

Ковалюк Захар Дмитриевич

д-р физ.-мат. наук, профессор

Юрценюк Сидор Прокопович

главный конструктор

Семенчук Иван Иванович

аспирант

Институт проблем материаловедения им. И.Н. Францевича

Национальной Академии наук Украины, Черновицкое отделение

Zakhar D. Kovalyuk

Dr. Phys. & Math. Sc., Professor

Sidor P. Yurtsenyuk

chief designer

Ivan I. Semenchuk

postgraduate

Institute of Materials Science, I.M. Frantsevich

National Academy of Sciences of Ukraine, Chernivtsi Department

ОБ ИНДУКТИВНО-ПОДОБНОМ ЭФФЕКТЕ В СУПЕРКОНДЕНСАТОРЕ

ABOUT THE INDUCTIVE-LIKE EFFECTS IN THE SUPERCAPACITOR

Аннотация. В работе исследуются пористые углеродные материалы, полученные методом пиролиза из органического сырья растительного происхождения активированного в среде гидроксида калия, в качестве электродной компоненты суперконденсаторов (СК). Обнаружен эффект, проявление которого подобно поведению индуктивности в цепи переменного тока.

Ключевые слова: суперконденсатор, растительное сырье, индуктивность, электрод.

Summary. Porous carbon materials are investigated as an electrode component of supercapacitors (SC). The materials are obtained from vegetable organic raw materials by using a technique of pyrolysis with a subsequent activation in a potassium hydroxide solution. We have found an effect of which is similar to that of inductance in a.c. circuits.

Keywords: supercapacitor, plant material, inductance, electrode.

Научный и практический интерес к накопителям электрической энергии на базе суперконденсаторов (СК) обусловлен отсутствием альтернативных устройств, заполняющих нишу между классическими химическими аккумуляторами и электролитическими конденсаторами. Основой формирования электродов СК является активный электродный материал, в качестве которого используются в настоящее время различные пористые материалы для достижения высоких значений эффективной внутренней поверхности, необходимой для достижения высокой удельной емкости [1].

В настоящее время наиболее широко для этой цели используются активированные нанопористые угле-

родные материалы [2]. В отдельную группу можно выделить активированные объемно-пористые углеродные материалы, полученные пиролизом органического сырья растительного происхождения. Благодаря многообразию доступности, экологической чистоте, естественной воспроизводимости, веществом растительного происхождения в данное время уделяется повышенное внимание со стороны разработчиков СК [3].

С целью выбора наиболее эффективно работающих в качестве поляризационной компоненты электродов СК нами проводятся активированных объемно-пористых углеродных материалов, получаемых методом термической деструкции разных видов растительного сырья [4].

Пиролиз (карбонизацию) растительного сырья проводили в кварцевой реторте в невысоком вакууме (~10 Па) при постоянной откачке реакционного объема на протяжении 50–60 мин, при температуре 650–660 °С. Применяется метод резкого нагрева (термоудар).

Реторту, загруженную сырьем и откачанную до рабочего давления, помещали в предварительно нагретую до рабочей температуры трубчатую электропечь. На всем протяжении процесса рабочий объем находился под постоянной откачкой. По завершении процесса карбонизации реторту извлекали из печи и при постоянной откачке поддерживали естественному охлаждению до комнатной температуры.

Процесс активации проводили при температуре ≈900 °С в щелочной среде. Карбонизованный материал пропитывали 30% водным раствором щелочи – КОН, в открытой ампуле загружали в реторту рабочий объем которой откачивали до остаточного давления 50–70 Па. Затем реторту, не отключая от вытяжной системы, помещали в предварительно нагретую до рабочей температуры трубчатую электропечь. Время выдержки в печи определяли по остаточному давлению 3–4 Па (зависит от рабочего объема реторты и количества загруженного материала). Охлаждение – как при карбонизации.

Исследования основных качественных характеристик полученных активированных материалов проводили на макетных образцах СК с водным раствором электролита (6М КОН). В разборной ячейке помещали два электрода из чистого (без добавок) углеродного материала весом по 0,02 г. Электроды разделены пропитанной раствором электролита сепараторной бумагой БАХИТ-48 толщиной 48–52 мкм изготовленной из асбеста АХО-2 по ТУ 21-22-3-81 в два слоя.

Процесс циклирования (заряд/разряд) проводили на установках SERIES2000 BATTERY TEST SYSTEM фирмы MACCOR (США), обеспечивающей программные задания различных режимов циклирования, а также время переключения ≤ 0,01 с.

Исследуя пористые углеродные материалы, полученные методом пиролиза из органического сырья растительного происхождения активированного в среде гидроксида калия, в качестве электродной компоненты суперконденсаторов (СК), обнаружен эффект, проявление которого подобно поведению индуктивности в электроцепи переменного тока. В моменты переключений от заряда на разряд (или наоборот) происходит выброс напряжения на величину ΔU выше заданной величины зарядного напряжения (или – наоборот ниже минимального значения разрядного напряжения), что аналогично наличию в цепи индуктивности [5, 6].

Проведенные измерения зависимости величины ΔU от величины тока заряд/разряда (при заряд/раз-

ряде постоянным током $I_3 = I_p = \text{const}$) указывают на уменьшение ΔU при возрастании I, причем эта зависимость носит линейный характер и при некотором значении I ΔU=0. При дальнейшем увеличении I скачек напряжения происходит в обратную сторону, что подобно падению напряжения на внутреннем сопротивлении СК. При переходе от разряда к заряду наблюдается аналогичная ситуация с обратным знаком.

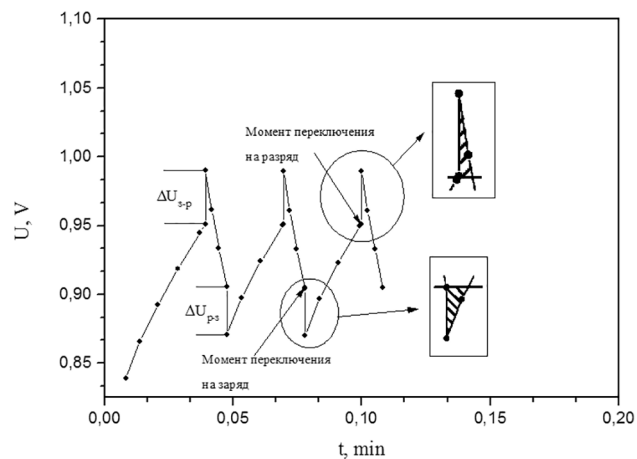


Рис. 1: Циклирование СК с водным раствором электролита (6М КОН) с электродами полученного пористого углеродного материала: заряд $I_3 = 0,002$ А, разряд $R_H = 300$ Ом

На рис. 1 представлено циклограмму заряд/разряда СК с водным раствором электролита (6М КОН) и электродами по 0,032 г пористого углеродного материала в режиме: заряд током $I_3 = 0,002$ А, разряд на постоянную нагрузку $R_H = 300$ Ом. Как видно из рис. 1, СК заряжается до заданного напряжения 0,95 В, но в момент переключения на разряд наблюдается скачек напряжения выше заданного на величину $\Delta U_{з-р}$. Аналогично при переходе от разряда на заряд происходит скачек напряжения, ниже минимального напряжения до которого разрядился СК, на величину $\Delta U_{р-з}$.

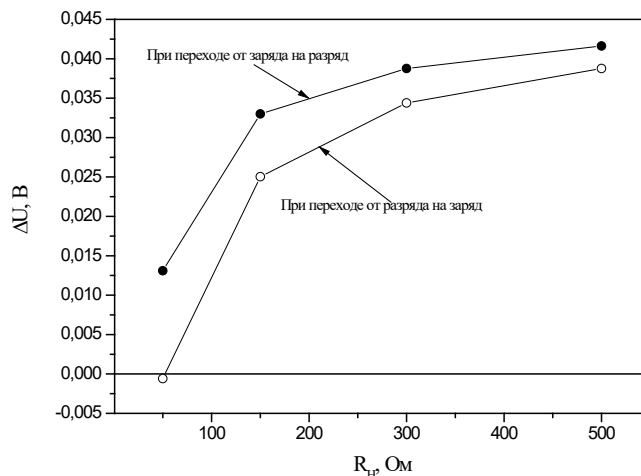


Рис. 2: Зависимость $\Delta U_{з-р}$ и $\Delta U_{р-з}$ от величины R_H

На рис. 2 представлено зависимости $\Delta U_{з-р}$ и $\Delta U_{р-з}$ от величины R_H . Как видно, эти зависимости имеют нелинейный характер, так как при разряде СК на $R_H=const$ напряжение на нем уменьшается по экспоненциальному закону. При перерасчете на соответствующие значения мгновенных токов эти зависимости приобретают линейный характер.

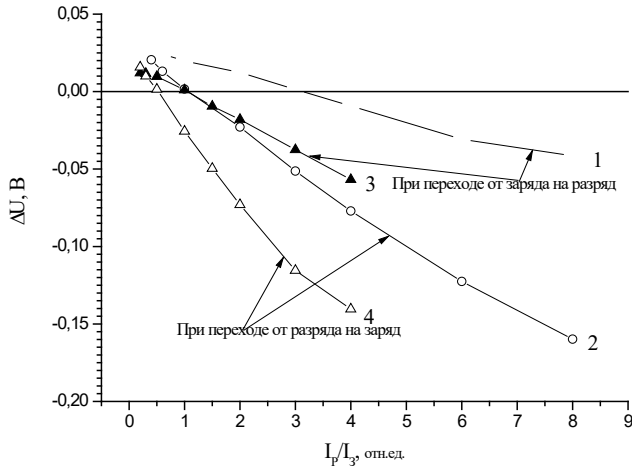


Рис. 3: Зависимость $\Delta U_{з-р}$ и $\Delta U_{р-з}$ от соотношения I_p/I_3 .

На рис. 3 представлено зависимости $\Delta U_{з-р}$ и $\Delta U_{р-з}$ от соотношения I_p/I_3 . Как видно из рис. 3 при изменении соотношения I_p/I_3 изменяется наклон к оси абсцисс.

Заряд и разряд СК проводили также в режиме постоянного тока $I_3=const, I_p=const$. Однако, в моменты переключений этот режим нарушается, так как происходит изменение направления тока, а время такого изменения не может быть бесконечно малым. Каким бы коротким не было время переключения, оно имеет свою протяженность. Обозначим время переключения от заряда на разряд (или наоборот) — $\Delta t_{пер}$. За это короткое время в электроцепи, в которой находится испытуемый СК, происходит изменение направления тока. Такой процесс адекватный переменному току некоторой частоты. Напряжение в электроцепи, при включении СК на разряд, согласно законам электрических цепей должно распределиться на сопротивлении нагрузки и на внутреннем сопротивлении СК. Однако, как видно из эксперимента, происходит резкий скачок напряжения выше «э.д.с.» СК (в данном случае «э.д.с.» СК означает заданное максимальное значение напряжения до которого зарядился СК). Этот эффект наблюдается как при переключении на разряд в режиме $I_3 = I_p = const$, так и при переключении на разряд на большую нагрузку (1 КОм). Кроме того, как видно из рис. 1, разряд СК начинается не с величины напряжения соответствующей «э.д.с.» СК, а с точки соответствующей напряжению — «э.д.с.» СК+ ΔU и при различных режимах разряда напряже-

ние на СК уменьшается до значения «э.д.с.» СК на протяжении различного времени — от нескольких секунд (при $I_3 = I_p = const$) до 1–2 мин (при $R_H = const$). То есть, происходит накопление энергии выше заданного значения на емкостной составляющей. Если предположить, что данный эффект носит индуктивный характер, то эту излишнюю энергию (см. вставку рис. 1) можно описать уравнением:

$$W = \frac{LI^2}{2} \tag{1}$$

При заряд/разряде постоянным током ($I=const$) из (1), учитывая, что $U=f(t)$ получим:

$$L = \frac{2}{I} \int U(t) dt \tag{2}$$

Согласно (2) проведена оценка величины индуктивности проявляемой в моменты переключений от заряда на разряд и наоборот. Таким образом, получены значения индуктивности при переходе от заряда на разряд $L_{з-р} \approx 4 \cdot 10^{-2}$ Н, при переходе от разряда на заряд $L_{р-з} \approx 9,7 \cdot 10^{-2}$ Н.

Данные значения индуктивности получены из результатов измерений в режиме: заряд постоянным током, разряд на постоянную нагрузку. При этом режиме в процессе разряда происходит изменение как величины напряжения на СК, так и изменение величины разрядного тока. Поэтому затруднительно установить зависимость скачка напряжения от величины тока. Разность в величине индуктивности $L_{з-р}$ и $L_{р-з}$ может быть обусловлена разностью $\Delta U_{з-р}$ $\Delta U_{р-з}$, т.е. в (2) необходимо учитывать, что

$$\Delta U_{з-р} = U(t) = \Delta U_u - \Delta U_r \tag{3}$$

где ΔU_u — скачек напряжения за счет индуктивности, ΔU_r — падение напряжения на активном сопротивлении СК.

В случае перехода от разряда на заряд имеем

$$\Delta U_{р-з} = U(t) = \Delta U_u + \Delta U_r \tag{4}$$

Таким образом, для каждого режима измерений будем иметь конкретные значения ΔU_u и ΔU_r . Так для проведенного выше расчета $L_{з-р}$ и $L_{р-з}$ без учета ΔU_r среднее значение $L = 6,85$ Н, что соответствует, в рамках допустимых ошибок, значению полученному с использованием формул (3) и (4).

Таким образом, формулу (2) следует записать в виде:

$$L = \frac{2}{I} \int (\Delta U_u \pm \Delta U_r) dt \tag{5}$$

Из (5) видно, что при увеличении тока разряда уменьшается вклад индуктивности и в некоторый момент наступает ситуация, когда вклад падения напряжения на активном сопротивлении СК становится

преобладающим. Тогда рассматривается как бы «классический» случай: распределение падений напряжений на активном сопротивлении СК и внешней нагрузки ($R_{\text{н}}$). Но проведенные в данной работе исследования, показали, что такой подход приводит к ошибочному определению внутреннего сопротивления СК.

Литература

1. В.Е Conway, Electrochemical supercapacitors. Scientific fundamentals and technological applications (N. Y.: Kluwer Academic / Plenum Publ.: 1999).
2. Бухаров В. А., Ковалюк З. Д., Нетяга В. В., Юрценюк С. П. Углеродный материал из растительного сырья для электродов суперконденсаторов // Электрохимическая энергетика. — 2008. — Т. 8, № 2. — С. 111–114.
3. Kovalyuk Z. D., Yurtsenyuk S. P., Buharov V. A., Savchuk A. I. New electrode materials for supercapacitors // E-MRS IUMRS ISEM 2006 Spring Meeting (Nice, France). — 2006.
4. D. Angin, Production and characterization of activated carbon from sour cherry stones by zinc chloride, Fuel 115 (2014) 804–811.
5. Компан М. Е., Малышкин В. Г., Кузнецов В. П., Микрюкова М. А. Проявление индуктивной компоненты импеданса пористого интерфейса суперконденсатора // Письма в ЖТФ, 2013, Т. 39, В.11, С. 80–86.
6. Ковалюк З. Д., Юрценюк С. П., Семенчук И. И. Наблюдение индуктивно-подобного эффекта в суперконденсаторе // Письма в ЖТФ, 2016, Т. 42, В.6, С. 91–96.