

Ю. Малетін, Н. Стрижакова, С. Зелінський, О. Гоженко, В. Стрелко

СУПЕРКОНДЕНСАТОРИ – НАКОПИЧУВАЧІ ЕЛЕКТРИЧНОЇ ЕНЕРГІЇ З ВИКОРИСТАННЯМ НАНОРОЗМІРНИХ ВУГЛЕЦЕВИХ МАТЕРІАЛІВ

У другій половині ХХ ст., через 100 років після геніальної ідеї Гельмгольца про формування подвійного електричного шару на межі розподілу електрод/електроліт й утворення, таким чином, плоского конденсатора численні теоретичні роботи привели до створення надпотужних електрохімічних конденсаторів подвійного шару, більш відомих нині як суперконденсатори або ультраконденсатори. Поява префіксів «супер», «ультра» зумовлена надвисокою електростатичною ємністю: сучасні суперконденсатори здатні накопичувати до 10 Ф/см^3 , що на декілька порядків перевищує питому ємність традиційних електролітичних конденсаторів. Завдяки такій високій ємності суперконденсатори все ширше використовуються в незвичній для традиційних конденсаторів сфері – як накопичувачі електричної енергії та джерела живлення. В статті розглянуто основні особливості СК, напрями поліпшення їхніх параметрів, проаналізовано сфери їх сучасного використання.

ВІДМІННОСТІ СУПЕРКОНДЕНСАТОРІВ

Конденсатори всіх типів, у тому числі суперконденсатори (СК), накопичують електричну енергію за допомогою просторового розділення зарядів під час їх заряджання. Проте кількість накопиченої питомої енергії в СК істотно (на 2–3 порядки)

більша, ніж у традиційних електролітичних конденсаторах, наприклад, алюмінієвих. Причини полягають у тому, що науково-технічні і технологічні принципи створення СК істотно відрізняються від методів виробництва традиційних електролітичних конденсаторів [1–3].

© МАЛЕТІН Юрій Андрійович. Доктор хімічних наук. Завідувач відділу нанорозмірних вугільних матеріалів для енергозберігаючих технологій Інституту сорбції та проблем ендоекології НАН України.

СТРИЖАКОВА Наталя Григорівна. Кандидат хімічних наук. Старший науковий співробітник цього ж відділу.

ЗЕЛІНСЬКИЙ Сергій Олександрович. Кандидат фізико-математичних наук. Науковий співробітник цього ж відділу.

ГОЖЕНКО Олег Віталійович. Аспірант цього ж відділу.

СТРЕЛКО Володимир Васильович. Академік НАН України. Директор Інституту сорбції та проблем ендоекології НАН України. Київ, 2011.

У загальному вигляді електростатична ємність конденсатора визначається формулою:

$$C = \frac{Q}{U} = \frac{i \times t}{U}, \quad (1)$$

де C – ємність (Ф), Q – заряд (Кл), U – напруга (В), i – струм (А), t – час (с).

Остання частина формули (1) справедлива лише за умови постійного в часі зарядного чи розрядного струму i . Якщо ж струм змінюється в часі, то необхідно отримати його інтегральне значення.

Для максимальної ємності плоского конденсатора, пластини якого мають поверхню S (м²) і розділені шаром діелектрика товщиною d (м) з діелектричною проникністю ϵ (Ф/м), використовують інший вираз:

$$C = \frac{S \times \epsilon}{d}. \quad (2)$$

Загалом, рівняння (1) і (2) у розрахунках максимальної ємності дають однаковий результат, тому вибір одного з них залежить від того, які величини доступні чи зручні для обчислень.

Основна відмінність СК від традиційних електролітичних конденсаторів така: замість розвитку **мікроструктури** (наприклад, розвиток поверхні алюмінієвої фольги електрохімічним розтравленням з подальшим формуванням на ній діелектричного оксидного шару завтовшки близько декількох мікрометрів) у технології СК як електроди використовують, головним чином, вуглецеві **наноструктурні** матеріали. Тобто СК накопичують заряд у вуглецевих нанотрубках чи нанорозмірних порах спеціальним чином активованого вугілля. Рідше застосовують вуглецеві нановолокна, і зовсім недавно з'явилась інформація про графени в ролі електродного матеріалу [4, 5]. У всіх цих випадках вибір вуглецевих нанорозмірних матеріалів зумовлений, перш за все, їхньою надзвичайно високою питомою поверхнею

(до 1500–3000 м²/г). Мала товщина подвійного електричного шару (близько 1 нм), який виникає на цій поверхні після просочення електродів електролітом і прикладення до них різниці потенціалів U , доповнює ефект великої поверхні (рівняння 2) і дає надзвичайно високу ємність СК (близько 10 Ф/см³). Вуглецеві матеріали приваблюють також неабиякою електрохімічною (корозійною) стійкістю, хорошими експлуатаційними характеристиками, відносно низькою вартістю, досить високою електронною провідністю, тому їх використовують як електроди навіть без спеціальних струмопровідних добавок. З іншого боку, виключення з технології оксидного діелектричного шару, який дає змогу отримати конденсатори з різною робочою напругою, приводить до того, що робоча напруга одиничного СК не перевищує 3В (для відомих до теперішнього часу електролітів). Для створення елементів з вищою напругою потрібно послідовно комутувати одиничні елементи в модулі.

Енергія, накопичена конденсатором або суперконденсатором у процесі зарядки, як уже згадано, визначається розділенням зарядів в електроліті в результаті дії електростатичного потенціалу. Величина цієї енергії (E , Дж) може бути представлена рівнянням:

$$E = \frac{C \times U^2}{2}. \quad (3)$$

Для порівняння зручно використовувати величину питомої енергії (на одиницю маси або об'єму конденсатора), до того ж у техніці величину енергії частіше виражають у Вт/год.

Максимальна питома потужність, яку може забезпечити СК у випадку розряду на навантаження, і величина коефіцієнта корисної дії (ККД) значною мірою визначаються внутрішнім опором СК. Чим він нижчий, тим вище величина максимальної потужності і ККД.

Забігаючи наперед, зазначимо: у накопиченні питомої енергії СК програють сучасним акумуляторам, зате відносно питомої потужності (яку до того ж отримують з високим ККД, тобто без істотної витрати енергії на розігрівання самого джерела живлення) вони значно перевершують усі види акумуляторів. Крім того, у СК практично необмежена кількість циклів заряд/розряд, яка може сягати мільйонів.

ПРОБЛЕМИ І ДОСЯГНЕННЯ ТЕХНОЛОГІЇ СУПЕРКОНДЕНСАТОРІВ

Зусилля розробників СК у всьому світі значною мірою направлені на зменшення внутрішнього опору як ключової характеристики СК, що визначає багато його переваг, зокрема вищі, ніж у інших накопичувачів і джерел енергії питому потужність і ККД. Великого значення надають також підвищенню питомої ємності й енергії СК. Крім того, для успішного виходу СК на ринок джерел живлення необхідно зважати на ціновий чинник, а на вартість СК може помітно вплинути наноструктурний вуглецевий матеріал. Враховуючи викладене, основний підхід авторів до розробки СК з найвищими техніко-економічними показниками включає:

- ретельний аналіз усіх істотних складників внутрішнього опору СК, зокрема (а) контактний (перехідний) опору між алюмінієвим колектором струму й активним шаром вугільного електроду, (б) омичного (електронного) опору активного шару вугільного електроду, (в) опору електроліту в нанопоруватій структурі вугільного електроду і в мікропоруватій структурі сепаратора;
- зниження перерахованих складників внутрішнього опору при збереженні високої питомої ємності електродних матеріалів;
- розроблення недорогого нанопоруватого вугілля на базі природних вугільних матеріалів, їх подальше модифікування

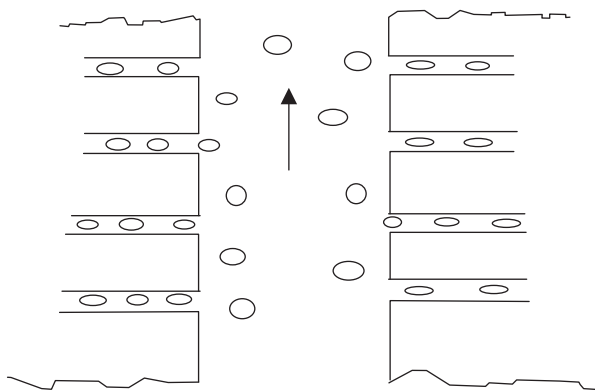
з метою поліпшення властивостей відповідно до вимог технології СК;

- створення найефективніших типів конструкцій СК для різних сфер застосування.

Важлива особливість нашої технології¹ — практично повне елімінування внеску контактної опору між алюмінієвим колектором струму й активним шаром вугільного електроду в загальний опір СК [6–8]. Висока величина контактної опору в традиційних технологіях СК обумовлена природним діелектричним оксидним шаром на поверхні алюмінію з високою ізолюючою здатністю, незважаючи на відносно малу товщину (близько 5 нм). Численні спроби видалити оксидний шар шляхом попередньої хімічної або механічної (включаючи ультразвукову) обробки не увінчалися успіхом внаслідок високої спорідненості алюмінію до кисню і відповідного швидкого відновлення оксидного шару. Оригінальність нашої технології полягає в точковому вплавленні мікрочасток графіту чи іншого провідного вугільного матеріалу в поверхню алюмінієвого колектора струму за допомогою електроіскрового чи лазерного методу [7]. При цьому оксидний наносар надійно руйнується і далі на межі розподілу графіт/алюміній уже не відновлюється, що доведено тривалими випробуваннями відповідних електродів. Питомий контактний опір між колектором струму й активним вугільним електродом зменшується від 0,5–1 до 0,005 Ом/см², практично не даючи внеску в загальний опір СК.

Якщо внески омичного опору електродного матеріалу і згаданого контактної опору порівняно легко звести до мінімуму, то найістотніший внесок у загальний опір СК робить високий іонний опір електроліту в нанопоруватій структурі вугільного

¹ Автори співпрацюють з компанією Юнасکو щодо розроблення нанопоруватих вуглецевих (електродних) матеріалів і технології виготовлення СК.



Модельне представлення декількох ярусів нанопор, що виходять у транспортний канал (стрілка вказує напрям руху іонів електроліту під час розряду електрода)

Характеристики СК, виготовлених різними компаніями

Розробник	Ємність, Ф	Напруга, В	Питома енергія, Вт-год/кг	Питома потужність (ККД 95%), кВт/кг
Maxwell Technologies (США)	600	2,7	2,35	1,1
Panasonic (Японія)	1800	2,5	3,44	1,9
Nesscap (Пд. Корея)	1800	2,7	3,6	1
BatScap (Франція)	2680	2,7	4,2	2,05
ЕЛІТ* (Росія)	5	14	0,1	0,22
Юнаско	510	2,7	5	2,92
Юнаско	1200	2,7	5	3,22
САР-ХХ** (Австралія)	0,6	2,3	0,7	3,9
Юнаско***	1,5	2,7	2,9	12

* Інформація з сайту ЗАТ «ЕЛІТ»: <http://www.elit-cap.com/files/rus/about.htm>.

** Результати наших вимірювань.

*** Результати наших вимірювань, але без урахування маси корпусу.

електроду. Для розуміння і зменшення цієї складової розроблено [5, 6, 8, 9] теоретичну модель заряду/розряду СК, де електрод представлено у вигляді ярусної моделі нанопор і макропор або транспортних каналів (див. рис.).

Не зупиняючись на деталях теоретичних викладок, зазначимо, що з цієї моделі випливають два основні висновки:

- існує оптимальна товщина активного вугільного електроду, за якої досягається мінімальний опір і максимальна питома потужність;
- існує оптимальне співвідношення нанопор (відповідальних за величину електростатичної ємності електрода) і транспортних каналів (тобто мезо- і макропор, відповідальних за швидкий заряд/розряд електрода), за якого досягається максимальна питома потужність при достатньо високій питомій енергії СК.

Запропоновану модель було покладено в основу розробки нанопоруватих електродних матеріалів для СК, її застосування дає гарний ефект. Це видно з таблиці, де представлено підсумки нещодавніх порівняльних випробувань суперконденсаторів від різних виробників у Інституті транспортних досліджень США [10]. Для порівняння відібрано дані для одиничних елементів СК на базі одного типу органічного електроліту: розчину тетрафтороборату тетраалкіламонію в ацетонітрилі. Виняток становить модуль ЕЛІТ з декількох послідовно з'єднаних елементів, де використано електроліт на основі водного розчину лугу. Оскільки габарити, маса, ємність СК різних розробників неоднакові, доцільно зіставити питомі характеристики. Це зроблено в двох останніх колонках.

Дані двох останніх рядків таблиці стосуються мініатюрних СК, придатних для побутової електроніки. Вони містять дуже тонкі електроди і за характеристиками помітно відрізняються від конденсаторів,

представлених у верхній частині таблиці. З різних причин їх не слід порівнювати безпосередньо.

Важливо зазначити, що представлених у таблиці високих характеристик СК Юнас-ко досягнуто з використанням порівняно недорогих електродних матеріалів, одержаних з природних вугільних матеріалів. Оригінальність технології полягає в простому методі видалення з природного матеріалу небажаних домішок, в основному сполук заліза. При цьому модифікується хімія поверхні електродного матеріалу, додатково розвивається його нанопорувата структура для кращої відповідності розмірам частинок в органічному електроліті.

Решта компонентів СК доступна і відносно дешева, крім хіба що органічного електроліту. Він коштує приблизно як третина всіх матеріалів для виробництва СК і ще не випускається масово.

ЗАСТОСУВАННЯ СУПЕРКОНДЕНСАТОРІВ І ПОЛІПШЕННЯ ЇХНІХ ХАРАКТЕРИСТИК

Завдяки унікальним технічним характеристикам СК, насамперед високій питомій потужності, практично необмеженій кількості циклів заряд/розряд, роботі в широкому діапазоні температур, найперспективніші для них сфери застосування:

- автомобілебудування — гібридні автомобілі, електромобілі, системи старт-стоп;
- побутова електроніка — стільникові телефони, цифрові фотоапарати, слухові апарати тощо (для згладжування пікових навантажень і продовження цим терміну служби акумуляторів);
- побутові і промислові електротехнічні пристрої — переносні електродрілі, портативні зварювальні апарати, джерела безперебійного живлення тощо.

Перші практичні випробування СК, що їх розробили автори, проведено в Інституті електрозварювання ім. Є.О. Патона НАН України, і вони добре зарекомендували себе

як потужні імпульсні джерела струму для різних видів зварювальних апаратів².

Розроблення ефективніших електродних матеріалів для СК базується на теоретичних уявленнях про активне вугілля, які розвивають у ІСПЕ НАН України впродовж двох-трьох останніх десятиліть [11–13]. Річ у тім, що перша і ключова вимога до електродного матеріалу — висока питома поверхня — здійснена тільки за умови застосування нанорозмірних матеріалів. При збільшенні розміру частинок або пор в електродному матеріалі, величина питомої поверхні швидко спадає, і відповідно, швидко зменшуються величини електростатичної ємності і накопиченої питомої енергії (рівняння 2, 3). Тому як електроди в СК використовують нанорозмірні матеріали на основі вуглецю. У ході науково-дослідної роботи автори сформулювали низку вимог до електродного матеріалу, які визначають максимально високі характеристики кінцевих виробів. Головні серед них:

- для набуття високих ємності й енергії (рівняння 2, 3) матеріал повинен мати велику питому поверхню, *доступну для частинок органічного електроліту*. За оцінками авторів, вона має бути не меншою від 500 м²/г, а оптимальний розмір нанопор у разі застосування органічного електроліту 1–3 нм;
- для збільшення електропровідності (рухливості) електроліту в нанопорах електрода і зменшення, таким чином, внутрішнього опору СК необхідне певне співвідношення нанопор і транспортних

² Автори висловлюють глибоку подяку директорів ІЕЗ НАН України академіку НАН України Б.Є. Патону за ідею і постійну підтримку роботи, а також співробітникам Інституту д.т.н. О.Є. Коротинському, к.т.н. Д.М. Калеко за спільні дослідження; працівникам ІСПЕ НАН України: зав. лабораторії В.А. Трихлібу, зав. відділу В.Н. Титаренко, к.т.н. Н.В. Сич, н.с. В.Є. Гобі, М.М. Цибі за допомогу в синтезі і вивченні вуглецевих матеріалів.

каналів — головним чином макропор більших від 50 нм. При цьому нанопори обумовлюють високу ємність СК, а транспортні канали служать для швидкого введення/виводу заряджених частинок при заряді/розряді електроду;

- матеріал повинен мати досить високу електронну провідність навіть без спеціальних струмопровідних добавок.

Теоретичні уявлення про рухливість електронів у нанопорах/нанотрубках успішно розвивають останніми роками в Харківському національному університеті ім. В.Н. Каразіна [14–16]. За допомогою розрахунків за методом молекулярної динаміки показано, що просторові обмеження пори/трубки, викликані стінками, можуть призвести до істотного зменшення коефіцієнтів самодифузії електроліту, а отже, до збільшення внутрішнього опору СК.

Усі ці дані, а також результати багаторічних експериментальних і теоретичних досліджень нанопоруватого вугілля, накопичені в ІСПЕ НАН України, обов'язково враховують розробники електродних матеріалів. Зокрема, недавні дослідження показали [17], що модифікування поверхні вугілля введенням атомів азоту, кисню, фосфору, та інших гетероатомів широко варіює роботу виходу електрона, ін. електрохімічні характеристики вугільних електродних матеріалів. Уже перші експерименти довели можливість істотного поліпшення таких ключових характеристик СК, як висока ємність і низький внутрішній опір. Також реально підвищити робочу напругу СК, що відповідно до рівняння (3) суттєво збільшить їхню питому енергію.

1. Pat. 2800616, US. Low voltage electrolytic capacitor / Becker H.I. — Publ. 23.07.1957.
2. Pat. 3288641, US. Electrical energy storage apparatus / Rightmire R.A. — Publ. 29.11.1966.
3. Conway B. Electrochemical supercapacitors: scientific fundamentals and technological applications. — New York: Kluwer Academic Plenum Publishers, 1999. — 698 p.

4. Vivekchand S.R.C., Rout C.S., Subrahmanyam K.S. et al. Graphene-based electrochemical supercapacitors // J.Chem.Sci. — 2008. — V. 120, № 1. — P. 9–13.
5. Stoller M., Zhu Y., Ruoff R. Graphene-based ultracapacitors // Proc. 18th Intern. Seminar on Double Layer Capacitors and Hybrid Energy Storage Devices (2008, Deerfield Beach, FL, USA).
6. Maletin Yu., Novak P., Shembel E. et al. Matching the nanoporous carbon electrodes and organic electrolytes in double layer capacitors // Appl. Phys. A. — 2006. — V. 82. — P. 653–657.
7. Maletin Y., Strizhakova N., Izotov V. et al. Supercapacitors: old problems and new trends // NATO Science Series. II. Mathematics, Physics and Chemistry. — 2006. — V. 229. — P. 51–62.
8. Pat. Appl. 20080151472, US. Electrochemical double layer capacitor / Maletin Y., Podmogilny S., Stryzhakova N. et al. — Publ. 26.06.2008.
9. Изотов В.Ю., Громадський Д.Г., Малетин Ю.А. Моделирование и расчеты рабочих параметров суперконденсатора // Наук. вісті НТУУ «КПІ». — 2008. — № 6(62). — С. 114–118.
10. Burke A.F. Supercapacitors and advanced batteries: What is the future for supercapacitors as battery technology continues to advance? // Proc. Advanced Capacitor World Summit (2009, San Diego, California, USA).
11. Стрелко В.В., Зажигалов В.А., Ставицька С.С. и др. Селективная сорбция и катализ на активном углероде и неорганических ионитах. — К.: Наукова думка, 2008. — 303 с.
12. Ставицькая С.С., Викарчук В.М., Стрелко В.В. и др. Структурно-сорбционные свойства углеродных адсорбентов из отходов переработки древесины // Журн. прикл. химии. — 2006. — Т. 79, № 2. — С. 220–225.
13. Сыч Н.В., Картель Н.Т., Цыба Н.Н. и др. Пористость и сорбционные свойства активных углей из антрацита, полученных паровоздушной активацией // Журн. прикл. химии. — 2006. — Т. 79, № 4. — С. 565–569.
14. Чабан В.В., Колесник Я.В., Калугин О.Н. Молекулярно-динамическое моделирование структуры и динамики неводных электролитных растворов в углеродных нанотрубках. Ацетонитрил и диметилсульфоксид // Вісник Харківського національного університету. Хімія. — 2005. — № 648, Вип. 12(35). — С. 223–226.
15. Калугин О.Н., Чабан В.В., Колесник Я.В. Молекулярно-динамическое моделирование жидкого ацетонитрила и раствора Li⁺ в нем внутри углеродных нанотрубок с помощью пакета MDCNT // Вісник Харківського національного університету. Хімія. — 2006. — № 731, Вип. 14(37). — С. 41–58.
16. Kalugin O.N., Chaban V.V., Loskutov V.V., Prezhdo O.V. Uniform diffusion of acetonitrile inside carbon nanotubes favors supercapacitor performance // Nano Letters. — 2008. — V. 8, № 8. — P. 2126–2130.

17. *Strelko V., Gozhenko O., Strizhakova N., Maletin Y.* N- and P-doped carbons as electrode materials // Proc. 19th Intern. Seminar on Double Layer Capacitors and Hybrid Energy Storage Devices (2009, Deerfield Beach, FL, USA). – P. 115–123.

*Ю. Малетін, Н. Стрижакова,
С. Зелінський, О. Гоженко, В. Стрелко*

СУПЕРКОНДЕНСАТОРИ – НАКОПИЧУВАЧІ ЕЛЕКТРИЧНОЇ ЕНЕРГІЇ З ВИКОРИСТАННЯМ НАНОРОЗМІРНИХ ВУГЛЕЦЕВИХ МАТЕРІАЛІВ

Резюме

У статті описано електрохімічні конденсатори подвійного шару, які зазвичай називають суперконденсаторами чи ультраконденсаторами. Вони здатні накопичувати величезну енергію порівняно зі звичайними конденсаторами. Проведені в Інституті сорбції та проблем ендоекології НАН України випробування свідчать, що українські макети СК мають кращі, ніж світові аналоги, параметри. Автори вказують на основні особливості цих конденсаторів, визначають напрями поліпшення їхніх параметрів, аналізують і прогнозують сфери можливого застосування.

Ключові слова: наноматеріали, електрод, електроліт, висока ємність і низький внутрішній опір суперконденсаторів.

*Yu. Maletin, N. Strizhakova, S. Zelinskyj,
O. Hozhenko, V. Strelko*

SUPERCAPACITORS – ELECTRICITY ACCUMULATORS USING NANOSIZE CARBONIC MATERIALS

Abstract

The article describes electro-chemical double layer capacitors called traditionally supercapacitors or ultracapacitors. They are able to accumulate huge energy in comparison to usual capacitors. The trials hold in Sorption and endoecology problems Institute of Ukrainian NAS demonstrate that home SC makeups have better as world analogues parameters. Authors point the major properties of those capacitors, determine the ways for their variables improvement, analyze and forecast possible usage spheres.

Keywords: nanomaterials, electrode, electrolyte, supercapacitors high capacitance and low inner resistance.