



МАЛЕТІН

Юрій Андрійович – член-кореспондент НАН України, завідувач відділу нанорозмірних вуглецевих матеріалів для акумулювання енергії Інституту сорбції та проблем ендоекології НАН України

ВИСОКОПОТУЖНІ ДЖЕРЕЛА СТРУМУ НА БАЗІ СУПЕРКОНДЕНСАТОРІВ

**За матеріалами доповіді на засіданні
Президії НАН України 26 січня 2022 року**

У доповіді зазначено, що в Інституті сорбції та проблем ендоекології НАН України здійснюються важливі фундаментальні та прикладні дослідження, спрямовані на створення високопотужних імпульсних джерел струму – суперконденсаторів та їх гібридних систем з акумуляторами, застосування яких займають нішу між традиційними акумуляторами і електролітичними конденсаторами.

Оскільки темою доповіді є накопичувачі електричної енергії на основі суперконденсаторів [1–4], спочатку доцільно порівняти ключові характеристики сучасних суперконденсаторів з найбільш популярними типами акумуляторів (табл. 1).

З наведених даних видно, що за питомою енергією суперконденсатори істотно програють наявним на сьогодні акумуляторам, однак, якщо звернути увагу на питому потужність, то вони не мають собі рівних. Крім того, переваги суперконденсаторів проявляються і в кількості повних циклів заряд/розряд, що спричинено відмінностями в механізмах процесів заряду-розряду суперконденсаторів та акумуляторів. Заряд акумуляторів зумовлений дифузією іонів електроліту, зокрема літію, до поверхні електрода з наступною інтеркаляцією (вбудовуванням) цих іонів у кристалічну ґратку об'ємного електрода. Цей процес досить повільний, а тому не дає змоги очікувати високу питому потужність. На відміну від акумуляторів процес заряду суперконденсаторів обмежується лише швидким процесом дифузії іонів до поверхні електрода з утворенням на цій поверхні конденсатора, в якому однією обкладкою є іони електроліту біля поверхні електрода, а іншою – наведений поблизу поверхні електропроводного електрода відповідний протизаряд.

Типи суперконденсаторів та їх гібридів з акумуляторами. Найпоширенішими у світі є суперконденсатори на основі нановуглецевих матеріалів, у яких обидва електроди містять

нанопоруватий вуглець з високою питомою поверхнею. Саме їх найчастіше називають суперконденсаторами, або конденсаторами подвійного електричного шару, ультраконденсаторами, або, як застаріле, іоністорами.

Для підвищення енергоємності суперконденсаторів, яка значно нижча порівняно з акумуляторами, дослідники пропонують створювати несиметричні гібридні конденсатори, зокрема такі, що містять один електрод, виготовлений за технологією Li-іонних акумуляторів, а інший – за технологією суперконденсаторів. Їх ще називають Li-іонними конденсаторами (LIC) [5–9]. Слід зазначити, що донедавна практично всі достатньо успішні спроби реалізації таких гібридних пристроїв ґрунтувалися на технологіях лужних [10, 11] або свинцевих акумуляторів [12, 13], однак зараз найбільш ефективними вважають електроди, основані на Li-іонній технології, яка дозволяє збільшити енергоємність приблизно вдвічі. Наша ж пропозиція полягає в принципово іншому підході до гібридизації суперконденсаторів та Li-іонних акумуляторів. Детальніше про це йтиметься далі, а поки зазначимо лише, що в запропонованій нами електрохімічній системі обидва електроди і електроліт є комбінацією матеріалів за технологіями суперконденсаторів та Li-іонних конденсаторів. Ці пристрої ми називаємо симетричними Li-іонними суперконденсаторами.

Нановуглецеві матеріали, що використовують для виготовлення суперконденсаторів, можна поділити на такі типи:

1) нанопорувате активоване вугілля, в якому переважають пори шириною від 1 до 3 нм, інколи до 5 нм;

2) вуглецеві нанотрубки, серед яких оптимальним варіантом є одностінні нанотрубки;

3) графени та графеноподібні матеріали, серед яких оптимальними є відновлені графени або графенові матеріали, отримані механічними способами.

Тепер коротко розглянемо використання кожного з цих типів матеріалів.

Нанопорувате активоване вугілля для суперконденсаторів виготовляють багато компа-

ній з широкою географією: Японія, Шрі-Ланка, США, Китай та інші країни. Більшість цих матеріалів отримують зі шкаралупи кокосових горіхів. Для всіх них властива досить висока питома поверхня, порядку 2000 м²/г (табл. 2),

Табл. 1. Порівняльні характеристики деяких хімічних джерел струму

Технологія	Питома енергія, Вт·год/кг	Питома потужність (ККД ~90%), кВт/кг	Число повних циклів заряд-розряд
Pb-акумулятор	35	0,2	400
Ni-MH акумулятор	80	0,2	500
Li-іонний акумулятор ¹	200	0,5	3000
Li-іонний акумулятор ²	100	1–2	1000
Суперконденсатор	5	20	1000000

Прим. 1 – енергетична серія; 2 – потужна серія.

Табл. 2. Питома поверхня деяких наноструктурованих вуглецевих матеріалів

Матеріал і компанія-розробник	Питома поверхня (метод DFT), м ² /г
<i>Нанопорувате активоване вугілля:</i>	
YP50F, Kuraray Chemical Co. (Японія)	2170
YP80F, Kuraray Chemical Co. (Японія)	2420
HDLC 20B STUW, Haucarb PLC (Шрі-Ланка)	2140
EliteC, Calgon Carbon Co. (США)	2040
<i>Графени:</i>	
SinoCarbon Innovation & Investment Co. (Китай)	805
XG Science, Inc. (США)	985
ТОВ «Юнасско-Україна»	1440
Відновлений оксид графену, Graphenea (Іспанія)	450
<i>Графеноподібні матеріали:</i>	
Похідні карбідів металів (TiC + 2Cl ₂ = TiCl ₄ + C, >800 °C)	1750
Карбонізація і активація стебел технічної коноплі*	1650

* Робота виконувалася у співдружності з компанією Reakiro і Латвійським державним інститутом хімії деревини.

внаслідок чого в зразках суперконденсаторів можна отримати високу питому електростатичну ємність на рівні кількох фарад в одному кубічному сантиметрі.

Серед одностінних нанотрубок найбільший інтерес становлять вертикально орієнтовані вуглецеві нанотрубки, які отримують безпосередньо на колекторі струму (див., напр., [14]).

Що стосується графенів та графеноподібних матеріалів, то для порівняння ми використовували графени різного походження, проте їхня питома поверхня значно менша, ніж поверхня нанопоруватого активованого вугілля (табл. 2). Графеноподібні матеріали мають включення графенових площин, і найбільш характерним їх представником є матеріал, отриманий з карбідів металів. Зокрема, ми тестували матеріали, отримані з карбідів молібдену (Mo_2C), бору (B_3C), кремнію (SiC) і титану (TiC). Є також матеріали на основі сумішей карбідів, однак найкращі характеристики продемонстрували матеріали, одержані з карбиду титану. Величина їхньої питомої поверхні зіставна, а в деяких випадках навіть перевищує поверхню нанопоруватого вугілля. Крім того, їхня порувата структура розвинута так, що пори легкодоступні для іонів електроліту. Проте суттєвим недоліком цих матеріалів є висока ціна, що пов'язано з високою вартістю процесу отримання, починаючи з дорогого вихідного матеріалу і закінчуючи обробкою хлором за високих температур. Слід зазначити, що ще одним перспективним графеноподібним матеріалом є матеріал, отриманий зі стебла технічної коноплі (табл. 2).

Дані щодо порівняння електрохімічних та енергетичних характеристик випробуваних електродних матеріалів в макетах суперконденсаторів наведено в статті [15]. Слід зазначити, що кращі результати дають вугільні матеріали на основі активованого вугілля, одержаного з рослинних прекурсорів — шкарлупи кокосових горіхів та стебел технічної коноплі. З цих матеріалів ми розробили і спільно з ТОВ «Юнаско-Україна» виготовили дослідно-промислові зразки суперконденсаторів з робочою напругою 2,7 В, ємністю від 100 до 3500 Ф

і максимальною масою 0,5 кг. Послідовним з'єднанням одиничних зразків суперконденсаторів було створено модулі з робочою напругою від 16 до 90 В. Модулі 16 і 45 В успішно пройшли тестування в Інституті електрозварювання ім. Є.О. Патона НАН України в портативних апаратах точкового зварювання і зварювання шпильок [16]. До речі, академік Б.Є. Патон був дуже зацікавлений в цих роботах, оскільки модуль з напругою 16 В, ємністю 200 Ф і масою 2,5 кг здатний видавати струми 5–7 кА, що відповідає режиму точкового електрозварювання.

Крім того, було розроблено модулі для гібридного електротранспорту та модулі для вітроенергетики. Останні модулі з напругою 90 В і ємністю 13 Ф випробувано в Данії для зміни кута атаки лопатей вітряка при швидких змінах вітру. Для цього в кожній лопаті розміщують 5 таких модулів, з'єднаних послідовно для досягнення напруги 450 В. Основною вимогою до такої системи енергопостачання є короткий час реагування, оскільки поворот лопаті має здійснюватися в межах від 0,3 до 2 с.

Однак, незважаючи на вагомі переваги суперконденсаторів для забезпечення високої величини струму або питомої потужності, з табл. 1 очевидно, що основним недоліком суперконденсаторів порівняно з акумуляторами є низька питома енергія, а тому суперконденсатори можуть бути конкурентоспроможними лише в разі коротких імпульсних навантажень. Звідси випливає, що збільшення енергії при збереженні високої питомої потужності є основним завданням для сучасних розробників суперконденсаторів. Це нам вдається реалізувати в комбінованих або гібридних джерелах струму. Наприклад, у рамках цільової комплексної міждисциплінарної програми наукових досліджень НАН України з проблем сталого розвитку та раціонального природокористування в умовах глобальних змін навколишнього середовища ми виконали проєкт зі створення комбінованих джерел струму, в яких в одному корпусі містяться паралельно з'єднані Li-іонні акумулятори та суперконденсатори (див. рис.). Ми свідомо вибирали акумулятор з невисокою

ємністю, яка становила 6 А·год, але це гібридне джерело струму з напругою 16 В і масою 2,2 кг виявилось здатним реалізувати імпульси на рівні 1000 А. Імпульси забезпечує суперконденсаторний фрагмент модуля, а компенсація заряду суперконденсатора відбувається за допомогою Li-іонного акумулятора. Слід зазначити, що комбінації суперконденсаторів можливі не лише з Li-іонними акумуляторами, а й з паливними елементами, з Zn-повітряними елементами тощо. Такий підхід може зацікавити промисловців, оскільки допоможе їм у вирішенні різних технічних завдань.

Ще більш енергоефективним рішенням може бути використання так званої внутрішньої гібридизації електрохімічної системи, що дозволить позбавитися окремих корпусів для акумуляторів і суперконденсаторів, а також з'єднань між ними. Ці компоненти можна поєднати безпосередньо в композитних електродах (як позитивному, так і негативному), а також в електроліті. Ми реалізували таку гібридизацію [3, 4] і її переваги виявилися дуже вагомими, а саме:

1) питома потужність залишається досить високою (3 кВт/кг і більше) і перебуває в межах між величинами, які здатні реалізувати суперконденсатори і високопотужні Li-іонні акумулятори;

2) питома енергія також перебуває в межах між величинами, характерними для суперконденсаторів і високопотужних Li-іонних акумуляторів — 40–60 Вт·год/кг;

3) час заряду, що є однією з основних проблем акумуляторів, також істотно зменшується і становить 5–6 хв;

4) забезпечується значно більша кількість циклів заряд-розряд: замість 1–3 тис., що є характерним для Li-іонних акумуляторів, можна отримати циклування на рівні 30 тис. повних циклів заряд-розряд (повний цикл заряд-розряд означає глибоке розрядження джерела струму в повному робочому діапазоні напруги).

Основні результати і перспективи. Використані нами наноматеріали і новітні підходи до дизайну електрохімічної системи накопичення енергії дозволили досягнути найбільш



Комбінований модуль електроживлення: напруга — 16 В, ємність — 6 А·год, внутрішній опір — 5,3 мОм, маса — 2,2 кг

високих характеристик порівняно з найкращими світовими аналогами. Тут слід особливо підкреслити, що характеристики всіх наших виробів було протестовано в незалежних лабораторіях Європи та США. Досягнуті результати заклали основу для нашої участі в низці проєктів Євросоюзу. Так, команда наших вчених брала участь в 7-му рамковому проєкті EnergyCaps, що вже завершився, а зараз бере участь в трьох проєктах програми «Горизонт-2020»: TEESMAT, ASTRABAT і SIMBA. Це, зокрема, дає нам можливість використовувати дослідницьке обладнання і методики найкращих лабораторій Європи для більш детального розуміння процесів деградації джерел струму під час їх робочого циклу. Досить цікавою і корисною є наша участь у проєктах, пов'язаних з твердотільними джерелами струму, Na-іонними акумуляторами, а також в аналізі, який проводиться спільно з європейськими партнерами, світових напрямів наукових досліджень у цих галузях.

Варто зазначити, що проєкт з розширення, організації та виробництва накопичувачів енергії на основі суперконденсаторів Кабінет Міністрів України включив у перелік пріоритетних державних проєктів (розпорядження КМУ від 16 грудня 2020 р. № 1581-р).

Автор висловлює щире подяку своїм колегам Н.Г. Стрижаківій, С.О. Зелінському, С.І. Чернухину, О.О. Слезіну, О.В. Гоженку, А.Ю. Малетіну і Л.Б. Нестеренку за їх яскраві ідеї і втілення їх в практичну діяльність.

REFERENCES

[СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ]

1. Conway B.E. *Electrochemical Supercapacitors: Scientific Fundamentals and Technological Applications*. New York: Kluwer-Plenum Press, 1999. <https://doi.org/10.1007/978-1-4757-3058-6>
2. Béguin F., Frackowiak E. (eds) *Supercapacitors: Materials, Systems, and Applications*. Weinheim: Wiley-VCH, 2013. <https://doi.org/10.1002/9783527646661>
3. Maletin Yu.A., Strizhakova N.G., Zelinsky S.A., Tychina S.A., Drobny D.M., Chernukhin S.I., Tretyakov D.O. Electrical Double Layer Capacitors. *Ukrainian Chemistry Journal*. 2017. **83**(11): 38–49 (in Russian). [Малетин Ю.А., Стрижакова Н.Г., Зелинский С.А., Тычина С.А., Дробный Д.М., Чернухин С.И., Третьяков Д.О. Конденсаторы двойного электрического слоя. *Український хімічний журнал*. 2017. Т. 83, № 11. С. 38–49.]
4. Maletin Yu.A., Stryzhakova N.G., Zelinsky S.A., Chernukhin S.I. Energy storage technologies based on electrochemical double layer capacitors: a review. *Theoretical and Experimental Chemistry*. 2021. **57**(5): 311–324. [Малетин Ю.А., Стрижакова Н.Г., Зелінський С.О., Чернухін С.І. Накопичувачі електричної енергії на основі електрохімічних конденсаторів подвійного шару. *Теорет. експерим. хімія*. 2021. Т. 57, № 5. С. 267–280.]
5. ULTIMO Lithium Ion Capacitor Prismatic Cell Module. JSRMicro. <https://www.jsrmicro.be/emerging-technologies/lithium-ion-capacitor/products/ultimo-lithium-ion-capacitor-prismatic-cell>
6. Patent U.S. No. 7697264. Tasaki S., Ando N., Nagai M., Shirakami A., Matsui K., Hato Y. Lithium ion capacitor. Publ. 13.04.2010.
7. Cao W.J., Zheng J.P. Development and characterization of high energy density lithium capacitor pouch cells. In: *Double Layer Capacitors and Hybrid Energy Storage Devices*: Proc. 22nd Intern. Seminar, Deerfield Beach, FL, 2012. P. 99–105.
8. Yahalom A., Dahan Y., Prihodko V., Averbukh M. Experimental verification of internal resistance and capacitance of CPQ2300S Li-ion ultracapacitors. IEEE Intern. Conf. on Science of Electrical Engineering. 2016. <https://doi.org/10.1109/ICSEE.2016.7806121>
9. Amatucci G.G., Badway F., Du Pasquier A., Zheng T. An asymmetric hybrid nonaqueous energy storage cell. *J. Electrochem. Soc.* 2001. **148**(8): A930. <https://doi.org/10.1149/1.1383553>
10. Klementov A.D., Varakin I., Litvinenko S., Starodubstev N., Stepanov A. Application of ultracapacitors as traction energy sources. In: *Double Layer Capacitors and Similar Energy Storage Devices*: Proc. 7th Int. Seminar. Deerfield Beach, FL, 1997.
11. Patent U.S. No. 6181546. Stepanov A.B., Varakin I.N., Menukhov V.V., Klementov A.D. Double layer capacitor. Publ. 30.01.2001.
12. Axion Power. Our Technology A Better Battery. <https://www.axionpower.com/the-battery/>
13. Buiel E. Development of PbC asymmetric lead carbon supercapacitor for microhybrid application. In: *Double Layer Capacitors and Hybrid Energy Storage Devices*: Proc. 20th Int. Seminar. Deerfield Beach, FL, 2010.
14. FastCAP Systems 2016 Technology and Product Overview. <https://kamaka.de/wp-content/uploads/2018/02/FastCAP-2016-Technology-and-Product-Overview-v10.pdf>
15. Zelinskyi S.O., Stryzhakova N.G., Maletin Yu.A. Graphene vs Activated Carbon in Supercapacitors. *Nanosystems, Nanomaterials, Nanotechnologies*. 2020. **18**(1): 1. <https://doi.org/10.15407/nnn.18.01.001>
16. Patent of Ukraine No. 100828. Paton B.Ye., Zhykhariev A.M., Kaleko D.M., Slezin O.O. Device for welding studs. Publ. 25.01.2013.

Yuriy A. Maletin

Institute for Sorption and Problems of Endoecology of the National Academy of Sciences of Ukraine, Kyiv, Ukraine
ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-5540-8490>

HIGH-POWER CURRENT SOURCES BASED ON SUPERCAPACITORS

According to the materials of scientific report at the meeting of the Presidium of NAS of Ukraine, January 26, 2022

The report notes that the Institute of Sorption and Problems of Endoecology of the National Academy of Sciences of Ukraine is conducting important fundamental and applied research aimed at creating high-power impulse current sources — supercapacitors and their hybrid systems with batteries, which occupy a niche between traditional batteries and electrolytic capacitors.