

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ ТОКОВ ЗАРЯДА-РАЗРЯДА В СУПЕРКОНДЕНСАТОРАХ¹

Аннотация.

Актуальность и цели. Суперконденсаторы – это устройства накопления электрической энергии, которые находят практическое применение в различных системах: в ветряных турбинах, фотовольтаических системах, биомедицинских сенсорах, гибридных машинах и электромобилях. Эти электрохимические устройства представляют собой конденсаторы с органическим или неорганическим электролитом, в которых двойной электрический слой на границе раздела электрода и электролита выступает в роли «обкладок». Для увеличения площади двойного электрического слоя используют электроды с высокоразвитой поверхностью, изготовленные из пористых материалов на основе активированного угля или вспененных металлов. Также электроды предлагалось создавать на основе активированных пленок углеродных нанотрубок, оксида графена и других материалов. Малая толщина двойного электрического слоя, сравнимая с размерами молекул растворителя (5–10 нм), а также большая площадь поверхности электродов обеспечивают большую емкость, малые по сравнению с аккумуляторами времена заряда и высокую удельную плотность накапливаемой энергии. Существует необходимость в разработке уточняющих моделей и методов диагностики суперконденсаторов.

Материалы и методы. Исследована кинетика токов заряда-разряда в образцах двухслойных суперконденсаторов фирмы Panasonic с номинальной емкостью 0,22 Ф в широком диапазоне времен от 0,1 до 10⁴ с. В них используется органический электролит, а в качестве электродов – активированный уголь в виде мелкодисперсной фракции. Релаксация тока анализировалась с помощью модели линейного отклика. Проведены измерения по циклической зарядке постоянным током, на основе которых рассчитаны зависимости емкости и внутреннего сопротивления суперконденсатора от напряжения. Исследовано влияние температуры, внешнего напряжения и предыстории зарядки на характеристики суперконденсатора.

Результаты. Релаксация в исследуемых суперконденсаторах недебаевская. На малых временах зависимость тока от времени близка к закону растянутой экспоненты $i(t) \propto \exp(-t^\beta/\tau^\beta)$, где β принимает значения в диапазоне от 0,5 до 0,7. Для саморазряда характерно $\beta = 0,5$. На больших временах асимптотика кинетических кривых степенная $i(t) \propto t^{-\alpha}$, при этом α принимает значения в диапазоне от 0,8 до 1,2. Рост температуры приводит к уменьшению внутреннего сопротивления, что сказывается на изменении показателя степенного закона и тенденции к сквозной проводимости, а также уменьшению масштабного параметра закона растянутой экспоненты. Вычислены зависимости емкости и внутреннего сопротивления суперконденсатора от напряжения по кривым циклической зарядки постоянным током.

Выводы. В отличие от обычных конденсаторов, реакция исследуемого суперконденсатора (при рабочих напряжениях 3–5 В) на вариации режима зарядки не согласуется с теорией линейного отклика. Наблюдаемые зависимости

¹ Работа выполнена при поддержке Министерства образования и науки РФ в рамках государственного задания 2014/296.

емкости и внутреннего сопротивления суперконденсатора от напряжения объясняются включением дополнительных перколяционных путей и изолированных пор в процесс релаксации при повышении напряжения. Свойства суперконденсатора вследствие длительных перезарядок ухудшаются: снижается емкость и увеличивается внутреннее сопротивление. Зависимости емкости от напряжения для новых конденсаторов А и В практически совпадают, хотя $r(U)$ различаются. Мы связываем это различие с большей чувствительностью эффективного сопротивления (нежели емкости) к случайным реализациям пористых электродов.

Ключевые слова: суперконденсатор, кинетика токов заряда-разряда, релаксация тока, кривые циклической зарядки.

A. S. Ambrozevich, R. T. Sibatov, V. V. Uchaykin, E. V. Morozova

EXPERIMENTAL STUDY OF CHARGING-DISCHARGING CURRENTS IN SUPERCAPACITORS

Abstract.

Background. Supercapacitors are electric energy storage devices, which find application in various systems: wind turbines, photovoltaic systems, biomedical sensors and hybrid cars. These electrochemical devices are capacitors with an organic or inorganic electrolyte, where electrical double layers at the interface between electrodes and the electrolyte serve as plates. To increase the area of the electrical double layer electrodes porous or foamed metals are used. Also, the electrodes based on activated carbon nanotubes, graphene oxide and other materials have been proposed recently. The small thickness of the electrical double layer, comparable to the size of the solvent molecules (5-10 nm), as well as the large surface area of the electrodes provide large capacitance, short charging periods, in comparison with batteries, and high specific density of accumulated energy. There is a need for refinement of models and diagnostic methods for supercapacitors.

Materials and methods. The kinetics of charging-discharging currents in the Panasonic two-layer supercapacitor samples with nominal capacitance of 0.22 F was studied in a wide range of time periods from 0.1 to 10^4 sec. In these samples, an organic electrolyte and electrodes on the basis of the activated carbon of the fine fraction type were used. Relaxation of current was analyzed in the framework of a linear response model. Voltage dependencies of capacitance and internal resistance were calculated via the measured curves of cyclic charging by direct current. The influence of temperature, external voltage, and charging prehistory on the supercapacitor characteristics was also studied.

Results. Relaxation in the studied supercapacitor samples is non-Debye. At short time periods, relaxation of current is close to the stretched exponential law $i(t) \propto \exp(-t^\beta/\tau^\beta)$ with β parameter values in the range from 0.5 to 0.7. For self-discharging, $\beta = 0.5$ is typical. For long time period, the asymptotic behavior of current is exponential $i(t) \propto t^{-\alpha}$, with α values in the range from 0.8 to 1.2. Increase in temperature leads to a decrease in internal resistance, which affects the change in the index of the power law and the tendency to pass-through conduction, as well as reducing the scale parameter of the stretched exponential law. The dependencies of capacitance and internal resistance of the supercapacitor on voltage were found via the measured curves of cyclic charging by direct current.

Conclusions. Unlike ordinary capacitors, the response of the supercapacitor samples (at operating voltages of 3-5 V) to variation of charging regimes is not consistent with the linear response model. The observed voltage dependencies of capacitance and internal resistance can be explained by the inclusion of additional percolation paths and isolated pores in the relaxation process with increasing voltage. The supercapacitor properties deteriorate due to the prolonged charging-discharging cycles, capacitance is reduced and internal resistance is increased. The voltage dependencies of capacitance for the new samples A and B are similar, but $r(U)$ is sufficiently different. This difference can be attributed to greater sensitivity of effective resistance (rather than capacitance) to random realizations of the porous electrodes.

Key words: supercapacitor, charging-discharging current kinetics, current relaxation, cyclic charging curves.

Введение

Суперконденсаторы (ультраконденсаторы, ионисторы) – это устройства накопления электрической энергии, которые сейчас находят практическое применение в различных системах: в ветряных турбинах, фотовольтаических системах, биомедицинских сенсорах, гибридных машинах и электромобилях (подробнее см. [1–5]). Эти электрохимические устройства представляют собой конденсаторы с органическим или неорганическим электролитом, в которых двойной электрический слой на границе раздела электрода и электролита выступает в роли «обкладок». Для увеличения площади двойного электрического слоя используют электроды с высокоразвитой поверхностью, изготовленные из пористых материалов на основе активированного угля или вспененных металлов. Также электроды предлагалось создавать на основе активированных пленок углеродных нанотрубок [6], оксида графена [7] и других материалов [8–13]. Малая толщина двойного электрического слоя, сравнимая с размерами молекул растворителя (5–10 нм), а также большая площадь поверхности электродов обеспечивают большую емкость, малые по сравнению с аккумуляторами времена заряда и высокую удельную плотность накапливаемой энергии.

В настоящей работе представлены результаты экспериментальных исследований образцов двухслойных суперконденсаторов фирмы Panasonic. В них используется органический электролит, а в качестве электродов – активированный уголь в виде мелкодисперсной фракции. Исследованы образцы с номинальной емкостью 0,22 Ф. Проведены измерения по циклической зарядке постоянным током, на основе которых рассчитаны зависимости емкости и внутреннего сопротивления суперконденсатора от напряжения.

1. Материалы и методы исследования

Для экспериментального исследования процессов заряда и разряда конденсаторов использовали установку, схема которой приведена на рис. 1,а. Измеряли падение напряжения на резисторе R при заряде (или разряде) конденсатора с помощью универсального цифрового вольтметра В7-78, обеспечившего высокую точность и воспроизводимость результатов. Для заряда конденсатора использовали стабилизированный источник питания PPS-1022. Перед проведением эксперимента суперконденсатор выдерживали в закороченном состоянии не менее суток для полного разряда. В связи с длительностью измерений (постоянная времени цепи заряда и разряда составляет сотни секунд) была организована работа установок под управлением персональной ЭВМ типа

IBM PC с автоматической регистрацией тока и времени и сохранением результатов измерений на жестком диске. Взаимодействие вольтметра с персональной ЭВМ осуществлялось по интерфейсу «канал общего пользования (КОП)».

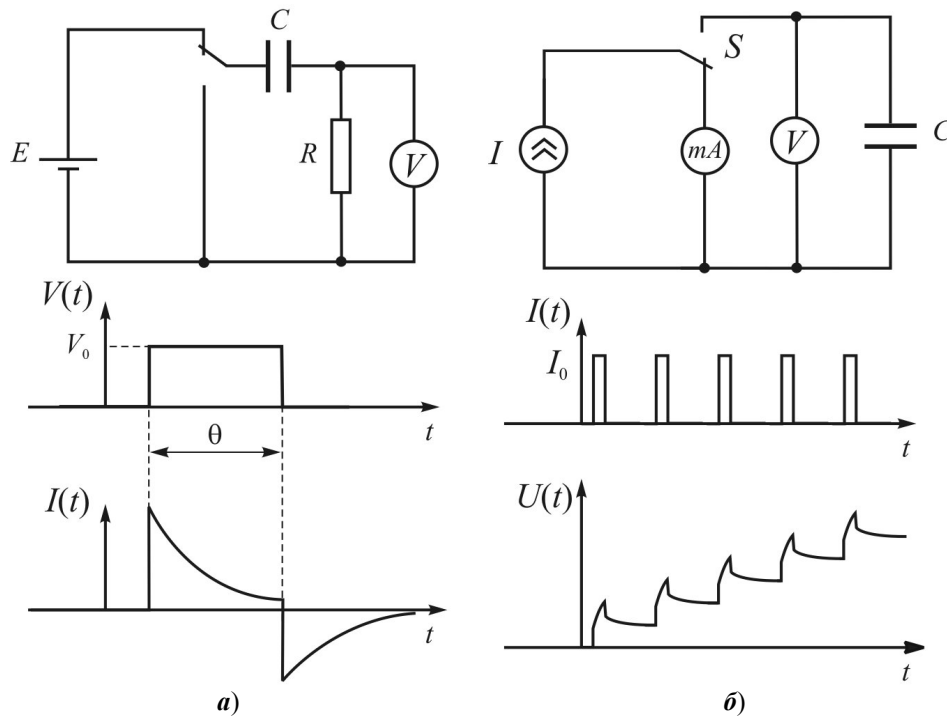


Рис. 1. Схема измерения токов заряда и разряда конденсатора, использованная в настоящей работе, и характерные временные зависимости напряжения, приложенного к конденсатору, и тока в цепи (а); схема для исследования циклической зарядки суперконденсатора постоянным током, и характерные временные зависимости напряжения и тока (б)

С целью расчета зависимости емкости и внутреннего сопротивления суперконденсатора от напряжения были проведены измерения по циклической зарядке постоянным током (рис. 1, б). Для заряда конденсатора был изготовлен стабилизатор («источник») тока, обеспечивающий стабильный ток заряда конденсатора не зависящий от напряжения на нем. В процессе измерений конденсатор периодически заряжался постоянным током, а затем выдерживался в отключенном состоянии. При этом регистрировалось напряжение на нем. Работа установки осуществлялась под управлением ПЭВМ.

2. Результаты и обсуждение

На рис. 2 показаны кривые заряда-разряда суперконденсатора (0,22 Ф) при двух различных напряжениях источника: 2 и 4 В. Время заряда $\theta = 1,5 \cdot 10^4$ с. Начальный участок успешно описывается законом растянутой экспоненты $I/I_0 \approx \exp\{-(t/\tau)^\beta\}$. На больших временах релаксация степенная ($\propto t^{-\alpha}$). Для случая 2 В: $\tau = 39$ с, $\beta = 0,7$, $\alpha = 0,85$. Для случая 4 В:

$\tau = 15,1$ с, $\beta = 0,57$, и $\alpha = 0,7$ для зарядной кривой, $\alpha = 0,92$ – для разрядной. Наблюдаемое различие может быть вызвано несколькими причинами. Во-первых, при повышении напряжения в действие могут вступать дополнительные перколяционные пути и заряжаться поры, недоступные при меньших напряжениях. Разрядка этих пор характеризуется долговременной релаксацией, что и обуславливает указанное различие. Вторая причина может быть связана с особенностями процесса формирования двойного электрического слоя для конкретного суперконденсатора. Для исследованного нами суперконденсатора максимально допустимое напряжение составляет 5,5 В; приближение к этому уровню может инициировать процессы разрушения электролита и ухудшать изоляционные свойства двойного электрического слоя.

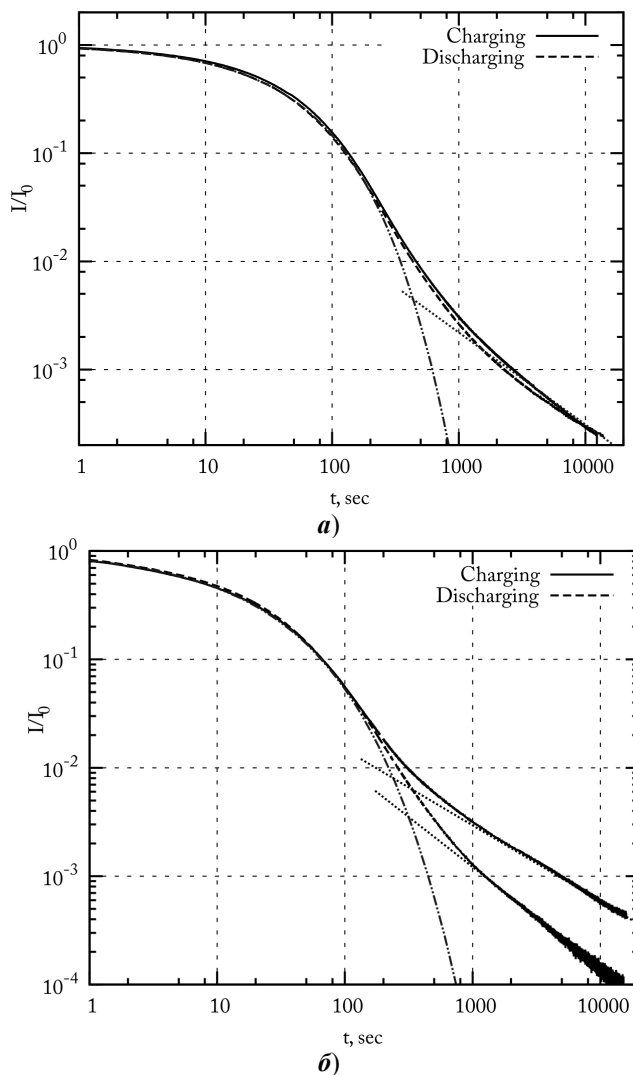


Рис. 2. Кинетика зарядного и разрядного токов суперконденсатора. Напряжение источника $V_0 = 2$ В (а) и $V_0 = 4$ В (б). Штрих-пунктирные линии – графики функции растянутой экспоненты $\exp(-at^n)$, точечные линии соответствуют степенным зависимостям

При исследовании влияния предыстории (процесса зарядки) на кривые разряда варьировалось время заряда θ (рис. 3). Аппроксимируются эти зависимости теми же формулами, где β принимает значения в диапазоне от 0,5 до 0,7, а α – от 0,8 до 1,2.

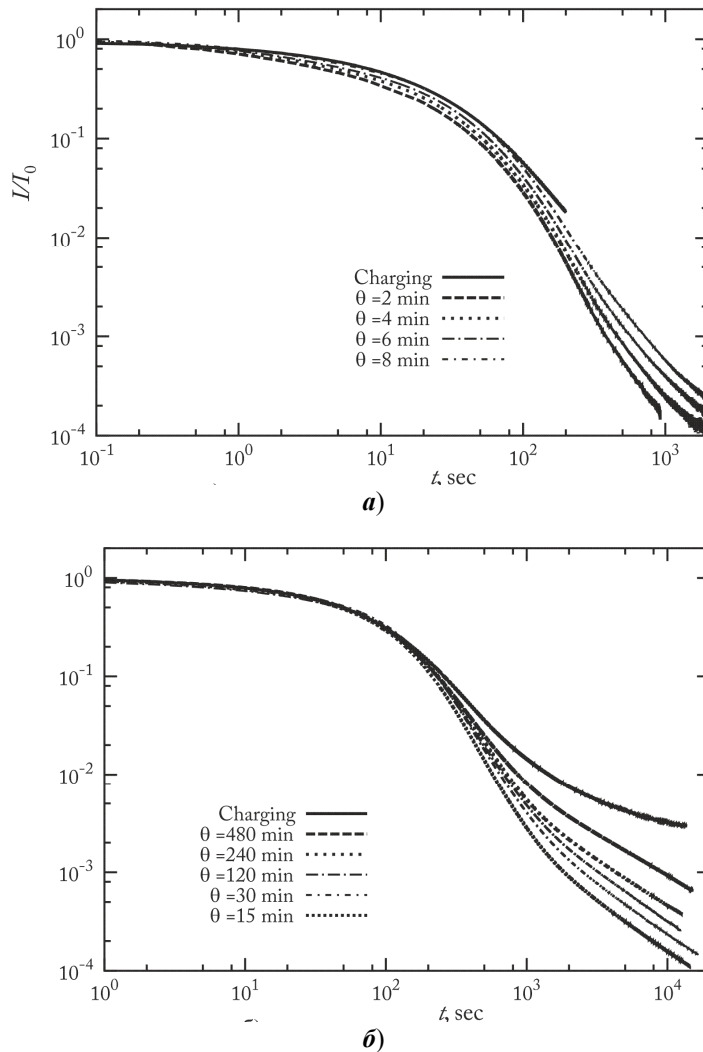


Рис 3. Кинетика зарядного и разрядного токов суперконденсатора при малых временах заряда (а) θ (1 мин, 2 мин, 4 мин, 8 мин) и при больших временах заряда (б) θ (15 мин, 30 мин, 60 мин, 120 мин, 240 мин, 480 мин)

В процессе обработки результатов было замечено нарушение линейности отклика (разрядки) относительно входящего сигнала (зарядки). Под линейностью здесь понимается однородная линейность, когда передаточная функция инвариантна относительно сдвига во времени $K(t, t') = K(t - t')$. Для специальной проверки этого факта были произведены измерения релаксации тока использованного ранее суперконденсатора при значениях $\theta = 0,25; 0,5; 1; 2; 4; 8$ мин. Как оказалось, модель линейного отклика удовлетворительно описывает кинетику тока только для значений $\theta < 1$ мин.

Это означает, что в случае малых значений θ успевают зарядиться только поверхностные фракции пористого электрода; при этом морфология материала практически не играет никакой роли.

Были проведены измерения кинетики заряда (рис. 4,а) и разряда (рис. 4,б) при трех различных температурах (25, 50, 70 °C). Рост температуры приводит к уменьшению внутреннего сопротивления, что сказывается на изменении показателя степенного закона и тенденции к сквозной проводимости, а также на изменении масштабного параметра закона растянутой экспоненты.

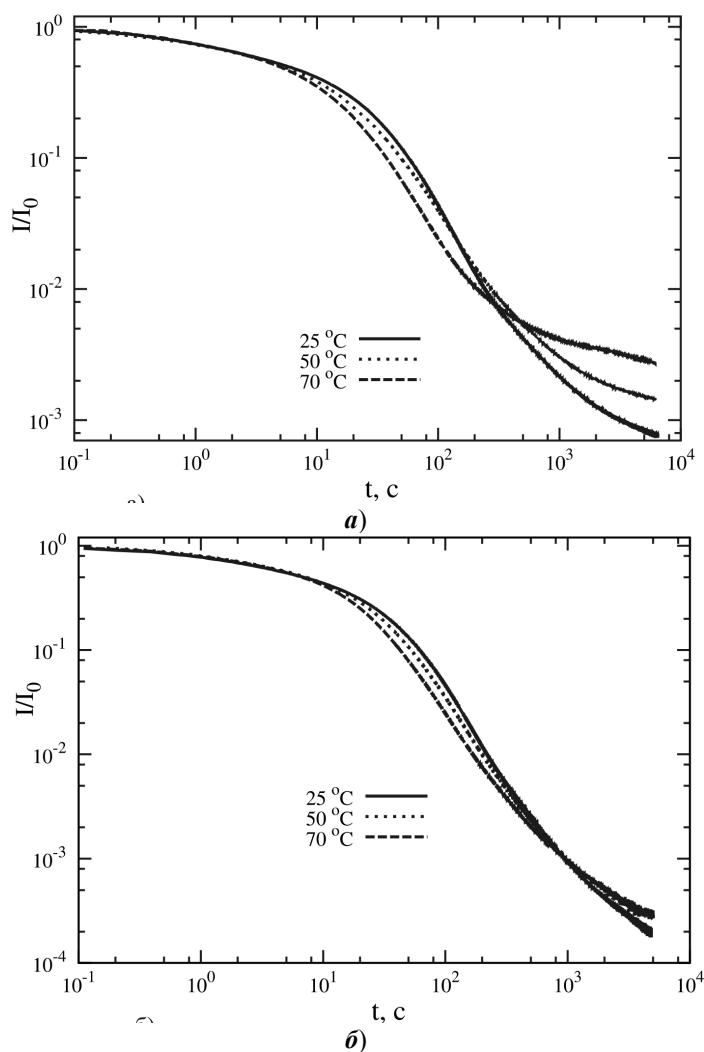


Рис 4. Кривые заряда (а) и разряда (б) при температурах 25, 50 и 70 °C

Вычисленные на основе данных, представленных на рис. 5, зависимости емкости и внутреннего сопротивления от напряжения показаны на рис. 6. Кривые *A*, *B* и *C* соответствуют трем различным конденсаторам с одинаковой номинальной емкостью (0,22 Ф). Внутреннее сопротивление определялось по скачку напряжения $I r^*$ в момент включения (см. рис. 5,б) источника тока

(штриховые линии на рис. 6,б) и Ir после размыкания соединения с источником (сплошные линии на рис. 6,б). Емкость вычислялась по формуле $C = \Delta Q / \Delta U$, где $\Delta Q = I\tau$, τ – длительность кратковременной зарядки (см. рис. 5,б). Измерения выполнены со следующими значениями $\tau = 5$ или 10 с, период одного цикла $T = 60$ с. Конденсатор C до циклической зарядки постоянным током претерпел порядка 100 циклов длительной (≈ 1000 с) зарядки-разрядки. Конденсаторы А, В новые. Свойства суперконденсатора вследствие длительных перезарядок ухудшаются: снижается емкость и увеличивается внутреннее сопротивление. Зависимости емкости от напряжения для новых конденсаторов А и В практически совпадают, хотя $r(U)$ различаются. Это различие, вероятно, связано с большей чувствительностью эффективного сопротивления (нежели емкости) к случайным реализациям пористых электродов.

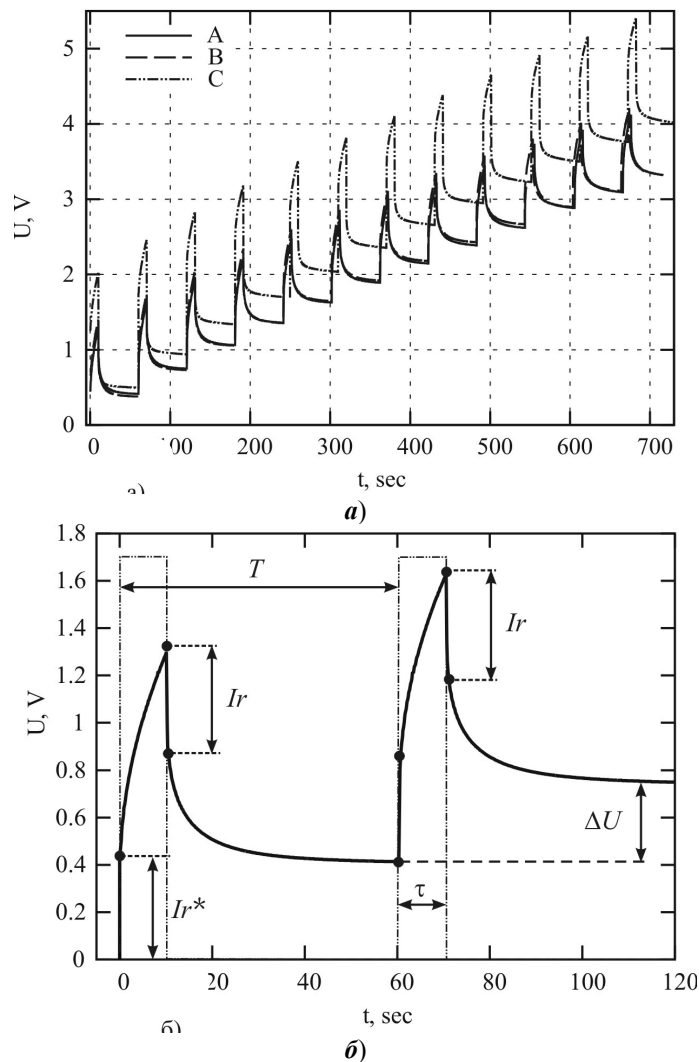


Рис 5. Напряжение на суперконденсаторе в процессе циклической зарядки постоянным током

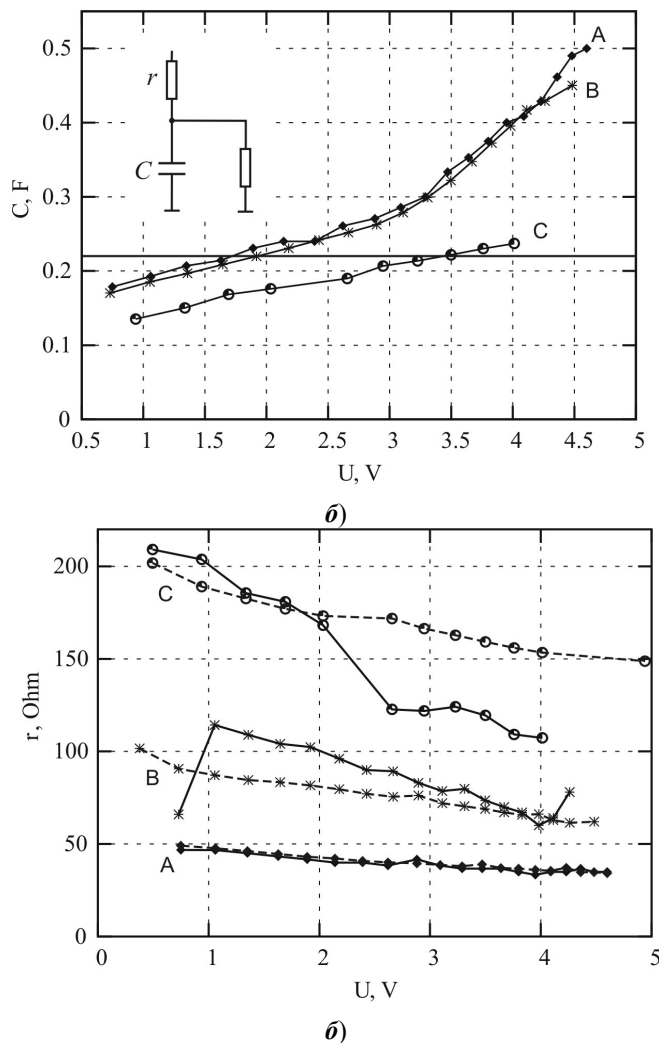


Рис. 6. Зависимость емкости и внутреннего сопротивления от напряжения
(на вставке – простейшая эквивалентная схема суперконденсатора)

Заключение

В работе исследованы токи заряда-разряда суперконденсаторов фирмы Panasonic в широком диапазоне времен от 10^{-1} до 10^4 с. Измерения выполнены для различных значений внешнего напряжения и сопротивления нагрузки. Во всех случаях релаксация недебаевская. На малых временах зависимость тока от времени близка к закону растянутой экспоненты $i(t) \propto \exp(-t^\beta/\tau^\beta)$, где β принимает значения в диапазоне от 0,5 до 0,7. Для саморазряда характерно $\beta = 0,5$. На больших временах асимптотика кинетических кривых степенная $i(t) \propto t^{-\alpha}$, при этом α принимает значения в диапазоне от 0,8 до 1,2. Установлено, что, в отличие от обычных конденсаторов, реакция исследуемого суперконденсатора (при рабочих напряжениях 3–5 В) на вариации режима зарядки не согласуется с теорией линейного отклика.

Рост температуры приводит к уменьшению внутреннего сопротивления, что сказывается на изменении показателя степенного закона и тенденции к сквозной проводимости, а также уменьшении масштабного параметра закона растянутой экспоненты.

Были проведены измерения по циклической зарядке постоянным током, на основе которых рассчитаны зависимости емкости и внутреннего сопротивления суперконденсатора от напряжения. Характер зависимости емкости от напряжения объясняется включением дополнительных перколяционных путей и изолированных пор в процесс релаксации при повышении напряжения. Свойства суперконденсатора вследствие длительных перезарядок ухудшаются: снижается емкость и увеличивается внутреннее сопротивление. Зависимости емкости от напряжения для новых конденсаторов А и В практически совпадают, хотя $r(U)$ различаются. Мы связываем это различие с большей чувствительностью эффективного сопротивления (нежели емкости) к случайным реализациям пористых электродов.

Список литературы

1. **Conway, B. E.** Electrochemical supercapacitors: Scientific Fundamentals and Technological Applications / B. E. Conway. – New Yourk, 1999. – Ch. 14.
2. **Schneuwly, A.** Properties and applications of supercapacitors: From the state-of-the-art to future trends / A. Schneuwly, R. Gallay. – Rossens, Switzerland, 2000.
3. **Chen, Y. F.** Principles and applications of supercapacitors / Y. F. Chen, Y. Y. Li, M. G. Deng // Electronic Components and Materials. – 2008. – Vol. 27(4). – P. 6.
4. **Winter, M.** What are batteries, fuel cells, and supercapacitors? / M. Winter, R. J. Brodd // Chemical Reviews. – 2004. – Vol. 104 (10). – P. 4245–4270.
5. **Sharma, P.** A review on electrochemical double-layer capacitors / P. Sharma, T. S. Bhatti // Energy Conversion and Management. – 2010. – Vol. 51 (12). – P. 2901–2912.
6. Shape-engineerable and highly densely packed single-walled carbon nanotubes and their application as super-capacitor electrodes / D. N. Futaba, K. Hata, T. Yamada, T. Hiraoka, Y. Hayamizu, Y. Kakudate, O. Tanaike, H. Hatori, M. Yumura, S. Iijima // Nature Materials. – 2006. – Vol. 5 (12). – P. 987–994.
7. Highly conductive and porous activated reduced graphene oxide films for high-power supercapacitors / L. L. Zhang, X. Zhao, M. D. Stoller, Y. Zhu, H. Ji, S. Murali, R. S. Ruoff // Nano Letters. – 2012. – Vol. 12 (4). – P. 1806–1812.
8. **Wang, Y.** Supercapacitor devices based on graphene materials / Y. Wang, Z. Shi, Y. Huang, Y. Ma, C. Wang, M. Chen, Y. Chen // The Journal of Physical Chemistry C. – 2009. – Vol. 113(30). – P. 13103–13107.
9. **Frackowiak, E.** Carbon materials for supercapacitor application / E. Frackowiak // Physical Chemistry Chemical Physics. – 2007. – Vol. 9 (15). – P. 1774–1785.
10. **Buller, S.** Modeling the dynamic behavior of supercapacitors using impedance spectroscopy / S. Buller, E. Karden, D. Kok, R. W. De Doncker // IAS Annual Meeting "Industry Applications Conference". IEEE. – 2001. – Vol. 4. – P. 2500–2504.
11. **Uchaikin, V.** Memory regeneration phenomenon in dielectrics: the fractional derivative approach / V. Uchaikin, R. Sibatov, D. Uchaikin // Physica Scripta. – 2009. – T. 136. – P. 014002.
12. **Vermillion, R. E.** Nonlinearity in high-C capacitors / R. E. Vermillion // European Journal of Physics. – 1998. – Vol. 19 (2). – P. 173.
13. **Bertrand, N.** Fractional non-linear modelling of ultracapacitors / N. Bertrand, J. Sabatier, O. Briat, J. M. Vinassa // Communications in Nonlinear Science and Numerical Simulation. – 2010. – Vol. 15 (5). – P. 1327–1337.

References

1. Conway B. E. *Electrochemical supercapacitors: Scientific Fundamentals and Technological Applications*. New Yourk, 1999, part 14.
2. Schneuwly A., Gallay R. *Properties and applications of supercapacitors: From the state-of-the-art to future trends*. Rossens, Switzerland, 2000.
3. Chen Y. F., Li Y. Y., Deng M. G. *Electronic Components and Materials*. 2008, vol. 27 (4), p. 6.
4. Winter M., Brodd R. J. *Chemical Reviews*. 2004, vol. 104 (10), pp. 4245–4270.
5. Sharma P., Bhatti T. S. *Energy Conversion and Management*. 2010, vol. 51 (12), pp. 2901–2912.
6. Futaba D. N., Hata K., Yamada T., Hiraoka T., Hayamizu Y., Kakudate Y., Tanaike O., Hatori, Yumura M., Iijima S. *Nature Materials*. 2006, vol. 5 (12), pp. 987–994.
7. Zhang L. L., Zhao X., Stoller M. D., Zhu Y., Ji H., Murali S., Ruoff R. S. *Nano Letters*. 2012, vol. 12 (4), pp. 1806–1812.
8. Wang Y., Shi Z., Huang Y., Ma Y., Wang C., Chen M., Chen Y. *The Journal of Physical Chemistry C*. 2009, vol. 113 (30), pp. 13103–13107.
9. Frackowiak E. *Physical Chemistry Chemical Physics*. 2007, vol. 9 (15), pp. 1774–1785.
10. Buller S., Karden E., Kok D., R. W. De Doncker *IAS Annual Meeting "Industry Applications Conference". IEEE*. 2001, vol. 4, pp. 2500–2504.
11. Uchaikin V., Sibatov R., Uchaikin D. *Physica Scripta*. 2009, vol. 136, p. 014002.
12. Vermillion R. E. *European Journal of Physics*. 1998, vol. 19 (2), p. 173.
13. Bertrand N., Sabatier J., Briat O., Vinassa J. M. *Communications in Nonlinear Science and Numerical Simulation*. 2010, vol. 15 (5), pp. 1327–1337.

Амброзевич Александр Сергеевич

кандидат физико-математических наук,
доцент, кафедра инженерной физики,
Ульяновский государственный
университет (Россия, г. Ульяновск,
ул. Льва Толстого, 42)

E-mail: ambrozevich@mail.ru

Ambrozevich Aleksandr Sergeevich

Candidate of physical and mathematical
sciences, associate professor,
sub-department of engineering physics,
Ulyanovsk State University (42 Lva
Tolstogo street, Ulyanovsk, Russia)

Сибатов Ренат Тимергалиевич

доктор физико-математических наук,
доцент, кафедра теоретической физики,
Ульяновский государственный
университет (Россия, г. Ульяновск,
ул. Льва Толстого, 42)

E-mail: ren_sib@bk.ru

Sibatov Renat Timergalievich

Doctor of physical and mathematical
sciences, associate professor,
sub-department of theoretical physics,
Ulyanovsk State University (42 Lva
Tolstogo street, Ulyanovsk, Russia)

Учайкин Владимир Васильевич

доктор физико-математических наук,
профессор, кафедра теоретической
физики, Ульяновский
государственный университет
(Россия, г. Ульяновск,
ул. Льва Толстого, 42)

E-mail: uchaikin@gmail.com

Uchaykin Vladimir Vasil'evich

Doctor of physical and mathematical
sciences, professor, sub-department
of theoretical physics, Ulyanovsk State
University (42 Lva Tolstogo street,
Ulyanovsk, Russia)

Морозова Екатерина Владимировна
аспирант, Ульяновский государственный
университет (Россия, г. Ульяновск,
ул. Льва Толстого, 42)

Morozova Ekaterina Vladimirovna
Postgraduate student, Ulyanovsk State
University (42 Lva Tolstogo street,
Ulyanovsk, Russia)

E-mail: kat-valezhanina@yandex.ru

УДК 538.956

Амброзевич, А. С.

Экспериментальные исследования токов заряда-разряда в супер-конденсаторах / А. С. Амброзевич, Р. Т. Сибатов, В. В. Учайкин, Е. В. Морозова // Известия высших учебных заведений. Поволжский регион. Физико-математические науки. – 2014. – № 4 (32). – С. 164–175.