

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ОСОБЕННОСТИ АККУМУЛЯТОРНЫХ И СУПЕРКОНДЕНСАТОРНЫХ НАКОПИТЕЛЕЙ ЭНЕРГИИ

Збышинская М.Е.

*Белорусский государственный университет информатики и радиоэлектроники,
г. Минск, Республика Беларусь*

Научный руководитель: Василевич В.П. – канд.техн.наук, профессор, профессор кафедры ЭТТ

Аннотация. Рассматриваются основные виды устройств накопления и хранения электроэнергии: литий-ионные аккумуляторные батареи и суперконденсаторы, включая их принципы работы и физико-химические особенности их структуры. Выявляются основные направления их развития: повышение плотности энергии и мощности, увеличение цикличности заряда-разряда, сохранение стабильности границ раздела электрод-электролит.

Ключевые слова: устройства накопления электроэнергии, литий-ионный аккумулятор, суперконденсатор, зарядно-разрядные характеристики.

Введение. Электроэнергия, вырабатываемая возобновляемыми источниками, имеет огромный потенциал для удовлетворения потребностей в электроэнергии в будущем. Но доступ к солнечной и ветровой энергии непостоянен, а электричество должно быть доступно 24 часа в сутки.

Устройства накопления электроэнергии можно разделить на две основные категории: аккумуляторные батареи (АБ) и конденсаторы (в т.ч. суперконденсаторы (СК)). АБ хранят энергию в виде химических реагентов, тогда как конденсаторы хранят энергию непосредственно в виде заряда. Из-за этого принципиального различия они имеют разные выходные параметры энергии и мощности, цикличность заряда-разряда и время реакции.

АБ запасают значительно больше энергии на единицу массы, чем конденсаторы, потому что они используют электрохимические реакции, называемые фарадеевскими. Фарадеевские процессы переносят заряд через границу между электродами АБ и раствором электролита, приводят к окислительно-восстановительным реакциям частиц на границах раздела. Когда батарея заряжается или разряжается, окислительно-восстановительные реакции изменяют молекулярную или кристаллическую структуру материалов электродов, что влияет на их стабильность, поэтому батареи необходимо заменять после нескольких тысяч циклов заряда-разряда.

С другой стороны, у СК нет существенных изменений в материале электродов в процессе эксплуатации, поэтому их можно заряжать и разряжать до миллионов раз. Процессы накопления заряда, используемые в конденсаторах, намного быстрее, чем фарадеевские процессы в АБ, поэтому, хотя СК имеют более низкую плотность энергии, чем АБ, они имеют более высокую плотность мощности.

Кроме того, время их работы сильно различается: СК могут заряжаться и разряжаться за секунды, тогда как для зарядки АБ требуется более десятков минут, а для разрядки — часы или дни. Это привело к различным приложениям и возможностям в зависимости от требований к производительности. В действительности, некоторые важные приложения требуют совместного использования АБ и СК. Например, следующее поколение электрических транспортных средств, скорее всего, будет включать в себя АБ и СК.

Усилия инженеров постепенно повысили производительность АБ и СК, но необходим прорыв, который может быть обеспечен только фундаментальными исследованиями [1].

Основная часть. *Аккумуляторные батареи.* Аккумулятор состоит из анода (отрицательного электрода), катода (положительного электрода) и электролита, обеспечивающего ионную проводимость. Жесткие сепараторы (например, из полимерных материалов) разделяют анод и катод для предотвращения короткого замыкания. В настоящее время на рынке доступны следующие АБ: литий-ионные, никель-металлогидридные и никель-

кадмиевые. Литий-ионные и другие АБ на основе лития имеют самую высокую плотность энергии (на единицу объема или на единицу массы) среди всех аккумуляторов. Литий-ионные аккумуляторы (*LIB*) теперь используются в портативных электронных устройствах, электроинструментах, стационарных источниках питания и медицинских инструментах, а также в военной, автомобильной и аэрокосмической технике. Они, вероятно, станут одними из самых важных устройств хранения энергии в будущем [2].

На рисунке 1 изображены процессы заряда и разряда для обычного *LIB* [3]. В процессе разряда анод окисляется, что приводит к высвобождению ионов *Li* в электролит. В то же время электроны движутся по внешней цепи к катоду.

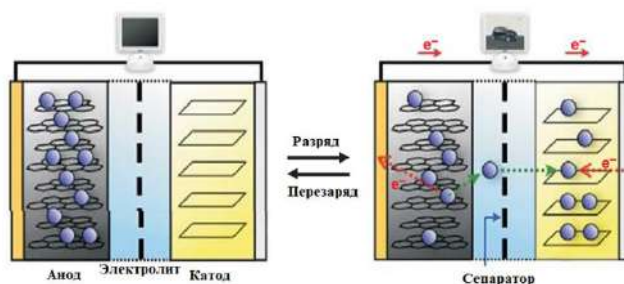


Рисунок 1 – Заряд и разряд литий-ионного аккумулятора. В процессе разряда анод электрохимически окисляется и высвобождаются ионы лития (фиолетовые). В то же время электроны проходят через внешнюю цепь к катоду. Ионы *Li* проходят через электролит и внедряются в катод. При перезарядке аккумулятора происходят обратные процессы.

Ионы *Li* проходят через электролит, чтобы компенсировать отрицательный заряд, протекающий через внешнюю цепь, что приводит к поглощению или внедрению ионов *Li* в катод. При перезарядке аккумулятора происходят обратные процессы.

Энергоотдача АБ зависит от рабочего напряжения (определяемого окислительно-восстановительными реакциями, протекающими на двух электродах) и емкости накопления заряда материалов электродов. Однако батарея не всегда дает столько энергии, сколько теоретически может. Например, когда батарея быстро разряжается для обеспечения высокой мощности, требуется перенапряжение, чтобы управлять электродными реакциями с достаточно высокой скоростью, что снижает рабочее напряжение и, следовательно, энергию. Чтобы свести к минимуму эту потерю энергии, исследователи заинтересованы в выявлении реакций, которые протекают достаточно быстро сами по себе или которые можно надлежащим образом катализировать. Омические потери, возникающие из-за электрического сопротивления электролита и контактных сопротивлений на электродах, также снижают выходную мощность батареи.

Высокая выходная мощность аккумуляторов на основе лития в основном является результатом электрохимических и физико-химических свойств лития. Как самый легкий металл, литий имеет теоретическую гравиметрическую емкость – сохраняемый заряд на единицу веса – 3860 мА·ч/г. Кроме того, *Li* является сильнейшим металлическим восстановителем. Таким образом, литиевый анод создает большую разность потенциалов между анодом и катодом, что приводит к большему выходу энергии.

Однако с использованием металлического лития в качестве анодного материала связаны значительные проблемы безопасности. Когда распределение тока в процессе заряда неравномерно, на поверхности анода могут образовываться дендриты металлического лития, что может вызвать короткое замыкание. Вместо этого аноды распроторонненных *LIB* обычно изготавливаются из углеродистых материалов, таких как графит, которые способны встраивать один атом лития на шесть атомов углерода – LiC_6 – когда батарея полностью заряжена. С целью увеличения анодной емкости исследователи сосредоточились на таких материалах, как кремний, олово, оксиды металлов и сплавы лития [4]. Также ведутся исследования по разработке более безопасных металлических литиевых анодов за счет

улучшения обратимости электроосаждения лития (таким образом уменьшение образования дендритов) или полное предотвращение отложения.

Катоды *LIB* обычно изготавливают из оксидов и фосфатов металлов [5]. Гравиметрическая емкость катодных материалов ограничивается 120–160 мА·ч/г. Анодные материалы, напротив, имеют гравиметрическую емкость 372 мАч/г и более. Разница в емкости материалов анода и катода означает, что катод в *LIB* должен быть в несколько раз массивнее анода. Этот дисбаланс влияет не только на плотность энергии батареи в целом, но и на ее зарядно-разрядные характеристики. Потребность в большем количестве катодного материала означает, что катод будет толще, поэтому ионы лития должны пройти большее расстояние, чтобы подвергнуться встраиванию и вырыванию. Таким образом, особенно важно разработать катодные материалы с более высокой емкостью.

В последнее время исследователи уделяют большое внимание органическим материалам как возможному решению для увеличения катодной емкости. Составляющие органических соединений – углерод, азот, кислород и сера – широко распространены и недороги. Поскольку органические материалы, как правило, аморфны, исключается проблема структурных изменений при заряде и разряде. Более того, химическая перестраиваемость соединений делает их еще более привлекательными. Органические материалы могут быть разработаны для оптимизации емкости, энергии или производительности цикла заряда-разряда.

Органические молекулы, содержащие атомы *S*, *O* или *N*, представляются особенно перспективными. В качестве катодных материалов они могут обеспечивать обратимые и быстрые реакции переноса заряда в дополнение к высокой гравиметрической емкости. В частности, сероорганические соединения с несколькими тиолатными (*S*-) группами широко рассматривались в первую очередь из-за их высокой теоретической гравиметрической емкости. Реакции заряда и разряда основаны на образовании и разрыве дисульфидных связей, поэтому число электронов, переносимых на единицу веса, определяется числом тиолатных групп, которое можно сделать достаточно большим. (Однако они не дают значительных преимуществ с точки зрения объемной емкости, поскольку органические материалы обычно менее плотны, чем неорганические.). Кроме того, сероорганические соединения могут освобождать и захватывать ионы *Li* во время зарядки и разрядки реакций, так что они легко могут быть включены в систему кресло-качалка.

Суперконденсаторы. Суперконденсатор накапливает энергию в виде электростатического заряда на паре электродов. Однако, в отличие от обычного конденсатора, СК хранит заряд в двойном электрическом слое, который формируется на границе между электродом и раствором электролита, как показано на рисунке 2 [6]. Электролитом может быть водный раствор серной кислоты или гидроксид калия, органический электролит, например, ацетонитрил или пропиленкарбонат, ионная жидкость. Как и в *LIB*, полимерные электролиты в виде геля и твердого типа также могут использоваться для повышения безопасности и надежности системы.

Благодаря быстрому механизму накопления и высвобождения заряда СК хорошо подходят для задач, требующих высокой мощности. В частности, они могут накапливать энергию, которая обычно теряется в виде тепла во время повторяющихся движений, например, замедление автомобиля во время торможения. В легких гибридных транспортных средствах для этой цели успешно используются аккумуляторы, но для тяжелых транспортных средств, автобусов и грузовиков, требуется больше энергии, также области применения СК – это управление энергопотреблением в башенных кранах, вилочных погрузчиках и лифтах.

Заряд, который может храниться в СК, пропорционален площади поверхности электродов, поэтому и анод, и катод обычно изготавливаются из активированного угля, пористого материала, площадь внутренней поверхности которого может превышать 1000 м²/г. СК обычно имеют емкость 100–140 Ф/г и плотность энергии 2–5 Вт·ч/кг, что на несколько порядков больше, чем у обычных конденсаторов, поэтому их и называют суперконденсаторами или ультраконденсаторами [7].

Новые типы углеродных материалов, такие как углеродные нанотрубки и нановолокна, изучались в качестве возможных электродных материалов для СК. Они имеют большую площадь поверхности, чем обычный активированный уголь, и, следовательно, обладают более высокой емкостью. Недавние исследования показали, что углеродные материалы с нанопористой структурой могут демонстрировать еще более высокую емкость, якобы потому, что ионы в ограниченной геометрии лишены своих сольватирующих молекул, что уменьшает их эффективный размер [8].

Описанные СК получают свою емкость только за счет двойного электрического слоя и называются конденсаторами с двойным электрическим слоем (*EDLC*). Другой класс СК, псевдоконденсаторы, используют фарадеевские процессы, но все же ведут себя как конденсаторы. Быстрые и обратимые фарадеевские процессы на поверхности электродов в сочетании с нефарадеевским формированием двойного электрического слоя позволяют псевдоконденсаторам хранить гораздо больше энергии, чем *EDLC*.

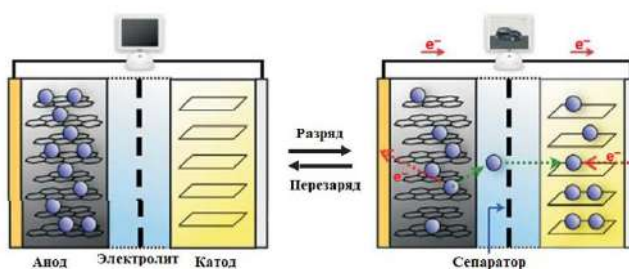


Рисунок 2 – Зарядка и разрядка двухслойного СК. Когда конденсатор заряжается, ионы электролита притягиваются к заряженным электродам. Жесткий разделитель предотвращает короткое замыкание.

Третий класс СК – это асимметричные гибридные конденсаторы, в которых нефарадеевский, или конденсаторный, электрод сочетается с фарадеевским, или аккумуляторным, электродом. Накопитель аккумуляторного типа обеспечивает высокую выходную энергию, а накопитель конденсаторного типа обеспечивает высокую мощность. Высокая выходная мощность в основном связана с тем, что энергия, хранящаяся в конденсаторе, пропорциональна квадрату напряжения на ячейке, как показано на рисунке 3. Например, комбинация углеродного анода, предварительно легированного ионами лития, а катод из активированного угля демонстрирует один из самых высоких выходов энергии среди СК, потому что окислительно-восстановительный химический состав Li допускает рабочее напряжение около 4 В, что выше, чем у любого другого СК.



Рисунок 3 – Во время разрядки напряжение на ячейке идеальной литий-ионной батареи остается постоянным, а напряжение на идеальном электрическом двухслойном конденсаторе убывает линейно.

Заключение. Основные проблемы устройств хранения электроэнергии – это повышение плотности энергии и мощности, цикличность заряда-разряда при сохранении стабильных границ раздела электрод-электролит. Необходимость смягчить объемные и структурные изменения в зоне активного электрода, сопровождающие интеркаляцию и деинтеркаляцию ионов, особенно в случае оксидов металлов, побудила исследователей обратить внимание на наноразмерные системы. Искусственный контроль над архитектурой материалов на нано уровне может привести к революционным прорывам в ключевых параметрах хранения

энергии [9]. Например, адаптированные наноматериалы с очень большой площадью поверхности могут обеспечить высокие и воспроизводимые возможности для накопления заряда и высокую скорость заряда-разряда. Разработка революционных трехмерных архитектур представляет собой новые возможности [10].

Зачастую электролит – это слабое звено в устройстве накопления энергии из-за того, что многие батареи и СК работают при потенциалах, выходящих за пределы термодинамической стабильности электролитных систем. Фундаментальные исследования обеспечат базу знаний, позволяющую разрабатывать новые электролиты из нанокompозитных полимеров, которые смогут улучшить характеристики и срок службы устройств хранения энергии

Важно понимать взаимозависимость материалов электролита и электродов, особенно в отношении переноса заряда и переноса ионов, происходящих на границах раздела. Граница раздела электрод-электролит сложна и динамична, ее необходимо тщательно охарактеризовать, чтобы траектории электронов и сопутствующий транспорт ионов могли быть направлены с большой точностью. Необходимы новые аналитические инструменты для наблюдения за динамикой на границах раздела, в момент образования и в режиме реального времени. Информация, которую будут предоставлять такие инструменты, должна позволять разрабатывать рациональные материалы, что, в свою очередь, приведет к новым материалам, которые будут иметь более длительный срок службы заряда-разряда и смогут хранить больше энергии.

Список литературы

1. *Basic Research Needs for Electrical Energy Storage: Report of the Basic Energy Sciences Workshop on Electrical Energy Storage US Department of Energy [Electronic resource]* / eds. J. B. Goodenough, H. D. Abruña, M. V. Buchanan. – Washington, DC., 2007. - Mode of access : http://www.sc.doe.gov/BES/reports/files/EES_rpt.pdf. – Date of access: 12.03.2022.
2. *Batteries and Electrochemical Capacitors* / D. A. Scherson [et al.] // *The Electrochemical Society Interface* – 2006. – Vol. 15. – P. 17-22.
3. *Issues and challenges facing rechargeable lithium batteries* / J.-M. Tarascon [et al.] // *Nature*. – 2001. – Vol. 15, № 414 – P. 359-367.
4. Huggins R. A. *Alternative materials for negative electrodes in lithium systems* / Huggins R. A. // *Proceedings of international conference on solid state ionics: materials and processes for energy and environment, Australia, Cairns, 8-13 July 2001. : in 152-154 Vol. / Solid State Ionics.: ed.: S.P.S. Badwal. – Cairns, 2001 –Vol. 152. – P 61-68.*
5. *Lithium Batteries and Cathode Materials* / M. S. Whittingham [et al.] // *Chemical Revue*. – 2004. – Vol. 104, №10. – P. 4271-4302.
6. Long, J. W. *Electrochemical Capacitors: emPOWERING the 21st Century* / Long, J. W. // *Interface*. – 2008. – Vol. 17, №1. – P. 33.
7. *Carbon properties and their role in supercapacitors* / A. G. Pandolfo, A.F. [et al.] // *Power Sources*. – 2006. – Vol. 157, №1. – P. 11-27.
8. *Anomalous Increase in Carbon Capacitance at Pore Sizes Less Than 1 Nanometer* / J. Chmiola [et al.] // *Science*. – 2006. – Vol. 313. – P. 1760- 1763.
9. *Nanomaterials for rechargeable lithium batteries* / P. G. Bruce [et al.] // *Angewandte Chemie International edition in English*. – 2008. – Vol. 47, №16. – P. 29-30.
10. *Three-Dimensional Battery Architectures* / J. W. Long [et al.] // *Chemical Revue*. – 2004. – Vol. 104, №10. – P. 4463-4492.

UDC 621.355

AND CHEMICAL FEATURES OF BATTERY AND SUPERCAPACITOR ENERGY STORAGE DEVICES

Zbushinskaya M.Y.

Belarusian State University of Informatics and Radioelectronics, Minsk, Republic of Belarus

Vasilevich V.P. – PhD, full professor, professor of the department of ETT

Annotation. The main types of energy storage devices were observed: lithium-ion batteries and supercapacitors, including their working principles and physical and chemical features of their structure. The main directions of their development were explored: increasing the energy density and power, increasing the charge-discharge cycle, maintaining the stability of the electrode-electrolyte interface.

Keywords: energy storage devices, lithium-ion battery, supercapacitor, charge-discharge characteristics.