

Литий-ионные конденсаторы: устройство и характеристики

Юрий КОШТЯЛ,

к. х. н.

yury.koshtyal@mail.ioffe.ru

Алексей РЫКОВАНОВ

gucovanalex@yandex.ru

Александр РУМЯНЦЕВ,

к. х. н.

rumyantsev.amr@gmail.com

Василий ЖДАНОВ,

к. х. н.

v_zhdanov@list.ru

В данной статье кратко описан тип устройств, упоминание о котором крайне редко встречается в русскоязычных источниках информации — литий-ионные суперконденсаторы (Lithium-ion capacitors). Литий-ионные суперконденсаторы являются гибридом двойнослойного конденсатора и литий-ионного аккумулятора. Значения их удельных энергетических и мощностных характеристик находятся в пределах между значениями, свойственными литий-ионным аккумуляторам и суперконденсаторам.

В настоящее время применяются разные типы устройств, позволяющих запасать электрическую энергию — аккумуляторы (свинцовые, никель-кадмиевые, никель-металл-гидридные, литий-ионные и др.), электрохимические конденсаторы (двойнослойные конденсаторы (ДСК), псевдоконденсаторы (ПСК)) и другие [1]. Каждый тип имеет свои удельные энергетические и мощностные характеристики, ресурс в циклах заряд/разряд, температурный диапазон эксплуатации, показатель саморазряда, которые определяют области их применения. Например, ДСК обеспечивают большую мощность (могут разряжаться большими токами в короткие интервалы времени), но небольшую энергоёмкость, тогда как аккумуляторы, имея меньшую мощность, обладают большей энергоёмкостью (длительное время разряда сравнительно небольшими токами).

С целью обеспечения большей энергоёмкости и мощности разрабатывают и производят устройства, являющиеся гибридом ДСК и аккумуляторов — гибридные конденсаторы (ГК). Для их изготовления используют электроды различных типов. Например, отрицательный электрод может быть сделан с применением активированного угля (электрод ДСК). В качестве электроактивного компонента положительного электрода применяют, в частности, оксид металла (NiO, PbO₂ — электрод аккумулятора) [1]. В связи с развитием литий-ионных технологий, позволяющих создавать энергоёмкие аккумуляторы, большой интерес вызывают ГК, представляющие собой гибриды ДСК и литий-ионного аккумулятора (ЛИА) — литий-ионный суперконденсатор (ЛИСК). Такие системы демонстрируют повышенные мощностные, энергетические и ресурсные характеристики. Данный тип устройств в англоязычной литературе относят к асимметричным двойнослойным электрохимическим

конденсаторам (Asymmetric electrochemical double layer capacitors, AEDLC).

Устройство и принцип работы литий-ионного суперконденсатора

При изготовлении литий-ионного суперконденсатора обычно используют следующие пары активных материалов электродов (отрицательный электрод/положительный электрод):

- Li₄Ti₅O₁₂/углеродный материал с развитой поверхностью;
- графит (неграфитизированный углерод)/углеродный материал с развитой поверхностью;
- смесь Li₄Ti₅O₁₂ и углерода с развитой поверхностью/смесь катодного материала литий-ионного аккумулятора (LiFePO₄, LiMn₂O₄, LiNi_xCo_yMn_(1-x-y)O₂ и другие литиевые соли или оксиды металлов с переменной валентностью) и углерода с развитой поверхностью.

В двух первых типах ЛИСК от ДСК взят положительный электрод (углеродный материал с развитой поверхностью), а от ЛИА — отрицательный (графит или нанотитанат Li₄Ti₅O₁₂). Тип Li₄Ti₅O₁₂/углеродный материал с развитой поверхностью исторически возник первым, однако на данный момент не имеет большого распространения. Третий тип появился совсем недавно и отличается тем, что в нем и анод, и катод включают композиционные материалы, как ЛИА, так и ДСК. При его функционировании как на аноде, так и на катоде параллельно протекают процессы, характерные для работы ЛИА и ДСК. На данный момент наиболее популярными считаются устройства, содержащие графит в составе отрицательного электрода и углеродный материал с развитой поверхностью в составе положительного электрода, то есть относящиеся ко второму типу ЛИСК.

ДСК имеет два одинаковых электрода, выполненных из углерода с развитой поверхностью, нанесенного на металлическую фольгу; электроды помещены в электролит. Обычно электролит представляет собой соли, растворенные в органических растворителях. В процессе растворения образуются катионы (например, ТЕМА⁺ — триэтилметил аммоний) и анионы (к примеру, BF₄⁻). При заряде ДСК катионы и анионы, входящие в состав электролита, локализуются на поверхности отрицательного и положительного электродов соответственно (рис. 1а). При разряде катионы и анионы переходят с поверхности электродов обратно в раствор электролита.

В ЛИА протекают другие электрохимические процессы. При заряде положительно заряженные ионы лития интеркалируют (встраиваются) в структуру графита и удаляются из катодного материала — деинтеркалируют (рис. 1в). При разряде ионы лития выходят из структуры графита и встраиваются обратно в структуру катодного материала. Электролит в данном случае выступает в качестве среды, обеспечивающей перенос ионов лития, то есть его функция отлична от электролита в ДСК, где он является источником катионов и анионов.

При заряде ЛИСК происходит локализация анионов (PF₆⁻) на поверхности положительного электрода и внедрение катионов (Li⁺) лития в структуру активного материала отрицательного электрода (графит), (рис. 1б). В данном случае электролит становится средой, обеспечивающей перенос ионов лития, и источником анионов для положительного электрода, совмещая две описанные выше функции. При разряде ЛИСК происходят обратные процессы.

Ёмкость ДСК определяется ёмкостью каждого из электродов и вычисляется по формуле:

$$1/C_{\text{ячейки}} = 1/C_{-} + 1/C_{+}$$

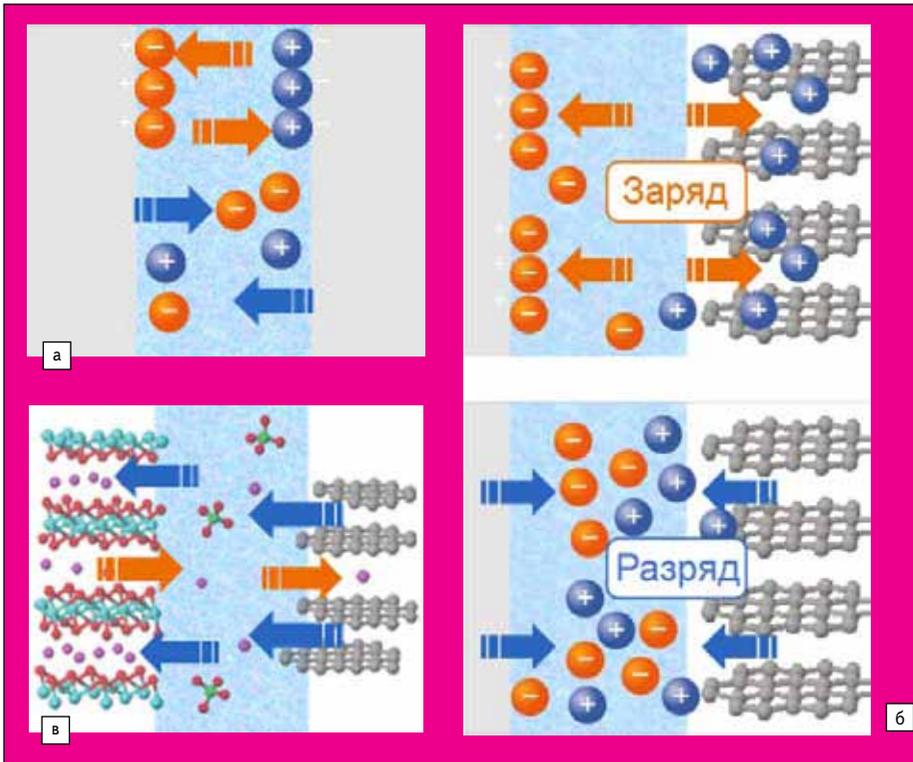


Рис. 1. Схематичное описание направлений движения заряженных частиц при заряде/разряде: а) ДСК; б) ЛИСК; в) ЛИА (ионы обозначены синим цветом, анионы — оранжевым, оранжевыми стрелками показан процесс заряда, синими — разряда) [2]

женного ЛИСК выше, чем у ДСК, и составляет 3,8–4 В (рис. 2б). Увеличение напряжения устройства достигается ввиду использования в качестве анода литированного графита, потенциал которого близок к потенциалу металлического лития. При разряде потенциал катода снижается, а потенциал анода несколько увеличивается из-за деинтеркаляции лития. Для обеспечения длительного ресурса напряжение на ячейке не должно уменьшаться ниже или повышаться больше значений, указанных производителем. Таким образом, ЛИСК устойчиво работает в определенном диапазоне напряжений.

Конструкция и способы введения лития в отрицательный электрод

ЛИСК содержит чередующиеся положительные и отрицательные электроды, между которыми проложен пористый сепаратор. Блок электродов может состоять из множества отдельных положительных и отрицательных электродов, соединенных токовыводами по параллельной схеме (рис. 3а), или из двух скрученных в цилиндр (рис. 3б) электродов с сепарационным материалом между ними. Отрицательный электрод выполнен из перфорированной или сплошной медной фольги с нанесенным активным слоем, который может состоять из графита или неграфитизированного углерода или полиаценового материала и связующего [4]. Положительный электрод изготавливается из перфорированной или сплошной алюминиевой фольги с нанесенным активным слоем, состоящим из углерода с развитой удельной поверхностью (активированный уголь) и связующего [4]. Каждая из токопроводящих подложек (медная или алюминиевая фольга) соединены с токовыводами соответствующей полярности. В стопку или в скрутку электродов при сборке поме-

В случае симметричного конденсатора $C_- = C_+ = C$ и $C_{ячейки} = C/2$. Заряд накапливается на поверхности обоих электродов. Если на положительном электроде работает поверхность, то в отрицательном электроде можно добиться того, чтобы работал объем, — другими словами, происходило внедрение ионов лития в активный материал. Замена активного материала отрицательного электрода (углерода с развитой удельной поверхностью) на материалы, способные к обратимому внедрению лития, например,

предварительно литированный графит, обладающий значительно большей емкостью, чем материал положительного электрода ($C_- \gg C_+$), приводит к повышению общей емкости ячейки в два раза. Тогда емкость ячейки — $C_{ячейки} = C_+$ — целиком определяется емкостью положительного электрода. У ДСК, имеющего симметричную конструкцию, заряд катода и анода при разряде изменяется одинаково. Максимальное напряжение устройства примерно равно 2,5 В (рис. 2а). Напряжение полностью заря-

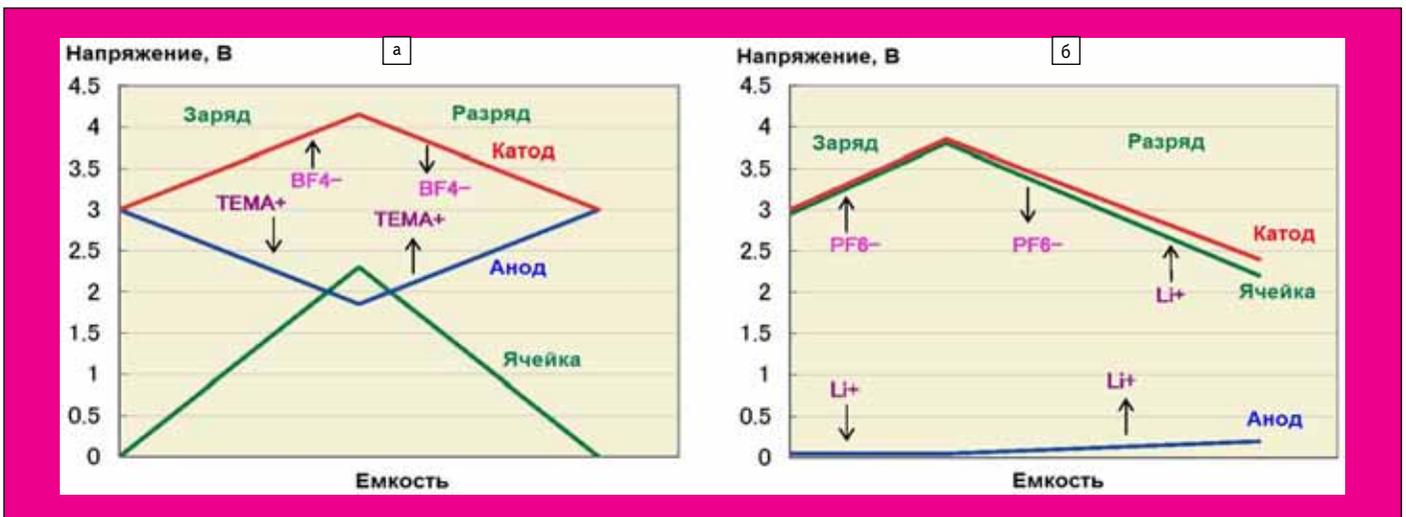


Рис. 2. Изменение напряжения: а) ДСК; б) ЛИСК при заряде/разряде (зеленым обозначено напряжение на ячейке, синим — потенциал анода, красным — потенциал катода; потенциалы электродов указаны относительно потенциала лития) [3]

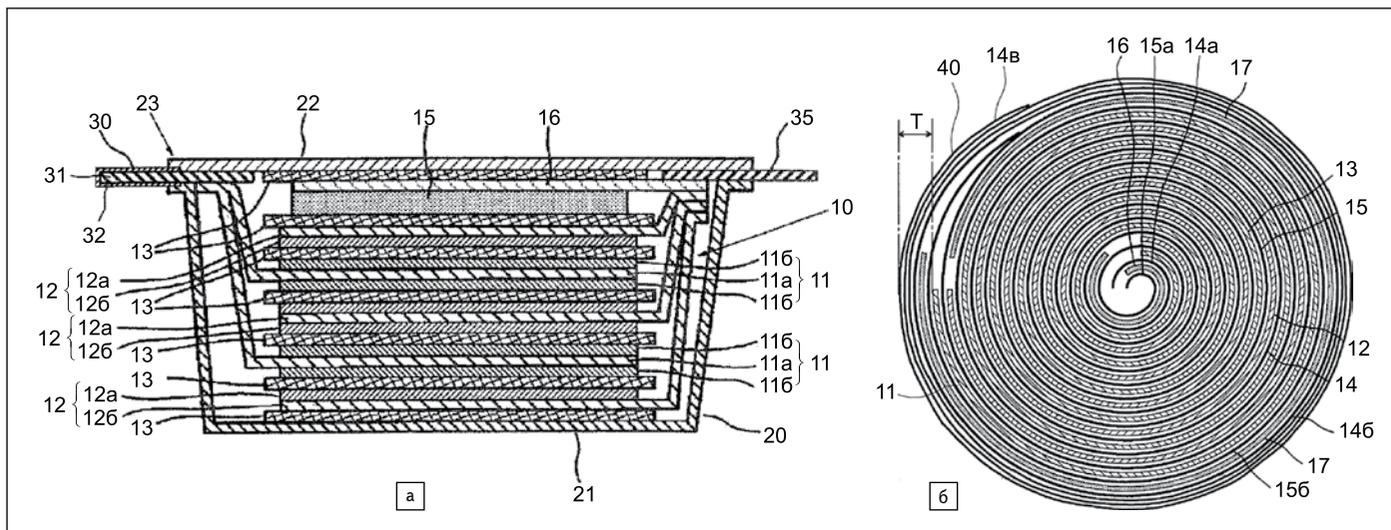


Рис. 3. Конструкция ЛИСК:

а) корпус из ламинированной фольги; 11а — токопроводящая подложка положительного электрода; 11б — активный слой положительного электрода; 12а — токопроводящая подложка отрицательного электрода; 12б — активный слой отрицательного электрода; 13 — сепаратор; 15 — литиевая фольга; 16 — токопроводящая подложка литиевого электрода; 20, 21, 22, 23 — элементы корпуса; 30, 31, 32, 35 — токовыводы ЛИСК;
 б) цилиндрический элемент [4], [6]: 11 — электродный блок ЛИСК; 12 — положительный электрод (токопроводящая подложка и активный слой); 13 — отрицательный электрод (токопроводящая подложка и активный слой); 14, 14а, 14б, 14в, 15, 15а, 15б — сепаратор; 16, 17 — литиевая фольга; 40 — пористый слой; Т — толщина пористого слоя

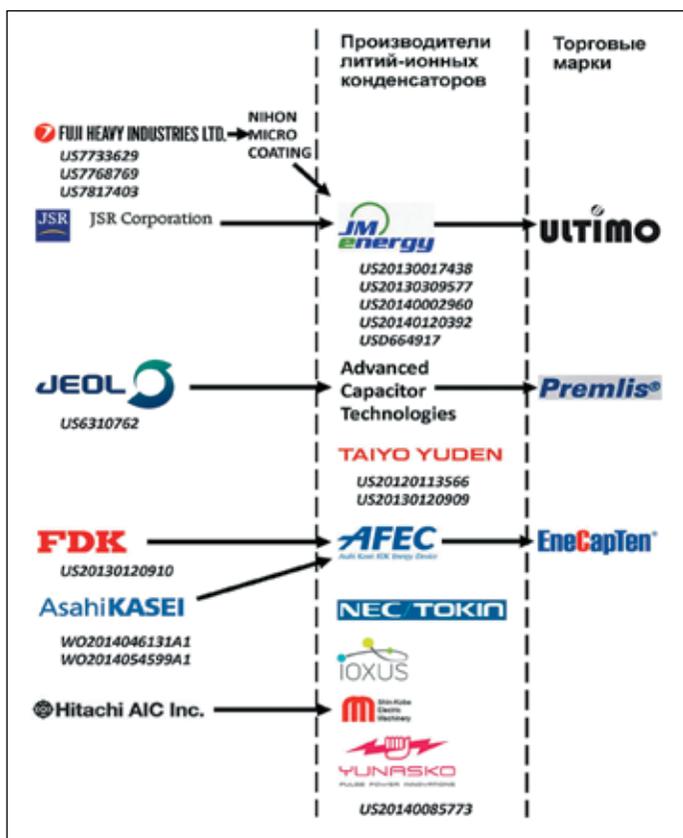


Рис. 4. Производители ЛИСК и номера их патентов

щают литиевую фольгу, находящуюся в электрическом контакте с отрицательным токовыводом. Всю конструкцию устанавливают в корпус, в сухой атмосфере заполняют электролитом (например, раствор LiPF_6 в пропиленкарбонате и этиленкарбонате [5]) и герметизируют.

Важной процедурой технологии изготовления ЛИСК является предлитирование отрицательного электрода, чего не требуется в ли-

тий-ионном аккумуляторе, источником ионов лития для которого при заряде является материал катода. В ЛИСК в отрицательные электроды можно вводить литий до сборки изделия, тогда в качестве токопроводящей подложки можно использовать фольгу без перфорации. Согласно анализу патентной литературы (ссылки на некоторые патенты приведены на рис. 4), процесс литирования в основном проводят уже после сборки ЛИСК.

Обычно литирование выполняют коротким замыканием токопроводящей подложки лития и токопроводящей подложки отрицательных электродов. В качестве источника ионов лития применяют литиевую фольгу, площадь которой меньше или сопоставима с площадью других электродов. При сборке ЛИСК с большой площадью отрицательных электродов для литирования используют несколько литиевых электродов. Процесс литирования отрицательного электрода проводят до значений потенциала отрицательного электрода ЛИСК, близких (0,1–0,15 В) к потенциалу литиевого электрода.

Основные производители и некоторые модели литий-ионных конденсаторов, выпускаемых промышленностью

Первые ЛИСК, появившиеся на рынке, были изготовлены компаниями Fuji Heavy Industries в сотрудничестве с Nihon Micro Coating (2002–2005 гг.), Advanced Capacity Technologies (EcoCache — 2005, Premilis — 2006), JM Energy (2007), FDK (2007) и другими фирмами. Названия компаний основных производителей ЛИСК и батарей на их основе представлены на рис. 4, характеристики некоторых моделей ЛИСК приведены в таблице 1. Данные о перечисленных устройствах указаны в сравнительной таблице 2 и отражают сегодняшнее состояние. Сравнительный анализ энергетических и мощностных характеристик ЛИСК наглядно представлен на диаграмме (рис. 5).

Анализируя данные таблицы 1, можно сделать вывод о том, что ЛИСК в сравнении с ДСК обладают большим напряжением (до 4 В), большей удельной энергией (до 25 Вт·ч/кг), (рис. 5), меньшим саморазрядом (<5% за три месяца [7]). По сравнению с литий-ионными аккумуляторами они имеют большую удельную мощность (до 2800 Вт/кг, находятся правее по сравнению с аккумуляторами, рис. 5), большой ресурс (10 000–500 000 циклов) и лучшую работоспособность при высоких температурах (до 80 °С).

Таблица 1. Основные модели литий-ионных конденсаторов и их основные характеристики

Компания	ACT	AFEC	Hitachi AIC	JM Energy	Ioxus	NEC Tokin	Taiyo Yuden
Торговая марка	Premilis	EneCapTen		Ultimo			
Фотография							
Код продукта	A2000	—	—	CLQ2200S2A	RHE2R3108SR	—	LIC2540R3R8207
Размеры, мм	Нет данных	Нет данных	D = 40, L = 110	180×126×10,9	D = 35, L = 88	192×95×5,5	D = 25, L = 40
Масса, г	Нет данных	Нет данных	330	Нет данных	115	190	Нет данных
Напряжение, В	2–4	2,2–3,9	2,2–3,8	2,2–3,8	1–2,3	2,2–3,8	2,2–3,8
Емкость, Ф	2000	2000	Нет данных	2200	1000	1100	200
Внутреннее сопротивление, мОм	5,5	1,5	Нет данных	0,5	14	1,8	50
Удельная энергия, Вт·ч/л (Вт·ч/кг)	(15)	25 (14)	11	19 (10)	7 (5,2)	(14)	(10)
Число циклов	70 000	500 000	Нет данных	Нет данных	Нет данных	10 000	100 000
Температурный диапазон, °С	–30...60	–20...80	–30...80	–30...70	–40...60	Нет данных	–25...70
Ссылка	[9, 10]	[10–13]	[14]	[15]	[16, 17]	[10, 18]	[10, 19]



Рис. 5. Сравнение ЛИСК с другими устройствами, применяемыми для сохранения электроэнергии [15]

Таблица 2. Характеристики двойнослойных конденсаторов, литий-ионных суперконденсаторов и литий-ионных аккумуляторов

Характеристика	ДСК	ЛИСК	ЛИА
Рабочий интервал температур, °С	–20...+70	–20...+70	–20...+60
Диапазон рабочих напряжений ячейки, В	0–2,5 (4)*	2–4*	2,5–4,2*
Число циклов заряд/разряд	100 000–500 000	10 000–500 000	500–4000
Емкость, Ф	100–6500	300–2200	—
Удельная емкость, Ф/см ³	8–10	10–18	1000
Удельная энергия, Вт·ч/кг	4–9	10–25	95–190
Удельная мощность кВт/кг	3–10	3–6	0,3–1,5
Срок службы, лет	5–10	5–10	3–5

* Диапазон рабочих напряжений зависит от конкретного производителя и типов применяемых материалов.

Приведенные характеристики позволяют рассматривать ЛИСК как перспективные устройства для запасания электрической энергии. В последние годы в Японии ведутся разработки по применению ЛИСК и батарей на их основе в энергораспределительных системах запасания энергии, генерируемой из возобновляемых источников (солнечная и ветровая энергетика), в источниках бесперебойного питания, гибридных автомобилях и ручных инструментах, системах пуска и старта и т. д. [8].

Для того чтобы увеличить напряжение, из ЛИСК можно также собирать батареи (ЛИСКБ), состоящие из нескольких последовательно соединенных ячеек, делается это по аналогии с литий-ионными батареями. Для обеспечения работоспособности необходимо снабдить та-

кую батарею электронной системой управления — системой обеспечения функционирования, СОФ (в зарубежной литературе: battery management system — BMS). Цели и назначения ее такие же, как и СОФ литий-ионной аккумуляторной батареи — следить за напряжением на каждой ячейке и температурой с целью недопущения их выхода за эксплуатационные пределы. СОФ ЛИСКБ должна также нивелировать напряжение на каждой последовательно соединенной ячейке во время заряда, чтобы напряжение на всей ячейках в конце заряда было одинаковым (система баланса). Во время работы СОФ ЛИСКБ может выдавать информацию по интерфейсу внешнему потребителю о состоянии ячеек в батарее и/или управлять силовыми ключами заряда/разряда ЛИСКБ [20, 21].

Литература

1. Химические источники тока: Справочник под ред. Коровина Н. В., Скундина А. М. — М.: МЭИ, 2003.
2. <http://www.afec.co.jp/english/lic/feature/>
3. https://www.yuden.co.jp/productdata/navigator/en/004/E-SP1_101013.pdf
4. Патент US20130017438. Taguchi M., Watanabe Y., Ando N., Tagaki H. Accumulator device // JM Energy Corporation, 2013.
5. <http://www.enedu.org.tw/files/DownloadFile/20131205121408.pdf>
6. Патент EP2631924 A1. Nansaka K., Taguchi M. Lithium ion capacitor // JM Energy Corporation, 2013.
7. <http://www.slideshare.net/asertseminar/lithium-ion-cap>
8. <http://www.afec.co.jp/english/lic/use/#>
9. <http://www.atip.org/atip-publications/atip-news/2008/6278-081112an-development-of-li-ion-capacitors-lics-in-japan.html>
10. <http://de.wikipedia.org/wiki/Lithium-Ionen-Kondensator>
11. <http://www.freerepublic.com/focus/news/2159190/posts>
12. <http://libattery.ofweek.com/2013-11/ART-36001-8300-28742927.html>
13. <http://www.afec.co.jp/english/products/ecm015pr/>
14. <http://www.shinkobe-denki.co.jp/image/en/event/20090225/03-capacitor-e.pdf>
15. <http://www.jmenergy.co.jp/pdf/ULTIMO%20Brochure-en.pdf>
16. http://ioxus.com/wp-content/uploads/2012/09/Ioxus_datasheet_hybrid_1209131.pdf
17. <http://inhabitat.com/new-lithium-ion-ultracapacitor-can-charge-tools-in-under-60-seconds/>
18. <http://www.nec.com/en/global/techrep/journal/g10/n04/pdf/100410.pdf>
19. <http://ru.mouser.com/pdfdocs/LICpresentationforstorage20131110.PDF>
20. Рыкованов А. С. Системы баланса Li-on-аккумуляторных батарей // Силовая электроника. 2009. № 1.
21. Рыкованов А. С. Элементная база систем обеспечения функционирования Li-on-аккумуляторов // Компоненты и технологии. 2012. № 8.