

12

## Наблюдение индуктивно-подобного эффекта в суперконденсаторе

© З.Д. Ковалюк, С.П. Юрценюк, И.И. Семенчук

Институт проблем материаловедения им. И.Н. Францевича НАН Украины,  
Черновицкое отделение, Черновцы, Украина  
E-mail: iisemenchuk@gmail.com

Поступило в Редакцию 11 августа 2015 г.

Изучался суперконденсатор с двумя идентичными электродами из пиролизованного углерода, полученного из органического сырья растительного происхождения. При переходе от заряда к разряду, а также при обратном переходе для частично заряженного суперконденсатора наблюдался индуктивно-подобный эффект. Оценено значение кажущейся индуктивности. Предполагается, что наблюдаемый эффект может быть обусловлен кинетикой ионов электролитного раствора в пористой структуре материала электродов.

Накопители электрической энергии на базе суперконденсаторов (СК) в последнее время вызывают повышенный научный и практический интерес. Исходя из того что одной из важнейших составляющих СК является электродный материал, исследованию активированных углеродных материалов, применяемых в качестве электродной компоненты в СК, уделяется значительное внимание [1–3]. В отдельную группу можно выделить активированные объемно-пористые углеродные материалы, полученные деструкцией органического сырья растительного происхождения. Благодаря многообразию, естественной воспроизводимости, экологической чистоте, веществам растительного происхождения в данное время уделяется повышенное внимание со стороны разработчиков СК [3–6].

Для выбора наиболее эффективно работающих в качестве поляризационной составляющей электродов СК нами проводятся исследования активированных пористых углеродных материалов, полученных методом пиролиза из разных видов растительного сырья [3,6–8].

В данной работе сообщается о проявлении индуктивно-подобного эффекта в СК с водным раствором электролита (6М КОН) и электродами на основе активированного пористого углеродного материала.

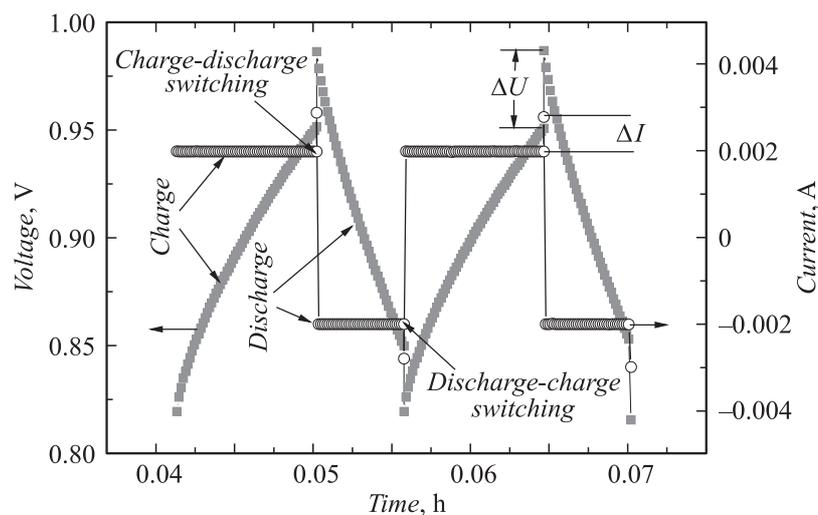
Исследуемый в качестве электродной компоненты СК материал получен методом пиролиза растительного сырья — шкурки банана (*Musa*), с последующей активацией в среде гидрооксида калия. Следует отметить, что на других материалах, полученных идентичным технологическим процессом из растительного сырья (> 20 видов) и при таком же способе измерений, подобный эффект не наблюдался.

Пиролиз (карбонизацию) проводили в кварцевой реторте в вакууме ( $\sim 10$  Pa) при постоянной откачке реакционного объема на протяжении 50–60 min. Рабочая температура при карбонизации поддерживалась на уровне 650–660°C. Реторту, загруженную сырьем и откачанную до рабочего давления, помещали в предварительно нагретую до рабочей температуры трубчатую электропечь. На всем протяжении процесса карбонизации рабочий объем реторты находился под постоянной откачкой. По завершении процесса карбонизации реторта извлекалась из печи и при постоянной откачке охлаждалась на воздухе до комнатной температуры.

Процесс активации проводили при температуре 900°C в щелочной среде. Карбонизованный материал, смоченный в 30%-м водном растворе КОН, помещали в открытой ампуле в реторту, вакуумировали до остаточного давления 50–70 Pa и помещали в предварительно нагретую до рабочей температуры трубчатую электропечь. При этом реторту не отключали от вытяжной системы. Время выдержки в печи определялось по остаточному давлению 3–4 Pa. Охлаждение как при карбонизации. Выгрузка из реторты охлажденного активированного материала проводилась непосредственно в раствор используемого электролита, чтобы избежать нежелательной сорбции паров воды и неконтролируемых примесей, так как замечено, что масса сухого материала, оставленного на открытом воздухе, за 6 h самопроизвольно увеличивается на 40–50%.

Исследование основных энергоемкостных характеристик активированных материалов проводили на макетных образцах СК с водным раствором электролита (6M КОН). В разборной ячейке формировались два электрода из чистого материала весом по 0.02 g без связующих и электропроводных добавок. Электроды разделены смоченной раствором электролита сепараторной бумагой БАХИТ-48 толщиной 48–52  $\mu\text{m}$  из асбеста АХО-2 по ТУ 21-22-3-81 в два слоя.

Циклирование (заряд/разряд) проводили на многоканальной установке SERIES 2000 BATTERY TEST SYSTEM фирмы MACCOR (США), обеспечивающей программное задание различных режимов циклирования, а также время переключения  $\leq 0.01$  s.



Изменение напряжения и тока при заряде-разряде СК в режиме  $I_c = I_d = \text{const}$ :  
 ■ — напряжение; ○ — ток;  $\Delta U$  — прыжок напряжения;  $\Delta I$  — прыжок тока.

Имеется сообщение [9] о том, что в СК с пористыми угольными (типа Nortin Supra) электродами и электролитом 1M  $\text{H}_2\text{SO}_4$  наблюдался индуктивно-подобный эффект. Авторы работы объясняют это явление наличием так называемой „кинетической индуктивности“, т.е. механической энергии носителей заряда ионов, масса которых в  $10^3$ – $10^5$  раз больше массы электрона. Существование индуктивно-подобного эффекта доказано ими на специально разработанном гидродинамическом макете. Тем не менее такое явление наблюдалось в [9] только в момент включения зарядного напряжения, и его релаксация довольно продолжительная ( $\approx 100$  s). При подсоединении параллельно к частично заряженному СК внешней нагрузки ( $100 \Omega$ ) происходило резкое снижение напряжения, что соответствует началу разряда, но при этом индуктивно-подобный эффект не наблюдался.

В нашем случае индуктивно-подобный эффект наблюдается как при включении СК на зарядку, так и при переходе к разряду (см. рисунок). При переходе от заряда к разряду происходит резкий прыжок напряжения выше заданного зарядного значения на величину  $\Delta U$ . При этом наблюдался кратковременный незначительный прыжок тока ( $\leq 10^{-4}$  A)

и дальнейший разряд СК в режиме  $I = \text{const}$  происходит практически по линейному закону. При этом зависимость величины  $\Delta U$  от соотношения  $I_c/I_d$  (где  $I_c$  — ток заряда,  $I_d$  — ток разряда) имеет линейный характер, но при изменении соотношения  $I_c/I_d$  изменяется наклон к оси ординат. В данном случае мы наблюдаем эффект, почти идентичный таковому из работы [9], однако периоды „релаксации“ прыжка напряжения значительно меньше. В нашем случае время переключения заряд/разряд или наоборот составляло  $< 10 \text{ ms}$  (постоянная прибора), в то время как длительность „релаксации“ скачка напряжения до заданного программой уровня ( $0.95 \text{ V}$ )  $0.5\text{--}5 \text{ s}$ . Следовательно, наблюдается инерционность процесса — подобие индуктивного эффекта. Это может быть связано с кинетикой носителей заряда (ионов) именно в пористой структуре материала электродов, обусловленной его физическими и электрохимическими свойствами, отличными от таких свойств других материалов, получаемых из других видов растительного сырья. В процессе работы было обращено внимание на то, что в отличие от других материалов карбонизованный материал из шкурки банана не сохраняет свою исходную макроструктуру. Уже после процесса карбонизации такой материал получается в высокодисперсном состоянии в виде игольчатых частиц. Размер углеродных частиц не превышает  $10 \mu\text{m}$  в длину и  $\sim 3\text{--}4 \mu\text{m}$  в диаметре. Частицы соединены в более крупные плоские агломераты, которые механически легко разрушить.

Используя математические выражения [9], формулу для индуктивности ( $L$ ) через энергию ( $W$ ) при  $I = \text{const}$ , энергия, запасенная в индуктивности, равна

$$W = LI^2/2. \quad (1)$$

Эта энергия выделена источником, заряжавшим суперконденсатор:

$$W = \int IU dt = I \int U dt, \quad (2)$$

откуда

$$L = (2/I) \int U dt, \quad (3)$$

оценено значение „индуктивности“ (вернее, того эффекта, который мог бы являться причиной наблюдаемого явления). Полученная нами величина кажущейся индуктивности  $4\text{--}6 \text{ H}$  значительно ниже значения из работы [9] —  $2.5 \cdot 10^4 \text{ H}$ . Такое отличие, исходя из того, что по размерности и, как видно из формулы (3),  $L = Rt$ , может быть обусловлено

разницей в величине внутреннего сопротивления исследуемых образцов (в [9]  $\sim 1.6 \cdot 10^3 \Omega$ , в нашем случае —  $0.6\text{--}0.8 \Omega$ ).

Таким образом, индуктивно-подобный эффект наблюдался только на одном виде активированного пиролизного углерода, полученного из органического сырья растительного происхождения, а именно на углероде из шкурки банана (*Musa*). При этом на более 20 других видов, полученных идентичным технологическим процессом из других видов растительного сырья, подобный эффект не наблюдался. Из этого следует, что данный эффект обусловлен физическими и (или) электрохимическими свойствами материала, которые могут быть обусловлены химическим составом исходного сырья или его исходной наноструктурой. Требуется исследование этих свойств. Но такие исследования находятся за рамками данной работы. Единственное, что нам удалось установить в ходе работы, то, что данный материал, в отличие от остальных, не сохраняет исходную макроструктуру, а получается уже после процесса карбонизации в высокодисперсном состоянии с преобладанием частиц  $\leq 10 \mu\text{m}$ . Остальные исследуемые нами материалы сохраняют первоначальный вид частиц исходного сырья (в уменьшенных размерах) и для формирования электродов СК подвергались помолу и отбору фракции  $\leq 75 \mu\text{m}$ . Также, исходя из того что конструктивно исследуемые образцы СК с разными видами электродных материалов идентичны, можно утверждать, что кинетика носителей заряда в межэлектродной области раствора электролита одинакова для всех образцов. Поэтому следует предположить, что наблюдаемый индуктивно-подобный эффект может быть обусловлен кинетикой носителей заряда (ионов) в пористой структуре материала электродов. Однако наблюдаемое явление требует более глубокого и детального исследования как в направлении изучения физических и химических свойств получаемых из растительного сырья углеродных материалов, так и в направлении установления истинной природы наблюдаемого индуктивно-подобного эффекта в СК на их основе.

## Список литературы

- [1] Conway B. *Electrochemical supercapacitors: scientific fundamentals and technological applications*. N.Y.: Kluwer Academic Plenum Publishers, 1999.
- [2] Deyang Q. // *J. Power Sources*. 2002. V. 109. N 2. P. 403–411.
- [3] Ковалюк З.Д., Юрнецюк С.П., Боднаршек В.М., Нетяга В.В., Юрченко Н.С. // *Электрохимическая энергетика*. 2010. Т. 10. № 4. С. 208–213.

- [4] *Zhenhui Kang, Enbo Wang, Baodong Mao, Zhongmiu Su, Lei Chen, Lin Xu* // *Nanotechnology*. 2005. V. 16. N 8. P. 1192–1195.
- [5] *Бакланова О.Н., Плаксин Г.В., Дроздов В.А.* // *Рос. хим. ж. (Ж. Рос. хим. об-ва им. Д.И. Менделеева)*. 2004. Т. XLVIII. № 3. С. 89–94.
- [6] *Kovalyuk Z.D., Yurtsenyuk S.P., Buharov V.A., Savchuk A.I.* // *E-MRS IUMRS ICSEM*. 2006. Spring Meeting Nice, France. May 29–June 2, 2006.
- [7] Патент Украины № 98833 / *Ковалюк З.Д., Юрценюк С.П., Боднаршек В.М., Юрценюк Н.С.*
- [8] *Бухаров В.А., Ковалюк З.Д., Нетяга В.В., Юрценюк Н.С., Юрценюк С.П.* // *Электрохимическая энергетика*. 2008. Т. 8. № 2. С. 111–114.
- [9] *Компан М.Е., Малышкин В.Г., Кузнецов В.П., Микрюкова М.А.* // *Письма в ЖТФ*. 2013. Т. 39. В. 11. С. 80–86.