

06

## Дифференциальный импеданс твердотельного суперконденсатора при функционировании в гибридном режиме

© М.Е. Компан, В.П. Кузнецов, В.Г. Малышкин, Н.В. Торощина

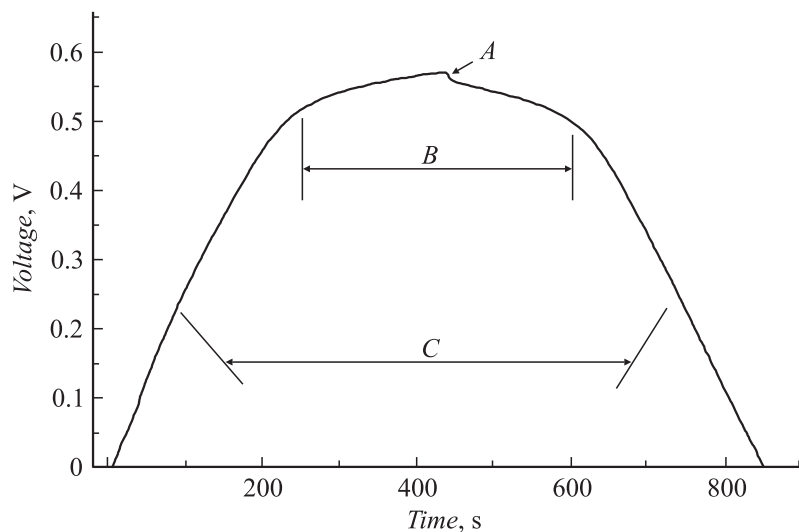
Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН, Санкт-Петербург  
Научно-исследовательский институт „ГИРИКОНД“, Санкт-Петербург  
E-mail: kompan@mail.ioffe.ru

Поступило в Редакцию 26 октября 2012 г.

Исследована зависимость дифференциального импеданса твердотельного суперконденсатора в процессе заряда/разряда в области потенциалов, включающей гибридный режим. Обнаружено гистерезисное поведение действительной и мнимой частей импеданса. Значительное количество деталей на наблюдавшихся зависимостях свидетельствует о существенно более сложных процессах энергонакопления, чем это предполагается по существующей модели.

Суперконденсаторы — устройства для накопления электрической энергии. В отличие от обычного конденсатора, где заряды разного знака накапливаются на разных телах (электродах), и энергия в суперконденсаторах накапливается на границе сред с разными типами проводимости, в так называемом двойном электрическом слое [1]. По функциональным возможностям суперконденсаторы находятся между обычными (электростатическими) конденсаторами и аккумуляторами. В последние годы с целью увеличения накапливаемой энергии суперконденсаторы используют в „гибридных“ режимах, когда параллельно с накоплением в двойном слое энергия накапливается в продукте гальванической реакции на электродах.

В суперконденсаторе, исследованном в данной работе, в качестве ионно-проводящей среды используется так называемый суперионный проводник (параллельный термин — твердый электролит)  $\text{RbAg}_4\text{I}_5$ . Ранее было показано, что в случаях, когда напряжение на конденсаторе при зарядке превышает 0.5 V, анионы йода в кристаллической решетке суперионного проводника, граничащие с углеродным материалом анода,

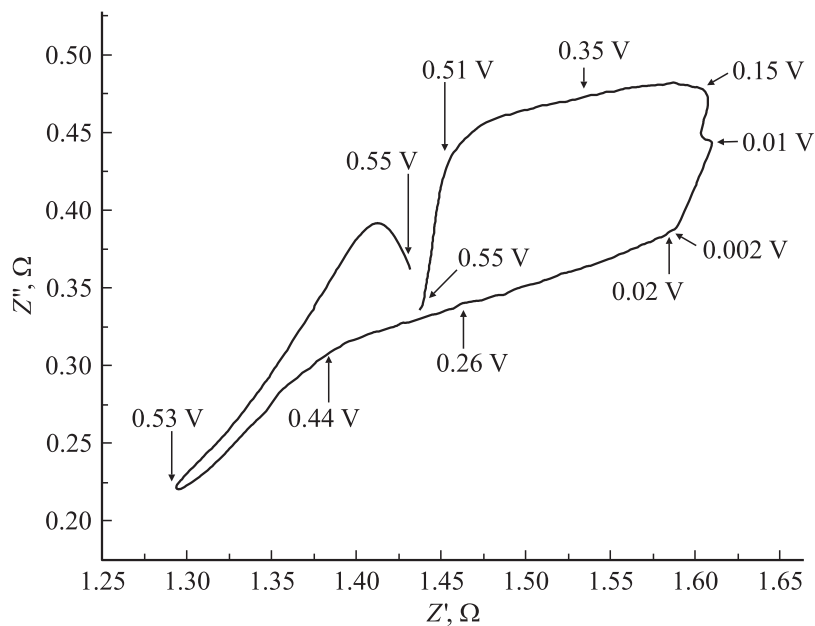


**Рис. 1.** Заряд/разряд суперконденсатора постоянным током. *A* — особенность на вершине колоколообразной кривой — омический перепад напряжения на внутреннем сопротивлении суперконденсатора при коммутации тока. *B* — область проявления фарадеевской квазиемкости, *C* — область заряда/разряда двойного слоя.

перезаряжаются, превращаясь в нейтральный йод [2]. Эквивалентная емкость суперконденсатора в таком режиме увеличивается в несколько раз. Зарядно-разрядная характеристика такого суперконденсатора в области напряжений, включающей гибридный режим, показана на рис. 1.

До настоящего времени не было детально исследовано функционирование такого конденсатора, и в особенности область смены режимов. Данный вопрос не является тривиальным, так как от механизмов протекающих процессов зависит быстродействие и, следовательно, мощность, развиваемая при разрядке. Однако принятые способы исследования на базе регистрации зарядно-разрядных кривых недостаточно информативны.

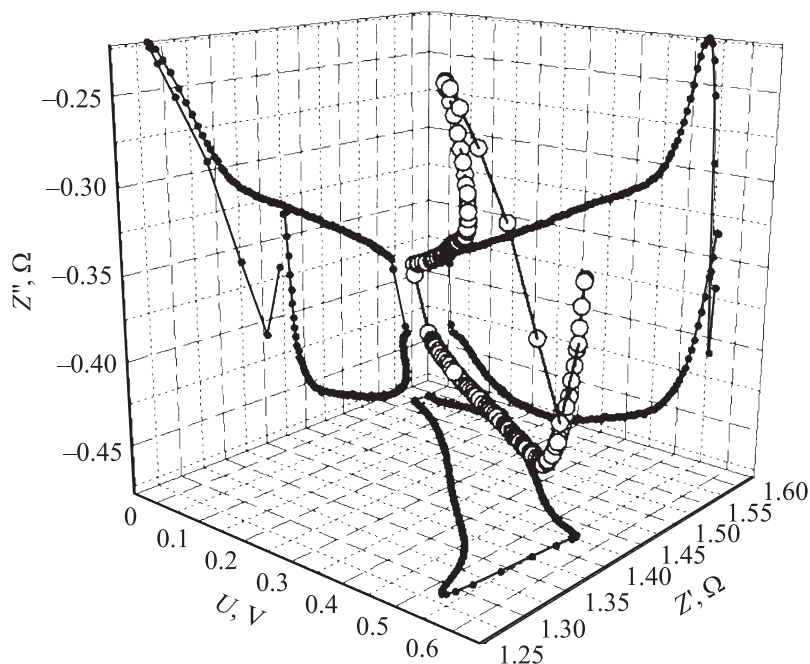
В ходе исследований нами была применена техника регистрации годографа комплексного дифференциального импеданса как функции приложенного напряжения. В эксперименте регистрировался импеданс



**Рис. 2.** Годограф изменения комплексного импеданса на частоте 110 Hz при разряде/заряде твердотельного суперконденсатора (0.55–0–0.55 V). Вектор импеданса обходит регистрируемый контур годографа против часовой стрелки. Направление оси мнимой компоненты импеданса — в сторону отрицательных значений, т. е. в сторону емкостной компоненты.

на фиксированных частотах при развертке приложенного напряжения в диапазоне 0–+0.55 V (на углеродном аноде), включающей зарядку двойного слоя и гальваническое выделение материала на электроде (окислительно-восстановительную реакцию). Насколько нам известно, подобная методика применена впервые.

Вид зарегистрированных кривых зависел в том числе от частоты, на которой проводились измерения. При достаточно высоких частотах, около 10 kHz, мнимая часть импеданса практически не изменялась, активная часть изменялась обратимо примерно на 20%. При более низких частотах зависимости имели сложный вид, однако детали кривых (годографов) воспроизводились очень хорошо. Показанная на



**Рис. 3.** 3D-диаграмма зависимости комплексного импеданса твердотельного суперконденсатора  $C/RbAg_4I_5/Ag$  от напряжения заряда. Основная (трехмерная) зависимость показана открытыми символами. Также показаны проекции 3D-графика на соответствующие плоскости.

рис. 2 кривая соответствует сканированию напряжения в области  $+0.55 - 0 - +0.55$  V при частоте измерения 110 Hz.

Эксперименты показали, что все три проекции основной зависимости имеют гистерезисный характер в зависимости от величины напряжения заряда и направления его изменения (рис. 3). Кривые содержат много особенностей, полная их интерпретация затруднена. Тем не менее ряд характерных деталей можно интерпретировать.

В плоскости  $U/Z''$  наблюдается уменьшение абсолютной величины мнимой компоненты импеданса при зарядке выше 0.45 V. Эта величина определяет порог „включения“ гальванической реакции, и она выражена

более четко, чем на зарядной характеристике (рис. 1). Уменьшение  $Z''$  соответствует включению дополнительно „фарадеевской“ квазиемкости.

Другая особенность — скачок в области нулевых напряжений — может быть однозначно приписан смене направления тока заряда. Подчеркнем, что обсуждается не скачок падения напряжения, а скачок сопротивления на переменном токе. Можно предположить, что такое поведение является результатом эффекта, обратного к „бароэдс“ [3], т. е. результатом изменения знаков деформации в области интерфейсов.

Заметный скачок при смене знака изменения напряжения вблизи 0.55 V, на наш взгляд, может быть также связан с ослаблением механического контакта в многослойной структуре суперконденсатора.

Ход кривых в плоскости  $U/Z'$  (рис. 3) ясно показывает, что эквивалентное последовательное сопротивление суперконденсатора уменьшается при увеличении напряжения на конденсаторе. Причина этого достаточно очевидна — это надбарьерный (активационный) механизм инициирования гальванической реакции. В практическом плане уменьшение последовательного сопротивления в области гибридного режима означает, что существует фактор, обеспечивающий естественную компенсацию замедления разряда, которое должно следовать из увеличения емкости. Зависимость последовательного сопротивления от напряжения зарядки также имеет гистерезисный характер.

На качественном уровне понятно, почему эволюция годографа импеданса для более высоких частот имеет более простой характер. Твердотельный суперконденсатор представляет собой двумерную структуру [4]. Граница сред — объект, простирающийся по нормали на величину порядка долей нанометров. Именно здесь, в области двойного электрического заряженного слоя и происходят изменения при функционировании суперконденсатора. Однако на высоких частотах этот слой именно в силу малой толщины имеет существенно меньший импеданс, чем импеданс электродов. Поэтому регистрируемое на таких частотах изменение импеданса при функционировании суперконденсатора незначительно. Достижение более детального понимания с учетом зависимости вида годографа от частоты требует дальнейших исследований.

В целом, в работе продемонстрирован новый методический подход к исследованию режимов суперконденсатора, более информативный, чем обычно используемая регистрация зарядных характеристик. Также обилие деталей на полученных экспериментальных кривых свидетельствует

о более сложном характере процессов при гибридном режиме работы суперконденсатора, чем это предполагается существующей моделью.

Работа поддержана программой президиума РАН „Квантовая физика конденсированного состояния“ и Госконтактом 16.516.11.6034 на проведение исследований по энергонакопительным конденсаторам.

## **Список литературы**

- [1] *Скорчелетти В.В.* Теоретическая электрохимия. М.: Химия, 1970.
- [2] *Компан М.Е., Кузнецов В.П.* // Электрохимия. 2009. Т. 45. В. 5. С. 538.
- [3] *Гербитейн Ю.М., Никулин Е.И., Чудновский Ф.А.* // ФТТ. 1983. Т. 25. С. 1148.
- [4] *Кузнецов В.П., Компан М.Е., Кравчик А.Е.* // Альтернативная энергетика и экология. 2007. Т. 2 (46). С. 106.