

УДК 544.636

В.Ю. Ізотов

ЗАЛЕЖНІСТЬ ІНТЕГРАЛЬНОЇ ЄМНОСТІ КОНДЕНСАТОРІВ ПОДВІЙНОГО ЕЛЕКТРИЧНОГО ШАРУ ВІД ПОТЕНЦІАЛУ

The paper studies the dependence of supercapacitor's integral capacity on potential. We prove that the capacity as a linear function depends on the potential. We also show that the neglect of the potential's influence on supercapacitor capacity can result in significant failures at calculation of energy intensity.

Вступ

Стрімкий розвиток електротранспорту, систем зв'язку, космічної техніки терміново потребує нових високопотужних перезаряджуваних джерел живлення, здатних швидко накопичувати та з високим ККД віддавати енергію потужними імпульсами. Основою таких джерел перш за все є конденсатори подвійного електричного шару (суперконденсатори), які при питомій енергоємності в кілька ват-годин на кілограм спроможні віддавати накопичену енергію потужними імпульсами тривалістю кілька секунд і працювати в широкому інтервалі температур протягом тривалого часу.

Безумовний прогрес у створенні нових удосконалених конденсаторів подвійного електричного шару базується на незаперечних успіхах, досягнутих у розумінні електрохімічних процесів, які проходять у суперконденсаторах під час їхньої експлуатації. Проте залишається невирішеним ряд фундаментальних питань. Так, деякі автори вважають [1, 2], що ємність залежить від струму, яким заряджається (розряджається) суперконденсатор. На сьогодні чіткої відповіді на це питання немає. Крім того, систематично не досліджено зв'язок ємності пристрою з різницею потенціалів на його електродах, а також не встановлено, наскільки істотно впливає цей зв'язок на робочі характеристики суперконденсатора. Вирішенню зазначеної проблеми і присвячена ця стаття.

Постановка задачі

Мета – дослідити залежність інтегральної ємності конденсатора подвійного електричного шару від різниці потенціалів на його електродах з метою отримання більш повної інформації про його технічні характеристики.

Постановка експерименту й аналіз експериментальних даних

Як об'єкт дослідження було вибрано макет конденсатора подвійного електричного шару, електрохімічна система якого складається з поруватих вугільних електродів у контакті з органічним електролітом. Полярizaційні складники катодів та анодів у макеті було виготовлено з однакового композитного матеріалу, до складу якого входили активований вугільний матеріал та зв'язуюче. Активованим матеріалом слугувала вугільна тканина АУВМ "Дніпро", а зв'язуючим – тефлонова емульсія. Масове співвідношення між ними становило 93:7 % відповідно. Крім зазначеного активованого матеріалу було також досліджено вугільну тканину марки "Бусофіт" й активні вугільні порошки, створені на базі карбіду титану та карбіду молібдену. При виготовленні електродів розмелену вугільну тканину змішували зі зв'язуючим і методом вальцювання отримували їх товщиною 90–100 мкм. Колектор струму виготовлявся з алюмінієвої фольги завтовшки 20 мкм. Розділення електродів у макеті здійснювалось за допомогою пористого поліпропіленового сепаратора фірми "Celgard-2400" товщиною 20 мкм. Як електроліт використовувався 1,3 М триетилметиламоній тетрафторборат в ацетонітрилі.

Макети суперконденсаторів заряджались до потенціалів 2,5; 2,25; 2; 1,75 та 1,5 В, а потім розряджались до нуля. З метою зменшення похибки експерименту, пов'язаної із впливом ефекту перерозподілу заряду [3, 6], макет суперконденсатора витримувався при потенціалі протягом шести годин. Як було показано в праці [6], цього часу досить для того, щоб нехтувати зміною напруги, обумовленою перерозподілом зарядів в об'ємі електродів. Роз-

ряд відбувався постійними струмами 2; 1,5; 1; 0,5 і 0,1 А. Розряд та контроль за цим процесом здійснювалися за допомогою приладу циклування суперконденсаторів АТГ фірми "National Instruments" (США). Вимірювання проводились при температурі +25 °С.

Внутрішній опір макета суперконденсатора, визначений методом циклування (заряд/розряд) у гальваностатичному режимі, становив $R_{in} = 0,032$ Ом. За величинами внутрішнього опору та часу розряду для кожного значення струму було розраховано інтегральну ємність макета суперконденсатора c за формулою

$$c = \frac{It}{U_0 - IR_{in}}, \quad (1)$$

де I , t – струм і час розряду відповідно; U_0 – початкова різниця потенціалів на зовнішніх клеммах макета суперконденсатора. Дані вимірів і розрахунків наведено в таблиці з урахуванням об'єму електрохімічної комірки.

У таблиці подано значення питомої інтегральної ємності, яку було обчислено з урахуванням об'єму електрохімічної системи макета суперконденсатора, що становив 2,75 см³. Як видно з таблиці, питома ємність макета суперконденсатора практично не залежить від електрики, якою здійснювався розряд. Проте чітко простежується її залежність від потенціалу. Співвідношення між питомою інтегральною ємністю та U досить добре апроксимується лінійною функцією. Припускаючи, що така залежність виникає при всіх значеннях потенціалів, починаючи з нуля, її можна описати рівнянням

$$C(U) = C_0 + \alpha U, \quad (2)$$

де C_0 – питома ємність при нульовій різниці потенціалів на зовнішніх клеммах макетів; α –

коефіцієнт пропорційності, як кут нахилу графіка $C = f(U)$. Для досліджуваної системи $\alpha = 1,8 \text{ Ф} \cdot \text{В}^{-1} \cdot \text{см}^{-3}$.

Із врахуванням рівняння (2) накопичена питома енергія визначатиметься за формулою

$$\int_0^{U_0} Ud[UC(U)] = \frac{C_0 U_0^2}{2} + \frac{2\alpha U_0^3}{3}. \quad (3)$$

При традиційних розрахунках питомої енергії, накопиченої в суперконденсаторах, користуються формулою $W = \frac{CU_0^2}{2}$, де C –

питома ємність суперконденсатора при максимальному значенні потенціалу. В нашому випадку це ємність, яка відповідає потенціалу 2,5 В, тобто $C = C(U = 2,5 \text{ В})$. Відхилення накопиченої питомої енергії, розрахованої за формулою (3), від накопиченої питомої енергії, обчисленої за традиційною формулою, описується рівнянням $\Delta = \frac{(C - C_0)100\%}{3C}$ і для досліджуваної системи становить 20 %.

Розглянемо випадок, коли конденсатор подвійного електричного шару розряджається на зовнішнє навантаження з постійною питомою потужністю. Це один із найцікавіших режимів використання суперконденсаторів. На практиці такий режим реалізується шляхом розряду на змінне зовнішнє навантаження, яке працює таким чином, що суперконденсатор розряджається на нього з постійною потужністю. Процес припиняється тоді, коли потенціал на зовнішніх клеммах суперконденсатора сягне половини його початкового потенціалу.

Для моделі конденсатора подвійного електричного шару з урахуванням залежності його ємності від потенціалу зазначений вище режим експлуатації буде описуватись такою системою рівнянь:

Таблиця. Залежність питомої інтегральної ємності макета суперконденсатора з електродами з вугільної тканини АУВМ "Дніпро" від різниці потенціалів на його зовнішніх клеммах для різних значень струмів розряду

U, В	I, А									
	2		1,5		1		0,5		0,1	
	t, с	C, Ф·см ⁻³	t, с	C, Ф·см ⁻³	t, с	C, Ф·см ⁻³	t, с	C, Ф·см ⁻³	t, с	C, Ф·см ⁻³
2,5	32	12,1	49	10,9	78	11,5	157	11,5	783	11,4
2,25	27	11,3	47	11,7	67	11,0	130	10,6	671	10,9
2,0	23	10,9	37	10,4	55	10,2	110	10,1	572	10,5
1,75	19	10,4	31	10,0	45	9,6	93	9,8	481	10,0
1,5	16	10,3	25	9,4	40	9,9	78	9,6	393	9,6

$$U = I(R_n(t) + R_{in}); \quad (4)$$

$$I = \frac{dQ(U)}{dt}; \quad (5)$$

$$Q(U) = C(U)U, \quad (6)$$

де $Q(U)$ – заряд, накопичений на суперконденсаторі; $R_n(t)$ – опір зовнішнього навантаження, який залежить від величини струму I , що протікає в системі. Функціональна залежність $R_n(t)$ описується рівнянням

$$P = I^2 R_n(t), \quad (7)$$

де P – постійна потужність, з якою макет суперконденсатора розряджається на зовнішнє навантаження. Після нескладних перетворень отримуємо рівняння, яке описує розряд суперконденсатора:

$$\frac{dU^2}{dt} (C_0 + 2\alpha U)^2 R_{in} - (C_0 + 2\alpha U)U \frac{dU}{dt} + P = 0, \quad (8)$$

з нього випливає

$$\frac{dU}{dt} = \frac{U - \sqrt{U^2 - 4PR_{in}}}{2(C_0 + 2\alpha U)R_{in}}. \quad (9)$$

Далі з рівняння (9) знаходимо час (t), упродовж якого макет суперконденсатора розряджається від потенціалу U_0 до потенціалу $U_0/2$. Енергія, що виділяється при цьому на зовнішньому навантаженні при розряді з постійною потужністю, розраховується за формулою $w = Pt$. Зауважимо, що зазвичай при побудові експериментальної залежності енергія вимірюється не в джоулях, а у ват-годинах. Тому при проведенні розрахунків енергію зручно перевести у ват-години. Після переходу до питомих значень енергії ($W = w/V$) і потужності ($p = P/V$) одержимо остаточний вираз

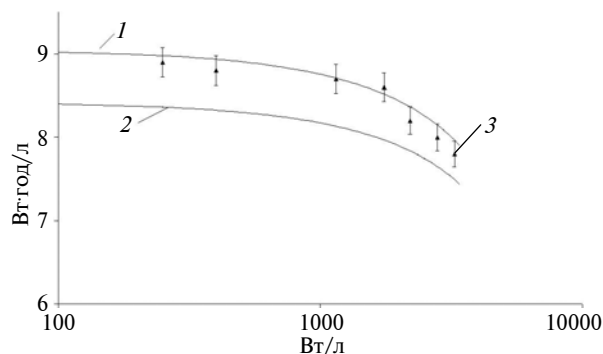
$$W = \frac{C_0 U_0^2}{14400} \left[\frac{4R_{in} Vp}{U_0^2} \ln \left(\frac{1-b(1)}{\frac{1}{2}-b\left(\frac{1}{4}\right)} \right) + b(1) + \frac{3}{4} - \frac{1}{2} b\left(\frac{1}{4}\right) \right] + \frac{\alpha U_0^3}{10800} \left[\frac{7}{8} + b(1)^3 - b\left(\frac{1}{4}\right)^3 \right];$$

$$b(1) = \sqrt{1 - \frac{4R_{in} Vp}{U_0^2}};$$

$$b\left(\frac{1}{4}\right) = \sqrt{1/4 - \frac{4R_{in} Vp}{U_0^2}},$$

де V – об'єм електрохімічної комірки макета конденсатора подвійного електричного шару, зазначеного вище.

На рисунку наведено теоретичні й експериментальні залежності, які описують розряд макета суперконденсатора в режимі постійної потужності. Як видно з цього рисунка, експериментальні дані більше збігаються з теоретичною кривою, побудованою з урахуванням залежності ємності макета суперконденсатора від потенціалу.



Залежність питомої енергії від питомої потужності для макета суперконденсатора з електродами з вугільної тканини АУВМ "Дніпро" при розряді в режимі постійної потужності: 1 – з урахуванням залежності ємності від потенціалу; 2 – для випадку, коли ємність вважається постійною; 3 – експериментальні дані

Це вказує на необхідність врахування залежності ємності від потенціалу при проведенні розрахунків енергетичних характеристик суперконденсатора.

Висновки

Аналіз експериментальних даних, проведений для макетів суперконденсаторів, виготовлених з використанням різних активованих вугільних матеріалів, свідчить про те, що ємність лінійно зростає зі збільшенням потенціалу, і ця залежність має універсальний характер. Можна вважати, що вона відображає властивості електрохімічної системи пористий вугільний електрод–органічний електроліт.

Теоретичні оцінки енергоємності суперконденсатора, проведені без урахування залежності

його ємності від потенціалу, призводять до занижених значень. Тому не можна вважати, що повною характеристикою суперконденсатора є лише його електрична ємність. Для належної характеристики енергоємності суперконденсатора потрібно надавати додаткову інформацію, яка характеризує специфіку його електрохімічної системи, а саме значення коефіцієнта, що визначає залежність ємності від потенціалу.

Дослідження впливу складових електрохімічної системи (структури пористого вугільного матеріалу, складу електроліту тощо) на коефіцієнт пропорційності α з метою його збільшення має не тільки теоретичний, але й значний практичний інтерес. Вказане слід розглядати як орієнтир для науковців, котрі працюють над створенням нових активованих матеріалів та електролітів для суперконденсаторів.

1. *Maletin Yu., Strizhakova N., Podmogilny S. et al.* Physicochemical Origins of EDLC Performance Improvement: APCT Approach to Record-Breaking Ultracapacitors // Proc. of the 18th Seminar on Double Layer Capacitors and Hybrid Energy Storage Devices. Deerfield Beach, FL, USA. December 8–10, 2008. – P. 224–229.
2. *Maletin Yu., Strizhakova N., Podmogilny S. et al.* Next Generation of APCT Ultracapacitors: High Performance, Low Cost, Safety // Proc. of the Advanced Automobile & Battery Conf. Tampa, FL, USA. May 12–16, 2008. – P. 95–99.
3. *Black J., Andreas A.* Effect of Charge Redistribution on Self-Discharge of Electrochemical Capacitors // *Electrochimica Acta.* – 2009. – 5. – P. 3568–3574.
4. *Black J., Andreas A.* Prediction of the Self-Discharge Profile of an Electrochemical Capacitor Electrode in the Presence of Both Activation-Controlled Discharge and Charge Redistribution // *J. of Power Sources.* – 2010. – 195. – P. 929–935.
5. *Kowal J., Avaroglu E., Chamekh F. et al.* Detailed Analysis of the Self-Discharge of Supercapacitors // *Ibid.* – 2011. – 196. – P. 573–579.
6. *Ізотов В.Ю., Рудницька Г.А., Громадський Д.Г. та ін.* Особливості саморозряду суперконденсаторів на основі пористих вугільних матеріалів та органічного електроліту // *Відновлювана енергетика.* – 2011. – № 2. – С. 37–42.

Рекомендована Радою
інженерно-хімічного факультету
НТУУ "КПІ"

Надійшла до редакції
28 лютого 2011 року