

СУПЕРКОНДЕНСАТОРЫ

РАЗМЕРЫ МЕНЬШЕ, МОЩНОСТЬ ВЫШЕ

Суперконденсаторы, ультраконденсаторы, электрохимические конденсаторы, двухслойные конденсаторы – так называют электрохимические конденсаторы, которые отличаются от обычных большими значениями удельной мощности, более низкими токами потерь, практически неограниченной долговечностью, и все это при значительно меньших габаритах. Сегодня на рынке можно найти суперконденсаторы (СК) емкостью 150 Ф и напряжением 5 В, сопоставимые по размерам с монтируемыми на печатную плату традиционными электролитическими конденсаторами, и "большие" СК емкостью 650–3000 Ф и напряжением 2,7 В. Даже больше: на рынке представлены СК емкостью до $5 \cdot 10^3$ Ф. А ведь совсем недавно наибольшее значение емкости традиционных конденсаторов не превышало нескольких миллифард. В то же время по плотности запасаемой энергии, достигающей 30 кВт·ч/кг, СК близки аккумуляторам. Мировой рынок СК можно разделить на два основных сегмента: суперконденсаторы большой емкости для транспортных и промышленных систем и СК для электронной аппаратуры, в основном малогабаритной. В последнем сегменте с уменьшением габаритов и повышением мобильности техники все больше требуются автономные источники питания с высокой плотностью энергии и мощности. И по мере совершенствования СК, переходу к нанотехнологии при их изготовлении суперконденсаторы все активнее дополняют стандартные источники питания во множестве малогабаритных изделий широкого применения – от компьютеров до видеокамер, мобильных телефонов и т.п.

В.Шурыгина

ЧТО ПРЕДСТАВЛЯЕТ СОБОЙ СУПЕРКОНДЕНСАТОР?

По сути суперконденсатор представляет собой очень "большой" поляризованный электрохимический конденсатор. Правда, прилагательное "большой" относится не к физическому размеру прибора, а к его основному параметру – емкости. Емкость СК, так же, как обычного конденсатора, пропорциональна площади обкладок и диэлектрической проницаемости диэлектрика и обратно пропорциональна расстоянию между обкладками, т.е. рассчитывается по известной со школы формуле. Но на этом сходство двух конденсаторов кончается. В обычном конденсаторе заряд концентрируется на поверхностях обкладок, а энергия электрического поля – в объеме межэлектродного диэлектрика. В СК реализована предложенная в 1879 году Г.Гельмгольцем идея формирования с двух сторон границы раздела металл/жидкий электролит при подаче напряжения слоев с избыточными носителями различной полярности. Формирование двух разнополярных слоев обусловлено тем, что перенос зарядов через межфазную границу раздела в интервале потенциалов электродов с точки зрения термодинамики невозможен или кинетически затруднен. Таким образом, заряженные слои образуют "обкладки" конденсатора, а граница раздела металл/электролит толщиной в несколько нанометров или даже долей нанометра служит его диэлектриком. Отсюда и название – двухслойный конденсатор (Electrochemical Double-Layer Capacitor – EDLC). При построении электрохимического двухслойного конденсатора в водный или органический электролит с высокой концентрацией подвижных ионов между электродами помещают проницаемый ионами разделитель. При подаче постоянного напряжения на электроды такой структуры на границах раздела электролит/электрод формируются разнополярно заряженные области, разделенные границей раздела, т.е. двойной электрический слой (ДЭС). На одном электроде этот слой формируется его отрицательно заряженной поверхностью и притянутыми к ней катионами электролита, на другом – положительно заряженной поверхностью и притянутыми к ней анионами. Оба ДЭС соединены последовательно через разделитель и электролит и концентрируют заряд, напряжение



и энергию (рис.1). Большое значение емкости СК, которое на два-три порядка превосходит значение емкости традиционных электролитических конденсаторов, достигнуто за счет применения одного (или обоих) электрода из высокопористого материала и благодаря весьма малой толщине диэлектрика (граница раздела двойного слоя).

Электролиты, используемые в СК, должны иметь высокую концентрацию подвижных ионов, низкое сопротивление, низкую концентрацию электрически активных примесей, быть химически стабильными. Они могут быть жидкостными (например, 30%-ный водный раствор KOH или 38%-ный водный раствор H₂SO₄). Но рабочее напряжение СК с такими электролитами невелико, поскольку с ростом напряжения разложение воды активизируется. А это значит, что накапливаемая конденсатором энергия уменьшается. Значительно лучшие результаты получают при использовании безводных электролитов, так называемых суперионных проводников (например, RbAg₄I₅), полимерных твердых электролитов (например, получаемых смешением солей полиэтилена с LiClO₄, LiAsF₆, LiCF₃SO₃) или электролитов на основе биологических веществ.

Электроды СК выполняются из пористых материалов, внутренняя удельная площадь поверхности которых достигает 1000–3000 м²/г. Важен размер пор материала электродов: при больших размерах уменьшается площадь активной поверхности, при малых в поры не попадают относительно большие носители заряда (ионы электролита), которые к тому же зачастую окружены молекулами растворителя. В качестве материала электродов СК пока наиболее распространены дешевый и широкодоступный активированный древесный уголь (activated charcoal) – порошок, состоящий из чрезвычайно малых и "неровных" частиц. Однако сейчас активно изучается возможность применения новых пористых материалов для электродов. К ним относятся графен*, проводящие полимеры, такие как полипиррол, углерод-аэрогель (carbon aerogel), углеродные нанотрубки или даже импрегнированная нанотрубками бумага.

У графена высокое значение площади поверхности, отнесенной к единице объема или массы, а также высокая электропроводимость. Ученые ряда мировых лабораторий уже успешно получают графен*, и, возможно, вскоре будет налажено его массовое производство.

Весьма перспективен углерод-аэрогель, позволяющий получать удельную площадь электродов 400–1000 м²/г. Электроды на основе этого материала, как правило, изготавливаются из содержащей углеродные волокна бумаги, поверх которой наносится органический аэрогель, который затем подвергается пиролизу. Углеродные волокна обеспечивают структурную целостность электрода, а аэрогель – требуемую большую удельную площадь поверхности. Напряжение аэро-

гельных СК невелико (несколько вольт), энергетическая плотность составляет 90 Вт·ч/кг, плотность мощности – 20 Вт/г.

Компания Reticle Carbon заявила о создании СК с электродами из аморфного твердотельного углерода (Consolidated Amorphous Carbon, CAC), удельная площадь поверхности которых составляет 2800 м²/г. При этом, по утверждению разработчиков, производство этого материала дешевле, чем активированного древесного угля.

Компания Tartu Technologies (Эстония) в СК использует электроды из неактивированного угля, синтезируемого из карбидов металлов или металлоидов (SiC, TiC, Al₄C₃ и т.п.). Удельная площадь поверхности электродов из этого материала, названного "полученным из карбида углем" (Carbide Derived Carbon, CDC), составляет 400–2000 м²/г. Удельная емкость СК с такими электродами и органическим электролитом достигает 100 Ф/мл. Емкость СК массой 200 г равна 1,6 кФ, энергетическая плотность – 45 Дж/л при напряжении 2,85 В, плотность мощности – более 20 Вт/г.

Но наибольший интерес сегодня представляют электроды на основе углеродных нанотрубок (Carbon NanoTubes, CNT), которые можно механически компоновать в высокоупорядоченные структуры. Исследования, проведенные специалистами Лаборатории электромагнитных и электронных систем (Laboratory for Electromagnetic and Electronic Systems, LEES) Массачусетского технологического института, показали, что применение вертикально располагаемых одностенных CNT диаметром в несколько атомных слоев позволяет существенно увеличить удельную площадь поверхности электрода. Правда, пока высокая стоимость получения CNT сдерживает их применение.

СК, несмотря на их большое разнообразие, можно разделить на два основных типа:

- СК с поляризуемыми электродами (симметричные СК). В таких конденсаторах оба электрода (положительный и отрицательный) выполнены из одного и того же материала.

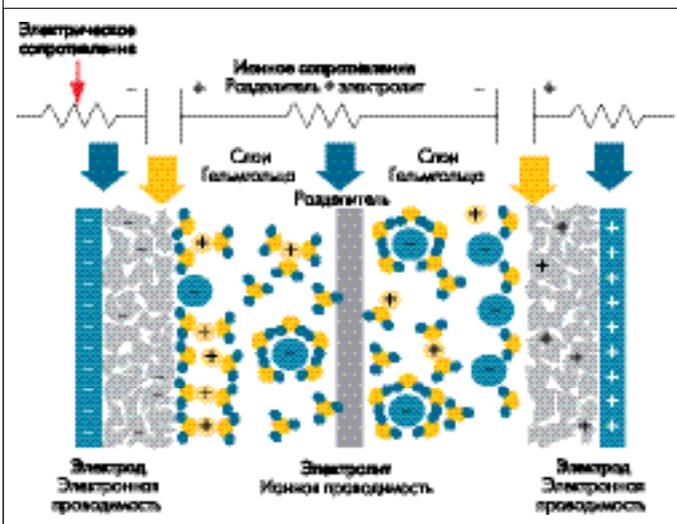


Рис. 1. Структура электрохимического двухслойного конденсатора

* В.Юдинцев. Графен. Нанoeлектроника стремительно набирает силы. ЭЛЕКТРОНИКА: Наука, Технология, Бизнес, 2009, №6, с.82–89.

ла (Au, C, Pt). Электролитом служит 30%-ный водный раствор КОН или 38%-ный водный раствор H₂SO₄. Возможно применение органического электролита. В рабочем интервале напряжений электрохимические реакции на электродах конденсатора не протекают, поэтому по значениям энергии, мощности, температурному диапазону и числу циклов заряд/разряд они ближе всего к оксидно-электролитическим конденсаторам;

- СК с поляризуемым электродом и неполяризуемым/слабополяризуемым вторым электродом (асимметричные СК). Один электрод СК, выполняемый, как правило, из металлокерамики, поддерживает высокую скорость заряда/разряда, второй, выполненный из углеродного материала с высокой удельной площадью поверхности, обеспечивает чрезвычайно большую емкость. Емкость асимметричных СК в два раз больше, чем у симметричных. По своим характеристикам такие СК ближе к аккумуляторам, чем к симметричным СК.

Подводя итоги, можно отметить следующие достоинства суперконденсаторов:

- зависимость напряжения элемента от области применения, а не от его химического состава;
- высокая накапливаемая мощность;
- высокая плотность мощности;
- простой метод заряда, не требующий применения специальных схем регистрации процесса зарядки и напряжения;
- быстрый заряд/разряд без опасности перезарядки;
- малое полное сопротивление;
- способность выдерживать более 500 тыс. циклов заряда/разряда при 100%-ной глубине разряда;
- отсутствие каких-либо химических реакций, т.е. экологическая безопасность;
- срок службы 10–12 лет.

Но СК не свободны от недостатков, а именно:

- отсутствие возможности использовать полную энергию СК из-за линейности напряжения разряда;
- примерно в пять-десять раз меньшая плотность энергии, чем плотность энергии электрохимических аккумуляторов);

- обратная зависимость емкости СК от напряжения, в результате чего для получения высокого напряжения при заданном значении емкости необходимо последовательно включать несколько конденсаторов;
- чрезвычайно высокая скорость разряда;
- необходимость применения сложных электронных схем управления и переключения СК.

СУПЕРКОНДЕНСАТОРЫ И БАТАРЕИ

Большой интерес к суперконденсаторам обусловлен в первую очередь возможностью создания на их основе гибких источников питания большой мощности и замены ими батарей. Но при этом зачастую из вида упускаются такие важные различия между этими двумя устройствами, как:

- батареи накапливают энергию, измеряемую в киловатт-часах, тогда как конденсаторы концентрируют мощность, измеряемую в ваттах;
- работа батареи зависит от относительно длительно протекающих химических реакций. Батареи заряжаются достаточно долго, и время их заряда зависит от тока. Скорость зарядки конденсатора в основном зависит от сопротивления внешнего включенного последовательно с ним сопротивления;
- батареи обеспечивают подачу постоянного напряжения в течение довольно продолжительного времени, тогда как конденсаторы разряжаются очень быстро, и их напряжение резко уменьшается;
- число циклов заряда/разряда батарей невелико (200–1000) и зависит от глубины разряда. Суперконденсаторы допускают до сотен тысяч циклов заряда/разряда;
- размеры и масса батарей, особенно большой мощности, велики, тогда как габариты и масса суперконденсаторов аналогичной мощности значительно меньше.

Различие источников питания хорошо иллюстрирует диаграмма логарифмической зависимости их плотности энергии от плотности мощности (рис.2). Из диаграммы видно, что по плотности энергии СК примерно в 10 раз уступают обычным аккумуляторам, тогда как по плотности мощности превосходят их в 10–100 раз. Это связано с тем, что в обычных аккумуляторах время заряда и разряда, зависящее от скорости перемещения заряженных частиц в жидком электролите, велико, тогда как у конденсаторов этот параметр зависит лишь от времени нагрева электродов. Таким образом, очевидно, что аккумуляторы и СК не являются конкурентами и могут дополнять друг друга. Совместное применение СК и аккумуляторов позволяет увеличить энергию систем питания. Между скоростью заряда/разряда батареи и ее энергией существует своеобразный компромисс. Для быстрого разряда батареи толщина слоев ее многослойных электродов должна быть мала, причем слои необходимо отделять друг от друга, что приводит к увеличению объема батареи и снижению ее энер-

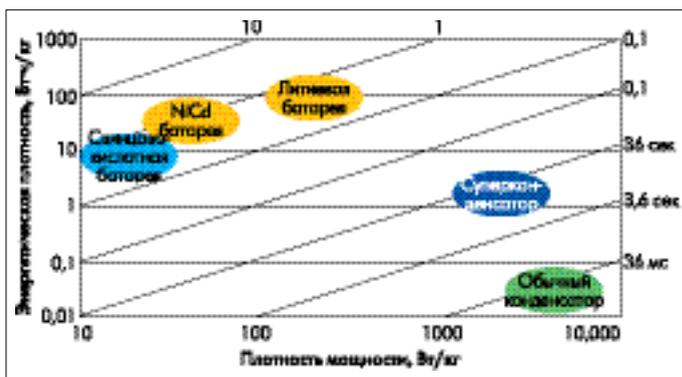


Рис.2. Зависимость энергетической плотности от плотности мощности



гии. Чем больше слоев, тем ниже энергия батареи. При объединении с СК от батареи уже не требуется подача больших импульсов мощности. Появляется возможность уменьшить число слоев электрода и увеличить их толщину. В результате емкость батареи может быть увеличена в два раза. И действительно, СК и батареи зачастую используются совместно.

Вот почему несмотря на недостатки конденсаторов и совершенствование литий-ионных аккумуляторов, вследствие непрерывного роста потребности электронного оборудования в энергоёмких источниках питания малых габаритов интерес к суперконденсаторам усиливается.

РЫНОК СУПЕРКОНДЕНСАТОРОВ

Согласно данным компании Lux Research, совокупные темпы годового прироста мирового рынка суперконденсаторов за 2008–2014 годы составят 27%, и объем их продаж возрастет с 208 млн. до 877 млн. долл. По мнению аналитиков компании, рынок суперконденсаторов разделен на два сектора:

- сектор СК для электронных устройств (PCMCIA-карт, флеш-карт, сотовых телефонов, беспроводных сенсорных сетей, цифровых фотокамер, ноутбуков, плееров, игрушек, е-книг, пультов дистанционного управления), на котором действуют большие транснациональные компании;
- сектор больших СК для промышленного применения (в пультах дистанционного управления, ридерах средств радиоидентификации, медицинском оборудовании, промышленных лазерах, транспортных системах, выпрямителях, источниках бесперебойного питания, системах наблюдения и контроля и т.п.), на котором представлены компании, производящие в основном только СК.

Развитию первого сегмента рынка СК способствует потребность сотовых телефонов и цифровых фотокамер в источниках импульсной мощности, которую не могут обеспечить аккумуляторы и обычные конденсаторы. Этот прогноз согласуется с мнением компании, специализирующейся в области маркетинговых исследований рынка, Strategy Analytics. Согласно ее оценкам, использование СК в беспроводных системах зарядки коренным образом изменит способы питания и применения сотовых телефонов. В итоге продажи СК для бытовых систем за рассматриваемый период увеличатся со 122 млн. до более 550 млн. долл.

Развитие рынка СК больших напряжений и емкости стимулируют потребности транспортных средств и вспомогательных источников энергии электрических сетей (в первую очередь ветроводителей). Правда, относительно высокая стоимость СК для таких применений сдерживает темпы их освоения в этом секторе рынка. Тем не менее, продажи "больших" СК за рассматриваемый период возрастут с 86 млн. до более 320 млн. долл.

По оценкам компании Lux Research, на рынке постепенно будут усиливаться позиции крупных поставщиков таких

конденсаторов. Наибольших успехов на рынке суперконденсаторов, по данным аналитиков компании, достигнут такие крупные игроки, как Panasonic (семейство Gold Capacitor), NEC-Token, Maxwell Technologies. Другими крупными производителями СК являются компании AVX (семейство Best Cap), Nichicon (EVerCAP), Япония, Elna America (DYNACAP), CAP-XX, Австралия, NESS CAP (NESSCP), Южная Корея.

Сегодня на рынке представлены суперконденсаторы самых различных габаритов, пригодные практически для любого применения и вполне доступные по цене.

ЧТО ЖЕ СЕГОДНЯ ПРЕДСТАВЛЕНО НА РЫНКЕ?

Суперконденсаторы для портативных устройств

Как уже упоминалось, габариты СК теперь уже не зависят от их емкости. И сегодня СК емкостью 5 Ф и более находят применение во многих портативных и ручных устройствах. Что же представили крупные производители СК в последнее время? На рынок портативных систем компания **CAP-XX** выпустила СК серии GS/GW, в которые входят одно- и двухэлементные конденсаторы, рассчитанные на напряжение 2,3, максимум 2,5 В (одноэлементные модули) и 4,5, максимум 5,5 В (двухэлементные модули). Емкость одноэлементных СК серий GS и GW составляет 0,5–2,4 Ф и 0,28–1,1 Ф, двухэлементных СК этих серий – 0,25–1,2 Ф и 0,14–0,55 Ф, соответственно. Минимальное эквивалентное последовательное сопротивление СК (одно- и двухэлементных) серий GS и GW при максимальной толщине 1,7 мм – 14 и 28 мОм, 26 и 28 мОм, соответственно. Диапазон рабочих температур конденсаторов обеих серий составляет -40...70°C.

Кроме того, в номенклатуру СК, выпускаемых компаний, входят СК сверхмалых габаритов (20×15 мм) серии GZ, обеспечивающие минимальные пульсации напряжения и предназначенные для применения в модемах с портами USB и стандарта ExpressCard/34. Емкость одно- и двухэлементных СК серии GZ составляет 0,15 и 0,075 Ф соответственно.

Для приложений с более жесткими требованиями к габаритам и выдерживаемой температуре СК (одно- и двухэле-

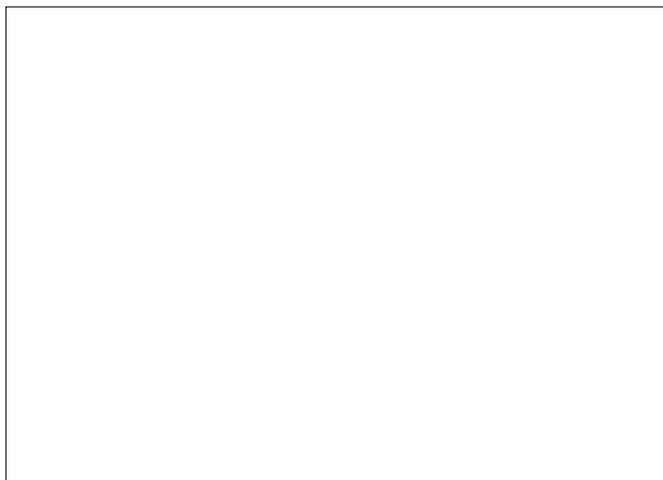




Рис.3. Суперконденсаторы семейства Махсар

ментных) компания выпускает СК серий HS и HW, рассчитанные на диапазон температур $-40...85^{\circ}\text{C}$. Их рабочее напряжение составляет 5,5 В или 2,75 В. Двухэлементные СК серий на напряжение 5,5 В можно подключать к 5-В линиям, а одноэлементные конденсаторы на 2,7 В соединять последовательно и размещать бок о бок, предоставляя разработчикам суперконденсатор весьма малой толщины. Допустимый импульсный ток СК – 20 А, среднеквадратическое значение тока – 4 А. Максимальная емкость конденсаторов серии HW – 1,1 и 0,55 Ф, минимальное эквивалентное последовательное сопротивление – 45 и 100 мОм (одно- и двухэлементных, соответственно). Максимальная емкость конденсаторов серии HS – 2,4 и 1,2 Ф, минимальное эквивалентное последовательное сопротивление – 1,1 и 2,2 мОм (одно- и двухэлементных соответственно).

Габариты СК (любого типа) подсерий S составляют 39×17 мм при максимальной толщине 1,85 мм, подсерий W –

$28,5 \times 17$ мм при максимальной толщине 1,85 мм. Номинальный ток утечки равен 1 мкА, максимальный – 2 мкА.

В июне 2009 года компания CAP-XX объявила о разработке СК в монтируемых на поверхность корпусах. Испытания СК емкостью 1,0–0,5 Ф, напряжением 2,75–5,5 В с эквивалентным последовательным сопротивлением 60–100 мОм при температуре 260°C показали, что их сопротивление и емкость изменились менее чем на 10%.

Интерес представляют СК семейства Махсар компании **Kanthal Globar** (рис.3), плотность мощности которых превышает 5,5 Ф/кв. дюйм ($\sim 0,9$ Ф/см²). Суперконденсаторы компании предназначены для резервного электропитания КМОП-микросхем памяти в течение нескольких недель, а также для питания микропроцессоров, небольших двигателей и средств управления, ток которых в течение от нескольких секунд до нескольких минут составляет от одного до сотен миллиампер. Напряжение СК, поставляемых в корпусах с радиальными выводами (серии LP, LC, LK, LT, LF, LV и LJ) и в корпусах для поверхностного монтажа (серия LM), составляет 3,5–5,5 В, емкость – 0,01–5 Ф при напряжении 5,5 В и 0,47; 1,0 и 5,0 Ф при напряжении 11 В. Диапазон рабочих температур СК серий LP, LC, LK, LF, LV и LX – $-25...70^{\circ}\text{C}$, серий LJ и LT – $-40...85^{\circ}\text{C}$. Все суперконденсаторы семейства Махсар – низкопрофильные приборы, допускающие монтаж в удаленных системах и не требующие портов доступа для замены.

СК различных конфигураций семейства PowerBurst для универсальных импульсных источников питания, гибридных батарейных источников, используемых в портативных системах и удовлетворяющих стандарту UL810A, выпустила компания **Tecate Industries**. Емкость СК с радиальными выводами серии TPL лежит в пределах 0,5–70 Ф, конденсаторов с самозащелкивающимися выводами серии TPLS (рис.4) – 100–400 Ф. Рабочее напряжение СК обеих серий равно 2,7 В, диапазон рабочих температур – $-40...65^{\circ}\text{C}$. Максимальное значение эквивалентного последовательного сопротивления приборов обеих серий – 2200 мОм на постоянном токе и 750 мОм на частоте 1 кГц. Ток утечки, замерянный через 72 ч работы при температуре 25°C , у конденсаторов серии TPL равен 0,02–0,260 мА, серии TPLS – 0,002 мА. Срок службы СК серий TPL/TPLS составляет 10 лет, после чего значение емкости уменьшается на 30% по отношению к первоначальному значению, а сопротивление увеличивается примерно в два раза. Такое же изменение параметров наблюдается при хранении в течение 100 тыс. ч при температуре 70°C . Максимальная высота СК серий TPL/TPLS – 45 мм (для СК емкостью 100 Ф) и 60 мм (400 Ф).

В семейство PowerBurst входят и модули СК серий PBL (с радиальными выводами) и PBLL (с гибкими выводами и соединителем ZHT-2 компании JTS) на напряжение 5,4 В. Емкость СК составляет 0,25–15,0 Ф, габариты от $18 \times 9 \times 16$ мм до $37 \times 35 \times 17,5$ мм.

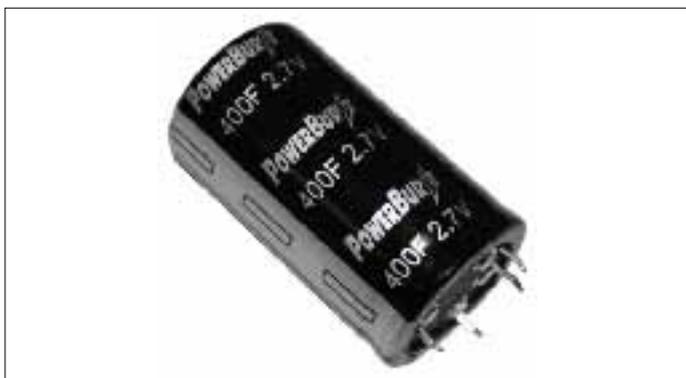


Рис.4. Суперконденсаторы серии TPLS



Рис.5. Суперконденсатор серии BMOD



Суперконденсаторы промышленного назначения

Хотя кажется, что разработчики отчаянно борются за каждый лишний нанометр, существует множество приложений, где миниатюризация невозможна или нежелательна. К ним относятся автомобильные и транспортные системы, возобновляемые источники энергии, военные и аэрокосмические системы. Нормой для этих приложений являются суперконденсаторы больших размеров и соответственно большой удельной мощности.

Основной игрок в этом секторе рынка – компания **Maxwell Technology**, которая с выпуском СК семейства Boostcap установила стандарты на СК большой емкости. Компания производит одно- и многоэлементные СК серий BCAP и BMOD (рис.5) на низкое напряжение, а также модули на их основе на напряжение до 125 В и емкость до 500 Ф (см. таблицу). Число рабочих циклов СК серии BMOD превышает 500 тыс., серии BCAP – 10^6 . Срок службы СК компании составляет 10 лет. Габариты высоковольтных модулей лежат в пределах от 178×52×32 мм до более 515×263×211 мм.

Компания **Evans Capacitor** для мощных военных систем впустила конденсаторные батареи моделей 3STHQ3 и 3РТНQ3 на СК серии ТНQ3 (компания называет их гибридными конденсаторами, рис.6). Емкость СК серии лежит в диапазоне 3,3–150 мФ при напряжении от 125 до 10 В. Диапазон рабочей температуры конденсаторов – -55...125°С. Кон-

Характеристики СК и модулей на их основе компании Maxwell Technology

Серия	Емкость, Ф	Напряжение, В	Область применения
BC (BMOD)	310–350	2,5	Системы запасных дверей аэропортов. Ветрогенераторы
MC (BCAP)	650, 1200, 1500, 200, 3000	2,7	Совместно с аккумуляторами в автомобильных и транспортных системах
Модули			
15 В	20, 23, 52, 58	15	Промышленные системы. Запуск аккумулятора
16 В	110, 250, 500	16,2	Гибридные автотранспортные средства. Подсистемы автомобилей
48 В	80, 110, 165	48,6	Транспортные системы. Промышленное оборудование
75 В	94	75	Ветрогенераторы
125 В	63	125	Мощные транспортные системы. Промышленное оборудование

денсаторы поставляются в анодированном алюминиевом корпусе, герметизированном эпоксидной смолой, размером 113,5×23,8×24,3 мм. Конденсаторные батареи 3STHQ3, содержащие три последовательно соединенных СК, поставляются в трех вариантах: 0,004 Ф/160 В; 0,0028 Ф/200 В; 0,0019 Ф/250 В и 0,0011 Ф/300 В.



Рис.6. Суперконденсаторы (гибридные конденсаторы) компании Evans Capacitor

Для высокотемпературных применений, требующих компактного герметизированного источника питания большой мощности, компания выпустила СК серий THQA2-HT и HC-HT емкостью 68–580 мкФ, рассчитанные на работу при температуре 200°C. Напряжение конденсаторов при 200°C составляет 30–75 В.

Интерес представляют и СК серий THQA2 в четырехвыводном корпусе размера A2 и THQ1 в корпусе с выводом с винтовой резьбой, предназначенные для применения в управляемых вручную и автоматически подводных системах. Суперконденсаторы этих серий выдерживают давление до 10 тыс. фунтов на квадратный дюйм (700 кг/см²). При напряжении от 10 до 125 В емкость конденсаторов серии THQA2 составляет 10–215 мкФ, серии THQ1 – 50–1,1 мФ.

СК для сильноточных систем выпускает компания Wima (Германия). Напряжение ее конденсаторов серий SuperCap C и R (рис.7) равно 2,7 В по постоянному току, емкость – 110–600 Ф, рабочий и импульсный токи – до 100 и 800 А, соответственно.

Рабочее напряжение и ток самого большого и мощного СК серии SuperCap MC составляют 14 В и 400 А. Масса конденсатора равна 1,7 кг, габариты – 325×60×90 мм. Прибор выдерживает импульсный ток до 1,4 кА. Емкость СК равна 110 Ф, сопротивление – 7 мОм, максимальная накопленная энергия – 10 кДж, диапазон рабочих температур – -30...65°C, срок службы – 90 тыс. ч.



Рис.7. Суперконденсаторы серии SuperCap C и R

Компания **Nesscap** в начале 2009 года выпустила новое семейство цилиндрических СК, в которое вошли пять элементов емкостью от 650 до 3000 Ф на напряжение 2,7 В. В сентябре 2009 года компания представила серию компактных многоэлементных модулей напряжением 48 В, содержащих 18 таких 2,7-В СК. Емкость модулей лежит в диапазоне 36–166 Ф. Смонтированы они в прочном водонепроницаемом алюминевом "интеллектуальном" корпусе, который содержит средства контроля температуры и напряжения, а также установления баланса ячеек. Это облегчает включение модулей и их балансировку при построении блоков систем, требующих более высокого напряжения, чем у единичных модулей.

ОБЛАСТИ ПРИМЕНЕНИЯ

Одно из основных применений СК – стабилизация постоянного напряжения шины питания*. Суперконденсаторы широко используются в автомобилях для защиты разнообразных устройств управления двигателем и микроконтроллеров от провалов напряжения в результате непредвиденного изменения нагрузки. Такие изменения не всегда связаны с работой мотора. Так, провалы напряжения могут быть вызваны пиками

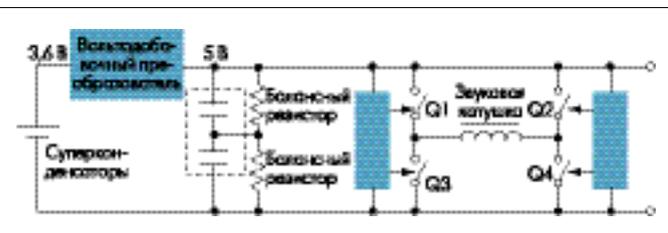


Рис.8. Применение вольтодобавочного преобразователя для накачки пары СК, питающих H-мост НЧ-усилителя класса D

сигнала низкой частоты аудиосистемы автомобиля. Для устранения последствий таких провалов специалисты компании CAP-XX предложили использовать небольшой вольтодобавочный преобразователь, который при появлении случайных пиков "накачивает" два СК, обеспечивающих питание H-моста усилителя низкой частоты класса D (рис.8).

Способность накапливать энергию и быстро разряжаться делает СК перспективными для применения в схемах рекуперативного торможения (рис.9). В скоростном трамвае компании Bombardier Transportation в Мангейме (Германия) для восстановления энергии, выделяемой при торможении, используется комплект из 600 СК емкостью 2600 Ф. При этом за год число нагрузочных циклов составляет 100 тыс. –300 тыс. Поскольку система полностью электрическая, применение такой рекуперативной схемы торможения позволяет на 30% уменьшить энергию, потребляемую от сети. СК установлены в самых скоростных трамваях компании Bombardier Transportation.

* Шурыгина В. Суперконденсаторы. Помощники или возможные конкуренты батарейным источникам питания. – ЭЛЕКТРОНИКА: НТ Б, 2003, №3, с.20–24.



А в системе Sitrans SES компании Siemens Transportation Systems (Германия), используемой на линиях метро Кельна и Мадрида, схема рекуперативного торможения размещается вдоль рельсов. При этом СК накапливают энергию, выделяемую при торможении всех поездов в радиусе 3 км.

В США для автобусов, способных разогнаться до ~50 км/ч за 17 с, компания ISE разработала термически управляемый модуль, содержащий 144 СК емкостью 18 Ф. Напряжение на выходе модуля составляет 360 В при токе 400 А. Напряжение при последовательном соединении двух модулей равно 720 В (пиковое значение 800 В). Такой двухмодульный комплекс обеспечивает мощность при заряде/разряде до 300 кВт и накапливает энергию ~0,6 кВт·ч. Применение этой системы вместо гидроэлектрической системы управления с батарейным питанием позволяет восстанавливать до 38% энергии, затрачиваемой при движении, и тем самым экономить более одного литра горючего за 0,5 км.

СК систем рекуперативного торможения накапливают кинетическую энергию, но возможно и накопление потенциальной энергии, например при питании погрузчиков. Компания General Hydrogen предложила новую систему питания, сопоставимую с топливными элементами Hydricity packs фирмы Komatsu и способную заменить свинцово-кислотную батарею. Банк СК системы питания накапливает энергию каждый раз, когда вил-

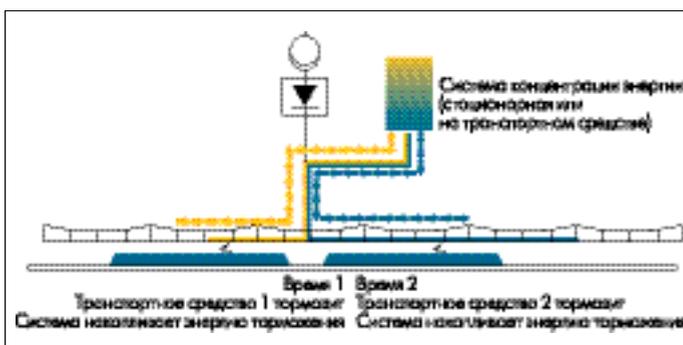


Рис.9. Применение СК в транспортных системах для рекуперативного торможения

ка погрузчика опускается и освобождается от груза, и отдает ее, когда нужна дополнительная энергия для подъема тяжелых грузов.

При использовании СК в портативных электронных системах возникает проблема соединения элементов питания (обычных или солнечных батарей, топливных элементов), преобразователя постоянного тока и СК так, чтобы ограничить ток заряда СК и непрерывно перезаряжать его в промежутках между нагрузками. Вследствие малого эквивалентного сопротивления СК при полном его разряде для схемы зарядки он будет представлять собой низкоомный резистор, и результирующий большой ток будет закорачивать элемент пита-

ния прибора. Поэтому любая система, в которой используется гибридный источник питания, требует защиты от короткого замыкания, перенапряжения и выбросов тока.

Для ограничения тока заряда можно использовать резистор, включенный последовательно с СК, но тогда время заряда конденсатора увеличится. Например, если в карте памяти используются СК и резистор для согласования карты и хоста, время зарядки может достигать 7 мин. Это время можно сократить, если увеличить ток за счет последовательного переключения резисторов по мере заряда конденсатора. Но для этого нужны достаточно дорогие резисторы с весьма малым разбросом заданных значений сопротивления или дополнительные детекторы напряжения. К тому же после полной зарядки конденсатора и изъятия карты памяти энергия, накопленная конденсатором, может быть достаточной для повреждения вывода.

Чтобы решить эту проблему, компания Advanced Analogic Technologies разработала микросхему "разумного" токового ключа AAT4620 на основе р-канального МОП-полевого транзистора. Переключатель разработан специально для сопряжения PCMCIA-хоста и PCMCIA-карты, в которой используется СК для "усреднения" больших импульсов тока, способных при передаче сигналов превысить максимальные значения, задаваемые стандартами PCMCIA (1 А)/Express Card (1,3 А). Микросхема реагирует на два независимых пороговых тока (нижний $I_{нп}$ и верхний $I_{вп}$) в диапазоне 100–1200 мА, заданных при нормальной рабочей температуре с точностью ~10% двумя внешними резисторами. Если входной ток микросхемы не превышает заданный порог и рассеиваемое тепло невелико, блок ограничения тока не препятствует заряду конденсатора до 98% окончательного заряда. Если ток заряда вызывает повышение температуры кристалла, что может привести к отключению микросхемы вследствие перегрева, встроенная схема обратной связи автоматически отслеживает и

уменьшает ток заряда до безопасного уровня. Блоки ограничения тока и защиты от перегрева работают независимо друг от друга. В микросхеме также предусмотрены функции защиты коннектора карты, защиты от обратного напряжения для предотвращения разряда СК через источник питания и функция "готовности СК", гистерезис которой также задается внешним резистором (рис.10).

Потребляемый ток микросхемы в рабочем режиме составляет 40 мкА, в режиме ожидания – 1 мкА. Микросхема монтируется в 12-выводной корпус типа TSOPJW, отвечающий требованиям директивы RoHS. Диапазон рабочих температур составляет -40...85°C.

Разработчики компании Microchip Technology предлагают более универсальный метод контроля зарядного тока СК независимо от выходного напряжения с помощью импульсного регулятора напряжения с последовательным соединением ключевого элемента и дросселя. Полный заряд СК фиксируется с помощью цепи обратной связи по напряжению (рис.11а). Ток регулируется путем сравнения тока дросселя с двумя заданными значениями – максимально и минимально допустимыми. При максимальном напряжении дросселя ток быстро возрастает с минимального до максимального уровня. Однако поскольку дроссель разряжается до достаточно низкого напряжения, время разряда будет больше. По мере заряда конденсатора различие значений напряжения СК и дросселя уменьшается, и в результате время зарядки возрастает, а время разрядки уменьшается. Для преобразования выходного напряжения конденсатора в постоянное напряжение нагрузки разработчики использовали цепь усиления, работающую в режиме ключа. Таким образом, компания предлагает комбинированную схему регулятора напряжения с последовательным соединением ключевого элемента и дросселя/усилителя (рис.11б). В этой схеме МОП-ключ заменил диод цепи

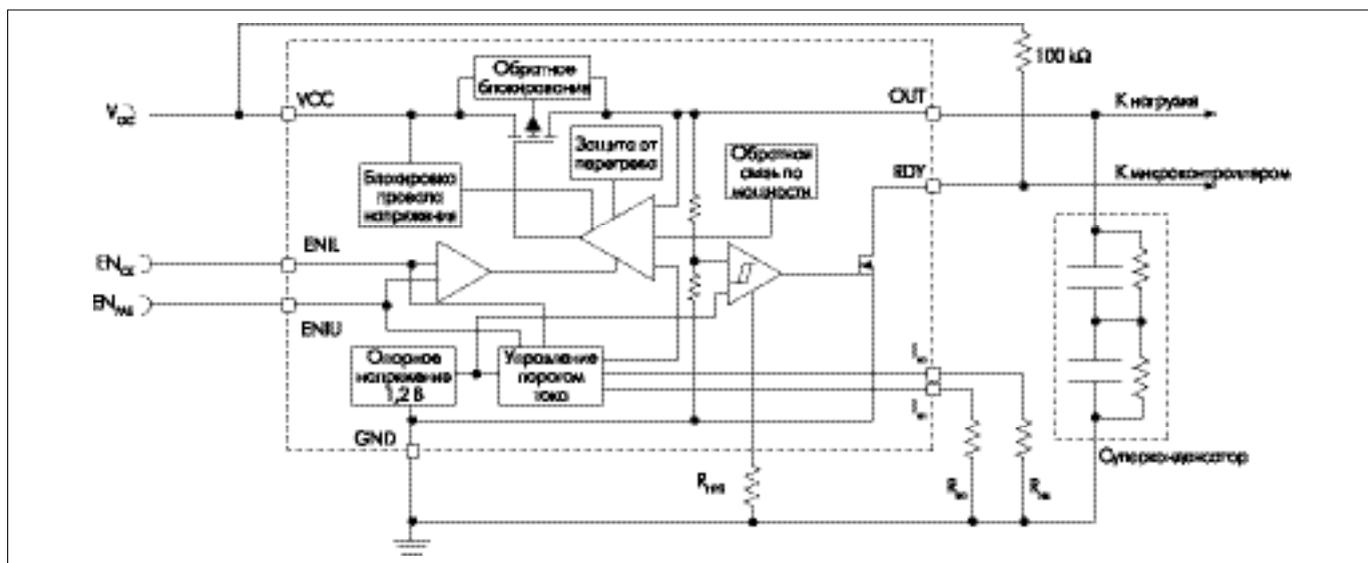


Рис.10. Применение микросхемы согласования карты ПК и хоста AAT4620

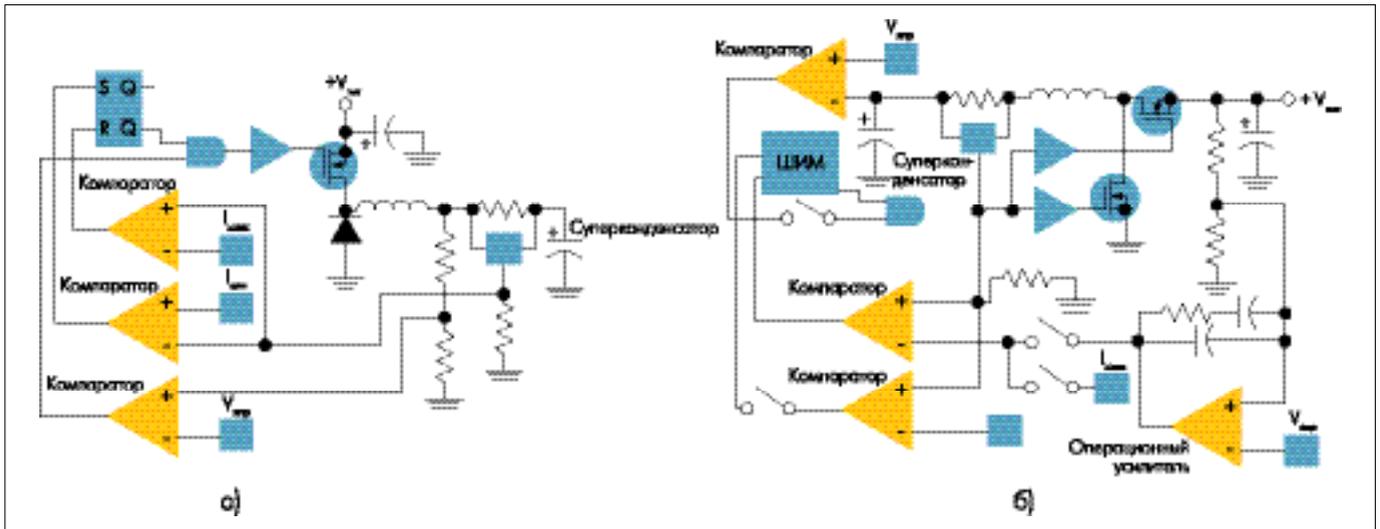


Рис. 11. Контроль зарядного тока СК независимо от выходного напряжения с помощью импульсного регулятора напряжения (а) и комбинационную схему регулятора напряжения/усилителя (б)

обратной связи. Большинство функций схемы управляет микроконтроллер семейства PIC компании Microchip. Микросхема предназначена для энергосистем, сочетающих солнечные батареи, литий-ионные аккумуляторы и суперконденсаторы, а также для спутниковой системы радиолобительской связи, разрабатываемой частной компанией AMSAT-NA по проекту Eagle satellite.

Будущие применения суперконденсаторов

Одна из основных тенденций в области СК – замена перезаряжаемых аккумуляторов в различных системах. Это позволяет не только получить высокие характеристики источников питания, но и перейти на "зеленые" технологии и создать экономически эффективные альтернативные источники питания. Вот почему интерес представляет объединение усилий

крупного изготовителя суперконденсаторов CAP-XX и компании Perpetuum, специализирующейся в области систем накопления энергии механических колебаний. Цель этого объединения – создание беспроводной и безбатарейной сенсорной системы мониторинга работы предприятия на основе СК компании CAP-XX и микрогенератора PMG17 компании Perpetuum, преобразующего бесполезные механические колебания в электрическую энергию. СК накапливает вырабатываемую генератором мощность в 0,5–50 мВт и благодаря большой емкости и малому эквивалентному последовательному сопротивлению за 1 с отдает пиковую мощность, необходимую для беспроводной передачи данных сенсора в соответствии со стандартом IEE 802.15.4 или 802.11. Традиционные системы мониторинга используют вводимые вручную данные или данные беспроводных сенсоров с батарейным питанием. А для мониторинга процессов крупного предприятия требуются тысячи сенсоров, при этом срок службы их батарей в неблагоприятных условиях работы не превышает пяти лет (иногда и меньше). Поэтому экономический эффект отказа от применения сенсоров с батарейным питанием будет весьма ощутимым.

СУПЕРКОНДЕНСАТОРЫ И НАНОТРУБКИ

В заключение нельзя не сказать о работах по использованию углеродных нанотрубок для создания СК с высокими характеристиками. Как указывалось ранее, CNT – наиболее перспективный материал для получения электродов большой эффективной площади. И сегодня активно изучаются возможности применения CNT в суперконденсаторах. Так, в продолжение работ по созданию гибких и прозрачных электронных устройств на основе CNT и металлических нанопроводов из оксида индия, которые проводят ученые Инженерной школы Витерби при Университете Южной Калифорнии, созданы суперконденсаторы с значениями энергетической плотности и удельной емкости 1,29 Вт·ч/кг и 64 Ф/г соответственно. Конденсатор состоит из четырех слоев – центрального тонкого слоя электролита, двух тонких пластин из полиэтилентерефталата (PET), придающих гибкость и прозрачность, а также верхнего гетерогенного слоя пленки из нанопроводов оксида индия и углеродных нанотрубок. По утверждению разработчиков, им удалось получить достаточно впечатляющие результаты благодаря сочетанию металлических нанопроводов из оксида индия и углеродных трубок. Выбор оксида индия обусловлен его широкой запрещенной зоной и малой длиной диффузионного пробега.

Пленку CNT получали вакуумным методом фильтрации. С помощью плоского полимерного штампа пленка отделялась от фильтрационной мембраны и переносилась на PET-подложку. Нанопровода оксида индия диаметром ~20 нм и длиной ~5 нм формировали методом импульсного лазерного осаждения, после чего диспергировали с помощью ультразвука в раствор изопропанола и равномерно распределяли по пленке CNT. Та-

ким образом формировалась гетерогенная пленка $\text{In}_2\text{O}_3/\text{CNT}$. Испытания полученных суперконденсаторов показали, что с увеличением содержания In_2O_3 в нанопроводах удельная емкость конденсатора возрастает. Проведенные испытания также показали высокую стабильность СК на основе гетерогенных пленок $\text{In}_2\text{O}_3/\text{CNT}$ и большое число рабочих циклов, что позволит создать конденсаторы с большим сроком службы. Среди множества возможных применений СК на нанотрубках создатели указывают встроенные батареи мобильных электронных устройств, источники питания электронной бумаги. Конденсатор может стать и элементом питания сетчаточных дисплеев, возвращающих зрение ослепшим людям.

Интересные результаты получены совместными усилиями ученых Университета Калифорнии в Лос-Анджелесе и Стэнфордского университета. Ими созданы СК на основе одностенных углеродных нанотрубок с использованием материалов, допускающих применение обычных методов трафаретной печати. СК изготавливался путем суспендирования углеродных нанотрубок в воде с помощью ультразвука и последующего напыления на PET-подложку воздушным пульверизатором, подобным распылителю струйного принтера. Вода испарялась, оставляя два CNT-слоя толщиной 0,6 мкм. В СК использовался гелиевый электролит, полученный путем смешивания порошкообразного поливинилового спирта и кислоты. Гель не растекается, что придает СК гибкость. Значения плотности энергии и мощности созданных таким образом СК составляли 6 Вт·ч/кг и 23 кВт/кг соответственно, сопротивление равно 40–50 Ом, оптическое пропускание – ~12%. Правда, пока емкость СК недостаточна для его применения в каких-либо устройствах. Но полученные результаты показывают возможность создания нового класса печатных, гибких и прозрачных источников тока, способных заменить в различных устройствах литиевые батареи. Сейчас усилия разработчиков направлены на повышение энергетической плотности созданных СК.

Появление современных гибких электронных устройств позволяет создавать новые системы, которые раньше нельзя было изготовить на основе несгибаемых компонентов. До сих пор реализовать такие системы не удавалось из-за отсутствия гибкого источника питания. Но, по-видимому, сегодня из всех современных энергетических систем в первую очередь суперконденсаторы, с их высокими значениями плотности энергии и мощности, позволят реализовать совершенно новые устройства. Основные исследования в области СК сейчас направлены на совершенствование материала электродов, и здесь большие надежды возлагаются на углеродные нанотрубки.

Несмотря на значительные средства, уже вложенные в индустрию традиционных аккумуляторов, сложность реализации суперконденсаторов и их достаточно высокую стоимость, широкое применение новых источников питания не за горами. ○