

УДК 44.41; 44.01

ПЕРСПЕКТИВНЫЕ НАКОПИТЕЛИ ЭНЕРГИИ ТИПА СУПЕРКОНДЕНСАТОРОВ: ПРИНЦИПЫ РАБОТЫ И ПРИМЕНЕНИЕ В АВИАЦИИ И КОСМИЧЕСКОЙ ТЕХНИКЕ

Бибиков С.Б.^{1*}, Мальцев А.А.^{1}, Кошелев Б.В.^{2***},
Зудов К.А.^{3****}, Кудров М.А.^{3*****}**

¹ *Институт биохимической физики им. Н.М. Эмануэля РАН,
ИБХФ РАН, ул. Косыгина, 4, Москва, 119334, Россия*

² *Московский авиационный институт (национальный исследовательский университет),
МАИ, Волоколамское шоссе, 4, Москва, А-80, ГСП-3, 125993, Россия*

³ *Московский физико-технический институт (государственный университет),
МФТИ, Институтский пер., 9, Долгопрудный, Московская область, 141700, Россия*

* *e-mail: sbb.12@yandex.ru*

** *e-mail: sadnesscurer@gmail.com*

*** *e-mail: borisko47@yandex.ru*

**** *e-mail: xzudov@mail.ru*

***** *e-mail: mkudrov@mail.ru*

Изложены подходы к разработке накопителей энергии типа суперконденсаторов, или ионисторов, которые занимают, условно говоря, промежуточное положение между аккумуляторами и классическими конденсаторами. Показаны возможности увеличения зарядовых ёмкостей путём подбора состава и оптимизации структуры электродов.

На примере электродов на основе нанодисперсных слоистых графитовых структур (графены, восстановленные окиси графита и другие соединения) показана необходимость и возможность учёта доступности нанопористой поверхности электрода для ионов электролита. Рассмотрены пути увеличения запасаемой ионисторами энергии за счёт использования неводных электролитов и расширения рабочего окна напряжений, а также за счёт создания «несимметричных» ионисторов с вовлеченным редокс-процессом. Сравнительные исследования показали возможность практического использования суперконденсаторов на основе неводных электролитов, обеспечивающих удельную зарядовую ёмкость (ёмкость на единицу массы электрода) 90 Ф/г.

Показана перспективность применения суперконденсаторов в ряде областей, таких, как транспорт, приводы различного назначения, электронные приборы и средства связи и др. Особое внимание уделено использованию суперконденсаторов в авиации и космической технике, в том числе в беспилотных летательных аппаратах.

Ключевые слова: суперконденсатор, ионистор, графен, накопитель энергии, беспилотные летательные аппараты.

Введение

Одной из наиболее актуальных научно-технологических проблем является создание накопителя энергии, обладающего максимальной удельной мощностью при одновременном максимальном удельном значении энергоёмкости. Такие источники тока сейчас остро востребованы для беспилотных летательных аппаратов (БЛА), в космической технике, в робототехнике, на транспорте, в автономных системах связи и спасания и во многих других областях науки и техники. Накопитель энергии (НЭ) — устройство, позволяющее накапливать энергию какого-либо вида в течение периода заряда (аккумуляции), сохранять ее в течение некоторого времени, а затем передавать часть энергии потребителю в течение периода разряда. Взаимосвязь параметров накопителя при заряде и разряде определяется законом сохранения энергии в виде соотношения

$$P_3 t_3 \eta = P_p t_p, \quad (1)$$

где P_3 и P_p — средние значения мощностей зарядного и разрядного процессов соответственно; t_3 и t_p — время заряда и разряда накопителя; η — коэффициент полезного действия (КПД) накопителя.

Накопители энергии характеризуются следующими основными техническими показателями:

- количеством запасенной энергии;
- удельной энергоёмкостью;
- коэффициентом полезного действия;
- затратами на единицу запасенной энергии или единицу мощности;
- диапазоном рабочих мощностей;
- предельно допустимым количеством перезарядок;
- конструктивными, экономическими и прочими показателями.

Значения t_3 и t_p , а также энергетические показатели при заряде и разряде, могут сильно различаться. В соответствии с этим, а также с учётом особенностей режимов работы накопителей энергии, можно выделить несколько основных направлений их использования. Так, если в накопителе в соответствии с (1) выполняется условие, $t_p \ll t_3$, то $P_p \gg P_3$, т.е. мощность, отдаваемая накопителем нагрузке, во много раз превышает мощность, потребляемую им при заряде от первичного источника энергии, и накопитель выполняет функцию трансформатора мощности. Емкостный накопитель позволяет выводить в нагрузку токи, во много раз большие, чем при его заряде, а в индуктивном накопителе за счет ЭДС самоиндукции при коммута-

ции цепи можно получить напряжения, значительно превышающие напряжения источника питания. Такие накопители широко используются, например, в импульсной технике.

Благодаря высоким значениям отдаваемой мощности, сопоставимой с возможностями конденсаторов при больших значениях удельной энергии, характерных для химических источников тока, суперконденсаторы (СК) находят всё большее применение в различных отраслях. Серьёзным шагом в развитии технологии суперконденсаторов стало открытие практической возможности использования графена — материала с рекордно высокой удельной поверхностью, обладающего высокими характеристиками: механической прочностью, электро- и теплопроводностью и химической инертностью, регулируемой путем допирования.

Общие принципы работы суперконденсатора

Отличительной особенностью суперконденсатора (ионистора) является то, что разделение зарядов в нем происходит в двойном электрическом слое (ДЭС), образующемся на интерфейсе электрод—электролит, т.е. на молекулярном уровне. Соответственно, эффективная площадь такого «конденсатора» может достигать значения, сопоставимого с удельной поверхностью материала электрода. Для образования ДЭС в системе создаётся скачкообразное распределение потенциала благодаря использованию, кроме электролита, подсистемы электродов, разделённых проницаемой диэлектрической мембраной (так называемым сепаратором).

В зависимости от строения и физических принципов, лежащих в основе накопления энергии, суперконденсаторы подразделяются на симметричные и гибридные, или асимметричные (псевдоконденсаторы).

Конструктивно СК представляет собой систему двух электропроводящих электродов с высокой удельной поверхностью, помещённых в электролит (вода, растворы солей или кислоты, ионные жидкости и т.п.) и разделённых сепаратором, проницаемым для ионов электролита. В качестве токоёмников обычно применяются листы фольги, имеющие электрический контакт с электродами.

Частотные характеристики СК отличаются от частотных характеристик диэлектрических и оксидных конденсаторов. В частности, на высоких частотах ёмкость и энергетические параметры СК зависят от ионно-транспортных характеристик электролита и от доступности внутренней поверхности пор материала электрода, поэтому электрическая ёмкость и запас энергии СК уменьшаются с ростом рабочей частоты.

Электроды суперконденсаторов

По типу используемых электродов СК делятся на симметричные (конденсаторы двойного электрического слоя) и асимметричные. В случае симметричных конденсаторов электроды представляют собой одинаковые пластинки из проводящего материала с большой удельной поверхностью (по методу БЭТ — от 300 до 2500 м²/г). В асимметричных СК один электрод изготовлен из пористого углеродного материала (как и в симметричных СК), в то время как второй неполяризуемый электрод — катод — изготавливается из материала, обеспечивающего протекание электрохимической реакции (фарадеевского процесса). Как правило, электрод представляет собой композиционный материал на основе смешанных оксидов металлов, содержащий металлы переменной валентности, например оксиды марганца и переходных металлов, двойной фосфат лития и железа (II), окись или сульфид графита и др. [1–3].

Согласно [4], емкость адсорбционного двойного слоя в простейшем случае определяется формулой, аналогичной формуле для плоского электрического конденсатора:

$$C = \frac{S \cdot \epsilon \epsilon_0}{d}, \quad (2)$$

где S — эффективная удельная поверхность; ϵ — диэлектрическая проницаемость растворителя; ϵ_0 — электрическая постоянная в единицах СИ; d — толщина адсорбционного слоя. Величина d эквивалентна радиусу адсорбированного иона в несольватированном состоянии, т.е. составляет величину порядка 10^{-10} м (так, для иона Na^+ $d = 9,7 \cdot 10^{-11}$ м). В [5] приведен теоретический предел удельной ёмкости на единицу поверхности для графена, т.е. найдено значение $C_{\text{уд}_S} = 0,135 \text{ Ф/м}^2$.

Из (2) видно, что повышения реальной ёмкости электрода можно достичь одним из трех способов:

- увеличением площади поверхности углеродного электрода вплоть до теоретического предела $S_{\text{тр}} = 2630 \text{ м}^2/\text{г}$ для графена [5], при котором теоретическая предельная ёмкость на единицу массы электрода будет равна:

$$C_{\text{теор}} = C_{\text{уд}_S} \cdot S_{\text{тр}} = 355 \text{ Ф/г}; \quad (3)$$

- увеличением диэлектрической проницаемости растворителя. Так, например, для используемых растворителей имеем: для воды $\epsilon = 80$, ацетонитрила $\epsilon = 37$, пропиленкарбоната $\epsilon = 64$;

- уменьшением радиуса адсорбированного иона. Так, минимальные размеры имеют ионы водорода ($d \approx 5,4 \cdot 10^{-11}$ м) и лития ($d \approx 7,6 \cdot 10^{-11}$ м).

Таким образом, теоретически максимальную удельную емкость электрода мог бы иметь СК на основе водного раствора максимально диссоциирующей кислоты (например, H_2SO_4 , HClO_4 , HPF_6 , H_2SiF_6 и др.) с минимальным радиусом аниона. Подставляя данные для водного раствора электролита в (2), получаем $C_{(2)} \approx 34400 \text{ Ф/г}$, что явно противоречит теоретически предсказанному для графена в соответствии с (3) значению $C_{\text{теор}} = 355 \text{ Ф/г}$. Это существенное расхождение объясняется тем, что в предложенной модели далеко не вся поверхность электрода доступна для электролита, так как размер сайта связывания иона конечен, и количество адсорбированных ионов и адсорбированный заряд не могут вырасти до очень больших значений. В 2008 г. в [6] была предложена модель, частично учитывающая доступность поверхности электрода (модель цилиндрических пор). В этой модели ёмкость электрода СК описывается следующей формулой:

$$C = \frac{S \cdot \epsilon \epsilon_0}{b \cdot \ln\left(\frac{b}{a_0}\right)}, \quad (4)$$

где b — внешний радиус цилиндрической поры; a_0 — эффективный размер противоиона с учетом распределения электронной плотности.

Подставляя в формулу (4) параметры испытанного нами углеродного материала (продукт пиролиза рисовой шелухи, полученный в Институте катализа Сибирского отделения (ИК СО) РАН): $S = 1100 \text{ м}^2/\text{г}$ (измерено по адсорбции метиленового синего [7]), $b = 2,3 \cdot 10^{-9}$ м (измерено методом жидкостной порозиметрии в ИК СО РАН), $a_0 = 3,4 \cdot 10^{-10}$ м (радиус гидратированного иона Na^+ в предположении, что процесс происходит на аноде, где адсорбируется сульфат-анион), получаем $C_{(4)} = 177 \text{ Ф/г}$. Экспериментальные данные показали значение $C_{\text{эксп}} = 120 \text{ Ф/г}$, что близко к теоретически рассчитанному модельному значению $C_{(4)}$. Расхождения в численных значениях могут быть связаны со следующими факторами: электрод изготовлен не из чистого углеродного материала, а с добавкой 5% связующего (политетрафторэтилена, ПТФЭ); порозиметрия проводилась не для отпрессованного электрода, а для порошка, где доступность пор выше; углеродный материал и связующее плохо смачиваются электролитом (0,5 М раствор сульфата натрия), что приводит к частичной недоступности малых пор для электролита и большему среднему значению доступных для электролита пор.

Таким образом, можно заключить, что максимальная емкость в пересчете на массу сухого угле-

родного электрода, используемого в симметричном СК, составляет 100—150 Ф/г.

При исследовании параметров СК, как и при исследовании электрохимических ячеек, используются известные и описанные в литературе методы гальвано- и потенциостатики, а также метод вольт-амперных характеристик (ВАХ) при линейно изменяющемся напряжении.

Выбор электролита

Помимо жидких электролитов, упомянутых ранее (водные растворы, неводные растворы или ионные жидкости), в СК могут быть использованы твердые электролиты [8—10]. Такие СК имеют несколько иную структуру, в частности в них отсутствует сепаратор, но в целом они функционируют как ионисторы с жидким электролитом. Твердые электролиты аналогично делятся на водные и неводные [8] гелевые электролиты; ионные жидкости в качестве твердого электролита могут быть использованы только в составе коллоидного раствора, а следовательно, такие составы следует рассматривать как подвид органических гелевых электролитов. Рассмотрим свойства основных типов жидких электролитов.

По сравнению с подавляющим большинством растворителей, вода обладает высокой диэлектрической проницаемостью (≈ 80 при комнатной температуре), что обуславливает большую поляризуемость молекул и, как следствие, более высокие значения емкости СК на основе водных электролитов. Кроме того, размеры молекул воды значительно меньше размеров молекул органических растворителей — в [11, 12] высказано предположение, что при прохождении через мембраны размер гидратной оболочки электролитов уменьшается из-за обратимого отщепления молекул воды. Меньшие размеры и механизмы «цепного» переноса протонов и гидроксид-ионов в дополнение к классическому диффузионному механизму, характерному для органических растворителей, обуславливают аномально высокую подвижность ионов H^+ и OH^- и, следовательно, повышенную проводимость раствора электролита и большую мощность тока в цепи разряда СК на основе водных электролитов по сравнению с неводными. В [3, 13, 14] рассматриваются СК именно на основе водных электролитов: на основе геля поливинилацетата (ПВА) и фосфорной кислоты [13], водного раствора сульфата натрия [3] и водного раствора гидроксида калия [14]. При этом в [3] для электрода использовался композиционный материал на основе нановолокон диоксида марганца и графена, а в [14] — композит на основе окиси рутения, т.е. фактически была создана псевдоемкость

за счет окислительно-восстановительных реакций. Удельная емкость (псевдоемкость) в этих двух случаях составляла соответственно 380 и 855 Ф/г. В работе [13] сообщается о том, что была достигнута удельная емкость 247 Ф/г на электродах из восстановленного оксида графита. С точки зрения сравнения водных растворов кислот и щелочей представляет интерес работа [15], в которой сравниваются две системы на основе однотипных электродов из восстановленного углеродного аэрогеля: в первой системе использован водный раствор гидроксида калия и достигнута удельная емкость 212 Ф/г, во втором случае в системе на основе раствора серной кислоты с такой же молярной концентрацией эквивалента достигнута удельная емкость 279 Ф/г. Таким образом, не обнаружено больших качественных различий между растворами кислот и щелочей с точки зрения применения их в качестве электролита СК; различие в емкости может быть связано преимущественно с распределением заряда на поверхности углеродного электрода и с доступностью пор для ионов различных размеров.

При всех преимуществах (дешевизна, удобство в работе, высокая электропроводность) водные электролиты имеют существенный недостаток: рабочее напряжение СК на основе водных электролитов ограничено значением 0,9—1 В, поскольку при превышении этого напряжения начинается электрохимическое разложение воды с выделением газообразных водорода и кислорода, что приводит к выходу СК из строя. Следовательно, для достижения более высоких рабочих напряжений для питания устройств от СК на водных электролитах их необходимо последовательно соединять в батареи с использованием согласующих элементов (например, резисторов) для предотвращения локального перенапряжения на отдельных элементах батареи. Тем не менее батареи СК на водных электролитах уже активно выпускаются как в России, так и за рубежом [16, 17].

Одной из ключевых задач при создании накопителей электрической энергии типа СК является достижение значительной удельной энергии в пересчете на единицу массы электродов, на поверхности которых образуются ДЭС и происходят окислительно-восстановительные реакции (редокс-процесс). Наличие электрохимического процесса в системе нарушает симметрию системы с точки зрения электрофизики, поэтому такие гибридные СК, в которых накопление энергии происходит как за счет образования двойного электрического слоя, так и за счет обратимой электрохимической реакции, называют асимметричными.

В случае асимметричных СК определение максимального значения ёмкости несколько усложняется, поскольку для редокс-процессов понятие электрической ёмкости (сопоставляемое с ёмкостью электрического конденсатора) неприменимо. В случае редокс-процессов вводится понятие псевдоёмкости C^* , определяемой как отношение заряда, полученного электродом в ходе редокс-реакции, к приросту напряжения данного электрода:

$$C^* = \frac{1}{\Delta U} \int_0^{t_{\text{зар}}} I(t) dt, \quad (5)$$

где I — ток заряда; $t_{\text{зар}}$ — время полного заряда; ΔU — прирост напряжения.

Одно из наиболее высоких значений удельной псевдоёмкости, достигнутое на сегодняшний день в экспериментах, — это 855 Ф/г в СК на основе наночастиц двуокиси рутения RuO_2 и гидроксида никеля $\text{Ni}(\text{OH})_2$ [14]. Для коммерчески более доступных материалов (например, наночастиц окиси марганца MnO_2) псевдоёмкость на единицу поверхности составляет 380 Ф/м² [3].

Неводные растворители, по сравнению с водой, имеют ряд особенностей, что накладывает некоторые ограничения на массовое использование неводных электролитов в серийных СК, но тем не менее делает их крайне перспективными. В частности, следует отметить следующие отличия:

1. Основное преимущество — достижение большего диапазона рабочих напряжений U и, соответственно, больших значений запасаемой энергии E в соответствии с соотношением $E \sim U^2$.

2. Более низкая диэлектрическая проницаемость и более высокая вязкость, что приводит к более низкой ёмкости, к меньшей подвижности ионов и большему внутреннему сопротивлению ионистора.

3. Малые значения константы автопротолиза органических растворителей, что приводит к невозможности «цепного» переноса катионов и анионов растворителя.

4. Малая растворимость солей в органических растворителях — растворимы, в основном, соли сверхкислот, содержащие катионы щелочных металлов, NH_4^+ , $[\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_4]^+$, диалкилимидазолия и др. с анионами $[\text{BF}_4]^-$, $[\text{PF}_6]^-$, $\text{CF}_3\text{HSO}_3^-$ и других фторсодержащих анионов.

5. Более высокая стоимость и токсичность электролитов.

6. Гигроскопичность большинства неводных растворителей и резкое ухудшение свойств электролита даже при содержании воды порядка 0,1—1% (падение рабочих напряжений с 3,5 до 2 В, т.е. падение энергии и мощности в два раза).

На практике обычно используют смеси растворителей, например ацетонитрила и пропиленкарбоната, смесь 1,2-диметоксиэтана с пропиленкарбонатом [18] и др. Смешение растворителей позволяет добиться не только расширения температурного интервала жидкого состояния, но и изменения многих других параметров (вязкости, растворимости солей и пр.).

Авторами была проведена серия экспериментов: было изготовлено 6 суперконденсаторных ячеек одинаковой конструкции на основе одинаковых электродов (масса 61 мг, площадь 5 см², производство ОАО Воронежское специальное конструкторское бюро (ВСКБ) «Рикон»), с одной и той же солью (гексафторфосфат лития LiPF_6) в различных растворителях и их смесях. Были измерены ёмкость, параллельное и последовательное сопротивление СК. Измерения проводились методом циклической вольтамперометрии при скорости развертки 20 мВ/с и интервале напряжений 0—0,9 В, далее расчет параметров проводился по оригинальной методике, разработанной в Институте биохимической физики им. Н.М. Эммануэля РАН (ИБХФ РАН). Результаты измерений приведены в табл. 1.

Минимальное последовательное сопротивление показала ячейка на основе ацетонитрила, максимальной ёмкостью обладала ячейка на основе сме-

Таблица 1

Сравнение параметров опытных суперконденсаторных ячеек с различными неводными электролитами (идентичные электроды)

№ ячейки	Растворитель	Ёмкость		Сопротивление	
		$C_{\text{общ}}$, Ф	$C_{\text{уд}}$, Ф/г	$R_{\text{посл}}$, Ом	$R_{\text{шунт}}$, Ом
1	Ацетонитрил	2,70	88,5	0,8	105
2	Пропиленкарбонат	2,41	79,0	4,4	152
3	Ацетонитрил + пропиленкарбонат	2,84	93,1	1,2	140
4	Ацетонитрил + этиленкарбонат	2,71	88,5	1,3	1790
5	Пропиленкарбонат + этиленкарбонат	2,36	77,4	4,2	189
6	Ацетонитрил + пропиленкарбонат + этиленкарбонат	2,18	71,5	2,1	133

си ацетонитрила и пропиленкарбоната, а наилучшую совокупность параметров (ёмкость, сопротивление саморазряда и последовательное сопротивление) показала ячейка на основе смеси ацетонитрила и этиленкарбоната.

Конструктивные особенности суперконденсаторов

Достаточно важным фактором, влияющим на параметры СК, является их конструктивное исполнение. Существует несколько основных способов компоновки электродов в корпусе СК:

1. Наборная технология — электроды, разделенные мембранами-сепараторами, складываются в виде стопки, подобно батарее гальванических элементов. Этот способ применяется для создания суперконденсаторных батарей, рассчитанных на высокие рабочие напряжения (десятки вольт).

2. Намоточная технология — сложенные листы электродов, разделенные сепаратором, наматываются на валик. Этот способ используется для производства низковольтных (одноэлементных) СК с большой емкостью и низким рабочим напряжением 2,7 В (суперконденсаторы на неводных электролитах).

3. Складчатая упаковка — листы разделенных сепаратором электродов упакованы в виде гармошки. Параметры такие же, как в предыдущем случае, технология проще, но такая упаковка приводит к более быстрому падению характеристик изделия и в промышленности не используется.

Авторами были проведены испытания на скорость деградации ячеек различных конструкций: планарная однослойная, складчатая (планарная) многослойная и аксиальная многослойная. Использовались стандартные электроды и электролиты производства ОАО ВСКБ «Рикон». На рисунке показаны относительные изменения характеристик

после 100 циклов зарядки и разрядки при постоянном токе.

Таким образом, аксиальная многослойная (намоточная) конструкция обеспечивает наибольшую стабильность СК при циклировании. Это связано с большей симметрией цилиндрической ячейки, более равномерным распределением зарядов на поверхности электрода и, как следствие, с уменьшением локальных перенапряжений электролита, приводящих к ускоренной деградации электрохимической системы, газовыделению и перегреву.

Из приведённых данных видно, что средний запас энергии в СК промышленного производства лежит в диапазоне 1–6 Вт·ч/кг, удельная мощность тока в цепи составляет 1–7 кВт/кг.

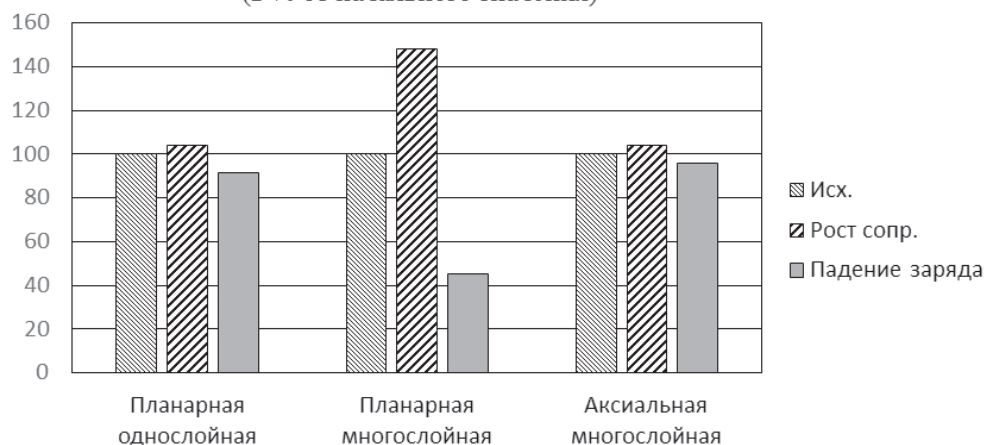
Технические аспекты и практическое применение систем аккумулирования энергии типа суперконденсаторов (ионисторов)

Главной особенностью СК является возможность достижения в них высоких значений удельного заряда и энергии на единицу массы при относительно высоких значениях мощностей зарядки и разрядки. Вместе с тем частотные характеристики СК отличаются от частотных характеристик диэлектрических и оксидных конденсаторов. В [20] показано, что на высоких частотах ёмкость и энергетические параметры СК зависят от ионно-транспортных характеристик электролита и от доступности внутренней поверхности пор — электрическая ёмкость и запас энергии СК уменьшаются с ростом рабочей частоты.

Как накопители электрической энергии, СК характеризуются следующими достоинствами:

— высокая удельная мощность как объёмная, так и массовая (до 1000 Вт/г);

Изменение параметров суперконденсаторов после 100 циклов
(в % от начального значения)



Изменение параметров суперконденсаторов в процессе зарядки-разрядки после 100 циклов

— быстрая подзарядка (ограничена током зарядного устройства);

— высокий КПД — до 95 % (как правило, нет дополнительного преобразования электрической энергии);

— возможность получения больших пусковых токов;

— простота определения уровня заряда ЭХ конденсаторов (однозначная зависимость от уровня напряжения на конденсаторе).

Основные недостатки СК:

— ограниченная удельная энергоемкость (на уровне десятков Вт·ч/кг);

— падение напряжения при разряде;

— высокая удельная стоимость энергии (до 10 USD за килоджоуль);

— повышенная пожарная опасность из-за большой запасаемой мощности;

— ограниченное и нестабильное выходное напряжение (необходимо сильноточные преобразователи-стабилизаторы);

— низкое напряжение на некоторых типах ионисторов;

— сравнительно высокий саморазряд.

На сегодняшний день существует множество крупных и малых компаний, производящих СК. Крупнейшие производители на мировом рынке — компании NEC, Maxwell и Epcos. В России суперконденсаторы производят такие компании, как ЗАО «Технокор», ОАО ВСКБ «Рикон» (г. Воронеж); переоборудовано производство электролитических конденсаторов), ЗАО «Элтон» (г. Троицк) и др. В табл. 2 приведены параметры суперконденсаторных батарей различных производителей.

Рассмотрим возможность применения СК для решения задач энергообеспечения летательных аппаратов.

Надёжность системы электроснабжения летательных аппаратов (ЛА) является одним из основополагающих факторов безопасности полёта. По-

этому предусматривается комплекс мер для надёжности функционирования и повышения живучести бортовой системы электроснабжения ЛА. Бортовое питание на воздушных судах характеризуется как изменяющейся мощностью источников питания, которое обусловлено различными режимами работы силовой установки, так и изменением нагрузки, которая определяется большим количеством потребителей электроэнергии и режимами их работы. В силу указанных причин целесообразным представляется рассмотреть возможность использования СК для поддержания тока в бортовой сети при снижении мощности источников и увеличении нагрузки.

На борту летательных аппаратов присутствует большое количество электропотребителей, работающих в периодическом кратковременном режиме (прежде всего, это электроприводы рулевых машинок для управления, например, органами механизации крыла и хвостового оперения, выпуска и уборки шасси, открывания дверей и т.д.), для питания которых возможно было бы использования СК. Например, можно указать, что на суперлайнере А-380 (и на некоторых других типах воздушных судов) для аварийного открывания дверей предусмотрено применение именно блока суперконденсаторов. Так, на каждом из аварийных выходов самолета А-380 установлены блоки из 54 СК элементов общей мощностью 130 Вт.

Аналогичные технические решения [20] проходят апробацию и при разработке полностью электрического самолета, на котором, по мнению специалистов, в системе энергообеспечения бортовых потребителей СК могут занять достойное место.

В последнее время имеет место интенсивное развитие беспилотных авиационных систем, как военного назначения, так и для решения широкого спектра гражданских задач в интересах пользователей. Действительно, силовая установка работает с максимальной нагрузкой при старте БЛА и его

Таблица 2

Сравнение удельных параметров суперконденсаторов различных производителей

Название, производитель	C, Ф	$U_{\text{макс}}$, В	$R_{\text{вн}}$, мОм	Масса, кг	Удельная энергия, Вт·ч/кг	Удельная мощность, кВт/кг
РСКМ0165Э486, ОАО ВСКБ «Рикон»	165	48	5,6	14,4	3,7	7,4
РСК0005M027, ОАО ВСКБ «Рикон»	5	2,7	97	0,0025	2,1	7,5
МКЭ-С-147-87С, ЗАО «Элтон»	147	90	24	83	1,2	1,0
BMOD0063 P125 B08, Maxwell	63	125	18	61	2,3	1,7
EMHSR-0062C0-125R0SR2, Nesscap	62	125	15	40	3,39	6,5
ESHSR-3000C0-002R7A5T, Nesscap	3000	2,7	0,14	0,535	5,6	6,2

маневрах, а при полете по заданному маршруту расход энергии сравнительно небольшой. Возможен такой вариант применения СК: при старте для максимально быстрого набора скорости и высоты можно использовать форсированный режим работы электродвигателя за счет энергии батареи СК с последующим ее отстрелом при переходе на полет по маршруту.

Сравним прогнозируемые параметры микро-БЛА [21]. Анализ литературы позволяет предположить, что в будущем ожидается создание микро-БЛА разведывательного назначения с массой 50 г и потребляемой мощностью до 10 Вт (90% потребляет двигатель, остальное — системы связи, навигации и управления). Такую мощность с двукратным запасом обеспечивает единственный СК РСК0005M027 производства ОАО ВСКБ «Рикон», но при этом запаса энергии оказывается достаточно на 1,9 с полета. Перспективным представляется использование СК в комбинации с аккумуляторами: быстрая подзарядка (в течение нескольких секунд) СК на технической станции, а впоследствии, в процессе транспортировки БЛА к месту назначения — подзарядка аккумуляторов БЛА уже от СК, с последующим запуском БЛА отдельно от суперконденсаторной установки, исключительно на аккумуляторах. Как альтернативный вариант, можно использовать планирующие БЛА без тягового двигателя, осуществляющие полет за счет начальной энергии, приобретенной при запуске с помощью суперконденсаторной установки.

Представляется перспективным применение СК в системах космической техники, работающих в периодическом кратковременном (импульсном) режиме. Типичными примерами таких устройств могут быть разного рода приводы (например, для открытия-закрытия люков между отсеками космической станции, система электромагнитной стыковки космических кораблей), импульсные двигатели для коррекции орбиты или маневрирования в процессе сближения космического корабля с орбитальной станцией [22].

Выводы

1. Использование суперконденсаторов в авиационной технике является перспективным направлением благодаря уникальному сочетанию максимально отдаваемой мощности и запасаемой энергии на единицу массы.

2. При разработке ионисторов значительным ресурсом увеличения ёмкости является использование редокс-процесса на электродах, позволяющее расширить рабочее окно напряжений.

3. При увеличении удельной поверхности электрода с целью увеличения зарядовой ёмкости следует учитывать доступность интерфейса электрода для конкретного типа электролита.

Библиографический список

1. Biao Zhang, Qing Bin Zheng, Zhen Dong Huang, Sei Woon Oh and Jang Kyo Kim. SnO₂-graphene-carbon nanotube mixture for anode material with improved rate capacities // Carbon. 2011. Vol. 49. No. 13, pp. 4524-4524.
2. Deng M.J., Chang J.K., Wang C.C., Chen K.W., Lin C.M., Tang M.T., Chen J.M., Lu K.T. High-Performance electrochemical pseudo-capacitor based on MnO₂ nanowires/Ni foam as electrode with a novel Li-ion quasi-ionic liquid as electrolyte // Energy & Environmental Science. 2011. Vol. 4, pp. 3942-3946.
3. Yu Guihua, Hu Liangbing, Liu Nian, Wang Huiliang, Vosgueritchian Michael, Yang Yuan, Cui Yi & Bao Zhenan. Enhancing the Supercapacitor Performance of Graphene/MnO₂ Nanostructured Electrodes by Conductive Wrapping // Nano Letters. 2011. Vol. 11. No. 10, pp. 4438-4442.
4. Салем P.P. Теория двойного слоя. — М.: Физматлит, 2003. — 105 с.
5. Ji Hengxing, Zhao Xin, Qiao Zhenhua, Jung Jeil, Zhu Yanwu, Lu Yalin, Zhang Li, MacDonald A.H. & Ruoff R.S. Capacitance of carbon-based electrical double-layer capacitors // Nature Communications. 2014. Vol. 5. URL: <http://www.nature.com/naturecommunications>
6. Huang Jingsong, Sumpter Bobby G., Meunier Vincent. A Universal Model for Nanoporous Carbon Supercapacitors Applicable to Diverse Pore Regimes, Carbon Materials, and Electrolytes // Chemistry. A European Journal. 2008. Vol. 14. No. 22, pp. 6614-6626.
7. ГОСТ 13144-79. «Методы определения удельной поверхности». М.: Изд-во стандартов. 1999. URL: <http://www.gosthelp.ru/gost/gost14517.html>
8. Pandey G.P., Rastogi A.C. Graphene-based all-solid-state supercapacitor with ionic liquid gel polymer electrolyte // MRS Proceedings. 2012. Vol. 1440. URL: <http://dx.doi.org/10.1557/opl.2012.1279>
9. Gao Han and Lian Keryn. Proton-conducting polymer electrolytes and their applications in solid supercapacitors: a review // RSC Advances. 2014. Vol. 4, pp. 33091-33113.
10. Placin F., Desvergne J.-P., and Lassegues J.-C. Organogel electrolytes based on a low molecular weight gelator: 2,3-Bis(n-decyloxy)anthracene // Chemistry Materials. 2001. Vol. 13, pp. 117-121.
11. Домрачев Г.А., Родыгин Ю.Л., Селивановский Д.А. Механохимически активированное разложение воды в жидкой фазе // Доклады Академии наук. 1993. Т. 329(2). № 2. С. 186-188.
12. Клосс А.И. Электрон-радикальная диссоциация и механизм активации воды // Доклады Академии наук СССР. 1988. Т. 303. № 6. С. 1403-1406.
13. Yoo Jung, Balakrishnan K., Huang J., Meunier V., Sumpter B.G., Srivastava A., Conway M., Reddy A.L., Yu Jin, Vajtai R., and Ajayan P.M. Ultrathin planar graphene

- supercapacitors // Nano Letters. 2011. Vol. 11. No. 4, pp.1423-1427.
14. Wang Hailiang, Liang Yongye, Mirfakhrai Tissaphern, Chen Zhuo, Casalogue Hernan Sanchez, Dai Hongjie. Advanced Asymmetrical Supercapacitors Based on Graphene Hybrid Materials // Nano Research. 2011. Vol. 4. Iss.8, pp. 729-736.
 15. Weijiang, Xiaozhong Wu, Jin Zhou, Feifei Guo, Shuping Zhuo, Hongyou Cui and Wei Xing. Reduced graphene oxide aerogel with high-rate supercapacitive performance in aqueous electrolytes // Nanoscale Research Letters. 2013. Vol. 8. No. 247. URL: <http://www.nanoscalereslett.com/content/8/1/247>.
 16. Молекулярные накопители энергии. Сайт ЗАО НПО «Технокор». URL: <http://texnokor.com/mne.php>
 17. Сайт ООО ВСКБ «Рикон». URL: <http://ricon.su/supercapacitor.html>
 18. Черножук Т.В., Дубовицкая В.Ю., Калугин О.Н. Электрическая проводимость и ассоциация V_4NBP_4 в смесях пропиленкарбоната с 1,2-диметоксиэтаном // Вестник Харьковського національного університету. 2009. № 870. Хімія. Вып. 17(40). С. 189-193.
 19. Деспотули А.Л., Андреева А.В. Создание новых типов тонкопленочных суперконденсаторов для микросистемной техники и микро(нано)электроники // Микросистемная техника. 2003. № 11. С. 2-10.
 20. Фетисов В.С., Тагиров М.И., Мухаметзянова А.И. Подзарядка электрических беспилотных летательных аппаратов: обзор существующих разработок и перспективных решений // Авиакосмическое приборостроение. 2013. №11. С.7-26.
 21. Попов В.А., Федутин Д.В. Развитие направления миниатюрных беспилотных летательных аппаратов за рубежом. 2013. URL: http://www.uav.ru/articles/mav_abroad.pdf
 22. Lukasz Mezyk, Lukasz Boruc, Arkadiusz Kobiera, Jan Kindracki, Karol Seweryn, Tomasz Rybus. Innovative Resistojet Propulsion System — Use in Robotic Space Platforms / В кн.: Aerospace Robotics II. Springer International Publishing. Editors: Sasiadek, Jerzy (Ed.), 2015, pp. 49-58.

PROMISING ENERGY ACCUMULATORS - SUPERCAPACITORS: OPERATION PRINCIPLE AND IMPLEMENTATION FOR AEROSPACE ENGINEERING

Bibikov S.B.^{1*}, Maltsev A.A.^{1}, Koshelev B.V.^{2***},
Zudov K.A.^{3****}, Kudrov M.A.^{3*****}**

¹ N.M. Emanuel Institute of Biochemical Physics RAS,
IBCP RAS, 4, Kosygin str., Moscow, 119334, Russia

² Moscow Aviation Institute (National Research University),
MAI, 4, Volokolamskoe shosse, Moscow, A-80, GSP-3, 125993, Russia

³ Moscow Institute of Physics and Technology (State University),
MIPT (SU), 9, Institutskiy per., Dolgoprudny, Moscow region, 141700, Russia

* e-mail: sbb.12@yandex.ru

** e-mail: sadnesscurer@gmail.com

*** e-mail: borisko47@yandex.ru

**** e-mail: xzudov@mail.ru

***** e-mail: mkudrov@mail.ru

Abstract

The purpose of the paper is to disclose the potentialities for improvements of supercapacitors, or so called ionistors, characteristics - one of the most promising types of energy storage devices along with expansion of their implementation area in aerospace engineering.

Based on the analysis of the theoretical and experimental research results published by the developers in this area, as well as original studies, the authors present several ways of improvement of supercapacitor characteristics, first of all, their charge capacity and accumulated energy. It is proposed in particular to optimize the structure and the material of the electrode.

For electrodes based on nanodispersed layered graphite structures the authors show the necessity and possibility of the availability of nanoporous electrode surface for electrolyte ions consideration.

Another approach for increasing capacitance is a rational choice of an electrolyte. Different variants of aqueous and non-aqueous electrolytes, as well as solid electrolyte are analyzed in the paper. Advantages and drawbacks of various types of electrolytes are shown. To increase the energy accumulated by ionistors as well as extend the voltage range it is proposed to use non-aqueous electrolytes and create «nonsymmetrical» ionistors with redox process involved. Experimental testing of identical supercapacitor cells with different

electrolyte solutions and their mixtures showed that the mixture of acetonitrile and ethylene-carbonate provided the best set of supercapacitor parameters (specific capacitance, self-discharge resistance and series resistance).

The authors carried out additional testing of supercapacitor cells of various constructions with standard domestic electrodes and electrolytes to evaluate the rate of degradation process. Supercapacitors with multilayer axial structure demonstrated the highest parameter stability.

Comparative analysis of supercapacitors characteristics produced by Russian and foreign manufacturers was carried out.

Possible areas of supercapacitor implementation in aerospace engineering were studied with allowance for the peculiarities of their characteristics (high specific power and relatively small discharge time).

Supercapacitors can be effectively used for various short-term power applications, drives, etc. in combination with other power sources. We suppose that developing power sources for unmanned aerial vehicles can be the most efficient area of implementation of superconductors.

Keywords: supercapacitor, ionistor, graphene, energy accumulator, unmanned aerial vehicle.

References

- Biao Zhang, Qing Bin Zheng, Zhen Dong Huang, Sei Woon Oh, and Jang Kyo Kim. SnO₂-graphene-carbon nanotube mixture for anode material with improved rate capacities. *Carbon*, 2011, vol. 49, no.13, pp. 4524-4524.
- Deng M.J., Chang J.K., Wang C.C., Chen K.W., Lin C.M., Tang M.T., Chen J.M., Lu K.T. High-Performance electrochemical pseudo-capacitor based on MnO₂ nanowires/Ni foam as electrode with a novel Li-ion quasi-ionic liquid as electrolyte. *Energy & Environmental Science*, 2011, vol. 4, pp. 3942-3946.
- Yu Guihua, Hu Liangbing, Liu Nian, Wang Huiliang, Vosgueritchian Michael, Yang Yuan, Cui Yi & Bao Zhenan. Enhancing the Supercapacitor Performance of Graphene/MnO₂ Nanostructured Electrodes by Conductive Wrapping. *Nano Letters*, 2011, vol. 11, no. 10, pp. 4438-4442.
- Salem R.R. *Teoriya dvojnogo sloya* (Theory of Double Layer), Moscow, Fizmatlit, 2003, 105 p.
- Ji Hengxing, Zhao Xin, Qiao Zhenhua, Jung Jeil, Zhu Yanwu, Lu Yalin, Zhang Li, MacDonald A.H. & Ruoff R.S. Capacitance of carbon-based electrical double-layer capacitors. *Nature Communications*, 2014, vol. 5, available at: <http://www.nature.com/naturecommunications>
- Huang Jingsong, Sumpter Bobby G., Meunier Vincent. A Universal Model for Nanoporous Carbon Supercapacitors Applicable to Diverse Pore Regimes, Carbon Materials, and Electrolytes. *Chemistry. A European Journal*, 2008, vol. 14, no. 22, pp. 6614-6626.
- Metody opredeleniya udel'noi poverkhnosti. GOST 13144-79* (Methods of Determination of Specific Surface. State Standard 13144-79). Moscow. Standarty, 1999, available at: <http://www.gosthelp.ru/gost/gost14517.html>
- Pandey G.P., Rastogi A.C. Graphene-based all-solid-state supercapacitor with ionic liquid gel polymer electrolyte. *MRS Proceedings*, 2012, vol. 1440, available at: <http://dx.doi.org/10.1557/opl.2012.1279>
- Gao Han and Lian Keryn. Proton-conducting polymer electrolytes and their applications in solid supercapacitors: a review. *RSC Advances*, 2014, vol. 4, pp. 33091-33113.
- Placin F., Desvergne J.-P., and Lassegues J.-C. Organogel electrolytes based on a low molecular weight gelator: 2,3-Bis(n-decyloxy) anthracene. *Chemistry Materials*, 2001, vol. 13, pp. 117-121.
- Domrachev G.A., Rodygin Yu.L., Selivanovskii D.A. *Doklady Akademii nauk*, 1993, vol. 329(2), no. 2, pp.186-188.
- Kloss A.I. *Doklady Akademii nauk SSSR*, 1988, vol. 303, no. 6, pp. 1403-1406.
- Yoo Jung, Balakrishnan K., Huang J., Meunier V., Sumpter B.G., Srivastava A., Conway M., Reddy A.L., Yu Jin, Vajtai R., and Ajayan P.M. Ultrathin planar graphene supercapacitors. *Nano Letters*, 2011, vol. 11, no. 4, pp. 1423-1427.
- Wang Hailiang, Liang Yongye, Mirfakhrai Tissaphern, Chen Zhuo, Casalongue Hernan Sanchez, Dai Hongjie. Advanced Asymmetrical Supercapacitors Based on Graphene Hybrid Materials. *Nano Research*, 2011, vol. 4, issue 8, pp. 729-736.
- Weijiang Xiaozhong Wu, Jin Zhou, Feifei Guo, Shuping Zhuo, Hongyou Cui and Wei Xing. Reduced graphene oxide aerogel with high-rate supercapacitive performance in aqueous electrolytes. *Nanoscale Research Letters*, 2013, vol. 8, no. 247, available at: <http://www.nanoscalereslett.com/content/8/1/247>
- Molekulyarnye nakopiteli energii*, available at: <http://texnkor.com/mne.php>
- VSKB "Rikon"*, available at: <http://ricon.su/supercapacitor.html>
- Chernozhuk T.V., Dubovitskaya V.Yu., Kalugin O.N. *Vestnik Khar'kovskogo natsional'nogo universiteta*, 2009, no. 870, issue 17(40), pp. 189-193.
- Despotuli A.L., Andreeva A.V. *Mikrosistemnaya tekhnika*, 2003, no. 11, pp. 2-10.
- Fetisov V.S., Tagirov M.I., Mukhametzyanova A.I. *Aviakosmicheskoe priborostroenie*, 2013, no. 11, pp. 7-26.
- Popov V.A., Fedutinov D.V. *Razvitie napravleniya miniatyurnykh bespilotnykh letatel'nykh apparatov za rubezhom*, 2013, available at: http://www.uav.ru/articles/mav_abroad.pdf
- Jukasz Mkiyk, Jukasz Boruc, Arkadiusz Kobiera, Jan Kindracki, Karol Seweryn, Tomasz Rybus. Innovative Resistojet Propulsion System – Use in Robotic Space Platforms. *Aerospace Robotics II*. Springer International Publishing, 2015, pp. 49-58.