

УДК 621.355

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ СУПЕРКОНДЕНСАТОРЫ: ТЕКУЩЕЕ СОСТОЯНИЕ И ПРОБЛЕМЫ РАЗВИТИЯ

А. И. Беляков

ЗАО «ЭЛИТ», Курск, Россия

Поступила в редакцию 25.04.06 г.

В статье проведен анализ современного состояния в области разработки электрохимических суперконденсаторов, показаны области их применения, сопоставлены возможности российских и зарубежных разработчиков и производителей.

The paper analyses the state-of-the-art of the development of electrochemical supercapacitors, their fields of application are outlined, the capabilities of domestic and foreign designers and producers are compared.

ВВЕДЕНИЕ

Электрохимические конденсаторы (ЭК) являются относительно молодым типом источников тока с точки зрения широты индустриального воплощения по сравнению с традиционными первичными и вторичными источниками тока и электрическими конденсаторами.

В то же время базовый принцип хранения энергии в ЭК — зарядение емкости двойного электрического слоя, был открыт ещё в конце XIX в. Гельмгольцем. Техническая реализация принципа, по существу началась с патента Бейкера (США, 1957), а широкое использование — с 80-х гг. XX в. (НЕС, Япония).

Широкое разнообразие электрохимических систем для конденсаторного накопления энергии, включая явление псевдоемкости (Б.Конвэй), и значительное отличие электрохимических процессов от традиционных систем позволили выделить этот тип источников тока в обособленный класс [1].

За последние 10 лет объём научных исследований в этой области увеличился более чем на два порядка. Полным ходом идёт промышленный выпуск так называемых «больших» суперконденсаторов, где в единице изделия могут быть обратимо накоплены килоджоули и десятки килоджоулей энергии. Выпускаются комплекты и системы с энергозапасом более 1 МДж. Теоретическая и прикладная наука в данной области сейчас сосредоточена в США и Японии, что определяется значительным объемом финансирования. Однако практическая реализация производства и применения «больших» ЭК началась в СССР ещё в 60–70-х гг. прошлого столетия (Н. С. Лидоренко, А. М. Иванов — НПО «Квант»), но в силу специфики применения практически все сведения об этих работах не публиковались в открытой печати. Поэтому новым компаниям в этой сфере (ЗАО «ЭЛИТ», 1989 г.; ЗАО «ЭСМА», 1993 г.) пришлось заново создавать свою прикладную науку и принципы технологии.

В настоящее время интерес к ЭК ещё более возрос в связи с возможностью их широчайшего использования для гибридного электротранспорта, повышения качества электроэнергии и специфического применения.

1. Электрохимические суперконденсаторы и их место среди традиционных источников тока

1.1. Принципы накопления заряда

Как и в традиционных конденсаторах, в ЭК реализован статический принцип, т. е. при заряде и разряде не происходит электрохимическая реакция, а имеет место процесс зарядения и разрядения двойного электрического слоя. Использование материалов с высокой удельной поверхностью позволяет накапливать электрическую ёмкость в сотни *фарад* в 1 грамме электрода из активированного угля (рис. 1).

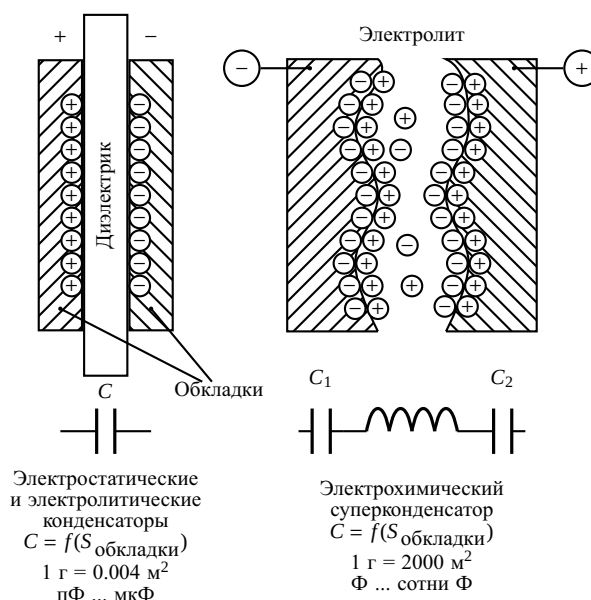


Рис. 1. Принцип хранения заряда

Однако напряжение пробоя такого конденсатора определяется применяемым электролитом и напряжением его разложения (0.8...4.0 В). Поэтому для достижения высокого напряжения требуется последовательное соединение десятков и сотен элементов.

Отсутствие в ЭК электрохимических реакций в процессах заряда/разряда и присущих им поляризационных затруднений делают ЭК очень «быстрыми» устройствами, где критическим является только омическое сопротивление [2]. В то же время движение ионов в растворах и формирование двойного электрического слоя — это процессы более длительные, чем движение электронов и дырок в твёрдом теле (традиционные конденсаторы). Поэтому ЭК — более «медленные» устройства по сравнению с традиционными конденсаторами.

По существу, ЭК занимают промежуточное положение между традиционными конденсаторами и ХИТ. По сравнению с первыми ЭК имеют в 100–1000 раз более высокую удельную энергию, а по сравнению с батареями — в 20–100 раз более высокую удельную мощность. Они также отличаются необычайно высоким сроком службы (>20 млн циклов) и практической безуходностью [3]. Основные сравнительные данные приведены в таблице.

Место электрохимических конденсаторов среди традиционных источников тока

Параметры	Традиционные конденсаторы	Электрохимические конденсаторы	Батареи
Постоянная времени разряда (RC), с	Менее 0.1	0.1 ... 10	Сотни и тысячи
Удельная энергия, кДж/кг	До 0.5; обычно 0.1 ... 0.2	От 0.5 до 30	Более 100
Удельная мощность, кВт/кг	Десятки в пике	До 17 в пике, в среднем 0.8 ... 2	От 0.1 до 0.5
Циклический срок службы, заряд/разряд	Миллионы	Миллионы	До 2000

Следует особо упомянуть ЭК, основанные на принципе «псевдоемкости». Здесь реализуется быстрая фарадеевская реакция на высокоактивной поверхности, т. е. происходят окислительно-восстановительные процессы в основном в приповерхностных слоях электрода. Наиболее подходящим и широко исследованным материалом является смешанный оксид рутения (RuO_x) в гидратной фазе (>700 Ф/г) [4]. В дальнейшем получили развитие электроды ЭК на основе NiO_x [5], MnO_2 [6] и даже интеркаляционные по литию электроды (графит, LiMnO_2 и др.) [7]. Из-за большого разнообразия материалов и процессов в последние годы возникла известная путаница в классификации ЭК. Зачастую

высокоразрядные ХИТ пытаются отнести к категории ЭК [8]. Самым простым способом выявления ЭК является вид разрядной кривой постоянного тока. Если её вид линейный с омическим падением напряжения в начале, то это ЭК. Всё остальное — разновидности ХИТ.

1.2. Классификация

ЭК имеют множество практически используемых названий: суперконденсаторы, конденсаторы с двойным электрическим слоем, ультраконденсаторы, гибридные конденсаторы и т. д.

Общепризнанной является классификация, принятая в США (Дж.Миллер, JME Inc.), в соответствии с которой все ЭК подразделяются на 4 класса, названные поколениями, так как они несут ещё и временную нагрузку последовательности разработок:

1-е поколение — ЭК, имеющие положительные и отрицательные электроды из активированного угля с водными растворами электролитов (KOH , H_2SO_4 , ...);

2-е поколение — электроды из активированного угля с неводными растворами электролитов (этиленкарбонат, ацетонитрил + ионогены Li^+ и др.);

3-е поколение — один из электродов выполнен из активированного угля, а второй — фарадеевский электрод с водными растворами электролитов (NiOOH/KOH/C , $\text{PbO}_2/\text{H}_2\text{SO}_4/\text{C}$, ...);

4-е поколение — один из электродов выполнен из активированного угля, другой — фарадеевский электрод, обратимо работающий в неводных электролитах (интеркаляционный тип: графит, LiMnO_2 , полимер, ...).

3-е и 4-е поколения часто называют «гибридными» или «асимметричными» ЭК [9].

Электрохимия процессов и тип электролитов делят вышеперечисленные поколения по мощности и энергии. Так 1-е, 3-е и частично 2-е — это более мощные ЭК по сравнению с поколением 4. Самые мощные — ЭК 1-го поколения (до 15 кВт/кг в импульсе), но всего лишь 1 Вт·ч/кг. Самый большой удельный энергозапас у 4-го поколения, больше 10 Вт·ч/кг, но мощность ниже 1000 Вт/кг.

2. Области применения ЭК.

Активность компаний в РФ и за рубежом

Уникальные эксплуатационные параметры ЭК — высокая удельная мощность, большой ресурс, отсутствие обслуживания, нечувствительность к степени заряженности, безопасность и экология (для водных электролитов) определили следующие основные области применения:

— пуск ДВС, от легкого авто до локомотива и танка [10];

— качество электроэнергии — UPS короткого действия, подстанции ЛЭП, переходные процессы, качество бортовых сетей [11];

— потребительские товары (автомобильные аудиосистемы и др.).

Везде, где требуется пролонгированный импульс высокой мощности или повторяющиеся циклы (2–5 Гц), ЭК наилучшим образом решают проблемы потребителей.

Активность ЭК компаний в России:

а) НПО «ЭКОНД», г. Москва — выпуск ЭК 1-го поколения (С/КОН/С), в основном для пуска ДВС различных транспортных средств, включая тепловозы. Частично — качество электроэнергии; АО «Плескава», г. Псков — выпуск ЭК по лицензии НПО «ЭКОНД»;

б) ЗАО «ЭСМА», г. Троицк Московской обл. — НИР и производство ЭК 3-го поколения (NiOON/КОН/С) для пуска ДВС, частично — качество электроэнергии, гибридный электротранспорт;

в) ЗАО «ЭЛИТ», г. Курск — наука и производство 1-го и 3-го поколений ЭК для пуска ДВС, качества электроэнергии, автомобильных аудиосистем, специального применения;

г) ООО «Технокор», г. Москва — 1-е поколение ЭК (С/КОН/С) для пуска ДВС и специального применения;

д) филиал GEN3 Partners (Бостон, США) в С.-Петербурге — 4-е поколение, только НИР электродных материалов.

Активность российских компаний за рубежом:

а) исследования и разработки (семинары, конференции, доклады, публикации) — ЗАО «ЭЛИТ», г. Курск и GEN3 Partners, С.-Петербург;

б) присутствие на зарубежном рынке (продажи изделий) — ЗАО «ЭЛИТ», г. Курск и ЗАО «ЭСМА», г. Троицк Московской обл.

Немного о крупнейших зарубежных разработчиках и производителях:

— в США только «Maxwell» реально много производит, остальные — на уровне лабораторий и опытных серий;

— на дальнем Востоке и Азии традиционно сильны японские компании: NEC, Nippon-Chemicon.

Сравнивая российские и зарубежные компании, можно отметить, что компании РФ лучше оснащены. Однако имеется серьезное отставание в разработке и освоении новых электрохимических систем, что связано с отсутствием государственной поддержки прикладных исследований.

В России нет государственных программ, которые востребовали бы ЭК. Для сравнения: по программе развития экологически чистого транспорта в США компания «Maxwell» получила в 2005 г. 3 млн долл. (!) на разработку комплекта ЭК для гибридного автобуса [12].

3. Рынки и проблемы их освоения

Мировой рынок «больших» ЭК ещё только в процессе формирования, хотя рядом компаний (Maxwell, ЭЛИТ, Nippon-Chemicon, ...) уже осуществляются поставки изделий на десятки миллионов долларов США.

С точки зрения объема и тенденций рынка наиболее исследован рынок США (Frost & Sullivan) [13]. По мнению аналитиков, совокупная годовая востребованность ЭК в США после 2007 г. превысит 500 млн долл. Структура и объемы продукции по некоторым сегментам рынка приведены на диаграмме (рис. 2).

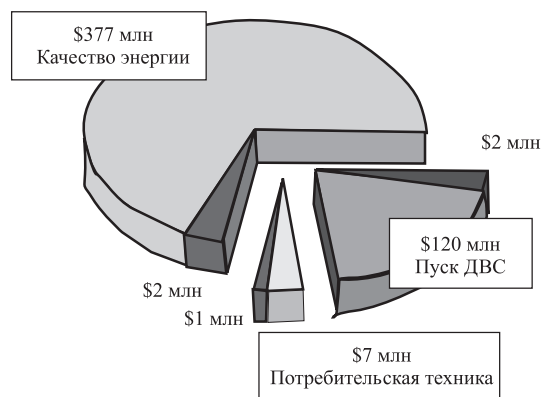


Рис. 2. Годовые потребности США в ЭК после 2007 г. Более темным — освоено на рынке

Следует отметить незначительную долю освоения рынка по всем сегментам (~5 млн долл. в год), однако темпы прироста по мнению Frost & Sullivan составят не менее 30% в год после 2007 года.

Российского рынка ЭК практически не существует, но есть предпосылки к глобальному росту. Это продиктовано необходимостью энергетической безопасности страны, для исключения случаев длительного отключения электроэнергии (Нью-Йорк — 2003, Москва — 2005). Анализ отечественного рынка показывает возможность достижения ежегодных объемов продаж на сумму более 300 млн долл. США после 2008 года. Сегментация и предполагаемые объемы рынка приведены на диаграмме (рис. 3).

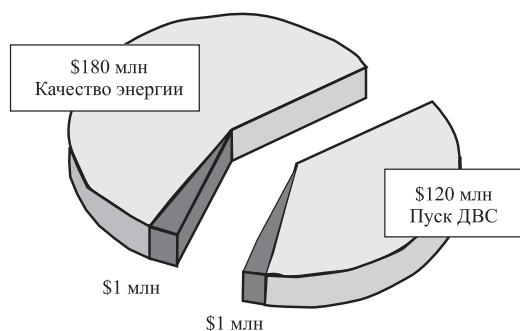


Рис. 3. Прогноз рынка ЭК в России после 2008 г. Более темным — освоено на рынке

Анализируя развитие промышленности и рынка ЭК в России, можно отметить следующие основные проблемы:

- снижение «технологической» восприимчивости нового товара промышленностью, в том числе обороной, населением, что определялось экономическим кризисом в стране в первой половине 90-х гг. прошлого века. Тезис «лучше хуже, но дешевле» являлся преобладающим;

- технологическая отсталость и консерватизм естественных монополий. Только эти структуры имели и имеют финансовые средства, но не расходуют их на создание новых видов отечественной техники;

- полное отсутствие государственной политики в промышленной сфере, что привело к вытеснению отечественного конечного потребителя ЭК зарубежными компаниями (автопром, мобильная связь, качество электроэнергии) и комплектации импортными источниками тока;

- снижение выпуска необходимых материалов, многие ранее широко выпускаемые материалы сейчас приобретаются за рубежом;

- слабая информированность потенциального потребителя о параметрах и эксплуатационных преимуществах ЭК. Серьезное денежное лоббирование применения традиционных ХИТ импортного производства;

- невысокий уровень инвестиций и нежелание инвесторов финансировать high-tech в РФ, при отсутствии государственных гарантий защиты этих инвестиций.

Заключение.

Возможные пути развития отрасли ЭК в России

Наука и промышленность ЭК, как и вся промышленность РФ, находятся в тяжёлом состоянии, пытаюсь финансировать разработки только за счёт продаж готовых изделий. Достичь серьезного уровня продаж ЭК в неразвитом рынке РФ практически невозможно. Поэтому в данный момент вопрос привлечения инвестиций в отрасль является ключевым. Основное направление использования инвестиций — работа с заказчиками, адаптация ЭК в их технику,

расширение рынка, увеличение объемов продаж. Затем — техническое перевооружение производств ЭК.

Слабость промышленности ХИТ и отрасли ЭК — в их разрозненности и невозможности громко заявить о себе или пролоббировать общие интересы во властных структурах.

Активная работа Ассоциации «РУСБАТ» может решить следующие проблемы:

- послужить «мостиком» между наукой и промышленностью ЭК и инвестиционными институтами;

- взаимодействовать с другими ассоциациями на высоком уровне (ассоциации-потребители: РАО ЕЭС, ОАО «Газпром», и др.);

- лоббировать интересы членов Ассоциации в заинтересованных министерствах и ведомствах (Министерство обороны и т. д.) с целью привлечения финансовых средств для создания новой техники и обеспечения многолетних заказов;

- организовывать выступления, презентации новых видов отечественных ХИТ на конференциях потенциальных заказчиков и публикации материалов в их журналах.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Conway B.E. Electrochemical Supercapacitors. Scientific Fundamentals and Technological Applications. N. Y.: Kluwer Academic / Plenum Publishers, 1999.
2. Belyakov A.I., Brintsev A.M. Transient Processes in High Power Discharge of Electrochemical Capacitors // 13th Intern. Seminar on Double Layer Capacitors and Similar Energy Storage Devices. USA, Deerfield Beach, FL, 2003.
3. Belyakov A.I. Application of Large Supercapacitors Today and Tomorrow // Proc. of power systems world-98. USA, Santa Clara, 1998.
4. Galizzioli D., Tantarini F., Trasatti S. «Ruthenium Dioxide: A New Electrode Material. 1. Behavior in Acid Solutions of Inert Electrolytes» // J. Appl. Electrochem. 1974. Vol.4 P.57.
5. Belyakov A.I., Brintsev A.M. Development and application of Combined Capacitors: Double Electric Layer — Pseudocapacity, Proc. of the 7th Intern. Seminar on Double Layer Capacitors and Similar Energy Storage Devices. USA, Deerfield Beach, FL, 1997.
6. Khomenko V., Raymundo-Pinero E., Beguin F. Development of High Performance Hybrid Supercapacitors Based on α — MnO_2 — Carbon Nanotubes Composites // Ab. of «Carbon Advanced Research Workshop and Conference». USA, Argonne, 2003.
7. Morimoto T., Tsushima M., Che Y. Hybrid Capacitors Using Organic Electrolytes // Electrochemical Capacitors and Hybrid Power Sources. R.J. Brodd, Elchem. Soc., Pennington, ND, v.7, 2002.
8. Suematsu S., Shkolnik N. Advanced Supercapacitors Using New Electroactive Polymers // Proc. of «Advanced Capacitor World Summit 2005». USA, San Diego CA, 2005.
9. Belyakov A.I. Asymmetric Type Electrochemical Capacitors // Electrochemical Capacitor and Hybrid Power Sources, Ed. R.J. Brodd, Elchem. Soc., Pennington, ND, v.7, 2002.
10. Miller J.R. et al. Truck Starting Using Electrochemical Capacitors // SAE Technical Paper 982794 (1998 Nov.).
11. Key T. Ultracapacitors for Dynamic Correction of PQ Problems // Proc. of «Advanced Capacitor World Summit 2003» USA, Washington DC, 2003.
12. Bartley T. HEV Transit Bus Update // Proc. of «Advanced Capacitor World Summit 2005». USA, San Diego, CA, 2005.
13. Frost&Sullivan, Analytical Overview // Electrochemical Supercapacitors 2004–2009. Proc. of «Advanced Capacitor World Summit 2004». USA, Washington, DC, 2004.