

15.2

## Моделирование заряд-разрядных характеристик суперконденсаторов на основе эквивалентной схемы с фиксированными параметрами

© Д.С. Ильющенко, А.А. Томасов, С.А. Гуревич

Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН, Санкт-Петербург, Россия

E-mail: dmitry@mail.ioffe.ru

Поступило в Редакцию 24 сентября 2019 г.

В окончательной редакции 16 октября 2019 г.

Принято к публикации 21 октября 2019 г.

Показана возможность описания заряд-разрядных характеристик суперконденсаторов с электродами из пористого углерода с помощью простой эквивалентной схемы с постоянными величинами емкостей и сопротивлений. С помощью численного моделирования показано, что существует связь между параметрами эквивалентной схемы и структурой пор электродного материала. Результаты моделирования указывают также на неоднородный характер заряжения различных групп пор электродного материала в структуре суперконденсатора.

**Ключевые слова:** суперконденсатор, заряд-разрядная характеристика, эквивалентная схема, моделирование.

DOI: 10.21883/PJTF.2020.02.48950.18048

В последнее время наблюдается значительный прогресс в области разработки суперконденсаторов (СК) — накопителей электрической энергии, которые, как ожидается, могут по основным техническим параметрам превзойти широко используемые литий-ионные аккумуляторы [1–3]. По сравнению с литий-ионными аккумуляторами СК могут обеспечивать большую мощность при разряде и меньшее время заряда, обладают более высокой надежностью. Однако по удельной накапливаемой энергии СК все еще значительно уступают литий-ионным аккумуляторам, что в значительной мере сдерживает их широкое применение в целом ряде областей техники [4–6].

В наиболее простом случае СК состоит из двух электродов, разделенных тонким слоем электролита, содержащим подвижные ионы, катионы и анионы. При приложении внешнего напряжения заряды накапливаются в двойном электрическом слое на поверхности электродов [7]. В качестве электродных материалов в СК часто используются различные формы проводящего пористого углерода, в том числе так называемый активированный углерод, обладающий удельной поверхностью более  $2000 \text{ m}^2/\text{g}$  [8]. Большая величина удельной поверхности является ключевым свойством электродного материала, обеспечивающим высокую емкость СК. Для работы СК важно также, чтобы в электродном материале имелся достаточно широкий набор размеров пор. При этом самые мелкие поры, вносящие, как правило, основной вклад в величину удельной поверхности, становятся доступны для ионов электролита через более крупные поры, что обеспечивает малое внутреннее сопротивление и высокую мощность СК. Вопрос о влиянии параметров пористости электродных материалов на электрические характеристики СК обсуждался в литературе как на основании экспериментальных данных [9], так и с при-

влечением результатов численного моделирования на основе анализа характеристик распределенных  $RC$ -цепей [10–12]. Важные данные о взаимосвязи структуры пор электродного материала с быстродействием СК были получены в работе [13]. Однако до настоящего времени не удавалось получить наглядную картину связи между параметрами пор и основными характеристиками СК.

В настоящей работе предлагается простой подход к описанию характеристик СК с помощью эквивалентной схемы, содержащей минимальное количество элементов: емкостей и сопротивлений. С помощью численного моделирования показано, что экспериментальные заряд-разрядные характеристики СК с электродами из активированного углерода хорошо описываются во всем диапазоне рабочих напряжений с использованием эквивалентной схемы с постоянными величинами емкостей и сопротивлений. Такой подход позволяет на качественном уровне установить связь между элементами схемы и параметрами пор электродного материала. Результаты моделирования показывают наличие существенной неоднородности заряжения и разряда различных групп пор в структуре СК.

Моделирование заряд-разрядных характеристик СК с электродами на основе активированного углерода проводилось с помощью эквивалентной схемы, представленной на рис. 1. Данная схема содержит три емкости ( $C_0$ ,  $C_1$  и  $C_2$ ), которые соответствуют трем отдельным группам пор электродного материала. Такое представление основано на том, что, как известно, различные формы активированного углерода содержат чаще всего две-три выделенные группы пор с размерами от нескольких нанометров до субнанометровых, причем наиболее мелкие поры имеют, как правило, наибольший объем и вносят наибольший вклад в емкость. В целом структура

Параметры эквивалентной схемы суперконденсатора

$C_0$ , mF/cm <sup>2</sup>	$C_1$ , mF/cm <sup>2</sup>	$C_2$ , mF/cm <sup>2</sup>	$R_0$ , $\Omega \cdot \text{cm}^2$	$R_1$ , $\Omega \cdot \text{cm}^2$	$R_2$ , $\Omega \cdot \text{cm}^2$
33	30	30	10	950	1700

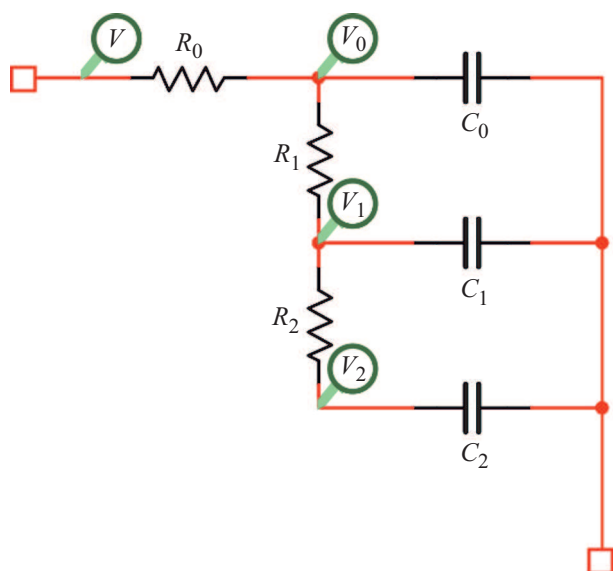


Рис. 1. Эквивалентная схема суперконденсатора.

пор представляется в виде „ветвей дерева“ [14], при этом доступ ионов к поверхности в каждой следующей группе более мелких пор осуществляется по заполненным электролитом каналам в предыдущей группе более крупных пор. В соответствии с такой организацией структуры материала в схеме на рис. 1 ток к каждой из емкостей протекает через сопротивление. Структура пор типа „ветвей дерева“ предполагает также, что в ряду сопротивлений выполняется соотношение  $R_0 < R_1 < R_2$ . Сопротивление  $R_0$  включает в себя помимо ионного сопротивления в группе самых крупных пор также сопротивление электролита в зазоре между электродами, сопротивление коллекторов тока и контактов. Отметим также, что схема на рис. 1 представляет одновременно оба электрода СК, т.е. элементы этой схемы описывают распределение заряда, токов и потенциалов, усредненное по обоим электродам СК. Анализ показывает, что в действительности такое упрощенное представление не приводит к потере существенных особенностей заряд-разрядных характеристик СК. Расчеты распределения напряжений и токов в схеме, показанной на рис. 1, проводились с использованием пакета программ Comsol Multiphysics 5.4.

На рис. 2 символами показана типичная экспериментальная разрядная характеристика СК с электродами из активированного углерода (подобные кривые приведены, например, в [15–17]). На этом же рисунке сплошная линия — результат моделирования разрядной кривой по

схеме, представленной на рис. 1. Как видно, расчетная характеристика близка к экспериментальной. Величины емкостей и сопротивлений, обеспечивающие наилучшее совпадение кривых, приведены в таблице.

На рис. 3 показаны результаты расчета зависимости потенциала от времени при нескольких циклах заряда-разряда СК. Расчет проводился с имитацией гальваностатического режима циклирования СК, при этом на каждом цикле заряда и разряда на вход схемы (рис. 1) подавался постоянный ток  $1 \text{ mA/cm}^2$ . При переходе от заряда к разряду ток меняет направление без изменения абсолютной величины. Отметим, что на приведенном рисунке кривые временной зависимости внешнего потенциала  $V$  и потенциала  $V_0$  на емкости  $C_0$  практически совпадают, что в данном случае является следствием малого сопротивления  $R_0$  и малого тока заряда-разряда. Очевидно, что при увеличении тока кривые для  $V$  и  $V_0$  будут различаться, при этом при переключении направления тока появятся характерные скачки потенциала [15].

Рис. 3 иллюстрирует важную особенность работы суперконденсаторов, состоящую в том, что емкости, соответствующие различным группам пор электродного материала, заряжаются и разряжаются несинхронно. Как видно из рисунка, чем больше емкость, тем меньше величина перепада напряжения на ней, при этом имеется характерное запаздывание во времени заряда-разряда больших емкостей. С учетом того, что большие емкости соответствуют мелким порам с большой удельной

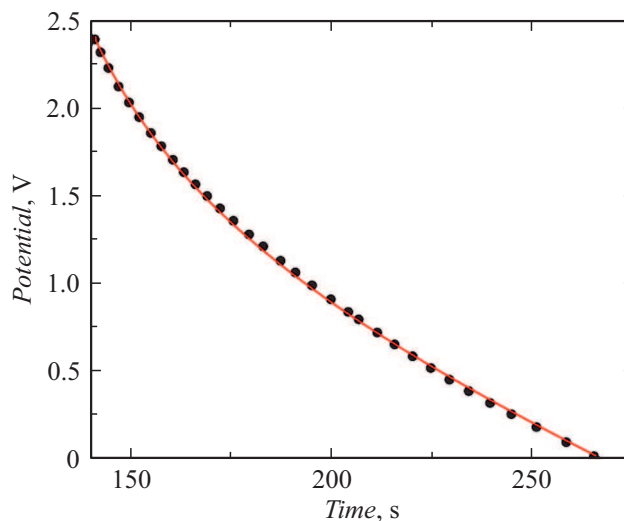
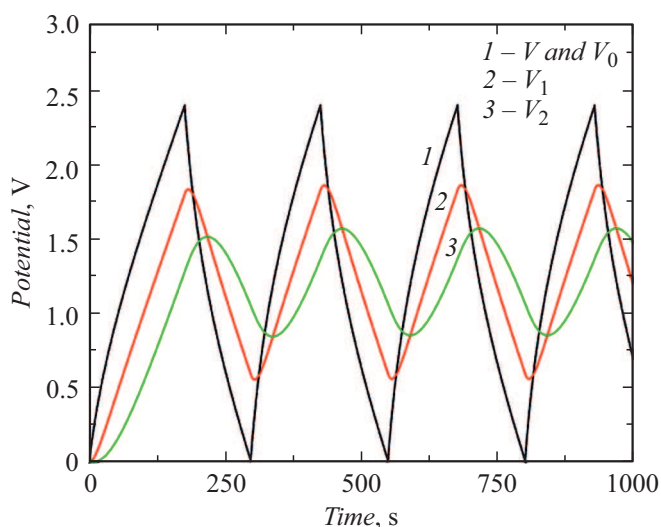


Рис. 2. Разрядная характеристика суперконденсатора с электродами на основе активированного углерода. Символы — эксперимент, сплошная линия — расчет.



**Рис. 3.** Расчетные зависимости напряжения от времени при циклическом заряде-разряде СК. Разные кривые показывают изменение напряжения в различных точках схемы, представленной на рис. 1.

поверхностью, такое поведение означает неполное накопление заряда на поверхности мелких пор и соответственно неполную реализацию возможности накопления заряда в СК при заданном внешнем напряжении заряда-разряда.

Отметим, что обсуждаемая неоднородность заряжения различных групп пор является принципиально неустранимым эффектом в СК с электродными материалами, имеющими структуру пор типа „ветвей дерева“. Мы полагаем, что разработанный алгоритм моделирования работы СК на основе эквивалентной схемы с постоянными в рабочем диапазоне напряжений сопротивлениями и емкостями позволяет оптимизировать структуру используемых электродных материалов и улучшить характеристики СК.

### Финансирование работы

Работа выполнена в рамках темы госзадания ФТИ им. А.Ф. Иоффе.

### Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

### Список литературы

[1] Berrueta A., Ursua A., San Martini I., Eftekhari A., Sanchis P. // IEEE Access. 2019. V. 7. P. 50869–50896.  
 [2] Wang F., Wu X., Yuan X., Liu Z., Zhang Y., Fu L., Zhu Y., Zhou Q., Wu Y., Huang W. // Chem. Soc. Rev. 2017. V. 46. P. 6816–6854.  
 [3] Choudhary N., Li Ch., Moore J., Nagaiah N., Zhai L., Jung Y., Thomas J. // Adv. Mater. 2017. V. 29. P. 1605336.

[4] Aneke M., Wang M. // Appl. Energy. 2016. V. 179. P. 350–377.  
 [5] Cao J., Emadi A. // IEEE Trans. Power Electron. 2012. V. 27. P. 122–132.  
 [6] Simon P., Gogotsi Y., Dunn B. // Science. 2014. V. 343. P. 1210–1211.  
 [7] Conway B.E. // J. Electrochem. Soc. 1991. V. 138. P. 1539–1548.  
 [8] Gamby J., Taberna P.L., Simon P., Fauvarque J.F., Chesneau M. // J. Power Sources. 2001. V. 101. P. 109–116.  
 [9] Chmiola J., Yushin G., Gogotsi Y., Portet C., Simon P., Taberna P.L. // Science. 2006. V. 313. P. 1760–1763.  
 [10] Logerais P.-O., Camara M.A., Riou O., Djellad A., Omeiri A., Delaleux F., Durastanti J.F. // Int. J. Hydrogen Energy. 2015. V. 40. P. 13725–13736.  
 [11] Pean C., Rotenberg B., Simon P., Salanne M. // J. Power Sources. 2016. V. 326. P. 680–685.  
 [12] Fletcher S., Kirkpatrick I., Dring R., Puttock R., Thring R., Howroyd S. // J. Power Sources. 2017. V. 345. P. 247–253.  
 [13] Компан М.Е., Малышкин В.Г. // Письма в ЖТФ. 2019. Т. 45. В. 2. С. 47–49.  
 [14] Yang H., Ye S., Zhou J., Liang T. // Front Chem. 2019. V. 7. P. 274.  
 [15] Ahmed S., Ahmed A., Rafat M. // J. Saudi Chem. Soc. 2018. V. 22. P. 993–1002.  
 [16] Sim Ch-K., Majid S.R., Mahmood N.Z. // Int. J. Electrochem. Sci. 2015. V. 10. P. 10157–10172.  
 [17] Rodrigues A.C., Leal da Silva E., Quirino S.F., Cuña A., Marcuzzo J.S., Matsushima J.T., Gonçalves E.S., Baldan M.R. // Mater. Res. 2019. V. 22. P. e20180530.