

Эффекты памяти и нелинейного транспорта в процессах зарядки-разрядки суперконденсатора

© В.В. Учайкин, А.С. Амброзевич, Р.Т. Сибатов, С.А. Амброзевич, Е.В. Морозова

Ульяновский государственный университет,
432700 Ульяновск, Россия
e-mail: ren_sib@bk.ru

(Поступило в Редакцию 5 сентября 2014 г. В окончательной редакции 17 марта 2015 г.)

Представлены результаты исследования кинетики токов заряда-разряда суперконденсаторов фирмы Panasonic в широком диапазоне времен от 10^{-1} до 10^4 с. Экспериментально подтверждено наблюдавшееся ранее авторами этой и других работ недебаевское поведение релаксации, исследовано влияние на этот процесс режима заряда суперконденсатора при различных предысториях (значениях приложенного напряжения, времен заряда и сопротивления нагрузки). Результаты сопоставлены с уже известными для бумажно-масляных и электролитических конденсаторов экспериментальными данными, а также с расчетами в рамках модели линейного отклика. Установлено, что в отличие от обычных конденсаторов реакция исследуемого суперконденсатора на вариации режима зарядки не согласуется с теорией линейного отклика. Обсуждена связь этой нелинейности с процессами в двойном электрическом слое, морфологией пористого электрода и эффектом перезарядки пор.

Введение

Суперконденсаторы (ультраконденсаторы, ионисторы) — это устройства накопления электрической энергии, которые сейчас находят практическое применение в различных системах: в ветряных турбинах, фотовольтаических системах, биомедицинских сенсорах, гибридных машинах и электромобилях (подробнее см. [1–5]). Эти электрохимические устройства представляют из себя конденсатор с органическим или неорганическим электролитом, в котором двойной электрический слой на границе раздела электрода и электролита выступает в роли „обкладок“. Для увеличения площади двойного электрического слоя используют электроды с высокоразвитой поверхностью, изготовленные из пористых материалов на основе активированного угля или вспененных металлов. Также электроды предлагалось создавать на основе активированных пленок оксида графена [6,7], углеродных нанотрубок [8] и других материалов [9]. Малая толщина двойного электрического слоя, сравнимая с размерами молекул растворителя (5–10 nm), а также большая площадь поверхности электродов обеспечивают большую емкость, малые по сравнению с аккумуляторами времена заряда и высокую удельную плотность накапливаемой энергии.

Традиционно в качестве эквивалентных схем замещения суперконденсаторов применяют набор RC-цепей [10] или линий передач [11]. Для того чтобы описать работу суперконденсатора в большом диапазоне частот, необходимо большое число параметров [10]. В недавних работах была предложена концепция дробных импедансов [12], на основе которых получены уравнения релаксации с производными дробного порядка. Эти дробно-дифференциальные модели развивались для описания импеданса на низких и средних частотах [13], долгосрочных переходных характеристик и откликов на

ступенчатый сигнал [14]. Эти модели демонстрируют лучшее согласие с экспериментальными данными по сравнению с моделями целочисленных импедансов и требуют меньшее число параметров. Однако следует отметить, что эти модели линейные, хотя в некоторых работах [15,16] обсуждаются признаки нелинейного поведения некоторых суперконденсаторов.

Надо сказать, что проблема тестирования суперконденсаторов находится еще в стадии разработки. Случается смешение понятий; так, в работе [15] отклонение от экспоненциального закона принимается как свидетельство нелинейности релаксации. Хотя и существуют модели недебаевской (неэкспоненциальной) релаксации, основанные на нелинейных кинетических уравнениях (см., например, [17]), сама „неэкспоненциальность“ не является однозначным индикатором нелинейных свойств. Так, во множестве работ [18–21] недебаевская релаксация успешно описана с помощью линейных моделей диэлектрического отклика. Такая релаксация свидетельствует о наличии эрдитарных свойств (т.е. наследственности, памяти).

Обычно свойство нелинейности конденсатора ассоциируется с конкретным типом устройства. Так, в недавней монографии [22] (с. 34) говорится следующее: „По своему типу конденсаторы могут быть разделены на линейные и нелинейные в зависимости от используемого в них диэлектрика. Вообще, если емкость не изменяется с изменением приложенного напряжения и частоты, конденсатор считается принадлежащим к линейному типу. Если же емкость конденсатора изменяется с изменением приложенного напряжения и частоты, он считается нелинейным. Наиболее широко применяются линейные конденсаторы, тогда как применение нелинейных конденсаторов ограничено специфической областью“. Десятью страницами ниже авторы замечают, что содержащий диффузионный слой конденсатор должен

считаться скорее нелинейным, чем линейным, поскольку его емкость зависит от потенциала на электроде.

Такой же принцип классификации — по устройству конденсаторов — распространяют и на суперконденсаторы. Авторы посвященной моделированию суперконденсаторов работы [16], указывая на существование двух классов моделей — учитывающей зависимость поведения процесса от величины приложенного напряжения (признак нелинейности) и дробно-дифференциальной (линейной) модели — собирают из дробно-дифференциальных элементов комбинированную модель, способную заполнить промежуток между этими двумя типами суперконденсаторов.

В то же время наш опыт работы с диэлектриками, вскрывший качественно различие процесса релаксации на малых и больших временах, оставляет возможность альтернативной интерпретации наличия двух типов поведения как относящихся не к разным конденсаторам, а к разным временным масштабам поведения, возможно, одного и того же суперконденсатора. Имеющиеся на сегодняшний день экспериментальные данные по разрядке суперконденсаторов часто ограничены областью порядка 10^2 – 10^3 с, что может оказаться недостаточным для решения поставленного вопроса.

В настоящей работе представлены результаты экспериментальных исследований образцов суперконденсаторов фирмы Panasonic. В них используется органический электролит, а в качестве электродов — активированный уголь в виде мелкодисперсной фракции. Исследованы образцы с номинальными емкостями 0.22, 0.47 и 1.0 F с целью получения информации о динамике разрядки в далекой временной области (до 10^4 с) и обсуждены вытекающие из этой информации выводы. Изложение результатов экспериментов мы предварим кратким экскурсом в теорию линейного отклика, чтобы в дальнейшем стало ясно, от чего нам придется отказаться под давлением экспериментальных данных.

1. Понятие эредитарности

Отклонение релаксации тока разряда от экспоненциального закона свидетельствует о наличии эредитарных свойств диэлектрической системы. В физическом аспекте термин эредитарность (*heredity-лат.*) примерно эквивалентен понятиям память, последствие, запаздывание, наследственность, остаточность. Речь идет здесь о причинно-следственной связи между двумя процессами: процессом-причиной $f(t)$ и процессом-следствием $g(t)$. Во многих случаях допустимо считать, что временная связь между этими процессами мгновенна: состояние процесса g в момент времени t определяется состоянием процесса f в тот же момент времени t :

$$g(t) = F(f(t), t). \quad (1)$$

В теории динамических систем под состоянием часто понимают фазовое состояние, т.е. координату и

скорость. Если эти величины в какой-то момент времени t_0 известны, дальнейший ход процесса определен однозначно и не зависит от его предыстории ($t < t_0$). К числу таких процессов относится, например, процесс дебаевской (экспоненциальной) релаксации. Конечно, само по себе понятие релаксации подразумевает запаздывание, но форма релаксационной кривой однозначно определяется ее значением в единственной точке и не зависит от того, что происходило ранее. Употребляя терминологию Вольтерры, мы должны признать такой процесс не обладающим памятью, т.е. неэредитарным. Эредитарным же в узком смысле (в смысле Вольтерры) процесс релаксации становится тогда, когда знания начального (в момент t_0) состояния системы недостаточно для предсказания дальнейшего развития процесса, а надо знать его предысторию. В общем случае учет эредитарного запаздывания осуществляется путем замены функции F эредитарным оператором ${}_a\hat{F}_t$, преобразующим предысторию $\{f(\tau); a < \tau < t\}$ исследуемого процесса f (входного сигнала) в значение наблюдаемого процесса g (выходного сигнала) в момент измерения t :

$$g(t) = {}_a\hat{F}_t[f(\cdot)].$$

Здесь a обозначает начальный момент входного сигнала в предположении, что до этого момента сигнал отсутствовал:

$$f(t) = 0, \quad t < a.$$

В принципе нижний предел оператора \hat{F} можно положить равным $-\infty$, что позволит включить в рассмотрение и сигналы, возникшие в далеком прошлом или состоящие из нескольких отрезков, разделенных „зонами молчания“. Заметим, кроме того, что в качестве $g(t)$ здесь может выступать и сама функция $f(t)$ и ее производные по времени. В этом случае оператор ${}_a\hat{F}_t$, отражающий влияние предыстории процесса на его значение в момент измерения, логично называть оператором памяти. Если для любой пары функций $f_1(t)$ и $f_2(t)$ некоторого семейства $\{f(t)\}$ выполняется соотношение

$${}_a\hat{F}_t[c_1 f_1(\cdot) + c_2 f_2(\cdot)] = c_1 {}_a\hat{F}_t[f_1(\cdot)] + c_2 {}_a\hat{F}_t[f_2(\cdot)],$$

где c_1 и c_2 — произвольные постоянные, оператор ${}_a\hat{F}_t$ является линейным. Будем обозначать линейные операторы символом ${}_a\hat{L}_t$. Если линейный оператор инвариантен относительно сдвига по времени,

$${}_a\hat{L}_t f(\cdot) = {}_0\hat{L}_{t-a} f(\cdot),$$

будем называть его стационарным.

Согласно известной теореме функционального анализа, линейный оператор может быть представлен в виде интегрального оператора Вольтерры

$${}_a\hat{L}_t f(\cdot) = \int_a^t \phi(t, \tau) f(\tau) d\tau,$$

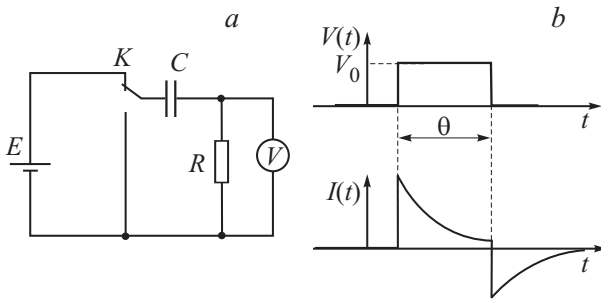


Рис. 1. *a* — схема измерения токов заряда и разряда конденсатора, использованная в настоящей работе; *b* — характерные временные зависимости напряжения, приложенного к конденсатору, и тока в цепи. E — источник питания, K — контакты реле, C — исследуемый конденсатор, R — резистор, V — вольтметр.

ядро которого может ϕ включать в себя и обобщенные компоненты (например, дельта-функции и ее производные). Таким образом, уравнение (1) при этом примет вид интегрального уравнения

$$g(t) = \int_a^t \phi(t, \tau) f(\tau) d\tau.$$

Следуя работе [23], введем еще одно важное понятие. Будем называть эредитарность ограниченной, если существует такое $\tau_0 < \infty$, что $\phi(\tau) = 0$ при $\tau > \tau_0$. Ограниченность эредитарности дает основание для расширения понятия состояния эредитарной системы: две одинаковые эредитарные системы находятся в данный момент в одинаковых состояниях, если их динамические переменные совпадают на всем интервале эредитарности $(t - \tau_0, t)$, предшествующем этому моменту. Если в этом смысле формулировать и начальные условия, то мы снова получаем однозначное преобразование „начального условия“ в последующую историю процесса.

Явления упругого последействия в механике деформируемого тела были отражены еще в интегралах наследственности Л. Больцмана, связывающих эволюцию механического напряжения в одномерной системе с ее деформацией с помощью функции релаксации. Больцман записал ядро последействия инвариантным относительно сдвига во времени,

$$\phi(t, \tau) = \phi_0(\tau - t),$$

позднее Вольтерра разделил эти свойства (интегральное представление и инвариантность). Физически эта инвариантность легко интерпретируется в терминах однородности времени. Однако принцип однородности времени применим только к замкнутым системам, т.е. системам, свободным от любого внешнего воздействия. Иными словами, в уравнение эволюции системы должны быть учтены все факторы, неучтенные автоматически попадают в разряд „внешних“, даже если по их физическому

происхождению они являются внутренними. Эти слова следует понимать так, что ядро эредитарного оператора зависит от τ не через разность, а отдельно, но возникает еще одно обстоятельство: зависимость эта в данном случае оказывается опять связанной с самим процессом. Таким образом, там, где поведение замкнутой системы описывается линейным уравнением, поведение открытой системы описывается нелинейным уравнением

$$g(t) = \int_a^t \phi(t, \tau; f(\cdot)) f(\tau) d\tau.$$

Наглядным примером такой нелинейности может служить изменение свойств конденсатора за счет тепловыделения, вызванного электрическим током, на который оно в свою очередь влияет.

2. Модель линейного отклика

В рамках стандартного формализма теории линейного отклика ток через конденсатор выражается через напряжение на его обкладках соотношением

$$i(t) = \hat{L}u(t), \tag{2}$$

где \hat{L} — невырожденный линейный оператор. Тогда уравнение цепи, изображенной на рис. 1, имеет вид

$$R\hat{L}u(t) + u(t) \equiv \hat{M}u(t) = V(t). \tag{3}$$

Отклик системы (напряжение на конденсаторе) $u(t)$ выражается через входное напряжение $V(t)$ с помощью обратного оператора \hat{M}^{-1} :

$$u(t) = (R\hat{L} + \hat{1})^{-1}V(t).$$

Представляя сигнал $V(t)$ в виде линейной комбинации ступенчатых функций Хэвисайда,

$$V(t) = \sum_k c_k H(t - t_k),$$

получим

$$u(t) = \sum_k c_k u_H(t - t_k),$$

что представляет собой взвешенную сумму откликов на ступенчатый сигнал. По сути, $u_H(t)$ — напряжение на предварительно разряженном конденсаторе в процессе зарядки постоянным внешним напряжением. Отклик на прямоугольный сигнал $V(t) = V_0 [H(t + \theta) - H(t)]$ можно вычислить с помощью простой формулы

$$u(t) = V_0 [u_H(t + \theta) - u_H(t)]. \tag{4}$$

Рассмотрим простейшие примеры линейного оператора \hat{L} .

Для идеального конденсатора

$$\hat{L} = C \frac{d}{dt},$$

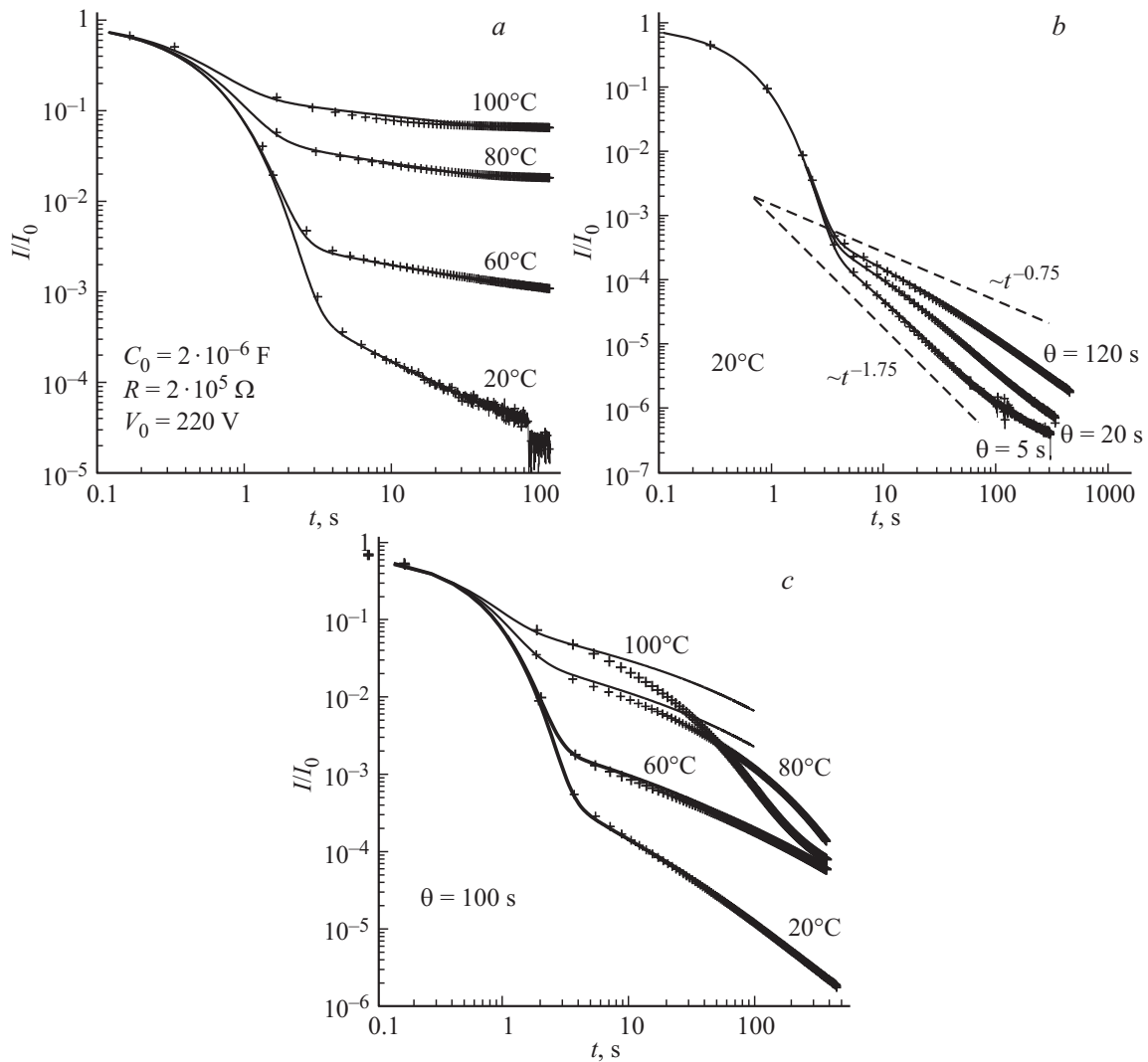


Рис. 2. *a* — зависимости токов заряда бумажно-масляного конденсатора МБГЧ-1 от времени при различных температурах. Крестики — экспериментальные данные; сплошными линиями показаны подобранные модельные зависимости, с помощью которых были восстановлены параметры функции отклика; *b* — токи разряда конденсатора, предварительно заряженного в течение различных времен θ (5, 20 и 120 s) при одинаковой температуре (20°C). Модельные зависимости (сплошные линии) были получены автоматически на основании параметров, полученных из рис. 2, *a*; *c* — токи разряда конденсатора при различных температурах и одинаковом времени заряда $\theta = 100$ s.

тогда уравнение (3) принимает вид

$$RC \frac{du(t)}{dt} + u(t) = V(t),$$

и его решение можно записать следующим образом:

$$u(t) = \frac{1}{RC} \int_{-\infty}^t e^{-(t-\tau)/RC} V(\tau) d\tau.$$

В случае, когда $V(t) = V_0 H(t)$,

$$u(t) = V_0 (1 - e^{-t/RC}).$$

Отклик на прямоугольный сигнал $V(t) = V_0 \times [H(t + \theta) - H(t)]$ имеет вид

$$u(t) = V_0 [1 - e^{-\theta/RC}] e^{-t/RC} = u(0) e^{-t/RC}.$$

Для бумажно-масляного конденсатора в работах [14,21] был применен оператор

$$\hat{L} = C_1 \frac{d}{dt} + C_{\alpha} {}_0D_t^{\alpha},$$

где ${}_0D_t^{\alpha}$ — дробная производная Римана–Лиувилля порядка $0 < \alpha < 1$:

$${}_0D_t^{\alpha} f(t) = \frac{1}{\Gamma(1-\alpha)} \frac{d}{dt} \int_0^t \frac{f(t')}{(t-t')^{\alpha}} dt'.$$

Уравнение цепи в этом случае становится дробно-дифференциальным:

$$C_1 R \frac{du}{dt} + C_{\alpha} R {}_0D_t^{\alpha} u(t) + u(t) = V(t).$$

Преобразование Лапласа уравнения цепи для случая $V(t) = V_0 H(t)$ дает

$$C_1 R s \tilde{u}(s) + C_\alpha R s^\alpha \tilde{u}(s) + \tilde{u}(s) = V_0 s^{-1}.$$

Трансформанта Лапласа напряжения имеет вид

$$\tilde{u}(s) = \frac{V_0}{s(1 + C_1 R s + C_\alpha R s^\alpha)}.$$

Применение тауберовых теорем [24] приводит к асимптотическим соотношениям

$$u(t) \propto e^{-t/RC_1}, \quad t \ll (C_\alpha/C_1)^{1/(1-\alpha)}.$$

$$u(t) \propto t^{-\alpha}, \quad t \gg (C_\alpha/C_1)^{1/(1-\alpha)}.$$

Переходы режима релаксации с основного — экспоненциального — на остаточный степенного типа, а также явления скрытой памяти, являющиеся следствием решения уравнений с дробными производными, подтверждаются экспериментально (см. рис. 2). Они обусловлены наличием редких событий (ультрамедленной динамики разнородных релаксаторов) — термоактивируемых прыжков, смещением носителей в условиях дисперсионного переноса, переориентацией в условиях вращательной субдиффузии и блужданиями по фрактальным путям перколяционного типа [14,21]. В отличие от основной экспоненциальной части остаточная компонента релаксации более чувствительна к состоянию системы — температуре, влажности и т.д. [25,21].

Проявляющееся в эксперименте отклонение релаксации тока от экспоненциального закона и переход в степенную зависимость успешно описываются линейным откликом. По релаксациям тока заряда бумажно-масляного конденсатора МБГЧ-1, измеренным при различных температурах (рис. 2, а), были подобраны параметры модели α и C_α для каждой температуры. Далее, используя те же самые параметры, был рассчитан отклик системы на прямоугольный импульс приложенного напряжения различной длительности. Не закладывая в модель никаких других подгоночных параметров, было автоматически получено практически полное согласие модельных зависимостей с экспериментом при температурах от 20 до 60°C (рис. 2, б, в). Отклонения, наблюдаемые при больших температурах (80°C), связанные с усечением степенного режима α -релаксации, по-видимому, могут быть связаны с усечением степенных распределений времен локализации, вызванным термоактивацией или процессами рекомбинации носителей заряда, приводящими к нелинейному эффекту.

В электролитических конденсаторах в качестве диэлектрика в большинстве случаев используется тонкая оксидная пленка на поверхности металлического электрода. Роль второго электрода играет электролит. Мы провели измерения токов зарядки-разрядки электролитического конденсатора фирмы Rubicon (алюминиевый тип MBZ 1500 μ F, 16 V) (рис. 3). Оказывается, что начальный

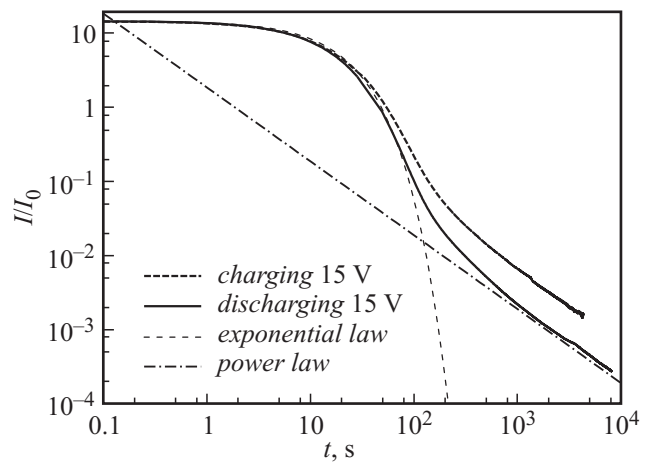


Рис. 3. Кривые заряда-разряда электролитического конденсатора.

участок до времени порядка $RC = 18$ s успешно описывается экспоненциальным законом. На этом участке релаксация не обладает памятью (точнее, скрытая память на фоне основного сигнала проявляется, когда ток спадает более, чем в $e \approx 2.7$ раз). На больших временах ток спадает по степенному закону. По сравнению с бумажно-масляным конденсатором относительная (к RC) длительность первого (экспоненциального) участка существенно меньше и имеется длительный переходный режим (сравните с рис. 2, б).

Токи поляризации-деполяризации в трансформаторах могут быть описаны с помощью соотношения [25]:

$$i(t) = C_1 \left[\frac{\sigma}{\epsilon_0} u(t) + \epsilon_r \frac{du(t)}{dt} + \frac{d}{dt} \int_0^t \phi(t - \tau) u(\tau) d\tau \right].$$

В качестве функции отклика $\phi(t)$ для трансформаторов предлагается

$$\phi(t) \propto [(t/\tau_1)^\alpha + (t/\tau_2)^\beta]^{-1}.$$

Этот оператор и соответствующая функция $\phi(t)$ были использованы Саха и Пуркайтом в ряде работ [25–27] для оценки качества трансформаторного масла на основе измерений токов поляризации-деполяризации. Метод измерения токов поляризации-деполяризации успешно применяется для диагностики качества изоляции дорогостоящего высоковольтного оборудования (трансформаторов, генераторов и т.д.). Гафверт и соавт. [28] утверждают, что на основании измерений указанным методом можно оценить качество масла и обмоточной бумаги трансформаторов в отдельности. В частности, в работе [29] продемонстрировано, что метод позволяет оценить содержание влаги в барьерах и определить проводимость трансформаторного масла. На рис. 4 приведены кривые заряда трансформатора, оцифрованные из работы [25]. Авторы продемонстрировали, что изменение проводимости бумаги влияет на хвост релаксационных

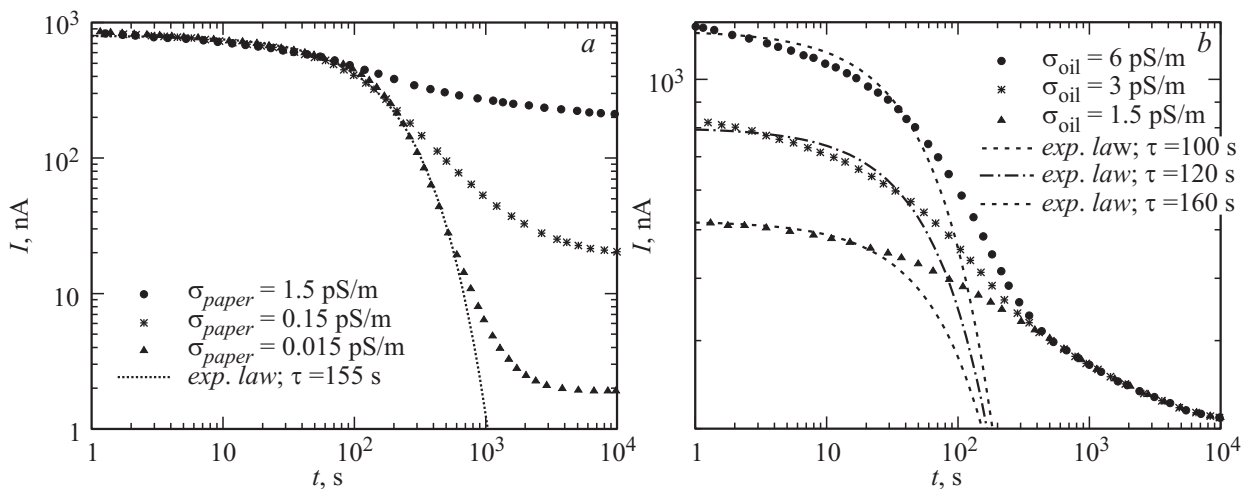


Рис. 4. Кривые заряда трансформатора, оцифрованные из работы [25]: *a* — влияние проводимости бумаги на кривые разряда, *b* — влияние проводимости трансформаторного масла.

кривых, в то время как проводимость трансформаторного масла определяет поведение на начальном (почти экспоненциальном) участке.

Сам метод токов поляризации-деполяризации привлек нас тем, что получаемые в результате измерения зависимости [25,26] качественно совпадают с релаксационными зависимостями токов заряда и разряда конденсаторов (в частности, бумажно-масляного конденсатора МБГЧ-1, рис. 2) и суперконденсаторов (рис. 5, 6). Поэтому для описания релаксации тока в суперконденсаторах первым естественным шагом был подбор соответствующей функции отклика системы, составление уравнения релаксации и определение релаксационных зависимостей в рамках модели линейного отклика.

3. Экспериментальные результаты

3.1. Схема эксперимента

Одним из методов исследования свойств конденсаторов является измерение зависимостей тока и напряжения от времени в процессе их заряда или разряда [30]. Такие зависимости в качестве ключевых характеристик приведены изготовителем в техническом описании суперконденсаторов [31]. В настоящей работе измерения этих зависимостей проводили с помощью установки, схема которой приведена на рис. 1. Суперконденсатор заряжали и разряжали через последовательно включенный резистор R ; величину тока определяли косвенно по падению напряжения на резисторе. Эксперимент проводился автоматически; использованные в установке стабилизированный источник питания PPS-1022 и вольтметр В7-78 были подключены к персональному компьютеру по шине GPIB и управлялись специально разработанным программным обеспечением, исключающим влияние оператора на процедуру проведения эксперимента. Для предотвращения влияния остаточного заряда на исход эксперимента перед измерениями суперконденсатор

выдерживали в течение суток в замкнутом состоянии. На рис. 1, *b* схематично приведены характерные временные зависимости напряжения, приложенного к конденсатору, и тока в цепи.

Для исключения неконтролируемых каналов заряда и разряда конденсатора в качестве переключателя режимов использовали реле (РЭС47). Управление обмоткой реле осуществляли с помощью транзисторного ключа, подключенного к одному из выходов модуля цифрового ввода-вывода, установленного в компьютере. Время коммутации не превышало 9 ms. Сопротивление изоляции разомкнутых контактов $> 200 \text{ M}\Omega$.

Экспериментально полученные временные зависимости токов заряда и разряда суперконденсатора Panasonic с номинальной емкостью 0.22 F приведены на рис. 5–8.

3.2. Токи заряда и разряда суперконденсатора

На рис. 5 показаны кривые заряда-разряда суперконденсатора (0.22 F) при двух различных напряжениях источника: 2, 5 V. Время заряда $\theta = 1, 5 \cdot 10^4 \text{ s}$. Начальный участок успешно описывается законом растянутой экспоненты $I/I_0 \approx \exp\{-(t/\tau)^\beta\}$. В обоих случаях $\tau = 40 \text{ s}$, $\beta = 0.75$. На больших временах релаксация степенная ($\propto t^{-\alpha}$, $\alpha = 0.9$).

Если система линейна, то отклонение кривых разряда от кривых заряда должно наблюдаться на временах порядка и больших, чем θ . Если для случая $V = 2 \text{ V}$ это условие более или менее выполняется (рис. 5, *a*) то для $V = 5 \text{ V}$ (рис. 5, *b*) наблюдается расхождение кривых на временах, больших $t_1 = 500 \text{ s}$, при этом $t_1 \ll \theta$.

На рис. 6, *a* представлены временные зависимости тока (в приведенных координатах) разряда суперконденсатора, заряженного различными постоянными напряжениями (3, 4 и 5 V) в течение длительного времени (48 h). Как оказалось, кривые, соответствующие 3 и 4 V, совпадают. Кривая же с $V = 5 \text{ V}$ отличается в „хвосте“.

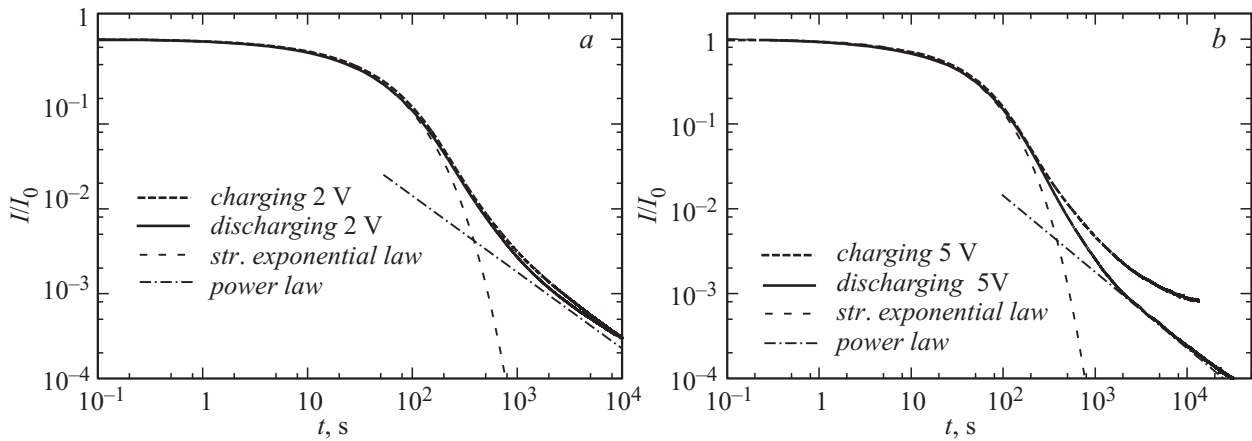


Рис. 5. Кривые заряда-разряда суперконденсатора (0.22 F) при различных напряжениях источника: *a* — 2 V, *b* — 5 V.

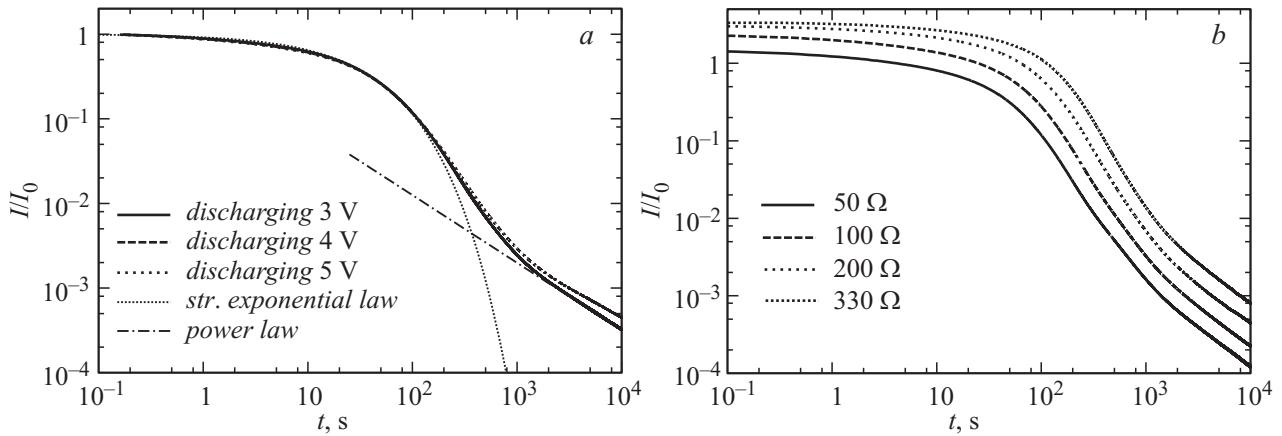


Рис. 6. *a* — временные зависимости тока (в приведенных координатах) разряда суперконденсатора, заряженного различными постоянными напряжениями (3, 4 и 5 V) в течение длительного времени (48 h); *b* — кривые разряда суперконденсатора ($\theta = 30$ min) при различных значениях внешнего сопротивления.

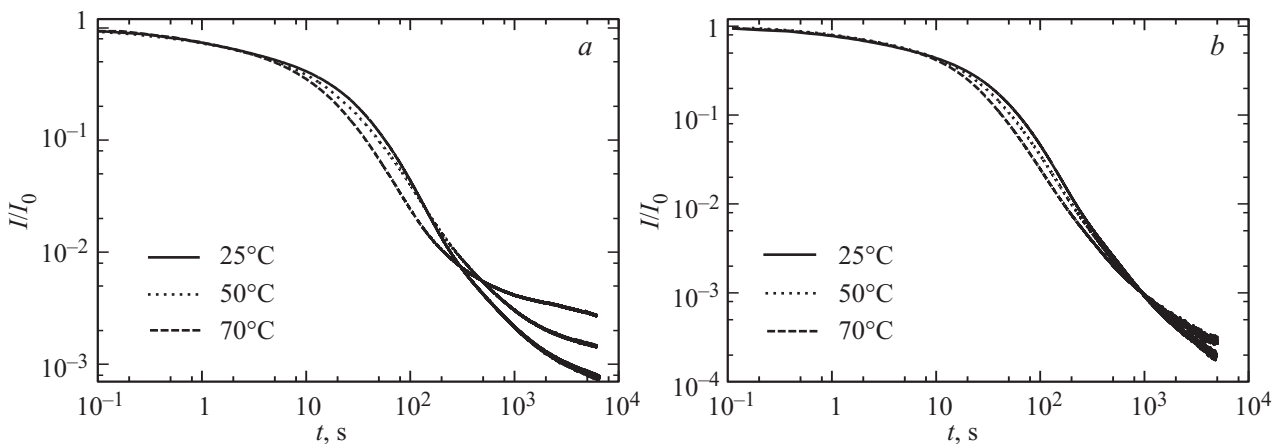


Рис. 7. Кривые заряда (*a*) и разряда (*b*) при трех различных температурах (25, 50, 70°C).

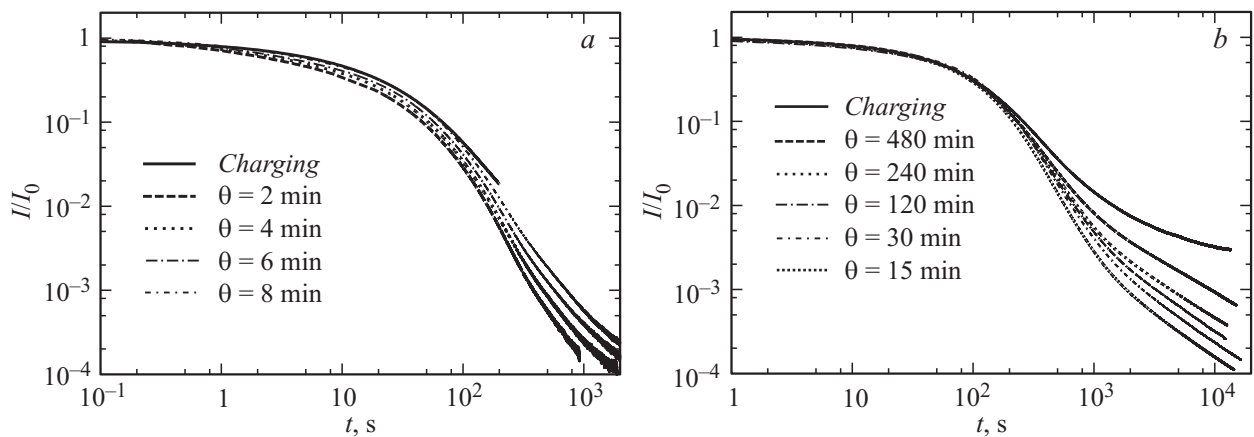


Рис. 8. Кинетика зарядного и разрядного токов суперконденсатора при малых временах заряда (а) θ (1, 2, 4, 8 min) и при больших временах заряда (b) θ (15, 30, 60, 120, 240, 480 min).

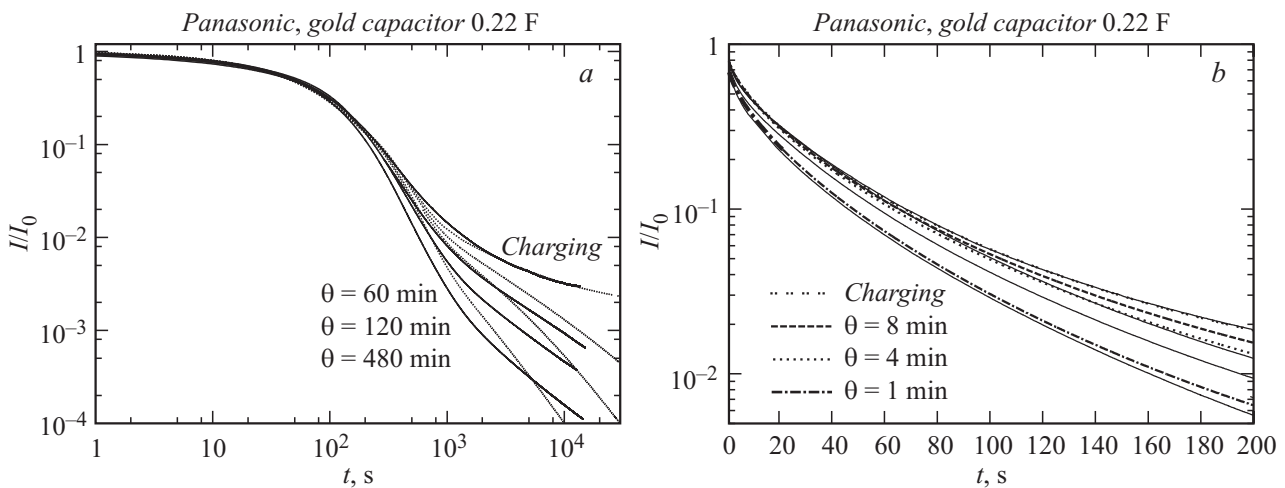


Рис. 9. а — кинетика зарядного и разрядного токов суперконденсатора при больших временах заряда θ (60, 120, 480 min). Сплошные линии — эксперимент, пунктирные линии — моделирование в предположении о системе с линейным откликом; б — кинетика зарядного и разрядного токов суперконденсатора при малых временах заряда θ (1, 4, 8 min). Сплошные линии — эксперимент, пунктирные линии и штриховая — моделирование в предположении о системе с линейным откликом.

Такое различие может быть вызвано несколькими причинами. Во-первых, при повышении напряжения в действие могут вступать дополнительные перколяционные пути и заряжаться поры, недоступные при меньших напряжениях. Разрядка этих пор характеризуется долговременной релаксацией, что и обуславливает указанное различие. Вторая причина может быть связана с особенностями процесса формирования двойного электрического слоя для конкретного суперконденсатора. Для исследованного нами суперконденсатора максимально допустимое напряжение составляет 5.5 В; приближение к этому уровню может инициировать процессы разрушения электролита и ухудшать изоляционные свойства двойного электрического слоя.

На рис. 6, б представлены кривые разряда суперконденсатора ($\theta = 30$ min) при различных значениях внешнего сопротивления (50, 100, 200, 330 Ω). С помощью

этих измерений была произведена оценка внутреннего сопротивления суперконденсатора $r = (31.4 \pm 12.1) \Omega$ при комнатной температуре.

На рис. 7 представлены кривые заряда и разряда при трех различных температурах (25, 50, 70°C). Рост температуры приводит к уменьшению внутреннего сопротивления, что сказывается на изменении показателя степенного закона и тенденции к сквозной проводимости (см. „хвосты“ релаксационных кривых на рис. 7, а), а также на изменении масштабного параметра закона растянутой экспоненты.

Исследовалось влияние предыстории (процесса зарядки) на кривые разряда. Варьировалось время заряда θ (рис. 8). Первоначально было произведено сопоставление с результатами модели линейного отклика для случая больших времен заряда с целью выявления эрдитарных свойств остаточной компоненты релак-

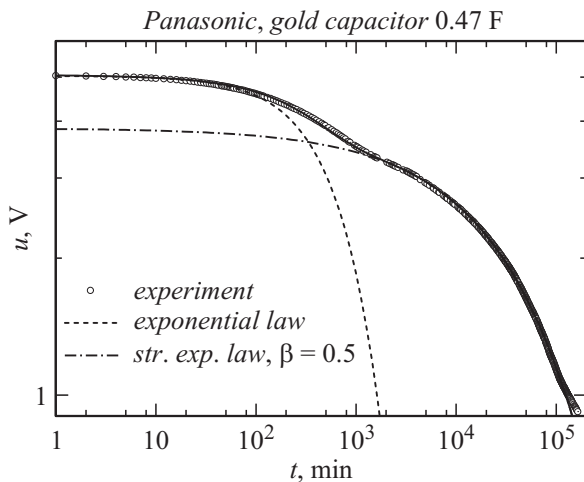


Рис. 10. Временная зависимость напряжения заряженного суперконденсатора в режиме саморазряда. Символы — эксперимент, сплошная линия — взвешенная сумма экспоненты и растянутой экспоненты с параметром $\beta = 0.5$.

сацией (рис. 9, а). Пунктирными линиями обозначены расчетные зависимости, полученные в рамках модели линейного отклика. Экспериментальная зависимость, соответствующая кривой зарядки, была аппроксимирована функцией специального вида, и на основе этой аппроксимации были построены модельные зависимости для времен заряда θ (15, 30, 60, 120, 480 min) с помощью (4). Как следует из рис. 9, а, модельные графики существенно отличаются от экспериментальных в области остаточной релаксации. Начальные участки экспериментальных зависимостей могут быть успешно аппроксимированы растянутой экспонентой $i(t) \propto \exp(-t^\beta/\tau^\beta)$, где β принимает значения в диапазоне от 0.5 до 0.7. На больших временах зависимости переходят в степенной закон релаксации $i(t) \propto t^{-\alpha}$, при этом α принимает значения в диапазоне от 0.8 до 1.2.

В начале работы мы высказали предположение, что линейный отклик системы может наблюдаться в случае малых времен заряда θ . Для проверки этого утверждения были произведены измерения релаксации тока использованного ранее суперконденсатора при значениях $\theta = 0.25, 0.5, 1, 2, 4, 8$ min (рис. 9, б). Как оказалось, модель линейного отклика удовлетворительно описывает кинетику тока только для значений $\theta < 1$ min. Это означает, что в случае малых значений θ успевают зарядиться только поверхностные фракции пористого электрода; при этом морфология материала практически не играет никакой роли. Тем не менее релаксация двойного электрического слоя должна быть линейным процессом.

Одна из характеристик, которую необходимо учитывать при использовании суперконденсаторов в практических задачах, является скорость саморазрядки [31]. Основной причиной саморазрядки суперконденсаторов считают параллельную утечку, причины которой обычно

подразделяют на четыре группы: фарадеевские реакции примесей электролита, паразитные окислительно-восстановительные реакции с участием примесей, неоднородность поглощения заряда пористой поверхностью электродов и возможные короткие замыкания анода и катода из-за неточности при отпечатке двухполюсных электродов [1]. На рис. 10 представлена зависимость напряжения заряженного суперконденсатора с номинальной емкостью 0.47 F от времени в режиме саморазряда. На начальном участке кривая саморазряда успешно описана экспоненциальным законом с характерным временем $68 \cdot 10^3$ min, и оценка сопротивления утечки дает $8.7 \text{ M}\Omega$. Второй участок кривой характеризуется законом растянутой экспоненты с показателем $\beta = 0.5$, что может свидетельствовать о процессах, управляемых нормальной диффузией (подробнее см. [21,22]).

Заключение

Исследована кинетика токов заряда-разряда суперконденсаторов фирмы Panasonic в широком диапазоне времен от 10^{-1} до 10^4 s. Измерения выполнены для различных значений внешнего напряжения и сопротивления нагрузки. Во всех случаях релаксация недебаевская. На малых временах зависимость тока от времени близка к закону растянутой экспоненты $i(t) \propto \exp(-t^\beta/\tau^\beta)$, где β принимает значения в диапазоне от 0.5 до 0.7. На больших временах асимптотика кинетических кривых степенная $i(t) \propto t^{-\alpha}$, при этом α принимает значения в диапазоне от 0.8 до 1.2. Установлено, что в отличие от обычных конденсаторов реакция исследуемого суперконденсатора (при рабочем напряжении 5 V) на вариации режима зарядки не согласуется с теорией линейного отклика. Рост температуры приводит к уменьшению внутреннего сопротивления, что сказывается на изменении показателя степенного закона и тенденции к сквозной проводимости, а также уменьшению масштабного параметра закона растянутой экспоненты.

Работа выполнена при поддержке Министерства образования и науки РФ (в рамках государственного задания программа 2014/296) и РФФИ (грант 15-01-99674).

Список литературы

- [1] Conway B.E. Electrochemical supercapacitors // Scientific Fundamental and Technological Applications. NY: Kluwer Academic, Plenum, 1999. 698 p.
- [2] Schneuwly A., Gallay R. // Proc. PCIM. Rossens, Switzerland. 2000.
- [3] Chen Y.F., Li Y.Y., Deng M.G. // Electron. Comp. Mater. 2008. Vol. 27. N 24. P. 06
- [4] Winter M., Brodd R.J. // Chem. Rev. 2004. Vol. 104. N 10. P. 4245–4270.
- [5] Sharma P., Bhatti T.S. // Energ. Convers. Manage. 2010. Vol. 51. N 12. P. 2901–2912.
- [6] Wang Y., Shi Z., Huang Y., Ma Y., Wang C., Chen M., Chen Y. // J. Phys. Chem. C. 2009. Vol. 113. N 30. P. 13 103–13 107.

- [7] Zhang L.L., Zhao X., Stoller M.D., Zhu Y., Ji H., Muralis S., Ruoff R.S. // *Nano Lett.* 2012. Vol. 12. N 4. P. 1806–1812.
- [8] Futaba D.N., Hata K., Yamada T., Hiraoka T., Hayamizu Y., Kakudate Y., Tanaike O., Hatori H., Yumura M., Iijima S. // *Nat. Mater.* 2006. Vol. 5. N 12. P. 987–994.
- [9] Frackowiak E. // *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2007. Vol. 9. N 15. P. 1774–1785.
- [10] Buller S., Karden E., Kok D., De Doncker R.W. // IAS Annual Meeting „Industry Applications Conference“, IEEE. 2001. Vol. 4. P. 2500–2504.
- [11] Belhachemi F., Rael S., Davat B. // IAS Annual Meeting „Industry Applications Conference“, IEEE. 2000. Vol. 5. P. 3069–3076.
- [12] Quintana J.J., Ramos A., Nuez I. // Proc. of the 2nd IFAC, Workshop on Fractional Differentiation and its Applications. 2006. Vol. 2. N 1. P. 432–436.
- [13] Westerlund S., Ekstam L. Capacitor theory // *IEEE T. Dielect. El. In.* 2006. Vol. 1. N 15. P. 826–839.
- [14] Uchaikin V., Sibатов R., Uchaikin D. // *Phys. Scripta.* 2009. Vol. 136. P. 014 002.
- [15] Vermillion R.E. // *Eur. J. Phys.* 1998. Vol. 19. N 2. P. 173.
- [16] Bertrand N., Sabatier J., Briat O., Vinassa J. M. // *Commun. Nonlinear Sci.* 2010. Vol. 15. N 5. P. 1327–1337.
- [17] Zon B.A. // 2010. arXiv:1003.3917.
- [18] Glöckle W.G., Nonnenmacher T.F. // *J. Stat. Phys.* 1993. Vol. 71. N 3–4. P. 741–757.
- [19] Feldman Y., Puzenko A., Ryabov Y. // *Chem. Phys.* 2002. Vol. 284. N 1. P. 139–168.
- [20] Sibатов R.T., Uchaikin V.V., Uchaikin D.V. // *Fractional Dynamics and Control* NY: Springer, 2012. P. 293–301.
- [21] Uchaikin V.V., Sibатов R.T. // *Fractional Kinetics in Solids: Anomalous Charge Transport in Semiconductors, Dielectrics and Nanosystems.* World Scientific, 2013. 276 p.
- [22] Yu A., Chabot V., Zhang J. // *J. Electrochemical Supercapacitors for Energy Storage and Delivery: Fundamental and Applications.* CRC Press. 2013.
- [23] Учайкин В.В. Метод дробных производных. Ульяновск: Артишок, 2008. 510 с.
- [24] Feller W. *An Introduction to Probability Theory and its Applications.* Wiley, 2008. Vol. 2
- [25] Saha T.K., Purkait P. // *IEEE T. Dielect. El. In.* 2004. Vol. 11. N 1. P. 144–154.
- [26] Saha T.K., Purkait P. // *IEEE T. Power Deliver.* 2008. Vol. 23. N 1. P. 252–260.
- [27] Saha T.K., Purkait P. // *IEEE T. Dielect. El. In.* 2008. Vol. 15. N 2. P. 568–582.
- [28] Gafvert U., Adeen L., Tapper M., Ghasemi P., Jonsson B. // Proc. of the 6th International Conference on Properties and Applications of Dielectric Materials, IEEE. 2000. Vol. 2. P. 825–830.
- [29] Küchler A., Bedel T. // *Eur. T. Electr. Pow.* 2001. Vol. 11. N 1. P. 65–68.
- [30] Merrett G.V., Weddell A.A.S. // Proc. of the 9th International Conference on Networked Sensing Systems, IEEE. 2012. P. 1–5.
- [31] Panasonic Electronic Devices Co. Ltd. Technical guide of electric double layer capacitors. Edition 7.4, 2011.