

И.А. КОСТЮКОВ, студент, НТУ "ХПИ"

ПЕРСПЕКТИВЫ ПРИМЕНЕНИЯ СУПЕРКОНДЕНСАТОРОВ

В работе рассмотрены особенности конструкции и перспективы использования разных видов суперконденсаторов.

В роботі розглянуті особливості конструкції і перспективи використання різних видів суперконденсаторів.

In this paper features of design and perspectives of using different types of supercapacitors are considered.

В суперконденсаторах (СК) энергия накапливается в процессе зарядки за счет поляризации двойных электрических слоев (ДЭС) на границах раздела анод- электролит и катод – электролит.

Модельные представления о строении ДЭС развивались в течении длительного времени и совершенствуются до нашего времени.

Первая модель – модель Г. Гельмгольца – относится к 1853 г. В этой модели для описания границы между электродом и раствором электролита была предложена модель плоского конденсатора. Согласно этой модели к слою зарядов на электроде жестко притянуты ионы противоположного знака из раствора электролита так, что ДЭС представляет собой своеобразный плоский конденсатор с очень малым расстоянием между его обкладками (порядка диаметра молекулы воды). Эта модель позволила правильно предсказать порядок величины емкости ДЭС, выявила форму электрокапиллярных кривых, но не могла объяснить зависимость емкости и пограничного натяжения от температуры и концентрации электролита.

В теории Гуи – Чапмена была предложена теория диффузного слоя. В этой теории ионы рассматривались как математические точки, которые находятся под действием теплового движения и одновременно отталкиваются или притягиваются заряженной поверхностью электрода. Влияние электрического поля рассматривалось только вдоль одной координаты перпендикулярной поверхности электрода. Однако, количественный расчет емкости по этой теории на несколько порядков превышал опытные данные. Основная причина была в том, что не учитывались реальные размеры ионов.

В теории О.Штерна были учтены собственные размеры ионов. Одновременно в этой теории были учтены силы неэлектростатического взаимодействия с материалом электродов, что позволило объяснить явления, связанные со специфической адсорбцией ионов. Предполагалось, что ДЭС состоит из двух слоев: плотного и диффузного, разделенных

плоскостью получившей название плоскости Гельмгольца. Толщина плотного слоя равна радиусу гидратированных ионов (0,3-0,4) нм его относительная диэлектрическая проницаемость значительно ниже чем в объеме раствора электролита. Это обусловлено довольно жесткой ориентацией диполей растворителя в плотном слое, как под действием электрического поля электрода, так и в результате их взаимодействия с материалом электродов. В диффузионном слое относительная диэлектрическая проницаемость принималась равной относительной диэлектрической проницаемости воды. Толщина диффузионного слоя теоретически бесконечна, но практически вводилась некоторая эффективная толщина. В теории Штерна не учитывалось различие, до которого могут приближаться к поверхности электрода электрические центры поверхностно – неактивных и специфически адсорбируемых ионов. В действительности, ионы, которые специфически адсорбированы частично дегидратированы со стороны электрода, а потому они входят внутрь плотного слоя и их электрические центры расположены ближе к поверхности электрода, чем такие же центры полностью гидратированных ионов поверхностно-неактивных ионов. В результате, вместо одной плоскости Гельмгольца необходимо было ввести две плоскости: внутреннюю и внешнюю.

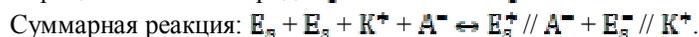
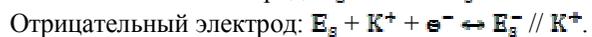
Детальная модель ДЭС с учетом двух плоскостей Гельмгольца была развита в теории Д.Грэма. Кроме разности потенциалов, создаваемой зарядами твердого электрода и ионами ДЭС, электрические свойства границы раздела электрод – электролит зависят также от находящихся на поверхности электрода диполей растворителя. Эти диполи взаимодействуют с зарядами электрода и друг с другом по законам классической электростатики. В результате, при изменении по величине заряда электродов изменялось долевое соотношение диполей с противоположными ориентациями. В последующем модели ДЭС уточнялись, и продолжают уточняться с учетом значительного числа эффектов как электрических так и неэлектрических. [1]

Таким образом усилиями Гуи, Штерна и Фрумкина была создана классическая теория строения и свойств ДЭС в водных электролитах и был заложен фундамент для создания СК. Было установлено, что удельная емкость ДЭС весьма высока (около $0,2 \text{ Ф/м}^2$), а скачок потенциала в ДЭС может достигать величины 1 В.

СК превосходят конденсаторы других типов по плотности емкости, заряда и энергии. Число приложений СК по мере осознания потенциала этих приборов все время возрастает. СК могут занять новую рыночную нишу в секторе беспроводных средств (РСМСІА-карты, флэш-карты, сотовые телефоны, специальные компьютеры, беспроводные сенсорные сети); в потребительском секторе (цифровые камеры, ноутбуки, цифровые плееры, игрушки, пульта дистанционного управления); в производственном секторе (пульта дистанционного управления, считыватели ме-

ток товаров, медицинские приборы, промышленные лазеры, транспортные приложения, выпрямители, источники бесперебойного питания, детекторы дыма, системы наблюдения и контроля, и многое другое). Также они могут быть использованы для уменьшения массы химического источника тока: для пуска автомобильного двигателя требуется мощность порядка 5 кВт в течение 2 с (10 кДж). Свинцовый кислотный аккумулятор массой 1 кг имеет энергию 100 кДж, что достаточно для 10 пусков, но его мощность только 0,2 кВт, что в 25 раз меньше требуемой. Поэтому используются аккумуляторы массой 25 кг. СК массой 0,5 кг запасает 20 кДж и обеспечивает мощность 5 кВт, что достаточно для пуска двигателя. Если составить гибридный источник массой 1,5 кг (аккумулятор – 1 кг и СК – 0,5 кг), то с его помощью можно запустить двигатель 10 раз. Оптимальным гибридным источником на сегодняшний день представляется сочетание, например, литиевого аккумулятора и СК.

В концентрированных электролитах заряд на межфазной границе образован избыточным электронным зарядом поверхности электрода и избыточным ионным зарядом со стороны электролита. Ионы электролита плотно прижаты к поверхности электрода силами электростатического притяжения, так что расстояние между зарядами в ДЭС по порядку величины близко к радиусу иона. В электролитах ионы, как правило, гидратированы (водный раствор), или сольватированы (органические растворители), что увеличивает их радиус. Электрохимический процесс в СК можно представить как



Где: E_s – поверхность электрода; // - ДЭС, где заряд накапливается на обоих его сторонах; A^- и K^+ - соответственно, анионы и катионы электролита.

Если в обычных конденсаторах заряды на обкладках разделены диэлектриком, то в ДЭС разделение зарядов на межфазной границе обусловлено термодинамической или кинетической затруднительностью переноса зарядов в рабочем интервале электродных потенциалов. В различных типах СК используются ДЭС с интервалом потенциалов от 0,5 до 1,5 В.

Ёмкость современных СК и батарей на их основе составляет 1...10 000 Ф. Они имеют ультратонкий ДЭС ($d \sim 1$ нм) и гигантские площади A распределённые в объеме дисперсных электродов, чем и обеспечивается огромное значение емкости таких конденсаторов.

Ёмкость СК может быть оценена по формуле плоского конденсатора:

$$C = \epsilon_0 \epsilon_r A/d,$$

где $\epsilon_0 = 8,85 \times 10^{-12}$ Ф/м, $\epsilon_r = 1$ (относительная диэлектрическая проницаемость ДЭС).

Толщина ДЭС d зависит от концентрации ионов в электролите и размера ионов, для концентрированных жидких электролитов составляет 0,5...1 нм. напряжённость электрического поля в ДЭС может быть больше 10^7 В/см.

В качестве электродов в СК чаще всего используют микропористые проводники с высокой удельной поверхностью, например, различные активированные углеродные материалы. Такие материалы содержат большое количество пор с размерами несколько нанометров в результате чего имеют удельную поверхность более 10^6 м²/кг. Используемые активные поры: ультрамикропоры, диаметром менее 0.7 нм, микропоры, с диаметром 0.7 – 2 нм, мезопоры, с диаметром 2 – 50 нм и макропоры, с диаметром более 50 нм. Примерные параметры активированного угля используемого для изготовления электродов: размеры частиц: 10 – 50 мкм размер активных пор: 0,7 – 50 нм удельная поверхность 2500 м²/г. Параметры нанотрубок: размер нанотрубок: 1-1.5 нм, размер активных структур: 40 – 100 нм, удельная поверхность 100 м²/г.

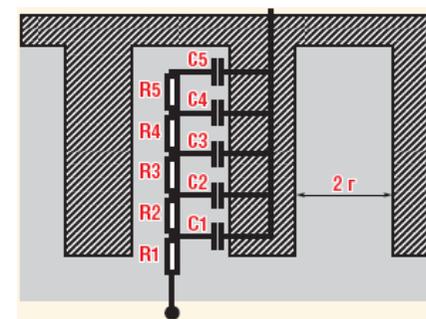


Рис. 1 – Эквивалентная электрическая схема поры электродного материала СК

Если удельная проводимость электрода много больше, чем электролита (условие обычно выполняется), то на высоких частотах поведение СК определяется участками пор, близкими к поверхности (элементы R_1 и C_1 эквивалентной схемы), а вклад более глубоких участков ($R_2C_2, R_3C_3, \dots, R_nC_n$) незначителен: сопротивление и ёмкость СК уменьшаются на высоких частотах. Толщины активного слоя электродов – 1, 10, 100 и 1000 мкм.

Конденсаторам с двойным электрическим слоем и пористыми электродами присущи процессы внутренней релаксации. Так как электрод представляет собой систему с широким распределением пор по радиусу, то в разных порах накапливается разный заряд и за разное время. При

составлении схемы замещения суперконденсатора каждый размер пор необходимо отображать своими емкостью и сопротивлением. Такая модель довольно громоздка и ее сложно применять для описания процесса работы конденсатора. Как показано в [3] довольно высокой точности можно добиться, разделив поры электрода на две группы допустив, что постоянные времени RC этих групп одинаковы. Разделение на две группы проводилось условно по размерам пор, в первую группу попадали поры радиус которых не более 5 нм в другую те, радиус которых больше. Наличие внутренней релаксации необходимо учитывать при расчете КПД конденсатора. При малой толщине и значительной удельной емкости ДЭС возможно получение удельной емкости СК до 200 кФ/кг . Как результат возможно создание СК с удельной мощностью превышающей 10 кВт/кг .

В некоторых случаях электролиты с органическими растворителями могут оказаться предпочтительнее водных, так как напряжение разложения у них выше и, соответственно, рабочее напряжение таких СК выше. Особенно велик этот эффект при малых токах разряда, когда низкая электропроводность характерная для электролитов с органическими растворителями не вызывает тепловые потери в СК.

В настоящее время для серийно выпускаемых СК используются исключительно электроды из углеродных материалов. Существуют различные технологические варианты изготовления таких электродов: электроды из алюминиевой фольги с нанесенным слоем активированного угля, электроды из активированной угольной ткани, волокна которой сцеплены с металлическими волокнами приблизительно такой же длины, электроды из угольных волокон, одна сторона которых покрыта слоем электропроводящего металла электроды из однослойных и многослойных углеродных нанотрубок.

Рассмотренный выше тип СК представляет собой идеальный СК, который состоит из двух идеально поляризуемых симметричных электродов, разделенных сепаратором. В этом типе СК в рабочем интервале напряжений не протекают химические реакции, накладывающие ограничение на скорости заряда и разряда. Такие СК обладают наибольшей удельной мощностью. Существуют иные типы СК которые обладают как преимуществами так и недостатками по сравнению с идеальным СК.

Гибридные суперконденсаторы (ГСК) – это СК с идеально поляризуемым углеродным электродом и не поляризуемым или слабо поляризуемым вторым электродом (анодом или катодом). В ГСК на одном из электродов протекает электрохимическая реакция как в аккумуляторе. Емкость ГСК в два раза выше, чем идеального СК, так как емкость неполяризуемого электрода замкнута сопротивлением протекающей электрохимической реакции и как результат нет двух последовательно включенных емкостей ДЭС. Эта реакция накладывает диффузионные и кинетиче-

ские ограничения на скорости заряда и разряда ГСК, который по величинам удельных энергии и мощности, температурному диапазону и количеству циклов ближе идеальных СК к области аккумуляторов.

Псевдоконденсаторы (ПК) это суперконденсаторы, на поверхности электродов которых при заряде и разряде протекают обратимые электрохимические процессы. По принципу накопления энергии псевдоконденсаторы можно отнести как к суперконденсаторам, (если энергия накапливается только в поверхностном слое электродов), так и к аккумуляторам (если энергия накапливается не только в поверхностном слое, но и в объеме электродов).. По величине удельной энергии и мощности, температурному диапазону эксплуатации и количеству циклов псевдоконденсаторы ближе всех остальных типов конденсаторов к аккумуляторам.

В заключение можно отметить следующее. На сегодняшний день по показателю удельной энергии СК значительно уступают лучшим типам аккумуляторов. Несмотря на это, анализ теоретических исследований СК и конкретных достижений в области нанотехнологий при производстве поверхностно развитых электродных материалов и связанной с этим динамикой роста удельной энергии СК показывает неизбежную перспективу замены аккумуляторов на СК. Достигнутые уже сегодня показатели удельной мощности до 10 кВт/кг и до одного миллиона циклов заряд – разряд в комментариях не нуждаются.

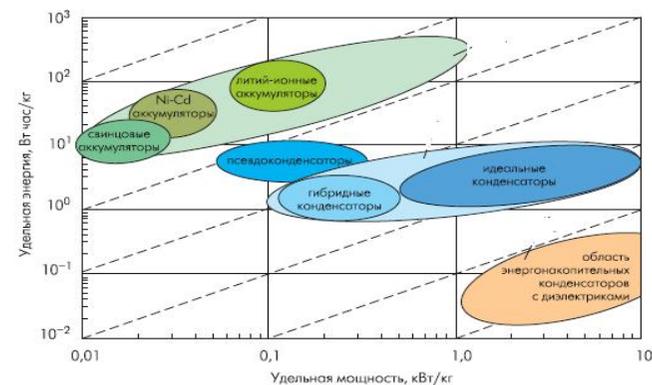


Рис. 2 – Характеристики электрохимических накопителей энергии

К проблемным вопросам на сегодня можно отнести следующие. Остается открытым вопрос что следует понимать под внутренним сопротивлением СК, каковы временные характеристики электрокинетических процессов. Как следствие, открытым остается вопрос о параметрических границах режима быстрого заряда СК.

В литературе посвященной разработкам СК практически отсутствует рассмотрение процессов в сепараторе. Принято считать, что электрокине-

тические процессы в сепараторах аккумуляторов с СК идентичны. Возможно ли применение принципиально новых материалов для сепараторов СК, которые будут более эффективны для энергообмена в условиях значительно более высоких величин удельной мощности СК по сравнению с аккумуляторами. К проблемным вопросам можно отнести также то, что подавляющее большинство работ по изучению свойств двойного электрического слоя акцентируют внимание на моделировании границы раздела электролита с металлическим электродом, в то время как граница раздела между электролитом и неметаллическим материалом электродов суперконденсатора изучена недостаточно и может иметь отличия от классической модели.

Список литературы: 1. Дамаскин Б.Б. Электрохимия / Б.Б. Дамаски, О.А. Петрий, Г.А. Цирлина. – М. : Химия, 2001. – 624 с. 2. Деспотули А.Л. Суперконденсаторы для электроники (Часть1) / А.Л.Деспотули, А.В.Андреева // Современная электроника. – 2006. - №5. - С.10. 3. Изотов В.Ю. Моделювання та розрахунок робочих параметрів суперконденсатора / В.Ю. Изотов, Д.Г. Громадський, Ю.А. Малетін // Наукові вісті НТУУ “КПІ”. – 2008. – № 6.

Поступила в редколлегию 03.11.2010