

*Горохолінський О.О., бакалавр, Черниш О.В., к.т.н., с.н.с.
Бутенко О. О., доктор філософії, доц.*

Київський національний університет технологій та дизайну

СУПЕРКОНДЕНСАТОРИ: ДЛЯ ЧОГО ПОТРІБНІ І ДЕ ВИКОРИСТОВУЮТЬСЯ

Анотація. З наукової та технологічної точки зору суперконденсатори складаються з такого ряду електродних матеріалів, як вуглець, різні оксиди металів та провідні полімери. Більшість робіт проведено з мікропористим вуглецем, аніж з іншими матеріалами. Більшість комерційно доступних елементів використовують у своєму складі саме вуглецеві електроди з органічними електролітами.

Питома енергія цих пристроїв становить 3–5 Вт·год/кг при питомій потужності 300–500 Вт/кг і досягає високого ККД (коефіцієнта корисної дії) 90–95% під час заряд-розряду. Прогнози щодо майбутніх композитів, які використовують вуглець, показують, що питома енергія може досягти 10 Вт·год/кг і навіть більше, при питомій потужності 1–2 кВт/кг.

Головною проблемою у виготовленні цих пристроїв є тонкі електроди для струмовідводу та опір контактів – не менше 0,1 Ом·см². У статті особлива увага приділяється порівнянню характеристик питомої потужності ультраконденсаторів та акумуляторів. Порівняння слід проводити при однаковій ефективності заряд-розряду. На додаток до високої потужності, іншими причинами для розгляду суперконденсаторів для практичного застосування є їх тривала відносно стабільна напруга та термін експлуатації. Особливо це стосується суперконденсаторів з використанням вугільних електродів. Протягом певного часу суперконденсатори будуть саморозряджатися до низької напруги, але вони збережуть свою ємність і, таким чином, зможуть заряджатися до вихідного стану. Суперконденсатори можна циклювати високими швидкостями (час розряду кілька секунд) протягом 500 000–1 000 000 циклів з відносно невеликою зміною характеристик (погіршення ємності та опору на 10–20%). Це неможливо з акумуляторами, навіть якщо величина розряду залишається невеликою (10–20%). Суперконденсатори, однак, можна заряджати за дуже короткий час (секунди або частки секунд) порівняно з акумуляторами, якщо джерело енергії доступне на необхідному високому рівні потужності.

Ключові слова: суперконденсатор; вуглець; електроди; енергія; потужність.

Horokholinskyi M., Chernysh J., Butenko O.

Kyiv National University Technologies and Design

SUPERCAPACITORS: WHAT ARE THEY NEEDED AND WHERE ARE THEY USED

Abstract. The science and technology of ultracapacitors are reviewed for a number of electrode materials, including carbon, mixed metal oxides, and conducting polymers. More work has been done using microporous carbons than with the other materials and most of the commercially available devices use carbon electrodes and organic electrolytes. The energy density of these devices is 3–5 W·h/kg with a power density of 300–500 W/kg for high efficiency (90–95%) charge/discharge. Projections of future developments using carbon indicate that energy densities of 10 W·h/kg or higher are likely with power densities of 1–2 kW/kg. A key problem in the fabrication of these advanced devices is bonding of thin electrodes to a current collector with contact resistance less than 0.1 Ω·cm². Special attention is given in the paper for comparing the power density characteristics of ultracapacitors and batteries. The comparisons should be made at the same charge/discharge efficiency.

In addition to high power capability, the other reasons for considering ultracapacitors for a practical application are their long relatively stable voltage and cycle life. This is

especially true for ultracapacitors with carbon electrodes. Ultracapacitors will be self-discharged over a period of time to low voltage, but they will retain their capacitance and thus be capable for recharge to their original state.

Ultracapacitors can be deep cycled at high rates (discharge times of few seconds) for 500,000–1,000,000 cycles with a relatively small change in characteristics (10–20% degradation in capacitance and resistance). This is not possible with batteries even if the depth of discharge is kept small (10–20%). Ultracapacitors can, however, be recharged in very short times (seconds or fraction of seconds) compared to batteries if a source of energy is available at the required high power level.

Keywords: *ultracapacitor; carbon; electrodes; energy; power.*

Вступ. Акумуляування електричної енергії необхідне в багатьох сферах застосування – телекомунікаційних пристроях, таких як стільникові телефони та пейджери, резервні енергосистеми, та для гібридних електричних транспортних засобів. Технічні характеристики для різних елементів зі збереження енергії характеризують за значенням енергії (Вт·год) та максимальної потужності (Вт), а також вказують розмір і вагу, початкову вартість та термін служби. Елементи для збереження енергії, щоб бути конкурентоспроможними, повинні відповідати всім цим вимогам. Вимоги щодо потужності для багатьох пристроїв стають все більш жорсткими. Часто постає питання про доцільність розділення енергії та енергоспоживання, тоді вимоги до енергопостачання, особливо для максимальної потужності, задовольняються за допомогою елемента імпульсного живлення (конденсатора), який підзаряджається періодично із первинного джерела живлення (батареї). Для таких потреб, в яких значне споживання енергії проходить у вигляді імпульсу, традиційні конденсатори, які використовуються в електричних системах, не можуть зберігати достатню кількість енергії зі своїми стандартними розмірами та вагою. Для задоволення таких потреб розроблені конденсатори з високою енергетичною потужністю, які називають суперконденсаторами чи електрохімічними конденсаторами, що були визнані різними провідними компаніями у всьому світі [1–2].

Постановка завдання. В цій статті розглядається докладно, для чого такі конденсатори розробляються, як вони функціонують, та стан розвитку на сьогоднішній день технологій проектування суперконденсаторів.

Результати досліджень. Найбільш поширеним елементом для збереження енергії є акумулятор. Акумулятори з точки зору технології були вибрані для більшості пристроїв, так як вони можуть зберігати велику кількість енергії при відносно невеликих розмірах і вагою та забезпечувати відповідний термін дії для багатьох пристроїв [3].

Енергозбереження та циклювання є основною проблемою більшості типів акумуляторів, проте люди змирилися з цим недоліком через відсутність альтернативи. Останнім часом вимоги до споживання електроенергії у ряді пристроїв помітно збільшилися і перевищили можливості акумуляторів стандартного дизайну. Це призвело до розробки імпульсних акумуляторів для особливо високої потужності, але часто це супроводжувалося зниженням питомої енергії та циклічності.

Суперконденсатори були розроблені в якості альтернативи імпульсному акумулятору. Щоб бути привабливою альтернативою, суперконденсатори повинні мати більш високу потужність та мати набагато більший термін експлуатації та більшу кількість циклів ніж акумулятори. Під розумінням «більш привабливі» мається на увазі величина характеристик по крайній мірі на один порядок вища.

Суперконденсатори мають набагато меншу питому енергію, ніж акумулятори, і низька питома енергія у більшості випадків є тим фактором, який визначає можливість

їх використання у особливо потужних пристроях. Для суперконденсаторів знайдений компроміс між питомою енергією та RC-часовою константою для пристроїв, у яких важливим фактором є конструктивний вигляд. Загалом, для більшості матеріалів спостерігається втрата питомої енергії при одержанні менших значень часової константи і, таким чином, значне збільшення потужності [4–7].

Дана робота присвячена розробці суперконденсаторів, які мають відносно високу питому енергію. Характеристики деяких суперконденсаторів та акумуляторів наведені у табл. 1.

Таблиця 1

**Порівняння експлуатаційних характеристик
різних суперконденсаторів та акумуляторів**

	Напруга (V)	А*год	Вага (кг)	Опір (мОм)	Е*год/кг	(Вт/кг) _{max}	
						95% Ефективність розряду	Обраний опір розряду
Суперконденсатори							
2700 Ф	3	2.25	0.85	0.5	4.0	593	5294
1000 Ф	3	0.83	0.39	1.5	3.1	430	3846
Panasonic							
800 Ф	3	0.67	0.32	2.0	3.1	392	3505
2000 Ф	3	1.67	0.37	3.3	4.4	127	1128
Superfarad (250 Ф)	50	3.4	16	20	5.4	219	1953
Saft (mfg. data)							
Gen 2 (144 Ф)	3	0.12	0.030	24	6.0	350	3125
Gen 3 (132 Ф)	3	0.11	0.025	13	6.8	775	6923
PowerStor (10 Ф)	3	0.0083	0.015	10	833	1680	15000
Акумулятори							
Panasonic NiHD							
	7.2	6.5	1.1	18	42	124	655
	12.0	98	17.2	8.7	68	46	240
Ovonic NiHD							
	13.2	88	17.0	10.6	70	46	245
	12.0	60	12.2	8.5	65	80	420
	12.0	20	5.2	11.0	46	120	628
	7.2	3.1	0.522	60	43	79	414
Varta NiHD (mfg. data)							
	1.2	4	0.18	3.5	29	109	571
	1.2	17	0.58	1.5	38	79	414
Sanyo Li ion (mfg. data)							
	3.6	1.3	0.039	150	121	105	553
Hawker Pb-acid							
	2.1	36	2.67	0.83	27.0	95	498
	12	13	4.89	15	29.0	93	490
Optima Pb-acid (mfg. data)							
	6	15	3.2	4.4	28	121	635
Horizon Pb-acid							
	2.1	85	3.63	0.5	46	115	607
Bolden Pb-acid							
	2.1	1.05	0.083	5.7	25	442	2330

Існує два підходи до розрахунку питомої потужності акумулятора. Перший і найбільш стандартний підхід для визначення потужності – це так званий підбір умов опору, при якому одна частина енергії розряду у вигляді електрики, а інша частина – у вигляді тепла. Максимальна потужність на цьому етапі знаходиться за рівнянням:

$$P_{mi} =$$

де U_{oc} – напруга при відкритому циклуванні акумулятора; R_b – опір.

Ефективність розряду у даному випадку складає 50%. У багатьох випадках, в яких значна частина енергії зберігається в елементах для накопичення енергії перед її використанням у системі, ефективність заряд-розрядного циклу дуже важлива для ефективності системи. В таких випадках використання елементів для акумулявання енергії повинно бути обмеженим певними умовами, які призводять до підвищення ефективності заряду і розряду.

Заряд-розрядна потужність для акумуляторів дається у вигляді:

$$P_{et} = EF \cdot (1 - EF) \cdot U_{oc}^2 / R_b$$

де EF – миттєва потужність; $EF = 0,95$; $P_{et} / P_{mi} = 0,19$

Відповідно до умов, де ефективність є першочерговою, потужність, яка задається в акумуляторі, набагато менша від максимальної потужності, яка часто вказується виробником на акумуляторах.

У випадку із суперконденсаторами для розряду між U_0 та $U_0/2$, де U_0 – це номінальна напруга пристрою, дається така потужність:

$$P_{uc}=9/16 \cdot (1 - EF) \cdot U_0^2/R_{uc},$$

де R_{uc} – опір суперконденсатора.

Рівняння, яке наведено вище, показує зменшення напруги під час розряду елемента. Максимальна потужність показана в табл. 1, де є імпеданс для високоефективного розряду акумуляторів та суперконденсаторів. Як бачимо, що майже у всіх випадках, потужність у суперконденсаторів набагато більша, ніж у акумуляторів. Слід відмітити, що не досить коректним є порівняння високоефективної питомої потужності для суперконденсаторів з вибраними імпедансом питомої потужності для акумуляторів, що часто роблять.

Величина потужності обох типів пристроїв перш за все залежить від їх опору і значення опору є ключовим для визначення максимальної потужності. Відповідно, визначення опору в елементах при пульсуючому режимі роботи є важливим для оцінки його потужності. На додаток, на високу потужність суперконденсаторів для особливого використання, впливає інше – це їх термін використання та циклічність. Це особливо є актуальним для суперконденсаторів, у яких використовуються графітові електроди.

В більшості багаторазових акумуляторів (які перезаряджаються), якщо вони не використовуються протягом зазначеного терміну роботи, через багато місяців буде помітна деградація і будуть істотно занижені характеристики через саморозряд та корозійні ефекти [8].

Суперконденсатори, коли саморозряджаються, видають протягом певного періоду часу низьку напругу, але вони можуть повернутися до своєї ємності і, таким чином, мають можливість зарядитись до свого початкового стану. Досвід показав, що суперконденсатори можуть бути невикористаними протягом декількох років і залишатися в майже початковому стані.

Суперконденсатори можна циклувати при високих швидкостях для 500000–1000000 циклів з відносно невеликою зміною характеристик (10–20% втрати в ємності і в опорі). Це не можливо з акумуляторами, навіть якщо величина розряду невелика (10–20%).

Таким чином, у порівнянні з акумуляторами переваги суперконденсаторів, як елементів імпульсної потужності, у високій питомій потужності, високій ефективності і великому терміну роботи та циклічності. Одним з недоліків суперконденсаторів є їх відносно низька питома енергія ($Вт \cdot год/кг$ та $Вт \cdot год/л$) в елементах, в яких відносно невелике значення енергії необхідне для перезарядки суперконденсатора. Суперконденсатори мають здатність перезаряджатися у дуже короткий термін (за секунду або долю секунди) у порівнянні з акумуляторами [9].

Конденсатори можуть зберігати електроенергію шляхом розділення зарядів. Найпростіші конденсатори зберігають енергію в тонкому шарі діелектричного матеріалу, нанесеного на металеві пластини, які є струмовідводами для елемента. Енергія акумуляована в конденсаторі дається як: $\frac{1}{2} CU^2$, де C – його ємність (в Фарадах), а U – напруга між поверхнею пластин [9].

Максимальна напруга конденсатора залежить від характеристик діелектричного матеріалу (діелектрика). Заряд Q (в Кулонах) зберігається в конденсаторі і дається як $C \cdot U$.

Ємність конденсатора залежить від діелектричної константи K (діелектричної проникності) та товщини (σ) діелектричного матеріалу та його площі (S):

$$C = K \cdot S / \sigma.$$

В акумуляторах на його електродах енергія акумулюється в хімічній формі в якості активного матеріалу. Енергія перетворюється на електричну шляхом підключення навантаження на клеми акумулятора і це дозволяє електродним матеріалам реагувати електрохімічно з йонами електроліту, в який занурені електроди.

Корисна енергія, збережена в акумуляторі дається як: $U \cdot Q$, де U – напруга комірки, а Q – електричний заряд ($I \cdot t$), що подається як навантаження під час хімічної реакції [10].

Напруга залежить від активного матеріалу (хімічної пари) акумулятора та напруги холостого ходу (U_{oc}) для цих матеріалів.

Суперконденсатор іноді називають електрохімічним конденсатором, який являє собою електричний пристрій накопичення енергії і його конструкція дуже схожа на акумулятор тим, що він має два електрода, занурених в електроліт із сепаратором між електродами.

Електроди виготовляються з пористого матеріалу, який має велику площу поверхні, що має пори з діаметром в діапазоні нанометрів. Площа поверхні електродних матеріалів, що використовуються у суперконденсаторах, набагато більша, ніж та, що використовується в електродах акумулятора, приблизно $500\text{--}2000 \text{ м}^2/\text{г}$. Заряд накопичується в мікропорах, або поблизу поверхні між твердим матеріалом електрода та електролітом. Заряд і накопичена енергія дається як деяке значення, про яке говорилося раніше для простого діелектричного конденсатора. Проте обчислення ємності суперконденсатора набагато складніше, тому що це залежить від складних процесів, які відбуваються в мікропорах електрода. Це зручно, коли йдеться про механізм збереження енергії в суперконденсаторах з точки зору подвійного шару і псевдоємності окремо. Фізика та хімія цих процесів та їх вплив на електрохімічні конденсатори дуже докладно пояснюється у літературі. Далі коротко обговорюються механізми та їх вплив на властивості електродних матеріалів та електролітів.

Двошарові конденсатори. Енергія зберігається в двошаровому конденсаторі за рахунок розподілу заряду в подвійному шарі, який сформувався на межі розподілу твердої поверхні матеріалу електрода та рідиною електроліту в мікропорах електродів [4]. Схематично суперконденсатор показаний на рис. 1.

Йони переміщуються до сформованого подвійного електричного шару в порах і рухаються між електродами за рахунок дифузії через електроліт. Енергія та заряд накопичуються в електрохімічному конденсаторі по такому принципу: $\frac{1}{2} C U^2$ та $C U$ відповідно. Ємність залежить в першу чергу від характеристик електродного матеріалу (площі поверхні і розподілу пор за розмірами). Питому ємність електродного матеріалу можна записати як:

$$C/\Gamma = (\Phi/\text{см}^2)_{\text{act}} \cdot (\text{см}^2/\Gamma)_{\text{act}},$$

де площа поверхні є тією активною областю в порах, на якій формується подвійний шар.

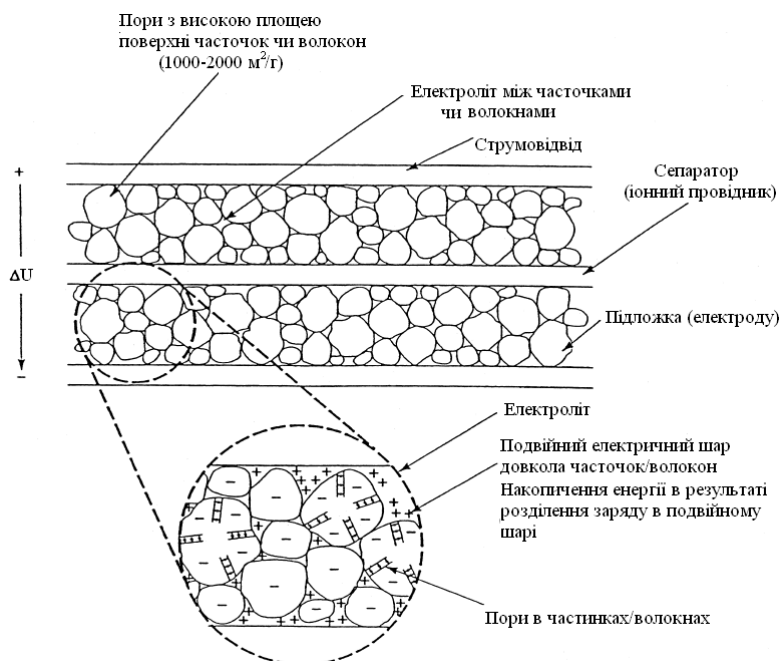


Рис. 1. Схема двошарового суперконденсатора

У найпростішій формі ємність на одиницю активної площі дається так:

$$(Ф/см^2)_{акт} = (К/товщина подвійного шару)_{еф},$$

про це йдеться у літературному огляді. Визначення ефективності, діелектричної константи ($K_{еф}$) електроліту та ефективної товщини подвійного шару, який утворюється на межі розподілу фаз, є складним та до кінця не зрозумілим. Товщина подвійного електричного шару дуже мала (розмірність у нм у розчинах електролітів). Результатом є високе значення ємності: 15–30 мкФ/см². Для площі поверхні 1000 м²/г значення питомої ємності 150–300 Ф/г для електродного матеріалу. Як показано в таблиці 1, визначені конкретні ємності вуглецевих матеріалів, які використовуються у суперконденсаторах, у більшості випадків є меншими, аніж у водних електролітах 75–175 Ф/г та 40–100 Ф/г у органічних електролітах, тому що для більшості вуглецевих матеріалів із-за вмісту великих фракцій площа поверхні в порах не може бути доступною для йонів електроліту.

Напруга на комірці конденсатора залежить від електроліту, який використовується. Для водних електролітів напруга на комірці становить близько 1 В, а в органічних електролітах складає 3–3,5 В.

Гібридні конденсатори. Суперконденсатори можуть випускатися з різним активним матеріалом на електродах, що зображено на рис. 2.



Рис. 2. Схема гібридного суперконденсатора

Такі елементи часто називають гібридними конденсаторами. Більшість гібридних конденсаторів, які розроблені раніше, використовують оксид нікелю в якості матеріалу з псевдоємністю на позитивному електроді. Питома енергія цих елементів може бути значно вищою, ніж для двошарових конденсаторів, але як показано на рис. 3, їх заряд-розрядні характеристики (U від Q) дуже неідеальні (нелінійні).

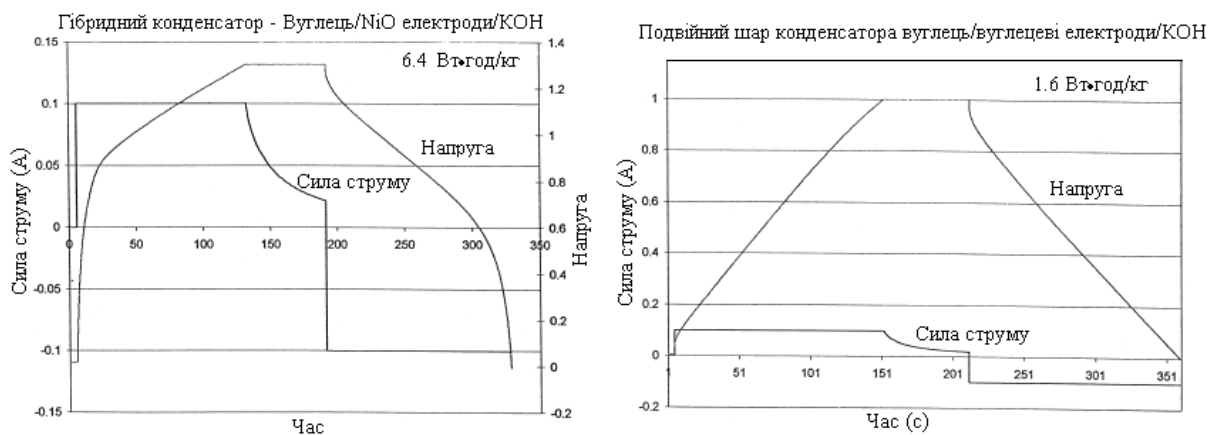


Рис. 3. Заряд-розрядні характеристики подвійного шару гібридних суперконденсаторів

Гібридні конденсатори також можуть бути зібрані з використанням двох різних оксидів металу та легованого провідного полімеру [11–13].

Висновки. Фізика та хімія того, як працюють суперконденсатори, була розглянута серед ряду різних електродних матеріалів, в тому числі вуглецю, оксидів металів та легованих провідних полімерів. Особливістю, яка відрізняє суперконденсатори від інших типів конденсаторів, є в їх високій питомій енергії Вт·год/кг. Суперконденсатори на даний час доступні з питомою енергією 5–6 Вт·год/кг та прогнозоване підвищення продуктивності показує, що в майбутньому елементи можуть мати питому енергію 10–15 Вт·год/кг. Суперконденсатори за своєю природою є елементами з великою потужністю у порівнянні з акумуляторами, але, як говорилося раніше, вони можуть мати широкий діапазон допустимої потужності від 0,5–2 Вт·год/кг для наявних в даний час елементів та 1–6 Вт·год/кг для прогнозованих у майбутньому елементів.

Дуже високе значення потужності ($\gg 1$ кВт/кг), може бути досягнуте шляхом використання тонких електродів у елементі ($\ll 100$ нм). Використання тонких електродів призводить до значного зниження питомої енергії, аніж можна було б досягти за допомогою того ж активного матеріалу, але більш товстих електродів.

Однією з ключових переваг суперконденсаторів є їх симетричність при заряді та розряді на всьому проміжку робочого діапазону напруги, і те, що вони мають високу ефективність циклування ($>90\%$), навіть коли тестуються на великій швидкості (>1 кВт/кг). При порівнянні енергетичних характеристик суперконденсаторів та акумуляторів порівняння повинні бути зроблені по ефективності заряд-розрядних значень. Величина максимальної потужності акумулятора часто подається для розряду при заданому опорі, в якому тільки половина енергії від акумулятора йде у вигляді електричної енергії на навантаження, а інша половина розсіюється всередині акумулятора у вигляді тепла. Для суперконденсаторів максимальна потужність дається, як правило, при ефективності використання на 95%, у якій тільки 5% енергії елемента

розсіюється у вигляді тепла. Для відповідного високоефективного розряду акумулятора дається значно нижча допустима потужність.

Розробка суперконденсаторів продовжується у всьому світі, хороші результати були досягнуті у підвищенні ефективності їх роботи. Поширення на ринку суперконденсаторів певним чином гальмується через високу вартість та низьку питому енергію. Прогнозоване поліпшення питомої енергії відкриває шлях на нові ринки для суперконденсаторів за умови, якщо вартість буде значно зменшена (приблизно в 10 разів). Ключовим фактором у зниженні вартості є використання дешевих електродних матеріалів та розроблення таких процесів збирання, які могли б бути автоматизованими за рахунок залучення інвестицій.

Використання вуглецевої сажі та дешевих оксидів металу повинно привести до зниження витрат на матеріали.

Список використаної літератури

1. Conway B. E. *Electrochemical Capacitors: Scientific Fundamentals and Technological Applications*. Kluwer Academic Plenum, 1999.
2. Raistrick I. D., Sherman R. J. *Electrical Response of Electrochemical Capacitors based on High Surface Area Ruthenium Oxide Electrodes*. Los Alamos National Laboratory, Report No. LA-UR-87-2340, 1987.
3. Raistrick I. D. *Electrochemical capacitors*. In: J. McHardy, F. Lud-wig eds. *Electrochemistry of Semiconductors and Electronics-Process and Devices*. Noyes Publications, 1992. Chap. 7.
4. Delnik F. M., Ingersoll D., Firsich D. *Double-layer capacitance of carbon foam electrodes*. *Proceedings of the Third International Seminar on Double-layer Capacitors and Similar Energy Storage Devices*, Deerfield Beach, FL, December 1994.
5. Roberson S. L., Finello D., Davis R. F., Lui W., Pell W., Conway B. E. *Behavior of molybdenum nitrides for electrochemical capacitors*. *Proceedings of the 7th International Seminar on Doublelayer Capacitors and Similar Energy Storage Devices*, December 1997.
6. Kurzweil P., Schmid O., Loffler A. *Metal oxide supercapacitors for automotive applications*. *Proceedings of the 7th International Seminar on Double-layer Capacitors and Similar Energy Storage Devices*, Deerfield Beach, December 1997.
7. Tong R. R. et al. *Power characteristics of the ultracapacitor*, *Proceedings of the Ultracapacitor*. *Proceedings of the 33rd International Power Sources Symposium*, Cherry Hill, NJ, June 1988.
8. Goodwin M. L., Keenan R. L. *Development of PRI ultracapacitors for SLI and other automotive applications*. *Proceedings of the 4th International Seminar on Double-layer Capacitors and Similar Energy Storage Devices*, Deerfield Beach, FL, December 1994.
9. Guerin J. T. *Ultracapacitors as Peak Power Devices in Electric Vehicles*. MS Thesis, University of California-Davis, 1996.
10. De Gaynor J. *PRI 100 Volts Ultracapacitor Testing*. Final Report. Prepared by the AeroVironment, for the California Energy Commission, January 1997.
11. Goodwin M. L. *Examples of advanced PRI ultracapacitor product development*. *2nd International Seminar on Double-layer Capacitors and Similar Energy Storage Devices*, Deerfield Beach, FL, December 1992, paper presented.
12. Jow T. R., Zheng J. P. *Electrochemical capacitors based on amor-phous ruthenium oxide – RuO₂PH₂O*. *Proceedings of the 4th International Seminar on Double-layer Capacitors and Similar Energy Storage Devices*, Deerfield Beach, FL, December 1994.
13. Chen Z., Merryman S. A. *The performance of thin amorphous RuO₂PH₂O capacitors*. *Proceedings of the 9th International Seminar on Double-layer Capacitors and Similar Energy Storage Devices*, Deerfield Beach, FL, December 1999.