

Твердотельные ионисторы: новые серии, параметры и характеристики

Виктор КУЗНЕЦОВ,
Д. Т. Н.
291@giricond.ru

Введение

ОАО «НИИ «Гириконд» разрабатывает и производит ионисторы на основе твердого электролита — суперионного проводника $RbAg_4I_5$ [1, 2]. Ионисторы — это перезаряжаемые твердотельные энергонакопительные конденсаторы со сроком службы до 25 лет, интервалом рабочих температур от -60 до $+125$ °С, абсолютно стойкие ко всем видам внешних воздействий, в том числе к воздействию спецфакторов и ударов с ускорением в десятки тысяч г. В линейной области вольт-кулонной характеристики ионисторы выдерживают в режиме «зарядка-разрядка» порядка 10^4 – 10^6 циклов в зависимости от режима циклирования.

Термин «ионистор» создан нами в 1975 году [3] после разработки первых высокоемких образцов отечественных «ионных конденсаторов» типа КИ1-1, выполненных на основе твердого электролита $RbAg_4I_5$, и организации их лабораторного производства с целью изучения рынка и формирования портфеля заказов. Впоследствии этот термин был включен в стандарт на конденсаторы [4] и использован в авторском свидетельстве [5] на товарный знак.

В 1985 году был разработан первый ионистор категории качества «ВП» — ионистор К58-1 ОЖО.464.246 ТУ. Этот ионистор нашел применение в качестве перезаряжаемого источника тока в разнообразной спецаппаратуре с повышенными требованиями к внешним воздействиям, в том

числе и к воздействию спецфакторов. В настоящее время с приемкой «5» выпускаются ионисторы К58-12 АЖЯР.673623.001 ТУ и К58-24 АЖЯР.673623.003 ТУ, разработанные в 2004 и 2013 годах.

Сегодня для широкого применения создаются две серии (30 типонаименований) твердотельных ионисторов К58-25 (рис. 1), стойких ко всем типам внешних воздействий, на номинальные напряжения 0,6–9 В. Перечень, размеры и масса типонаименований представлены в таблице. Конструкция ионисторов цилиндрическая: серия А выпускается в корпусе диаметром 9 мм; серия Б — в корпусе диаметром 20,5 мм. Интервал емкостей серии А — от 0,082 до 1,3 Ф; серии Б — от 0,51 до 8,2 Ф. Серия А состоит из последовательно соединенных секций ионисторов номинала 0,6 В, 1,3 Ф, а серия Б — из последовательно соединенных секций ионисторов номинала 0,6 В, 8,2 Ф. Такая широкая номенклатура может использоваться как для импортозамещения, так и в новых перспективных разработках радиоэлектронной аппаратуры с большим сроком службы и жесткими условиями эксплуатации. Опытные образцы ионисторов К58-25 могут быть поставлены в течение 30 дней. В твердотельных ионисторах использованы электродные и конструкционные материалы только отечественного производства. Конструкция и технология изготовления этих изделий обладают патентной чистотой.

Ионисторы К58-25 предназначены для использования в режиме «зарядка-разрядка» в экстремальных условиях (воздействие спец-

факторов и ударов с ускорением в десятки тысяч г) в интервале температур от -60 до $+125$ °С (исследуется возможность расширения интервала рабочих температур до $+175$ °С). В отличие от конденсаторов с диэлектриками, полностью разряжающихся в процессе воздействия спецфакторов, твердотельные ионисторы сохраняют заряд как в процессе, так и после воздействия спецфакторов. Токи саморазрядки твердотельных ионисторов не велики, порядка 10^{-7} – 10^{-9} А. Ионисторы не текут, не горят и не взрываются при любых перегрузках по токам и напряжениям, поскольку изделия этого типа не содержат диэлектрика и имеют относительно высокое внутреннее сопротивление (порядка 0,1–1 Ом) при весьма низком рабочем напряжении на секцию (около 0,6 В). Перегрузки по величине рабочих токов в конечном счете приводят к увеличению токов саморазрядки (при этом ионистор перестает заряжаться), а перегрузки по величине рабочего напряжения приводят к медленному увеличению внутреннего сопротивления и, как следствие, к падению емкости. Такие процессы обычно сильно растянуты во времени (10^3 – 10^6 с), поэтому в технической литературе отказы подобного рода относят к отказам «не катастрофического типа». Термин «короткое замыкание» для твердотельных ионисторов означает, что в процессе наработки произошло медленное уменьшение сопротивления саморазрядки с величины порядка 10^7 – 10^9 Ом до величины порядка 1–10 Ом, что эквивалентно замыканию емкости ионистора сопротивлением 1–10 Ом.

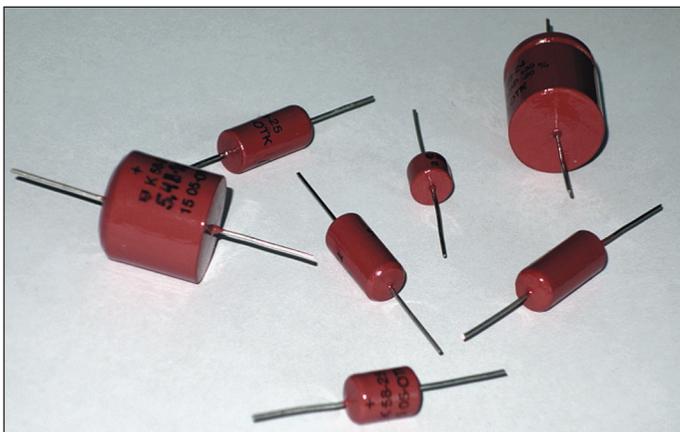


Рис. 1. Две серии (30 типонаименований) твердотельных ионисторов К58-25

Таблица. Основные параметры, размеры и масса ионисторов К58-25

$U_{ном.}$ В	$C_{ном.}$ Ф –20/+50%	H_{max} мм	Масса, г, не более	$U_{ном.}$ В	$C_{ном.}$ Ф –20/+50%	H_{max} мм	Масса, г, не более
Серия А ($D_{max} = 9$ мм)				Серия Б ($D_{max} = 20,5$ мм)			
0,6	1,3	10	4	0,6	8,2	15	32
1,2	0,68	11	4,5	1,2	4,3	16	34
1,8	0,43	12	5	1,8	2,7	17	36
2,4	0,33	14	5,5	2,4	2	18	38
3	0,27	15	6	3	1,6	19	40
3,6	0,22	16	6,5	3,6	1,3	20	42
4,2	0,18	17	7	4,2	1,2	22	44
4,8	0,16	18	7,5	4,8	1	23	46
5,4	0,15	20	8	5,4	0,91	24	48
6	0,13	21	8,5	6	0,82	25	50
6,6	0,12	22	9	6,6	0,75	26	52
7,2	0,11	23	9,5	7,2	0,68	28	54
7,8	0,1	24	10	7,8	0,62	29	56
8,4	0,091	25	10,5	8,4	0,56	30	58
9	0,082	26	11	9	0,51	31	60

Твердотельные ионисторы дороже других типов энергонакопительных конденсаторов, например, так называемых суперконденсаторов или ультраконденсаторов на основе водных или органических электролитов [6], поэтому их используют только в жестких (безальтернативных) условиях эксплуатации. К таким условиям относят в первую очередь широкий интервал рабочих температур, ударостойкость, большой срок сохраняемости (25 лет), а также исключительно высокую стойкость к воздействию разного рода других факторов.

Использование в накопителях энергии водных или органических электролитов (как, например, в суперконденсаторах или литий-ионных конденсаторах) автоматически сужает интервал рабочих температур этих изделий и понижает стойкость к внешним воздействующим факторам; кроме этого, большинство типов суперконденсаторов негерметичны, а также пожаро- и взрывоопасны, так как содержат легковоспламеняющиеся органические растворители. Накопители энергии на основе органических электролитов имеют превосходные удельные характеристики, однако узкий интервал рабочих температур, небольшой срок сохраняемости, пожаро- и взрывоопасность, а также низкая стойкость к воздействию спецфакторов сдерживают применение этих изделий в ответственной аппаратуре.

Материалы для электродов твердотельных ионисторов

В твердотельных ионисторах используется полярная электрохимическая система (+C/RbAg₄I₅/Ag-) с напряжением разложения 0,67 В, состоящая из поляризуемого гетероперехода C/RbAg₄I₅, твердого электролита RbAg₄I₅ с суперионной проводимостью по ионам Ag⁺ и неполяризуемого гетероперехода Ag/RbAg₄I₅ (рис. 2). В процессе зарядки такой системы от внешнего источника тока энергия накапливается в гетеропереходе C/RbAg₄I₅ на нанопористой поверхности поляризуемого углеродного анода, в то время как на поверхности микропористого неполяризуемого серебряного катода протекает электрохимическая реакция $Ag^+ + e^- = Ag^0$ восстановления подвижных ионов серебра, мигрирующих к катоду под воздействием электрического поля. По существу, твердотельный ионистор состоит из двух электрохимических емкостей — анодной C/RbAg₄I₅ и катодной Ag/RbAg₄I₅, включенных последовательно через ионный суперпроводник RbAg₄I₅. В процессе разрядки ионистора энергия, накопленная в поляризованном гетеропереходе C/RbAg₄I₅, расходуется на питание нагрузки, а на катоде протекает обратный процесс — осевшее серебро растворяется по реакции $Ag^0 - e^- = Ag^+$ и возвращается в решетку твердого электролита.

Емкостные характеристики системы (+C/RbAg₄I₅/Ag-) диктуются величиной емкости поляризуемого гетероперехода C/RbAg₄I₅. Емкость неполяризуемого перехода Ag/RbAg₄I₅, на котором протекает электрохимическая реакция $Ag^+ + e^- = Ag^0$ восстановления подвижных ионов серебра, считается бесконечной, так как эта емкость замкнута небольшим по величине сопротивлением реакции восстановления серебра.

Объемно-пористые электроды (анод и катод) для высокоемких твердотельных ионисторов изготавливаются из нанопористых углеродных или микропористых серебросодержащих материалов с высокой удельной поверхностью, поскольку энергоемкость и количество циклов ионисторов в значительной мере определяются величинами удельной поверхности гетеропереходов C/RbAg₄I₅ и Ag/RbAg₄I₅. Для изготовления анодов чаще всего используются активированные углеродные порошки с размером пор 1–2 нм, а для изготовления катодов — порошки из серебра или его сплавов с размером частиц порядка 100–1000 нм. В процессе изготовления электродов порошки на основе углерода или серебра смешиваются с твердым электролитом в определенном соотношении. По существу, объемно-пористые электроды твердотельных ионисторов представляют собой наноразмерные композиты, состав которых (соотношение компонентов или фаз) в той или иной степени подбирается исходя из моделей [7], разработанных в теории перколяции (протекания).

Из представлений, развитых в теории протекания, можно сделать логический вывод, что максимальное значение удельной емкости

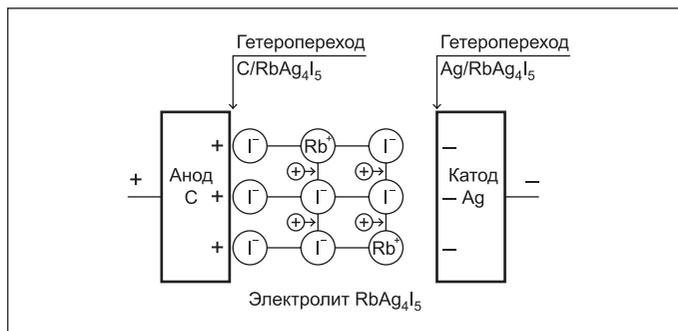


Рис. 2. Схематическое изображение процесса зарядки электрохимической системы +C/RbAg₄I₅/Ag-: I⁻ — анионы йода; Rb⁺ — ионы Rb; ⊕→ — подвижные катионы Ag⁺

электрода достигается тогда, когда наночастицы углерода (в аноде) или серебра (в катоде) образуют непрерывную пространственную конструкцию с электронной проводимостью, контактирующую по всей площади поверхности с такой же непрерывной пространственной конструкцией твердого электролита RbAg₄I₅ с ионной проводимостью. Согласно этой модели проблема дальнейшего увеличения удельной емкости «перколяционных» электродов может быть решена только за счет увеличения их удельной поверхности путем уменьшения размеров нанопор или наночастиц в электронных проводниках и соответственного увеличения количества твердого электролита (ионного проводника), необходимого для заполнения нанопор или пространства между частицами.

В предельном случае идеальный «перколяционный» электрод должен представлять непрерывную пространственную конструкцию, состоящую из двумерного электронного проводника, например графена, контактирующую по всей площади поверхности с такой же непрерывной пространственной конструкцией ионного проводника. Графен в перспективе можно было бы считать идеальным материалом для создания нанокompозитов C/RbAg₄I₅, так как по величине удельной поверхности (2630 м²/г), электропроводности и поляризуемости этот материал превосходит все известные электронные проводники.

В практическом плане был изучен целый ряд углеродных материалов (активированных углей, саж, графитов, углеродных нанотрубок, нановолокон, графитизированных наноалмазов, графенов и т. п.), предоставленных для тестирования различными институтами. Наилучшие удельные характеристики углеродных порошков для энергонакопительных конденсаторов были получены в совместных работах НИИ «Гириконд» Санкт-Петербургским государственным технологическим институтом (ранее — Ленинградский Краснознаменный химико-технологический институт) — в частности, в 1981 году впервые был разработан и защищен авторским свидетельством [8] конденсатор на основе углеродного порошка, полученного путем хлорирования карбида кремния. Дальнейшее развитие эти работы получили в совместных исследованиях ФТИ им. А. Ф. Иоффе РАН, ЦНИИМ и НИИ «Гириконд» [9–11]. Так, была получена рекордно высокая величина удельной емкости на порошках из хлорированного карбида титана и рекордно высокая величина удельной мощности — на порошках из хлорированного карбида бора.

Метод хлорирования карбидов позволяет получать не превзойденные до настоящего времени по удельным характеристикам моноразмерные нанопористые углеродные порошки с высокой удельной поверхностью и требуемым для данного электролита размером нанопор. Такие порошки в небольших количествах изготавливаются в ФТИ им. А. Ф. Иоффе РАН [12].

Зарядные характеристики твердотельных ионисторов

В процессе зарядки реальный твердотельный ионистор ведет себя как идеальный конденсатор с двойным электрическим слоем только в линейной области до напряжения зарядки 0,45 В, несмо-

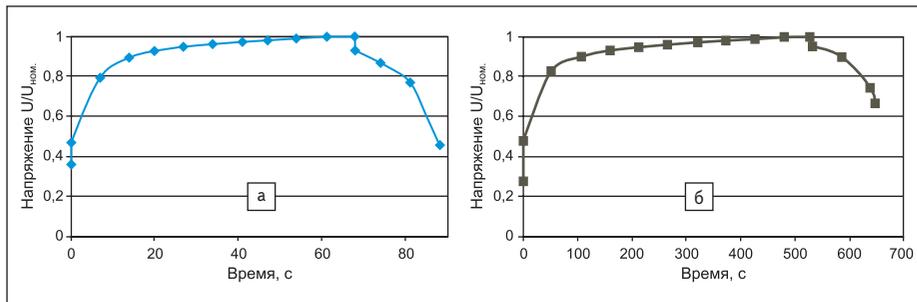


Рис. 3. Зарядные и разрядные характеристики конденсаторов K58-25 до $U_{ном}$:
 $U_{ист.} = 1,1 U_{ном}$; $U_{зар.} = U_{ном}$; $R_{зар.} = R_{разр.} = U_{ист.}/0,03 A$; $U_{раз.} = 0,25 U_{ном}$.
 а) серия А — конденсаторы Ø9 мм; б) серия Б — конденсаторы Ø20,5 мм

тря на процессы, связанные с протеканием электрохимической реакции $Ag^+ + e^- = Ag^0$ на поверхности катода и выделением серебра в форме дендритов. Величина емкости гетероперехода $C/RbAg_4I_5$ в интервале напряжений 0,05–0,45 В практически постоянна (около 9 Ф/г) и слабо зависит от напряжения и температуры. Нарботка конденсаторов в линейном режиме составляет 10^4 – 10^6 циклов в режиме «зарядка-разрядка» в течение 10^4 – 10^5 ч. Количество циклов ограничивается разрушением прослойки твердого электролита выделяющимися в процессе зарядки дендритами серебра, что в конечном итоге приводит к короткому замыканию между анодом и катодом.

В процессе дальнейшей зарядки до 0,62 В конденсатор приобретает свойства «вариконды» с резко выраженной нелинейной, близкой к экспоненциальной, зависимостью емкости от приложенного напряжения и температуры. В интервале напряжений от 0,45 до 0,62 В ($\Delta U = 170$ мВ) величина дифференциальной емкости гетероперехода $C/RbAg_4I_5$ увеличивается с 9 до 430 Ф/г, что связано, скорее всего, с существенным изменением механизма поляризации йодной подрешетки в твердом электролите. Темп роста удельной емкости гетероперехода $C/RbAg_4I_5$ в этом интервале напряжений составляет в среднем около 2,5 Ф/мВ. Нарботка конденсаторов в режиме «вариконды» составляет 10^4 – 10^5 циклов в течение 10^3 – 10^5 ч. Уменьшение числа циклов на порядок связано с эквивалентным увеличением количества выделяющегося на катоде серебра, разрушающего прослойку твердого электролита.

В интервале напряжений от 0,62 до 0,65 В ($\Delta U = 30$ мВ) и выше конденсатор приобретает свойства электрохимического источника тока (аккумулятора) со слабо поляризуемым анодом. В этом интервале напряжений величина дифференциальной емкости гетероперехода $C/RbAg_4I_5$ увеличивается с 430 до 1770 Ф/г. Темп роста удельной емкости в этом интервале существенно возрастает и составляет в среднем около 45 Ф/мВ, что связано с уплотнением отрицательного заряда на поверхности углеродного анода за счет диффузии и адсорбции ионов йода,

а также с протеканием электрохимических процессов на поверхности углеродного анода, связанных с окислением йода по реакции $I^- - e^- = I^0$ и образованием молекулы I_2 . Этот процесс до некоторой степени обратим, так как при разрядке конденсатора йод может восстанавливаться по реакции $I_2 + 2e^- = 2I^-$ и мигрировать обратно в решетку твердого электролита. Нарботка конденсаторов в режиме электрохимического источника тока резко сокращается; уменьшение наработки связано не только с увеличением количества выделяющегося на катоде серебра, но и с необратимым разложением твердого электролита на серебро и йод.

Следует отметить, что приведенные величины удельных емкостей и темпы их роста существенно зависят от температуры, величины рабочих токов, а также от типа и природы углеродных материалов (активированные порошки, нанотрубки, графены и т. д.), использованных при изготовлении гетеропереходов $C/RbAg_4I_5$.

Таким образом, твердотельные конденсаторы можно использовать в трех режимах:

- конденсатора с двойным электрическим слоем при зарядке до напряжения 0,45 В;
- «вариконды» при зарядке до напряжения 0,62 В;
- перезаряжаемого химического источника тока при зарядке до напряжения 0,66 В.

Номинальное напряжение конденсаторов K58-25 составляет 0,6 В на секцию; в процессе наработки может происходить перераспределение и возрастание напряжения на отдельных секциях до 0,62 В. Можно считать, что конденсаторы K58-25 разработаны для использования в режиме «вариконды».

На рис. 3 приведены зарядные и разрядные характеристики ($U/U_{ном} - t$) конденсаторов K58-25 серий А (рис. 3а) и Б (рис. 3б) при зарядке до $0,9 U_{ном}$ и $1 U_{ном}$ и разрядке до $0,25 U_{ном}$ через ограничительные резисторы $R_{зар.}$ и $R_{разр.}$ величиной $R = U_{ном}/0,03 A$. Характеристика $U/U_{ном} - t$ идентична для всех типоразмеров конденсаторов K58-25 и позволяет ориентировочно оценить время зарядки и разрядки этих изделий через ограничительные резисторы $R_{зар.}$ и $R_{разр.}$ величиной $R = U_{ном}/0,03 A$.

Заключение

Широкие серии твердотельных конденсаторов K58-25 обладают исключительно высокой стойкостью ко всем типам внешних воздействий и могут использоваться как для импортозамещения, так и в новых перспективных разработках радиоэлектронной аппаратуры с высоким сроком службы и жесткими условиями эксплуатации.

Конденсаторы K58-25 предназначены для использования в цепях постоянного тока в качестве перезаряжаемых источников тока в режиме «зарядка-разрядка» в интервале температур от -60 до $+125$ °С (исследуется возможность расширения интервала рабочих температур до $+175$ °С).

В твердотельных конденсаторах использованы электродные и конструкционные материалы только отечественного производства. Конструкция и технология изготовления этих изделий обладают патентной чистотой.

Литература

1. Owens B. B., Arque G. R. High-conductivity solid electrolyte MAg4I5. Vol. 157. Science, 1967.
2. De Rossi M., Pistola G., Scrosati B. A Reversible solid-state Battery with $RbAg_4I_5$ as Electrolyte // Journal of The Electrochemical Society. 1969. Vol. 116. № 12.
3. Гайлиш Е. А., Дьяконов М. Н., Кузнецов В. П., Харитонов Е. В. Конденсаторы — электрохимические твердотельные элементы // Электронная промышленность. 1975. № 8.
4. ОСТ 11074.008 «Конденсаторы. Классификация и система условных обозначений».
5. Свидетельство № 103073 на товарный знак «Ионистор» от 05.03.91.
6. Conway B. E. Electrochemical Supercapacitors: Scientific Fundamentals and Technological Applications. Kuwer-Plenum Publ. Co. N.Y., 1999.
7. Иванов-Шиц А. К., Мурун И. В. Ионика твердого тела. Том 2. Изд-во СПбГУ, 2010.
8. Ивахнюк Г. К., Севрюгов Л. Б., Федоров Н. Ф., Кузнецов В. П., Журавлев Г. И., Балбаленков Б. Н., Седова Т. Н., Тетенов В. В. Электрохимический конденсатор. Авторское свидетельство 959570 (СССР). Приоритет изобретения 19 января 1981 г.
9. Авербэ П. Г., Гордеев С. К., Жуков С. Г., Зеленов Б. А., Кузнецов В. П., Кукушкина Ю. А., Мазаева Т. В., Панькина О. С., Соколов А. В. Конденсатор с двойным электрическим слоем. Патент РФ № 2084036. Приоритет 30.11.95.
10. Kuznetsov V. et al. Resent Advantages in skeleton carbon based Supercapacitors. The 7th International Seminar on Double Layer Capacitors and Similar Energy Storage Devices.
11. Kuznetsov V. et al. Process of manufacturing a porous carbon material and a capacitor having the same. US Patent 5,876,787. March 2, 1999.
12. Углерод порошкообразный для конденсаторов. Технические условия ТУ 1-440-08.