УДК 544.636

ДОСЛІДЖЕННЯ РОБОТИ СУПЕРКОНДЕНСАТОРА В РАМКАХ ДВОЛАНКОВОЇ *RC*-МОДЕЛІ

В.Ю.Ізотов[1], канд.хім.наук, **Д.Г.Громадський**[2], **Г.А.Рудницька**[3], канд.хім.наук
[1, 2, 3] **– Національний технічний університет України «Київський політехнічний інститут»**
пр. Перемоги, 37, Київ-56, 03056, Україна.

Дослідження присвячено вивченню залежності внутрішнього опору суперконденсатора від часу в процесі його роботи. Запропоновано модель суперконденсатора, яка на відміну від традиційної описує зміну з часом основних його параметрів при різних режимах експлуатації. В рамках цієї моделі пояснюються причини виникнення двох складових внутрішнього опору (ESR і EDR) та визначаються часові межі застосування кожної з них. Отримано експериментальні дані, які дозволяють зробити висновок, що часовий розподіл внутрішнього опору на ESR і EDR притаманний усім електрохімічним системам, де використовуються поруваті електроди. Бібл. 9, рис. 4.
Ключові слова: суперконденсатор, внутрішній опір, теоретична модель.

Вступ. Швидкий розвиток промисловості та енергоємних технологій потребує принципово нових пристроїв, що здатні цю енергію накопичувати та віддавати. Особливо це стосується систем, де існує необхідність використовувати накопичувану енергію з великою потужністю. До пристроїв, що здатні вирішувати цю задачу, належать суперконденсатори (або електрохімічні конденсатори подвійного електричного шару). Вони займають проміжну область серед інших енергонакопичувальних приладів, знаходячись між акумуляторами та звичайними конденсаторами. Питома потужність суперконденсаторів вже зараз сягає 2 кВт/кг, а питома енергоємність перевищує 4 Вт·год/кг [4]. Вони широко застосовуються в гібридних автомобілях, комп'ютерній техніці, мікросупутниках тощо [6,7].

Переваги суперконденсаторів перед традиційними конденсаторами за своєю питомою енергоємністю складають майже три порядки. Такий суттєвий виграш у енергоємності став можливим завдяки особливій конструкції електродів суперконденсаторів, у яких на відміну від електродів звичайних конденсаторів використовуються як основні енергонакопичувальні елементи поруваті вугільні матеріали. Експериментальне дослідження та теоретичне моделювання енергонакопичувальних елементів на базі поруватих матеріалів є актуальним завданням.

Для експериментального визначення параметрів суперконденсаторів існують дві основні методики – циклування (заряд/розряд) в гальваностатичному режимі та імпедансні вимірювання. Обидва методи широко використовуються і дають близькі результати. При трактуванні експериментальних результатів багато дослідників [5,8] виходять із простого модельного уявлення суперконденсатора у вигляді двох послідовно з'єднаних елементів: опору і конденсатора. При цьому вважається, що ємність конденсатора відповідає ємності суперконденсатора, а опір – його внутрішньому опору.

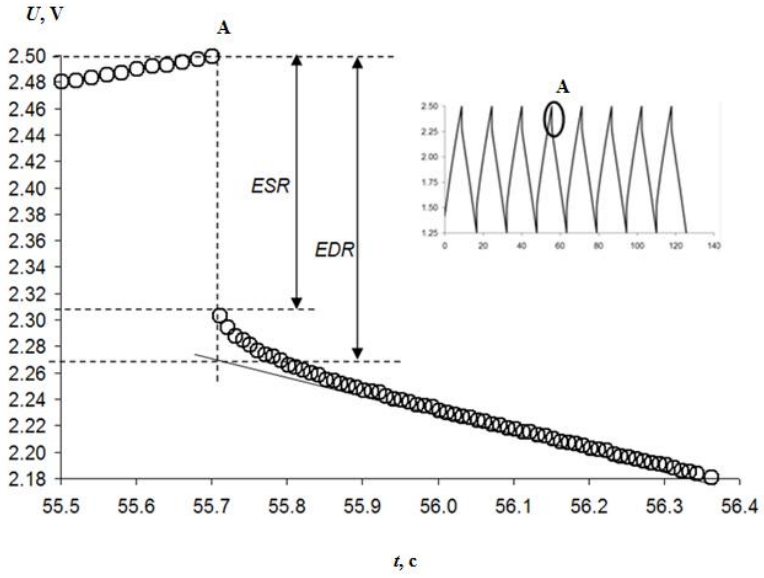

Рис. 1

Однак, з використанням традиційної моделі не можна повністю описати роботу набагато складнішої системи, якою є суперконденсатор. Прикладом цього може бути визначення внутрішнього опору на основі експериментальних даних по гальваностатичному циклуванню струмом 100 мА суперконденсатора ємністю 0,8 Ф (рис. 1). З цього рисунка видно, що існує два значення внутрішнього

© Ізотов В.Ю., Громадський Д.Г., Рудницька Г.А., 2011

опору в залежності від того, як ми будемо трактувати стрибок потенціалу на початковому етапі розряду (заряду) суперконденсатора в гальваностатичному режимі. При визначенні внутрішнього опору в мілісекундному діапазоні часу отримують значення внутрішнього опору, яке називають *ESR* (equivalent series resistance – еквівалентний послідовний опір), а при визначенні внутрішнього опору в секундному діапазоні отримують значення внутрішнього опору, яке називають *EDR* (equivalent distributed resistance – еквівалентний розподілений опір).

Зараз в літературі ведеться дискусія, яке з цих двох значень слід вважати „справжнім" внутрішнім опором суперконденсатора. Частіше значення внутрішнього опору характеризується величиною *ESR*, але існує група дослідників [1,9] яка вважає, що більш правильно характеризувати внутрішній опір суперконденсатора за допомогою *EDR*. При цьому залишається відкритим питання про співвідношення між величинами $ESR=R_{ESR}$ та $EDR=R_{EDR}$ та визначення межі використання кожної з цих величин.

Автори статті підходять до цього питання з іншого боку. Вони вважають, що слід змінити модель, яка описує суперконденсатор: представляти його у вигляді двох паралельно з'єднаних *RC*-ланцюжків та характеризувати за допомогою чотирьох параметрів. Доведенню правомірності використання цієї моделі присвячена дана стаття.

Постановка завдання. Мета роботи полягала у тому, щоб, спираючись на уявлення про будову системи поруватий «електрод-електроліт», запропонувати модель, здатну описувати часову зміну внутрішнього опору суперконденсатора. Крім того, в рамках обраних модельних уявлень встановити, що характеризує кожна із експериментально отриманих складових внутрішнього опору – R_{ESR} і R_{EDR} та визначити системи, для яких $R_{ESR}=R_{EDR}$.

Моделювання роботи суперконденсатора. Зазвичай при побудові моделі поруватого електроду кожній групі пор (тобто порам певного радіуса) ставлять у відповідність сталу часу R_iC_i. Параметри R_i та C_i залежать від структури вугільного матеріалу та технології отримання пор. Далі з урахуванням того, на якій відстані від поверхні електроду знаходяться ті чи інші пори, до опору R_i додаються опори транспортних каналів та вугільного матеріалу. Як бачимо, вимальовується достатньо складна та малопридатна для інженерних розрахунків модель.

Для того, щоб теоретична модель задовольняла інженерним потребам, вона повинна за допомогою мінімального числа параметрів описувати максимальне число експериментальних даних. Нами запропоновано моделювати роботу суперконденсатора за допомогою двох паралельно з'єднаних *RC*-ланцюжків, кожний з яких відповідає певній інтегральній характеристиці, що поєднує як властивості поруватого вугільного матеріалу електродів, так і технології їхнього виготовлення. Модель поділяється на „швидку" підсистему, якій відповідають опір R_f і ємність C_f, та „повільну" підсистему з опором R_s і ємністю C_s. При цьому ємність суперконденсатора дорівнює

$$C = C_s + C_f \,. \tag{1}$$

У рамках вибраної моделі співвідношення між зміною напруги $U(t)$ з часом t та параметрами моделі при розряді суперконденсатора в гальваностатичному режимі струмом I має вигляд

$$U(t) = I\left[\frac{R_f R_s}{R_f + R_s} e^{-\frac{t}{\tau}} + \frac{R_f C_f^2 + R_s C_s^2}{(C_f + C_s)^2}(1 - e^{-\frac{t}{\tau}}) + \frac{t}{C_f + C_s}\right] + U_0 \,, \tag{2}$$

де $\tau = (R_f + R_s)C_f C_s / (C_f + C_s)$ – характерний час внутрішньої релаксації суперконденсатора; U_0 – різниця потенціалів на обкладинках суперконденсатора в початковий момент часу.

З рівняння (2) випливає, що внутрішній опір суперконденсатора ($R_{in}(t)$) залежить від часу та описується рівнянням

$$R_{in}(t) = \frac{R_f R_s}{R_f + R_s} e^{-\frac{t}{\tau}} + \frac{R_f C_f^2 + R_s C_s^2}{(C_f + C_s)^2}(1 - e^{-\frac{t}{\tau}}) \,. \tag{3}$$

Розглянемо асимптотичну поведінку внутрішнього опору в залежності від часу та встановимо зв'язок між параметрами моделі суперконденсатора та експериментальними значеннями внутрішнього опору R_{ESR} та R_{EDR}.

З рівняння (3) випливає, що для коротких проміжків часу розряду суперконденсатора ($t<<\tau$) його внутрішній опір характеризується величиною

$$R_{ESR} = R_f R_s / (R_f + R_s) + O(t/\tau), \quad (4)$$

де позначення $O(t/\tau)$ вказує на порядок малості величин, якими ми нехтуємо. З рівняння (4) випливає, що коли суперконденсатор працює в імпульсному режимі і тривалість імпульсів набагато менша за τ, він поводить себе як джерело живлення з внутрішнім опором R_{ESR}.

Враховуючи те, що для суперконденсаторів виконується співвідношення $C_s>>C_f$, у разі, коли $t>>\tau$, маємо

$$R_{EDR} = R_s + O(C_f / C_s) + O(e^{-\frac{t}{\tau}}). \quad (5)$$

Якщо суперконденсатор працює тривалий час $t>>\tau$, то він характеризується двома параметрами – ємністю C_s та внутрішнім опором, який в даному випадку дорівнює R_{EDR}. Прикладом такого процесу може слугувати експеримент з визначення питомих енергетичних характеристик суперконденсатора. У цьому експерименті встановлюється залежність питомої енергії, яку віддає суперконденсатор у процесі розряду на зовнішнє навантаження, від питомої потужності розряду. Експеримент проводиться так, що суперконденсатор розряджається на зовнішнє навантаження з постійною потужністю. Тривалість розряду визначається часом, за який суперконденсатор віддає у зовнішній ланцюг половину накопиченого заряду, що відповідає його розряду на 75% від повної накопиченої енергії.

Залежність питомої енергії від питомої потужності описується формулою [2]

$$\varepsilon = \frac{\tau_s}{14400\Psi}\left[p\Psi \ln\left(\frac{1-\sqrt{1-p\Psi}}{\frac{1}{2}-\sqrt{\frac{1}{4}-p\Psi}}\right) + \sqrt{1-p\Psi} + \frac{3}{4} - \frac{1}{2}\sqrt{\frac{1}{4}-p\Psi} \right], \quad (6)$$

де ε – питома енергія, p – питома потужність, M – маса суперконденсатора, $\tau_s = R_s C_s$; $\Psi = 4R_s M / U_0^2$.

Постановка експерименту та обговорення результатів. Для перевірки модельних припущень розглянемо процес розряду батареї суперконденсаторів. Поляризаційні складові електродів виготовлялися з активованої вугільної тканини марки АУВМ „Дніпро”, на яку методом вакуумного напилювання наносився шар алюмінію товщиною 1–3 мкм. Модифікована вугільна тканина приварювалася до алюмінієвих колекторів товщиною 20 мкм за допомогою контактної зварки. Як сепаратор використовувався нетканий поліпропілен, а електролітом слугував одномолярний розчин тетрафторборату тетраетиламонію в ацетонітрилі. Батарея складалася з 16 послідовно з’єднаних елементів загальною масою M=16 кг і робочою напругою U=48 В. З експерименту по циклуванню батареї в гальваностатичному режимі струмом в 10 А було отримано наступні параметри: C=240 Ф; R_{ESR}=0,017 Ом; R_{EDR}=0,02 Ом; τ – 0,1 с. Підставляючи наведені експериментальні дані у вирази (1), (2), (4) та (5), що поєднують ці величини з параметрами теоретичної моделі, отримаємо для останніх такі значення: R_f=0,08 Ом, C_f=1 Ф, R_s=0,02 Ом, C_s=239 Ф.

Виходячи з наведених вище розрахованих параметрів моделі, спробуємо пояснити наступні експерименти. Спочатку розглянемо розряд зазначеної батареї в імпульсному режимі з тривалістю імпульсу t=0,1 с на постійне зовнішнє навантаження R_L=0,375 мОм. В рамках запропонованої дволанкової *RC*-моделі такий розряд описується за допомогою формули [3]

$$I = \frac{U_0}{R_f} e^{-\frac{t}{R_f C_f}} + \frac{U_0}{R_s} e^{-\frac{t}{R_s C_s}} + O\left(\frac{R_L}{R_f}; \frac{R_L}{R_s}\right). \quad (7)$$

На рис. 2 показано розрядні характеристики батареї суперконденсаторів ємністю 240 Ф в імпульсному режимі при постійному зовнішньому навантаженні R_L – 0,375 мОм. Безперервною лінією позначено результати теоретичних розрахунків, а пунктирною – експериментальні дані. Наступною перевіркою наших модельних припущень буде розгляд можливості використання дволанкової *RC*-моделі для розрахунків очікуваних експериментальних результатів у випадку, коли $t>>\tau$. На рис. 3 показано результати експерименту з визначення залежності питомої енергії від питомої потужності та дані теоретичних розрахунків для батареї суперконденсаторів масою 16 кг, робочою напругою 48 В, ємністю 240 Ф і складовою внутрішнього опору R_{EDR}=0,02 Ом. Безперервною лінією позначено дані теоретичних розрахунків, а квадратами – експериментальні дані. Як видно з цього рисунку, теоретична залежність питомої енергоємності від питомої потужності добре співпадає з експериментальними результатами.

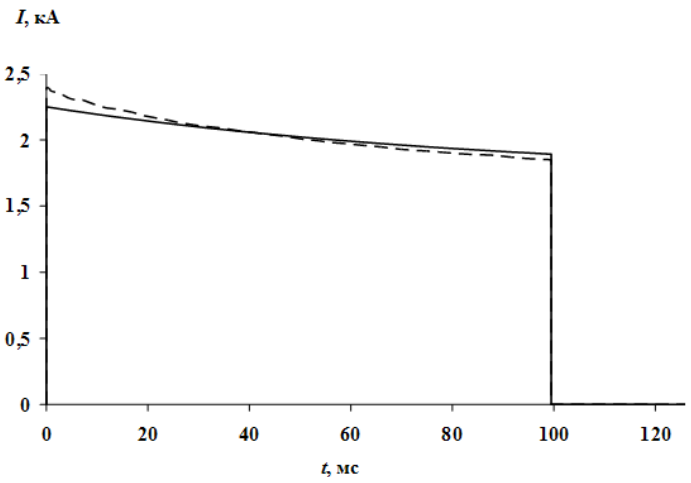

Рис. 2

Отже, і у першому, і у другому експериментах (рис. 2, 3) маємо задовільний збіг теоретичних і експериментальних результатів, що дає підстави для висновку: запропонована теоретична дволанкова *RC*-модель здатна адекватно описувати роботу суперконденсатора.

Ще одне питання, яке доцільно розглянути, формулюється наступним чином: у якому випадку зникає різниця між складовими внутрішнього опору R_{ESR} та R_{EDR}? Тобто, для яких суперконденсаторів можна використовувати традиційну *RC*-модель? Відповідаючи на це питання, будемо виходити з того, що за відсутності поляризаційної складової маємо звичайний конденсатор, у якого $R_{EDR} = R_{ESR}$. Отже будемо досліджувати залежність $\Delta R=R_{EDR}-R_{ESR}$ від h, де h – товщина поляризаційної складової електроду.

Для виконання експериментів було виготовлено макети суперконденсаторів з електродами різної товщини (35, 50, 70, 100 та 150 мкм). Активна маса електроду виготовлялася з активованого вугільного матеріалу та зв'язуючої домішки (тефлонова суспензія) у співвідношенні 93:7 мас. % відповідно. До необхідної товщини вона доводилась методом вальцювання. По завершенні висушування сформована активна маса приклеювалася до алюмінієвого колектора струму товщиною 20 мкм, на який заздалегідь був нанесений адгезійний прошарок (20 мас. % сажі та 80 мас. % полівініліденфториду), за допомогою розігрітого до 120 ^{0}C валка. Після цього вирізався електрод необхідного розміру (19х38 мм). Готові електроди сушилися у вакуумі при температурі 130 ^{0}C протягом 8 годин для повного виділення води із пор вугільного матеріалу. Макети суперконденсатора виготовлялися у корпусі з ламінованої алюмінієвої фольги та складалися із двох симетричних електродів, розділених поліпропіленовим сепаратором. Як електроліт використовувався 1,3-молярний розчин тетраетиламонію тетрафторборату в ацетонітрилі з вмістом води не більше 40 ppm.

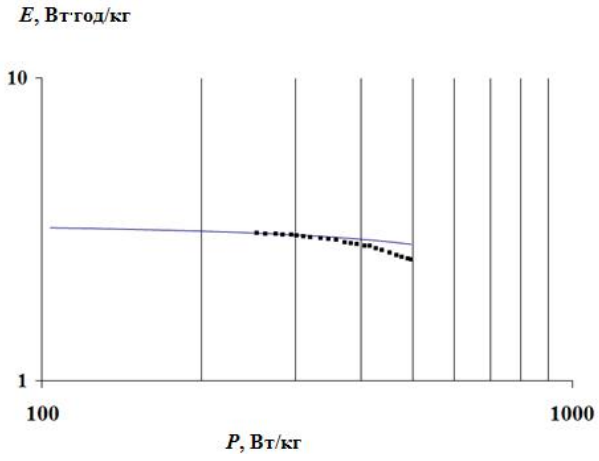

Рис. 3

На рис. 4 показано залежність ΔR від товщини поляризаційної складової електроду h. Точками позначено експериментальні дані, а безперервна лінія – екстраполююча пряма. Як видно з рисунку, при зменшенні товщини поляризаційної складової електрода зменшується різниця між R_{ESR} та R_{EDR}.

Експериментальна залежність $\Delta R = f(h)$ описується рівнянням прямої з коефіцієнтом кореляції 0,996. Якщо припустити, що ця лінійна залежність є справедливою при будь-яких значеннях h, то її точка перетину з віссю абсцис вказує на мінімальну товщину поляризаційної складової електродів, нижче якої експериментально відрізнити R_{ESR} від R_{EDR} неможливо. Базуючись на даних, наведених на рис. 4, за рівнянням прямої можна розрахувати товщину поляризаційної складової електродів, для якої R_{EDR}=R_{ESR}. Вона складає приблизно 1 мкм.

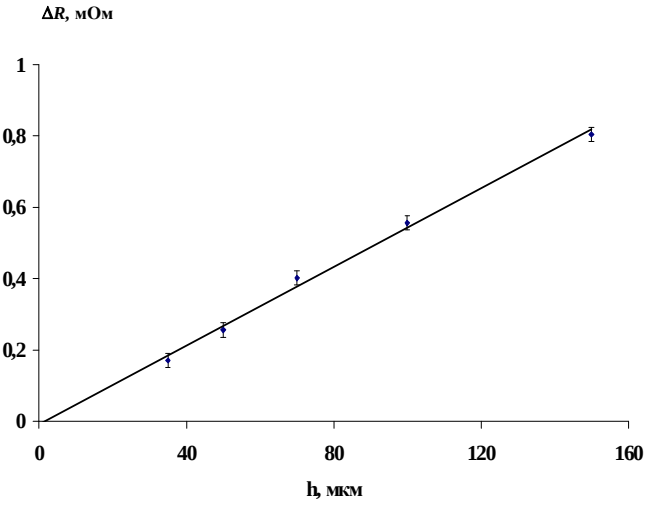

Рис. 4

Враховуючи те, що електрохімічна енергонакопичувальна система включає крім поляризаційної складової ще й сепаратор та алюмінієвий колектор, можна стверджувати, що при зазначеній товщині електродів питомі енергетичні характеристики таких суперконденсаторів є відносно низькими.

Висновки. Виходячи з зазначеного вище, можна стверджувати, що запропонована модель здатна адекватно описувати поведінку суперконденсатора при різних режимах його експлуатації. Спрощена модель суперконденсатора у вигляді одного RC -ланцюжка може використовуватися лише для характеристики процесів, що тривають декілька секунд. При цьому внутрішній опір суперконденсатора відповідає значенню R_{EDR}, а ємність дорівнює повній ємності суперконденсатора.

В окремий вид можна виділити суперконденсатори, у яких R_{EDR}=R_{ESR}. Такі системи мають найнижчу сталу часу, що наближає їх до звичайних конденсаторів, але в порівнянні з останніми вони мають набагато вищу питому енергоємність. Отже, використання таких суперконденсаторів в електроніці видається досить перспективним.

Розробка та оптимізація суперконденсаторів з поляризаційними складовими електродів товщиною в одиниці мікрометрів може скласти окремий і досить перспективний напрямок у дослідженні та виробництві суперконденсаторів.

1. *Деспотули А., Андреева А*. Суперконденсаторы для электроники // Современная электроника. – 2006. – №5. – С. 1–8.

Despotuli A., Andreeva A. Supercapacitors for electronics // Sovremennaia elektronika. – 2006. – №5. – P. 1–8. (Rus.)

2. *Ізотов В.Ю*. Оптимізація структури активованих вуглецевих матеріалів для суперконденсаторів // Наукові вісті. НТУУ „КПІ”. – 2009. – №3 (65). – С. 107–112.

Izotov V.Yu. Optimization the structure of activated carbon materials for supercapacitors // Naukovi visti. Natsionalnyi Tekhnichnyi Universytet Ukrainy "Kyivskyi Politekhnichnyi Instytut". – 2009. – №3 (65). – P. 107–112. (Ukr.)

3. *Ізотов В.Ю., Громадський Д.Г., Малєтін Ю.А*. Моделювання та розрахунок робочих параметрів суперконденсатора // Наукові вісті. НТУУ «КПІ». – 2006. – №6 (62). – С. 114–118.

Izotov V.Yu., Gromadskyi D.G., Maletin Yu.A. Modeling and calculation performance parameters of ultracapacitor // Naukovi visti. Natsionalnyi Tekhnichnyi Universytet Ukrainy "Kyivskyi Politekhnichnyi Instytut". – 2006. – №6 (62). – P. 114–118. (Ukr.)

4. *Burke A.* R&D consideration for the performance and application of electrochemical capacitors // Electrochimica Acta. – 2007. – Vol. 53. – P. 1083–1091.

5. *Kurzweil P., Frenzel B.* Capacitance characterization methods and ageing behavior of supercapacitors // Proceedings of The 15th International Seminar on Double Layer Capacitors. – 2005. – P. 14–25.

6. *Nickerson J.* Beyond the Technology; Focusing on Market Demand // Proceedings of The 9th International Seminar on Double Layer Capacitors and Similar Energy Storage Devices. –1998. – P. 1–12.

7. *Nishino A.* Capacitors: operating principles, current market and technical trends // Journal of Power Sources. – 1996. – Vol. 60. – P. 137–147.

8. *Yoon S., Lee C., Oh S. M.* Characterization of equivalent series resistance (ESR) of electric double-layer capacitor (EDLC) electrodes using transient analysis // Journal of Power Sources. Accepted Manuscript. – 22.10.2010.

9. *Zhonghue L., Jie C.* An impedance-based approach to predict the state-of-charge for carbon-based supercapacitors // Microelectronic Engineering. – 2008. – Vol. 85. – P. 1549–1554.

УДК 544.636

В.Ю.Изотов[1], канд.хим.наук, **Д.Г.Громадский**[2], **А.А.Рудницкая**[3], канд.хим.наук
[1, 2, 3] **– Национальный технический университет Украины «Киевский политехнический институт»**
пр. Победы, 37, Киев-56, 03056, Украина.

Исследование работы суперконденсатора в рамках двухцепочной *RC* модели

Исследование посвящено изучению зависимости внутреннего сопротивления суперконденсатора от времени в процессе его работы. Предложена модель суперконденсатора, которая в отличие от традиционной описывает изменение во времени основных его параметров при разных режимах эксплуатации. В рамках данной модели объясняются причины возникновения двух составляющих внутреннего сопротивления (ESR и EDR) и определяются временные границы применимости каждой из них. Получены экспериментальные данные, которые позволяют сделать вывод, что временное разделение внутреннего сопротивления на ESR и EDR свойственно всем электрохимическим системам, в которых используются пористые электроды. Библ.9, рис. 4.

Ключевые слова: суперконденсатор, внутреннее сопротивление, теоретическая модель.

V.Yu.Izotov[1], **D.G.Gromadskyi**[2], **H.A.Rudnytska**[3]
[1, 2, 3] **– Natsionalnyi Tekhnichnyi Universytet Ukrainy "Kyivskyi Politekhnichnyi Instytut"**
Peremogy, 37, Kyiv-56, 03056, Ukraine.

Investigation the supercapacitor operation within the scope of *RC* two-units model

The investigation covers the research of inner resistance dependence on time on-stream. We have suggested the model of supercapacitor, which describes of variation with time of its key parameters at different operative conditions, as opposed to traditional one. According to this model, we have succeeded to interpret the causes of appearance of two inner resistance parts (ESR & EDR) and find out the time limits for using ones. Received experimental data allowed deducing, that time distribution of inner resistance (ESR & EDR) is proper of all electrochemical systems where using porous electrodes. References 9, figures 4.

Key words: supercapacitor, inner resistance, theoretical model.

Надійшла 24.03.2010
Received 24.03.2010