta} = a \cdot \exp \left[-\frac{G}{RT} \right] \cdot \exp \left[-\frac{F\Phi}{RT} \right] \quad (5)$$

a je sorazmernostna konstanta. Izraz velja le, če je prosta energija adsorpcije G enaka na vsej površini in če ni interakcij med adsorbiranimi ioni.

Naboj je povezan z zasedenostjo površine z enačbo:

$$Q = \Theta Q_0 \quad (6)$$

kjer je Q_0 naboj pri popolni zasedenosti površine z eno plastjo ionov. Kapacitivnost adsorpcijske plasti dobimo po definiciji:

$$C = \frac{dQ}{d\Phi} = Q_0 \frac{zF}{RT} \Theta [1 - \Theta] \quad (7)$$

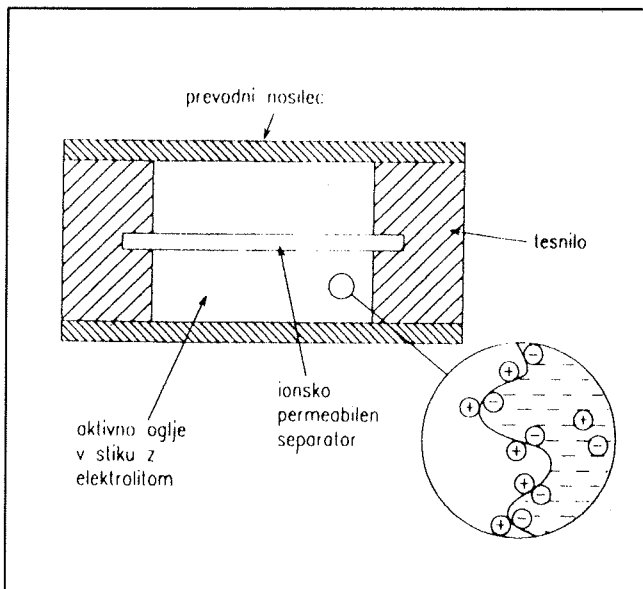
Velikostni red adsorpcijske kapacitivnosti je $100 \times C_{dl}$ oz. 500 - 2000 $\mu\text{F}/\text{cm}^2$.

3. Delovanje in klasifikacija elektrokemijskega kondenzatorja

Mehanizem shranjevanja naboja v elektrokemijskem kondenzatorju še ni povsem pojasnjen, lahko pa ga opišemo s teorijo električne dvoplasti.

Sestavni deli elektrokemijskega kondenzatorja:

Slika 1 kaže notranjo zgradbo celice, ki je sestavna enota elektrokemijskega kondenzatorja. Aktivni ogljik zapolnjuje prostor med izolacijskima gumijastima tesniloma, ki zapirata obe strani prevodne elektrode. Celica je hermetično zaprta. Delovanje celice izboljšamo s



Slika 1: Shema celice, ki je sestavna enota elektrokemijskega kondenzatorja.

tanko, ionsko permeabilno membrano. V njej je ionski prevodnik, ki deluje kot sito za molekule in ione določene velikosti. Prepušča pozitivne vodikove ione, večje hidroksilne pa ne.

Kot ionski prevodnik lahko uporabljamo vodni ali pa organski elektrolit. Kondenzatorji z organskim elektrolitom imajo višjo prebojno napetost (elektroliza nastopi pri višjih napetostih kot elektroliza vode) in so uporabni v širšem temperaturnem območju.

3.1 Delovanje celice:

Ko pritisnemo na elektrodi določeno napetost, pozitivni ioni potujejo skozi membrano proti negativni elektrodi, negativni ioni pa proti pozitivni elektrodi. Pozitivno in negativno nabito polarizabilno elektrodo (saje) ločuje separator oz. membrana. Med polarizabilno elektrodo in elektrolitom nastane potencialna razlika, podobno kot med ploščama kondenzatorja.

Elektrostatična energija se shrani v kondenzatorju v obliki separiranega naboja in jo podaja enačba:

$$E = \frac{1}{2} C \Delta \Phi^2 \quad (8)$$

kjer je $\Delta \Phi$ je potencialna razlika med obema fazama/1/. Kapacitivnost celice je sorazmerna s površino elektrod in obratno sorazmerna z medelektrodno razdaljo. Zaradi velike poroznosti saj in majhne razdalje med težiščem pozitivnega in negativnega naboja (radij enega iona), je kapacitivnost elektrokemijskega kondenzatorja za 3 do 5 velikostnih redov večja od klasičnega elektrolitskega kondenzatorja.

Nazivna napetost, s katero polnimo kondenzator, ni omejena s prebitjem dielektrika, ampak z napetostjo, kjer se začne elektroliza raztopine. To napetost povečamo

z zaporedno vezavo sestavnih enot: $U_{kon} = U_n \cdot \text{število celic}$. Kapacitivnost s številom celic pada, vendar po enačbi (8) energija narašča s kvadratom napetosti, torej hitreje kot s kapacitivnostjo. Ker potrošnika zanima predvsem to, koliko energije bo lahko shranil na čim manjši prostor, je povečanje števila sestavnih enot smiselno.

4. Eksperimentalno delo

Za merjenje električnih lastnosti kondenzatorjev smo uporabili impedančno spektroskopijo. To je metoda, s katero opisujemo elektrokemijske pojave v frekvenčnem prostoru. Temelji na principu merjenja tokovnega odziva sistema, ki smo ga vzbujali z izmenično sinusno napetostjo v linearnem območju. Razmerje med kompleksorjema napetosti in toka pri določeni frekvenci je impedanca.

Pri delu smo uporabili avtomatski merilni sistem proizvajalca Solartron. Aparaturo sestavljajo analizator frekvenčnega odziva (1250 Frequency Response Analyzer), elektrokemijski vmesnik (1286 Electrochemical Interface) in mikroračunalnik HP 9816.

Meritve smo opravili na komercialnem elektrokemijskem kondenzatorju NEC X9 248 z nazivno napetostjo 5.5 V in nazivno kapacitivnostjo 0.22 F (dimenzije 16 mm x 22 mm) ter na elektrolitskem kondenzatorju ISKRA ELKO z nazivno kapacitivnostjo 1 μ F in nazivno napetostjo 6V (5 mm x 8 mm).

5. Rezultati in diskusija

Impedanca kondenzatorja je določena z izrazom:

$$Z(\omega) = \frac{U(\omega)}{I(\omega)} = \frac{1}{j\omega C(\omega)} \quad (9)$$

kjer je $j = \sqrt{-1}$ in ω krožna frekvenca.

Iz enačbe (9) vidimo, da je impedanca kondenzatorja z veliko kapacitivnostjo majhna in obratno. V primeru idealnega kondenzatorja C od frekvence ni odvisna in je realna količina enaka kapacitivnosti kondenzatorja. Če pa ima kondenzator izgube, je C po enačbi (9) kompleksna količina, odvisna od frekvence. Realni del kapacitivnosti C predstavlja dielektrične lastnosti kondenzatorja, imaginarni del pa njegove izgube.

Če izmerimo impedanco kondenzatorja v določenem frekvenčnem območju (od 1 mHz do 65 kHz), dobimo frekvenčni odziv kondenzatorja, kot kaže slika 2.

Pogosto opisujemo elektrokemijske sisteme z impedančno metodo tako, da za sistem predpostavimo model, s katerim približno opišemo procese (upornost, kapacitivnost), ki jih opazujemo in z merjenjem impedance sistema ugotavljamo pravilnost modela. Kapaci-

tivnosti, določene na tak način, v odvisnosti od velikosti enosmerne napetosti, ki smo jo dodajali na elektrokemijski kondenzator, prikazuje slika 3.

Vidimo, da dobimo pri prenapetosti nič maksimum. Ta pove, da je kapacitivnost posamezne fazne meje sicer odvisna od prenapetosti, vendar te odvisnosti za posamezno fazno mejo ne moremo določiti, saj bi za to potrebovali referenčno elektrodo, s katero lahko do-

ločimo kapacitivnost vsake fazne meje posebej. Njena vstavev v kondenzator pa tehnično ni mogoča.

Dobljene vrednosti kapacitivnosti (slika 3) se relativno dobro ujemajo z nazivno kapacitivnostjo komercialnega elektrokemijskega kondenzatorja. Ker površine elektrod ne moremo določiti, ni mogoče iz velikostnega reda izračunanih kapacitivnosti ugotoviti ali gre za dvoslojni ali superkondenzator. Tudi iz frekvenčnega odziva ne moremo ugotoviti ali je adsorpcija prisotna ali ne.

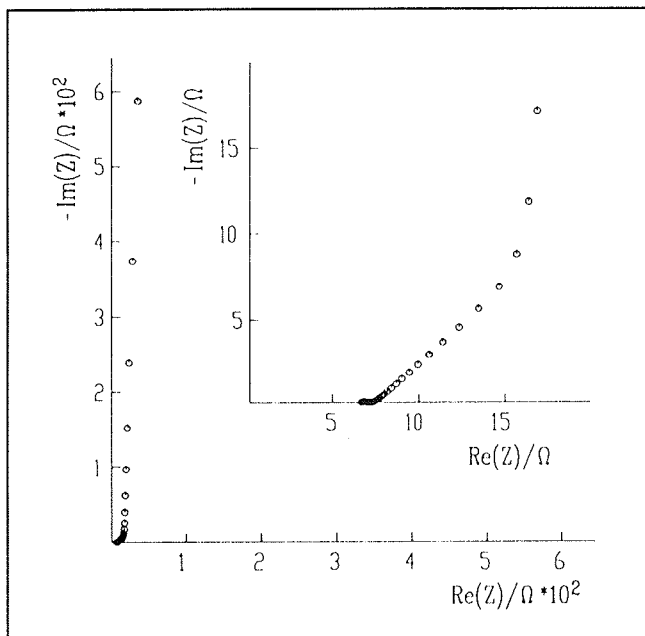
Zanimiva je primerjava kompleksne kapacitivnosti elektrokemijskega in navadnega elektrolitskega kondenzatorja.

Na sliki 4 je kompleksna kapacitivnost predstavljena s frekvenčno odvisnostjo velikosti in faznega kota kapacitivnosti $C(\omega)$ za obe vrsti komercialnih kondenzatorjev. Z grafov na sliki 4 lahko določimo frekvenčno območje uporabe obeh kondenzatorjev. Elektrokemijski kondenzator kaže kapacitivne lastnosti šele pri frekvenci, nižji od 0.1 Hz. Pri višjih frekvencah velikost kapacitivnosti znatno pade. Isto se zgodi s faznim kotom. Na podlagi grafov (slika 4a in 4b) sklepamo, da elektrokemijski kondenzator pri frekvencah višjih od 0.1 Hz ni uporaben kot kondenzator, saj je njegova kapacitivnost zelo majhna. Tam, kjer je kapacitivnost majhna, je majhen tudi fazni kot. Pri frekvenci 0.1 Hz je fazni kot 30° . Z drugimi besedami, v tistem frekvenčnem območju, kjer element suka fazo za 30° ali manj, ta element ni uporaben kot kondenzator. Če frekvenco znižujemo, fazni kot znatno narašča, dokler se pri frekvenci 1 mHz ne ustali na 90° , kar je enako idealnemu kondenzatorju. To pomeni, da ga lahko uporabljamo le pri enosmernih tokovih, oz. tokovih z dolgo periodo. Na to opozarjajo tudi proizvajalci, ki navajajo, da elektrokemijskega kondenzatorja ne moremo uporabljati v filterih, oz. oscilatorjih.

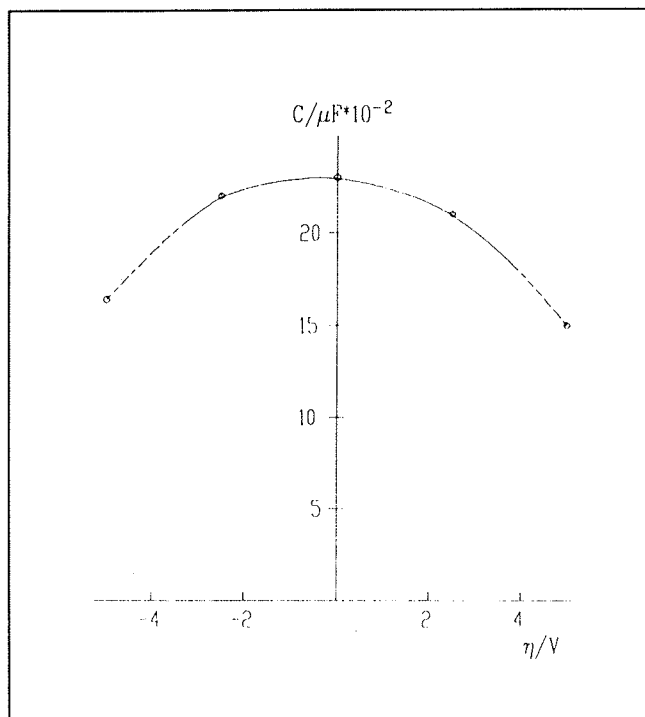
Nasprotno pa lahko uporabljamo elektrolitski kondenzator v izmeničnih tokovih do frekvence 10000 Hz (slika 4c in 4d). V tem frekvenčnem območju se izmerjena kapacitivnost ujema z nazivno kapacitivnostjo kondenzatorja ($1.8 - 2 \mu\text{F}$), fazni kot pa je blizu 90° , kar ustreza idealnemu kondenzatorju.

S slike 4 vidimo, da je pravzaprav frekvenčna odvisnost $C(\omega)$ za oba tipa kondenzatorjev presenetljivo podobna. Razlikuje se le v frekvenci, kjer pride do hitrega padca velikosti kapacitivnosti oz. faznega kota. Ta frekvenca tudi določa zgornjo mejo uporabe posameznega kondenzatorja. Eden od možnih razlogov take frekvenčne odvisnosti je, da se efektivna površina nad določeno frekvenco zelo zmanjša $/8/$. V tem pogledu, pa sta si oba tipa kondenzatorjev podobna, saj pri obeh površina elektrod ni gladka. Pri elektrokemijskem kondenzatorju je površina elektrode porozna, pri elektrolitskih pa je površina najedkana (slika 5).

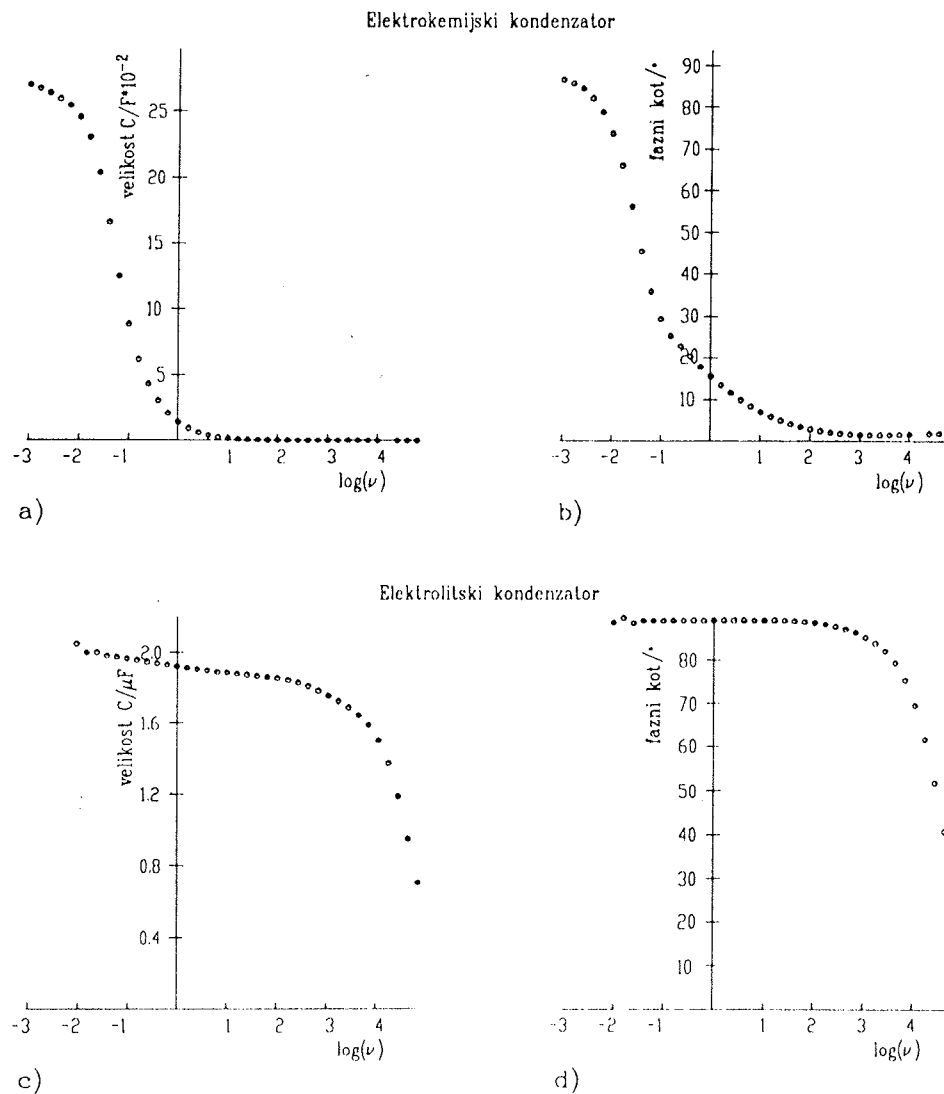
Frekvenca, pri kateri kapacitivnost bistveno pade, je pri elektrokemijskem kondenzatorju za štiri velikostne rede nižja kot pri elektrolitskem kondenzatorju. "Debelina" dielektrika dvosloja je pri prvem kondenzatorju okrog



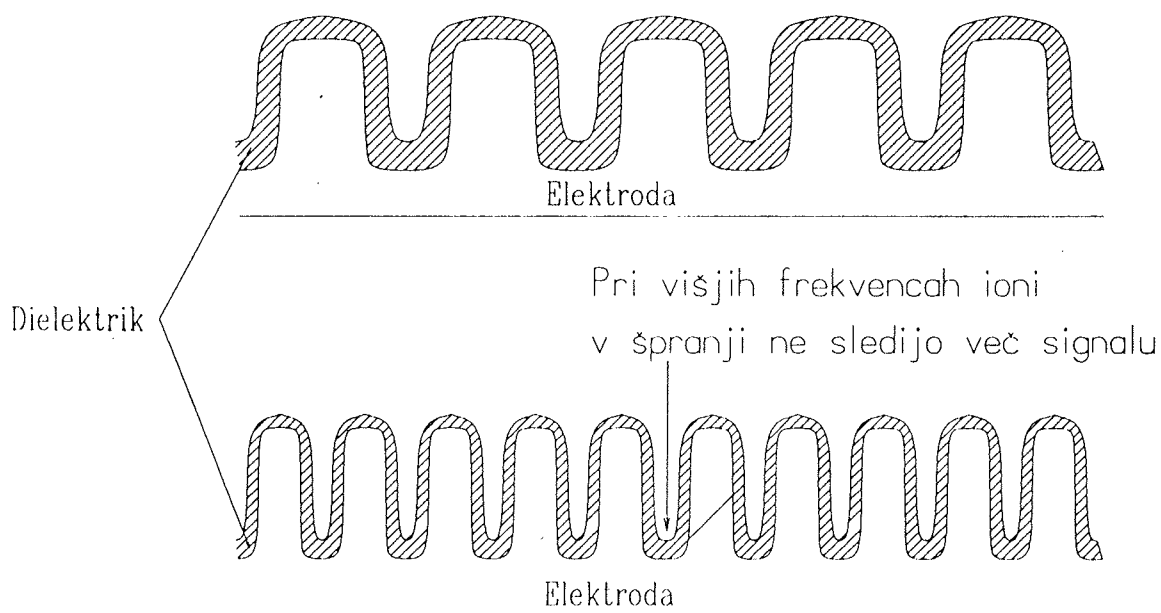
Slika 2: Frekvenčni odziv komercialnega elektrokemijskega kondenzatorja.



Slika 3: Kapacitivnost komercialnega elektrokemijskega kondenzatorja v odvisnosti od prenapetosti, določena iz frekvenčnega odziva v območju 10^{-1} do 10^4 Hz.



Slika 4: Kompleksna kapacitivnost elektrokemijskega in elektrolitskega kondenzatorja.



Sliak 5: Shema elektrode z veliko efektivno površino. Tanjši dielektrik omogoča višjo efektivno površino.

ene Debyeve dolžine (nekaj desetink nanometra), pri drugem pa debelina oksidnega sloja znaša nad 10 nanometrov. To pomeni, da je pri elektrokemijskem kondenzatorju efektivna površina lahko precej večja, s tem pa slabše vidna pri visokih frekvencah.

6. Zaključki

Za karakterizacijo elektrokemijskega kondenzatorja in elektrolitskega kondenzatorja smo uporabili impedančno spektroskopijo.

Ugotovili smo, da je kapacitivnost elektrokemijskega in elektrolitskega kondenzatorja frekvenčno odvisna količina. Eden od možnih razlogov za to je, da se efektivna površina nad določeno frekvenco močno zmanjša. Kapacitivnost in fazni kot znatno padeta pri frekvenci 0.1 Hz za elektrokemijski kondenzator. Ta frekvenca tudi določa zgornjo mejo uporabe teh kondenzatorjev.

Primerjava med elektrokemijskim in elektrolitskim kondenzatorjem je pokazala, da je frekvenčno območje uporabe elektrokemijskega kondenzatorja kar za štiri velikostne ređe pomaknjeno proti nižjim frekvencam (od 10000 Hz za elektrolitski kondenzator do 0.1 Hz za elektrokemijski kondenzator). Pri elektrokemijskem kondenzatorju je debelina "dielektrika" - fazne meje okrog ene Debyeve dolžine, pri elektrolitskem pa debelina oksidne plasti znaša nad 10 nanometrov. To pomeni, da je pri prvem kondenzatorju efektivna površina lahko precej večja, s tem pa slabše vidna pri visokih frekvencah.

Zahvala

Avtorji se iskreno zahvaljujemo Miranu Gaberščku za konstruktivne pripombe in branje rokopisa. Finančno je nalogo podprlo Ministrstvo za znanost in tehnologijo Republike Slovenije.

Literatura

- /1/ B. E. Conway, J. Electrochem. Soc., 138 (1991) 1539-1547.
- /2/ P. H. Rieger: Electrochemistry, Prentice-Hall, Inc., Englewood Cliffs, 1987, str. 69-81 in 104-106.
- /3/ I. D. Raistrick, J. R. Macdonald, D. R. Franceschetti: Impedance Spectroscopy (J. R. Macdonald, Ed.), J. Wiley & Sons, Inc., New York, 1987, str. 58-70 in 114-126.
- /4/ M. C. H. McKubre, D. D. Macdonald, J. R. Macdonald: Impedance Spectroscopy (J. R. Macdonald, Ed.), J. Wiley & Sons, Inc., New York, 1987, str. 148-152.
- /5/ J. R. Macdonald, W. B. Johnson: Impedance Spectroscopy (J. R. Macdonald, Ed.), J. Wiley & Sons, Inc., New York, 1987, str. 1-26.
- /6/ Elektor Electron., 14 (1988) 63-65.
- /7/ G. L. Bullard, H. B. Sierra-Alcazar, H. L. Lee, J. L. Morris, IEEE Trans. Magn., 25 (1989) 102-106.
- /8/ L. Pietronero, C. Evertsz, H. J. Wiesmann: Fractals in Physics (L. Pietronero, E. Tosatti, Ed.), Elsevier Science Publishers, Baden, 1986, str. 159 - 162.

Darja Kek, dipl.ing
Kemijski inštitut "Boris Kidrič",
Hajdrihova 19, 61 115 Ljubljana
in Iskra-Elektroliti
Stari trg 36, 68 230 Mokronog

mag. Janko Jamnik, dipl.ing.
Kemijski inštitut "Boris Kidrič"
Hajdrihova 19, 61 115 Ljubljana

prof.dr. Stane Pejovnik
Kemijski inštitut "Boris Kidrič"
Hajdrihova 19, 61 115 Ljubljana

Prispelo: 23. 03. 92

Sprejeto: 23. 04. 92