

О ПРОЦЕССЕ РАЗРЯДА ЭЛЕКТРОСТАТИЧЕСКИХ ИОНИСТОРОВ

Е.С. Богданов¹, О.Р. Сухова¹, А.Г. Воронцов²

¹ МБОУ «Физико-математический лицей № 31 г. Челябинска», г. Челябинск, Российская Федерация

² Южно-Уральский государственный университет, г. Челябинск, Российская Федерация
E-mail: vorontsovag@susu.ru

Несмотря на растущую популярность ионисторов (суперконденсаторов), общепринятая модель разряда и единая методика описания их характеристик пока отсутствуют. Это связано со сложностью физико-химических процессов, происходящих в них. В данной работе был проведен анализ заряд-разрядных кривых изготовленного в лаборатории и промышленного ионисторов.

Было показано, что для исследованных ионисторов, в отличие от обычных конденсаторов, характерен двухступенчатый механизм разряда с отличающимися примерно на порядок постоянными времени. Быстрый разряд определяется внутренними параметрами ионистора, а постоянная времени этого процесса не зависит от сопротивления внешней цепи. Для медленного процесса постоянная времени линейно зависит от сопротивления внешней цепи, поэтому этот процесс является аналогом разряда обычного конденсатора. Из параметров медленного процесса возможно определить эффективное внутреннее сопротивление ионистора и его емкость.

Соотношение скоростей быстрого и медленного разряда в случаях лабораторного и промышленного ионисторов примерно одинаково, что указывает на сходность процессов, протекающих в них. Существенная разница между ионисторами наблюдается в соотношении амплитуд напряжений, соответствующих быстрому и медленному процессам. Для промышленного ионистора вклад напряжения, приходящегося на медленный (зависящий от параметров внешней цепи) процесс, существенно выше, что говорит о большей его эффективности при работе в электрических цепях.

Ключевые слова: ионистор; заряд-разрядные кривые; двухступенчатый разряд.

Введение

Ионисторы (суперконденсаторы) – это электрохимические накопители энергии. Они отличаются от обычных конденсаторов тем, что для сохранения электрической энергии используется не макроскопический диэлектрический слой между проводящими обкладками, а микроскопический поляризованный слой на границе поверхности раздела твердого вещества и электролита [1, 2]. По характеристикам ионистор занимает промежуточное положение между конденсатором и химическим источником тока [3]. Благодаря уникальным свойствам ионисторы находят применение в различных устройствах. Они дают ощутимую экономию энергии при применении совместно с обычными аккумуляторными батареями (АКБ) в автомобилестроении [4], что не только улучшает характеристики гибридной АКБ, но и позволяет запускать двигатель при экстремально низких температурах; они могут применяться в системе активного фильтра электросети [5], что позволяет поднять показатели отказоустойчивости и долговечности электрических устройств; используются в системах рекуперации энергии, например с их помощью удается вернуть до 35 % кинетической энергии вагонов метрополитена, теряемой во время торможения [6]. Эти и многие другие способы применения ионисторов находятся в стадии экспериментальной разработки.

Несмотря на расширяющуюся область применения ионисторов и их активное промышленное производство, теоретическое описание процессов, происходящих в ионисторе, далеко от завершения. Установлено [1–3], что накопление энергии в ионисторе происходит в двойном электрическом слое (ДЭС) на границе раздела электрода и электролита. Толщина внутренней части ДЭС

порядка нанометров, что приводит к значительному увеличению емкости, которая обратно пропорциональна расстоянию между зарядами. При этом не происходит образование химической связи, то есть данная электрохимическая система ведет себя как конденсатор. Из-за малости расстояний между зарядами (порядка размеров атома) и обширной площади поверхности материала электродов (например, у активированного угля) емкость ионисторов может составлять несколько Фарад, а плотность запасенной энергии исчисляется Ваттами на килограмм [3].

Существуют разные модели разряда ионистора и его эквивалентные схемы. Наиболее часто встречаются модели линейного и экспоненциального разряда. В работе [7] используется модель экспоненциального разряда, тем самым ионистор отождествляется с обычным конденсатором. В работе [8], напротив, процесс разряда ионистора рассматривают как резкий спад напряжения и дальнейшее его линейное уменьшение. При этом ионисторы выделяются в отдельный тип накопителей энергии наряду с конденсаторами и аккумуляторными батареями. Эквивалентные схемы, предложенные для ионисторов, тоже различны [1]. Обычно предлагается рассматривать каждую пору материала электрода как конденсатор, соединенный через сопротивление с одной из обкладок ионистора. Однако даже одинаковые физические модели в работах разных авторов приводят к различным эквивалентным схемам [9, 10]. Трудности теоретического описания связаны, в том числе, с тем, что в ДЭС входят ионы двух типов: потенциалопределяющие – способные терять свою водную оболочку и «прилипнуть» к электроду, изменяя его потенциал, и индифферентные – сохраняющие водную оболочку и поэтому находящиеся на несколько больших расстояниях. Таким образом, сложность физико-химических процессов, происходящих в ионисторе, пока не позволяет создать единую теорию.

Целью данной работы стало экспериментальное изучение закономерностей разрядных кривых изготовленных в лаборатории электростатических ионисторов и их промышленных аналогов.

Подготовка образцов и схема эксперимента

В работе исследовались характеристики промышленных ионисторов (внутренним сопротивлением 15 Ом и емкостью 2 Ф) и ионисторов, изготовленных в лабораторных условиях. Электроды ионистора изготавливались из алюминиевой фольги, покрытой электродной смесью, состоящей из порошка активированного угля, находящегося в связующем токопроводящем веществе (клею ПВА). В качестве электролита использовали сульфат алюминия, который не разрушает алюминиевые токосъемники и является хорошим проводником электричества. Активированный уголь, связующее вещество и электролит брались в объемных соотношениях 15:5:3. Сборка ионистора выполнялась в несколько этапов: нанесение электродной смеси тонким слоем на фольгу и последующая сушка при температуре 100 °С; пропитка сепаратора электролитом; формирование слоистой структуры из двух электродов, разделенных сепаратором.

Для получения заряд-разрядных кривых использовалась схема, показанная на рис. 1. Изменением положения ключа можно осуществить заряд (положение 1), саморазряд, который заключается в протекании внутренних токов, (положение 2) и разряд ионистора через нагрузку (положение 3). Для измерения силы тока в цепи использовался эталонный резистор сопротивлением $r = 1,0$ Ом. В качестве вольтметров использовались 15-битовые АЦП ADS1115, подключенные к компьютеру. Данная схема позволила измерять напряжение на ионисторе U в диапазоне $-6,14 \dots 6,14$ В с шагом 0,19 мВ и ток через ионистор I в диапазоне $-2,56 \dots 2,56$ А с шагом 66 мкА.

Зарядка ионистора осуществлялась в течении 3–5 мин (до достижения насыщения), напряжение при этом составляло около 2,1 В, оно не приводило к необратимым химическим изменениям. Разрядка производилась через 32 различных постоянных сопротивления $R_{нагр}$ номиналом 3...42 Ом. Измерение завершалось в момент, когда напряжение на ионисторе падало до 5 мВ (при меньших напряжениях невозможно корректно измерять ток в цепи). Точное значение $R_{внеш}$ – внешнего сопротивления цепи (с учетом сопротивления проводов и эталонного сопротивления) – было получено по зависимости $U(I)$, которая с высокой точностью была линейной.

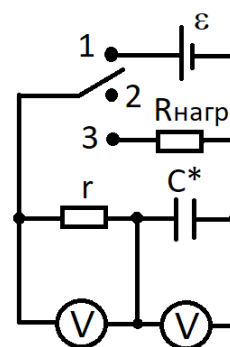


Рис. 1. Схема установки

Результаты и обсуждение

Заряд-разрядные кривые для лабораторного и промышленного ионисторов показаны на рис. 2. Они представляют собой резкие переходы в моменты переключения, сменяющиеся плавным приближением к стационарному состоянию. Для обоих ионисторов наблюдаются сходные зависимости, однако необходимо обратить внимание на разницу масштабов времени. Стоит отметить следующие различия: для лабораторного ионистора скачки напряжения при переключениях существенно больше; для силы тока наблюдается обратная закономерность – скачки тока при переключении больше для промышленного ионистора. Для лабораторного ионистора существует значительный ток утечки. Это можно увидеть для времен $t_1 = 40...60$ с, когда напряжение на ионисторе достигло напряжения источника питания (2,1 В), а в цепи остается существенный ток (около 15 мА). Остаточное напряжение и ток для лабораторного ионистора свидетельствуют о его неполном разряде за указанное время. Из вышеперечисленного можно заключить, что лабораторный ионистор уступает заводскому по качеству исполнения, так как имеет существенно меньшее сопротивление саморазряда (большой ток утечки) и существенно меньшую емкость (быстрое нарастание / падение напряжения).

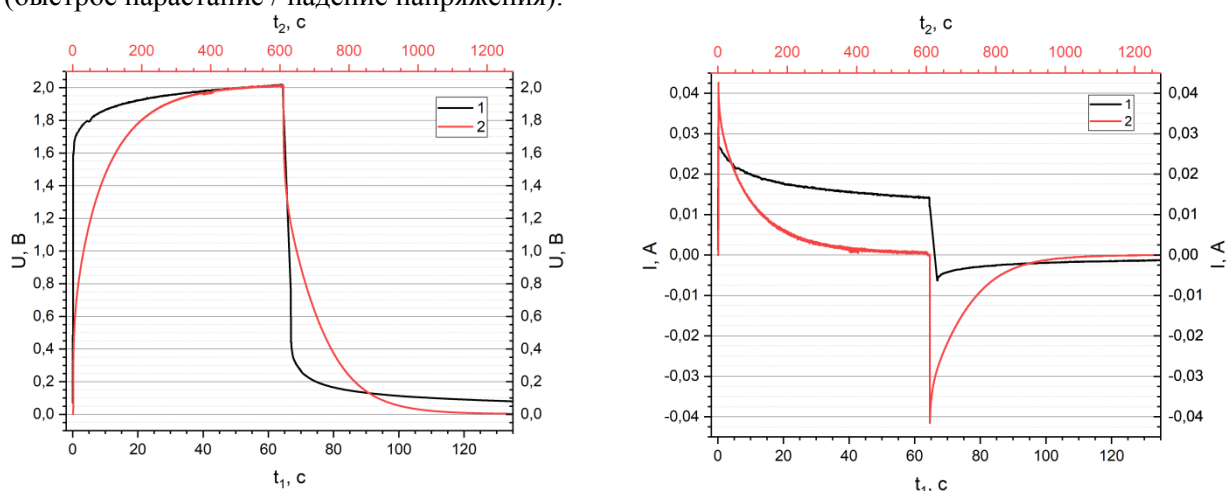


Рис. 2. Заряд-разрядные кривые ионисторов для напряжения (слева) и силы тока (справа). 1 – лабораторный ионистор и нижняя шкала времени (t_1), 2 – заводской ионистор и верхняя шкала времени (t_2)

При анализе разрядных кривых выяснилось (рис. 3), что они не могут быть описаны одной функцией вида:

$$U(t) = U_0 e^{-t/\tau}, \quad (1)$$

так как начальный и конечный участки существенно различны по форме. Это говорит о том, что ионистор является более сложным объектом, чем конденсатор, который имеет постоянную емкость и одну постоянную времени разряда. Как показано на рис. 3, для описания экспериментальных зависимостей гораздо лучше подходит линейная комбинация двух экспонент:

$$U(t) = U_1 e^{-t/\tau_1} + U_2 e^{-t/\tau_2}, \quad (2)$$

в которой быстрый лавинообразный спад описывается первым слагаемым, а последующее плавное падение напряжения – вторым. Хорошее совпадение аппроксимации по формуле (2) и разрядных кривых свидетельствует о наличии двух механизмов накопления и переноса заряда, U_1 и U_2 – их вклады в напряжение, а τ_1 и τ_2 – характерные для них времена переноса заряда.

На рис. 4 и 5 приведены зависимости постоянных времени от внешнего сопротивления цепи. Можно заметить, что τ_1 не зависит от $R_{\text{внеш}}$, и равно $(3,45 \pm 0,06)$ с, а τ_2 – имеет линейную зависимость:

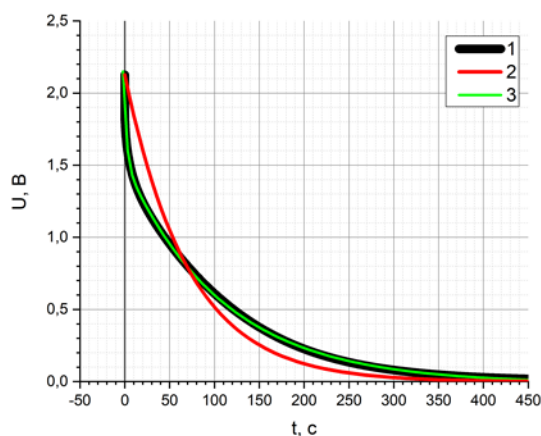


Рис. 3. Аппроксимация разрядной кривой промышленного ионистора. 1 – разрядная кривая, 2 – аппроксимация формулой 1, 3 – аппроксимация формулой 2

$$\tau_2 = A + B \cdot R_{\text{внеш}}, \quad (3)$$

где $A = (29,3 \pm 1,9)$ с, $B = (1,88 \pm 0,07)$ с/Ом. Указанные погрешности соответствуют среднеквадратичному отклонению точек от аппроксимирующей линии. Заметим, что скорости процессов различаются на порядок, поэтому будем называть первый процесс «быстрым», а второй – «медленным».

В случае идеальной цепи (с нулевым полным сопротивлением) переключения состояний ионистора, в том числе разряд, происходят мгновенно, то есть постоянная времени стремится к нулю. Поэтому из рис. 5 можно оценить внутреннее сопротивление ионистора. Так как $R_{\text{цепи}} = R_{\text{внеш}} + R_{\text{внут}}$, то для $R_{\text{цепи}} = 0$ и $\tau_2 = 0$, получим $R_{\text{внут}} = A/B = (14 \pm 2)$ Ом. Производителем заявлено значение 15 Ом, что соответствует нашим данным. Если медленный процесс в разряде ионистора рассматривать как разряд обычного конденсатора, то коэффициент B является «емкостью» ионистора: $\tau_2 = B \cdot (R_{\text{внут}} + R_{\text{внеш}}) = C \cdot R_{\text{цепи}}$. В нашем случае получается $C = (1,88 \pm 0,07)$ Ф (заявленная производителем – 2 Ф). Таким образом, медленный участок разрядной кривой соответствует номинальным характеристикам ионистора, а предложенная методика является удобным способом их определения. Параметры начального (быстрого) процесса не входят в стандартные характеристики, указываемые производителем.

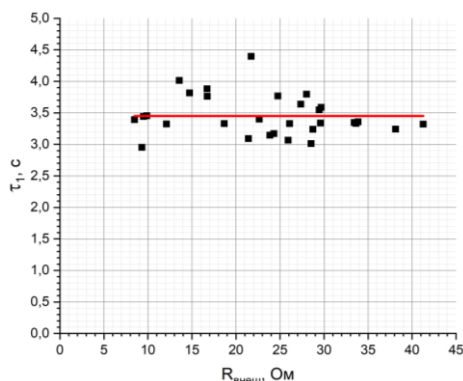


Рис. 4. Зависимость постоянной времени быстрого процесса от внешнего сопротивления

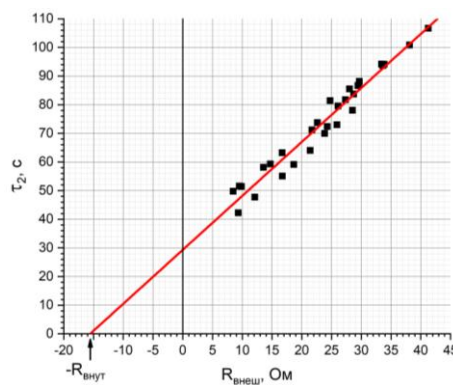


Рис. 5. Зависимость постоянной времени медленного процесса от внешнего сопротивления

Полученные двухступенчатые зависимости могут быть объяснены наличием двух разных физико-химических процессов. Из теории строения ДЭС известно [1–3], что в ионисторе существуют два типа ионов, которые имеют свои характерные поведения: индифферентные и потенциалопределяющие. Индифферентные ионы приближаются к обкладке противоположного заряда под действием внешнего электрического поля. После отключения внешнего источника ионы достаточно быстро отдаляются друг от друга и от обкладок, понижая потенциал на них. Данный процесс достаточно быстрый и не зависит от параметров внешней цепи (внешнего сопротивления). Потенциалопределяющие ионы во время заряда, напротив, теряют свою водную оболочку и вступают в электрохимическое взаимодействие с материалом электрода. После отключения внешнего источника они продолжают удерживаться на поверхности электродов. Их отсоединение происходит при переносе заряда по внешней цепи, то есть скорость процесса обратно пропорциональна внешнему сопротивлению.

Отметим, что отношение амплитуд медленного и быстрого процессов U_2 / U_1 для промышленного ионистора во всех измерениях составляло 2,86 ... 3,33, а для лабораторного ионистора – 0,05 ... 0,10. При этом для малого внешнего сопротивления отношение характерных времен быстрого и медленного процессов τ_2 / τ_1 в обоих случаях составляло около 10. Это свидетельствует о том, что процессы релаксации в лабораторном и промышленном ионисторах имеют сходную природу, однако качество изготовления сильно влияет на количество удерживаемого заряда (напряжение U_2 медленного процесса, которое не теряется при быстром саморазряде).

Заключение

В результате работы получены заряд-разрядные кривые для лабораторного и промышленного ионисторов. Было показано, что разрядные кривые хорошо описываются линейной комбинацией

цией двух экспоненциально спадающих функций, что свидетельствует о наличии двух механизмов релаксации заряда. Найдено, что один из механизмов (медленный) зависит от параметров внешней цепи, а второй (быстрый) является собственной характеристикой ионистора. Зависимость постоянной времени медленного процесса позволяет определить внутреннее сопротивление ионистора и его емкость с приемлемой точностью.

Литература

1. Conway, B.E. *Electrochemical Supercapacitors: Scientific Fundamentals and Technological Applications* / B.E. Conway. – Springer, 1999. – 698 p.
2. *Electrolytes for Electrochemical Supercapacitors* / C. Zhong, Y. Deng, W. Hu *et al.* – CRC Press, 2016, 361 p.
3. Frackowiak, E. Carbon Materials for the Electrochemical Storage of Energy in Capacitors / E. Frackowiak, F. Béguin // *Carbon*. – 2001. – Vol. 39, Iss. 6. – P. 937–950.
4. Илимбетов, Р.Ю. Разработка компоновочной схемы комбинированной энергетической установки для грузового автомобиля с улучшенными экологическими показателями / Р.Ю. Илимбетов, А.М. Астапенко // *Вестник ЮУрГУ. Серия «Машиностроение»*. – 2013. – Т. 13, № 1. – С. 72–79.
5. Жданкин, Е.В. Имитационное моделирование активной накопительной системы / Е.В. Жданкин, Д.А. Устинов // *Вестник ЮУрГУ. Серия «Энергетика»*. – 2018. – Т. 18, № 4. – С. 52–58.
6. Кошелев, К.С. Выбор схемы поперечно подключаемого активного фильтра с функцией компенсации кратковременных прерываний напряжения / К.С. Кошелев, Н.А. Алексеев, В.Н. Карпов, А.М. Матинян, М.В. Пешков // *Электрические станции. Серия: Силовая преобразовательная техника*. – 2018. – № 3 (1040). – С. 47–52.
7. Определение интегральной емкости двойного электрического слоя (ДЭС) на межфазной границе блокирующий электрод – твердый электролит кулонометрическим методом. Случай замедленной диффузии и адсорбции-десорбции двух разных сортов частиц / Р.М. Гусейнов, Х.М. Махмудов, Р.А. Раджабов и др. // *Известия ДГПУ. Естественные и точные науки*. – 2016. – № 1. – С. 11–15.
8. Панкрашин, А. Ионисторы Panasonic: физика, принцип работы, параметры / А. Панкрашин // *Компоненты и технологии*. – 2006. – № 9(62). – С. 12–17.
9. Belhachemi, F. A Physical Based Model of Power Electric Double-Layer Supercapacitors / F. Belhachemi, S. Rael, B. Davat // *Conference Record of the 2000 IEEE Industry Applications Conference. Thirty-Fifth IAS Annual Meeting and World Conference on Industrial Applications of Electrical Energy (Cat. No.00CH37129)*. – 2000. – Vol. 5. – P. 3069–3076.
10. Embedded Fractional Nonlinear Supercapacitor Model and Its Parametric Estimation Method / N. Bertrand, J. Sabatier, O. Briat, J. Vinassa // *IEEE Transactions on Industrial Electronics*. – 2010. – Vol. 57, Iss. 12. – P. 3991–4000.

Поступила в редакцию 14 июля 2021 г.

Сведения об авторах

Богданов Евгений Сергеевич – учащийся, МБОУ «Физико-математический лицей № 31 г. Челябинска», г. Челябинск, Российская Федерация.

Сухова Ольга Радиевна – учитель физики, МБОУ «Физико-математический лицей № 31 г. Челябинска», г. Челябинск, Российская Федерация.

Воронцов Александр Геннадьевич – доктор физико-математических наук, доцент, заведующий кафедрой физики наноразмерных систем, Южно-Уральский государственный университет, г. Челябинск, Российская Федерация, ORCID iD: <https://orcid.org/0000-0002-1965-1474>, e-mail: vorontsovag@susu.ru

ON THE PROCESS OF ELECTROSTATIC SUPERCAPACITORS DISCHARGE

E.S. Bogdanov¹, O.R. Sukhova¹, A.G. Vorontsov²

¹ MBOU "Physical-mathematical Lyceum № 31 of Chelyabinsk", Chelyabinsk, Russian Federation

² South Ural State University, Chelyabinsk, Russian Federation

E-mail: vorontsovag@susu.ru

Despite the growing popularity of supercapacitors (supercondensers), the common model of discharge and the unified method of describing their characteristics are not available as of yet. This is explained by the complexity of the physical and chemical processes occurring there. This work provides an analysis of the charge/discharge curves for a laboratory-manufactured and an industrial supercapacitor.

It has been shown that a two-step discharge mechanism is typical for the supercapacitors under study, unlike for usual capacitors, and time constants differ by approximately one order of magnitude. Fast discharge is determined by the internal parameters of a supercapacitor, and the time constant of this process does not depend on the external resistance. For a slow process, the time constant is in linear dependence with the external resistance, that is why this process is analogous to the discharge of a usual capacitor. Using the parameters of the slow process, it is possible to determine the effective internal resistance of the supercapacitor and its capacity.

The ratio of speeds of the fast and slow discharge in case of a laboratory-manufactured and an industrial supercapacitor is approximately equal, what is indicative of the similarity of the processes occurring there. A significant difference between supercapacitors is observed in the ratio of voltage amplitudes corresponding to the fast and slow processes. For an industrial supercapacitor, the contribution of the voltage of the slow process (which depends on the external circuit parameters) is considerably higher, what proves its higher efficiency during operation in electric circuits.

Keywords: supercapacitor; charge/discharge curves; two-step discharge.

References

1. Conway B.E. *Electrochemical Supercapacitors: Scientific Fundamentals and Technological Applications*. Springer, 1999, 698 p. DOI: 10.1007/978-1-4757-3058-6
2. Zhong C., Deng Y., Hu W., Sun D., Han X., Qiao J., Zhang J. *Electrolytes for Electrochemical Supercapacitors*. CRC Press, 2016, 361 p. DOI: 10.1201/b21497
3. Frackowiak E., Béguin F. Carbon Materials for the Electrochemical Storage of Energy in Capacitors. *Carbon*, 2001, Vol. 39, Iss. 6, pp. 937–950. DOI: 10.1016/S0008-6223(00)00183-4
4. Ilimbetov R.Yu., Astapenko A.M. Razrabotka komponovnoy skhemy kombinirovannoy energeticheskoy ustanovki dlya gruzovogo avtomobilya s uluchshennymi ekologicheskimi pokazatelyami (Development of the Assembly Scheme Combined Power Plant for Trucks With Improved Environmental Performance). *Bulletin of the South Ural State University. Series "Mechanical Engineering Industry"*, 2013, Vol. 13, no. 1, pp. 72–79. (in Russ.).
5. Zhdankin E.V., Ustinov D.A. Imitatsionnoe modelirovanie aktivnoy nakopitel'noy sistemy (Imitation Modeling of Active Electricity Storage System). *Bulletin of the South Ural State University. Series "Power Engineering"*, 2018, Vol. 18, no. 4, pp. 52–58. (in Russ.). DOI: 10.14529/power180406
6. Koshelev K.S., Alekseev N.A., Karpov V.N., Matinyan A.M., Peshkov M.V. Selection of a Circuit of a Transversely Connected Active Filter with Compensation Function for Short-Term Voltage Interruptions. *Power Technology and Engineering*, 2018, Vol. 52, no. 3, pp. 352–356.
7. Guseynov R.M., Makhmudov Kh.M., Radzhsbov R.A., Bakhmudkadiyev N.D., Bakhmudkadiyeva Z.N., Zaynutdinova Z.A. The Determination of the Integral Capacitance of the Double Electric Layer On The Blocking Electrode – Solid Electrolyte Interface by Coulometric Method. The Case of the Delayed Diffusion and Adsorption-Desorption of Two Sort of Particles. *Izvestiya DGPU. Estestvennye i tochnye nauki*, 2016, no. 1, pp. 11–15. (in Russ.).

8. Pankrashin A. Ionistory Panasonic: fizika, printsip raboty, parametry (Panasonic Ionistors: Physics, Operating Principle, Parameters). *Komponenty i tekhnologii*, 2006, no. 9(62), pp. 12–17. (in Russ.).

9. Belhachemi F., Rael S., Davat B. A Physical Based Model of Power Electric Double-Layer Supercapacitors. *Conference Record of the 2000 IEEE Industry Applications Conference. Thirty-Fifth IAS Annual Meeting and World Conference on Industrial Applications of Electrical Energy* (Cat. No.00CH37129), 2000, Vol. 5, pp. 3069–3076. DOI: 10.1109/IAS.2000.882604

10. Bertrand N., Sabatier J., Briat O., Vinassa J. Embedded Fractional Nonlinear Supercapacitor Model and Its Parametric Estimation Method. *IEEE Transactions on Industrial Electronics*, 2010, Vol. 57, Iss. 12, pp. 3991–4000. DOI: 10.1109/TIE.2010.2076307

Received July 14, 2021

Information about the authors

Bogdanov Evgeniy Sergeevich, Pupil of MBOU “Physical-mathematical Lyceum no. 31 of Chelyabinsk”, Chelyabinsk, Russian Federation.

Sukhova Olga Radiевна, Teacher of Physics, MBOU “Physical-mathematical Lyceum no. 31 of Chelyabinsk”, Chelyabinsk, Russian Federation.

Vorontsov Alexander Gennadevich is Dr. Sc. (Physics and Mathematics), Associate Professor, Head of the Physics of Nanoscale Systems Department, South Ural State University, Chelyabinsk, Russian Federation, ORCID iD: <https://orcid.org/0000-0002-1965-1474>, e-mail: vorontsovag@susu.ru