

12;15

Проявление индуктивной компоненты импеданса пористого интерфейса суперконденсатора

© М.Е. Компан, В.Г. Малышкин, В.П. Кузнецов, М.А. Микрюкова

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

Поступило в Редакцию 5 февраля 2013 г.

Наблюдается индуктивно-подобный отклик импеданса суперконденсатора на включение зарядного тока. Дана интерпретация наблюдавшегося эффекта как следствие механической инерции жидкой проводящей системы (электролита). Предложенная интерпретация подтверждена модельным экспериментом.

В большинстве суперконденсаторов (и многих других типов приборов) используют пористые слои для увеличения активной поверхности электродов. Большое значение имеет структура пористого слоя — наличие каналов (путей проводимости) для протекания электролитов к порам. Создание пористых материалов с предопределенной структурой каналов и пор представляется очень перспективным (например, [1]). Однако в случае большинства используемых материалов формирование пористого слоя является продуктом процессов самоорганизации, влияние на которые со стороны технологов достаточно ограничено. Это, в свою очередь, обуславливает важность исследования получающихся пористых слоев и методов адекватной интерпретации результатов.

Суперконденсаторы — устройства, выполняющие функции конденсатора большой емкости; однако их импеданс имеет и активную составляющую, описывающую омические потери при зарядке и разрядке этого прибора. На языке эквивалентных схем пористые электроды суперконденсатора принято представлять бесконечной „лестницей“ связанных $R_i C_i$ -цепочек, где C_i — емкость, образованная поверхностью i -й поры, а R_i — сопротивление протекания тока в данную пору. Основы описания процессов в суперконденсаторах можно найти в [2]

Суперконденсаторы, как и большинство электрохимических устройств, не проявляют индуктивных составляющих импеданса. Исключениями в этом плане являются, во-первых, импеданс в области частот 10^6 – 10^7 , который связан с индуктивностью подводящих проводов. Во-вторых, когда на электродах может протекать многоступенчатая реакция окисления-восстановления. В этом случае фазовый сдвиг между током и напряжением возникает в каждой из реакций, и ток, возникающий вследствие цепочки процессов, может иметь индуктивно-подобный сдвиг фазы относительно напряжения. Подобная ситуация складывается, например, в металл-воздушном топливном элементе (Mg–O) [3]. Однако обе упомянутые выше ситуации неприменимы к случаю, рассматриваемому в данной работе.

Исследовавшиеся суперконденсаторы имели симметричные электроды из пасты, состоящей из пористого угля типа Norit Supra с нанесенным слоем проводящего полимера — полианилина (30% по весу), и содержащей малые добавки связующего и ацетиленовой сажи (для увеличения проводимости). В качестве ионно-проводящей среды использовалась одномолярная серная кислота.

В данной работе индуктивно-подобное поведение с рядом дополнительных особенностей наблюдалось при исследовании зарядных характеристик суперконденсаторов. Наиболее выразительный случай такой зависимости показан на рис. 1. Предметом обсуждения в данной статье являются выбросы напряжения при включении тока 1 мА, показанные на рис. 1 в моменты $t = 0$ и $t = 8200$ с. Резкое падение напряжения на графике в области 8070 с совпадает с подключением нагрузки 100Ω к выводам суперконденсатора. Около 8200 с было произведено отключение нагрузки и переход в режим зарядки суперконденсатора тем же током 1 мА. Как видно из графика, это действие также сопровождалось подъемом и последующим броском напряжения.

Хорошо различимое на графике резкое возрастание тока при $t = 0$ примерно до 0.5 В (до напряжения, куда экстраполируется начало плавной кривой заряда) — это понятный эффект появления омического падения напряжения на внутреннем сопротивлении. Объяснения требует выброс напряжения за эту величину примерно до 0.75 В и последующее уменьшение напряжения за время порядка 100 с.

Резкое падение напряжения около 8070 с при подключении нагрузки является следствием деления напряжения на суперконденсаторе на омическом делителе, образованном внутренним сопротивлением и

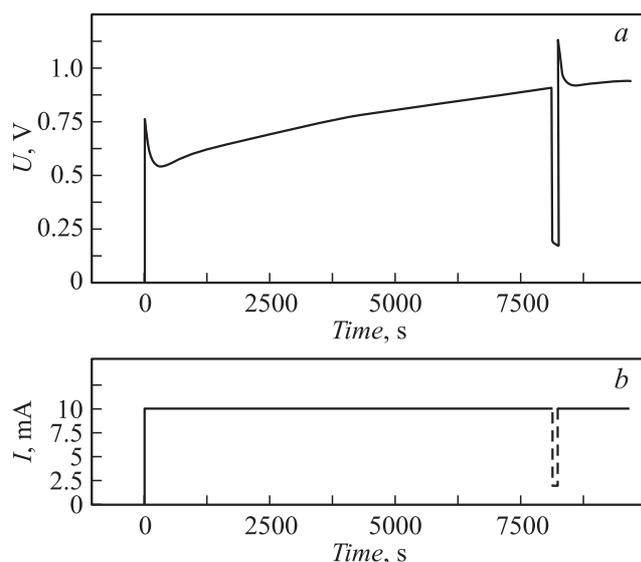


Рис. 1. *a* — зависимость напряжения от времени при заряде макета суперконденсатора постоянным током. Структура вблизи 8200 s по оси абсцисс — тестовое включение нагрузки. *b* — синхронная запись тока заряда. Ток заряда стабилизирован на уровне единиц наноампер, шумы на графике не различимы. Штриховая структура вблизи 8200 s — расчетное падение тока через суперконденсатор из-за внешнего шунтирования.

нагрузкой. Необходимо обратить внимание, что при этом отсутствует индуктивно-подобный выброс напряжения. Это отсутствие надежно просматривается на графике, несмотря на то что образовавшийся омический делитель уменьшает чувствительность примерно в 5 раз. Возвращение зарядной кривой после окончания выбросов примерно на свое продолжение свидетельствует о том, что разряд суперконденсатора, произошедший при подсоединении нагрузки, незначителен. Можно заметить также, что сам выброс при $t = 8200$ s имеет примерно ту же амплитуду, что и при $t = 0$, хотя напряжение на суперконденсаторе изменилось примерно на 0.3 V.

Таким образом, индуктивно-подобный выброс, обсуждаемый в данной работе, наблюдался только в моменты резкого увеличения зарядного тока, но при этом отсутствовал при отключении этого тока.

В менее выраженной форме индуктивно-подобный выброс наблюдался нами и при переключении тока на макетах суперконденсаторов с другими типами углей.

Бросок напряжения при включении тока типичен при наличии индуктивности в цепи. Однако в нашем случае наблюдавшийся выброс напряжения соответствовал аномально большой величине индуктивности. Оценим эту величину. Будем использовать формулу для индуктивности (L) через энергию (W), связанную с током и величиной протекающего тока (I). Напомним, что в эксперименте величина тока не меняется после включения ($I = \text{const}$). 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 получаем оценку для индуктивности

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

Интеграл в правой части равен площади выброса напряжения на графике переходного процесса. При подстановке в формулу численных значений из проведенного эксперимента получается величина $L \approx 2.5 \cdot 10^4$ Н, что исключает возможность объяснения этой индуктивности какими-либо схемными ошибками.

Модель, предлагающаяся для качественного объяснения наблюдавшегося эффекта, основывается на простой электромеханической аналогии.

В общепринятом смысле индуктивность проводника связана с тем, что протекающий ток сопровождается магнитным полем, обладающим энергией. Эта энергия передается полю от внешнего источника, и величина запасенной энергии пропорциональна квадрату тока, т.е. квадрату (направленной) скорости движения зарядов.

Квадрату скорости носителей пропорционален еще один вид энергии — механической кинетической энергии, в данном случае — кинетической энергии носителей заряда. В случае электронных проводников этой энергией было принято пренебрегать в силу малости

массы электрона. (Заметим, что эффекты, обусловленные кинетической энергией электронов, в последнее время активно изучаются. В связи с этими исследованиями возник и используется термин „кинетическая индуктивность“ [4]).

В электролитах (ионных проводниках), где масса носителей тока в 10^3 – 10^5 раз больше массы электрона, эффекты, обусловленные массой носителей, доступны измерениям [5], и „кинетическая индуктивность“ должна быть более существенна, чем в электронных проводниках. Более того, известно и надежно доказано, что протекание электрического тока в растворах приводит к появлению макроскопических механических движений: течению раствора, переносу массы и т.д. [6,7]. В частности, перенос массы растворителя током принято называть „электроосмос“, а перенос нано- и микрочастиц — „электрофорез“. В контексте данной работы возникновение течений растворителя означает увеличение движущейся массы в дополнение к массе движущихся ионов.

Тем не менее в изначальном эксперименте с суперконденсатором трудно исключить посторонние составляющие вольтового сигнала, в том числе электрохимического происхождения, поскольку при измерениях по двухпроводной схеме все источники напряжения при измерениях суммируются. Принципиально важной задачей являлось доказать саму возможность наблюдения индуктивности, вызванной эффектом механической инерции.

Для проверки вышеприведенных соображений нами был поставлен эксперимент на специально созданном гидродинамическом макете. Макет представлял собой U-образную трубку диаметром 4 mm и длиной 0.4 m, с расширениями на концах. В расширения диаметром 1 cm были введены изолирующие перегородки, делившие каждое концевое расширение на две камеры, в каждую из которых был введен электрод из высокопористого углеродного картона. Макет наполнялся 1M серной кислотой, т.е. тем же жидким электролитом, который использовался в исследовавшемся макете суперконденсатора. Таким образом, гидродинамический макет представлял собой просто жидкий резистор, подключенный для измерения сопротивления по стандартной четырехпроводной схеме — два токовых и два измерительных отвода. Это обеспечивало исключение регистрации напряжения электрохимической природы на границе электролита и токоподводящих электродов.

В экспериментах на этом макете индуктивно-подобный импеданс был подтвержден экспериментально. Эксперимент выполнялся в технике импедансометрии — измерения частотной зависимости импеданса.

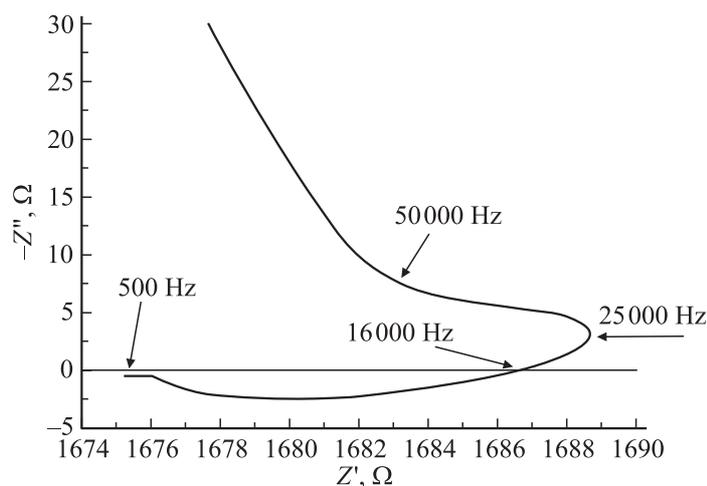


Рис. 2. Комплексный годограф частотной зависимости импеданса гидродинамической модели. Напряжение переменного тока в данном эксперименте 200 mV. Постоянное напряжение равно нулю.

Данные представлены на рис. 2. На этом рисунке значения импеданса ниже горизонтальной оси соответствуют положительным (индуктивным) компонентам импеданса. (Такое представление данных принято в импедансометрии и электрохимии, например [2]). На графике ясно видно, что годограф импеданса лежит в нижней полуплоскости в области частот 0.5–16 кГц, что однозначно свидетельствует об индуктивно-подобном поведении импеданса в данной области частот.

Таким образом, высказанное предположение о возможности наблюдать индуктивно-подобную компоненту импеданса (далее будем пользоваться более коротким термином „кинетическая индуктивность“) экспериментально доказано. Конструкция макета (четырёхпроводная схема измерений) исключает возможность регистрации сигналов электрохимической природы.

Представляет интерес обсудить детали обнаруженного эффекта. Неожиданным является отсутствие обратного выброса напряжения при прерывании тока (на кривой на рис. 1).

В качестве гипотезы можно предположить, что в случае жидкого проводника (особенно при протекании через пористую среду)

прерывание внешних цепей не приводит к полной остановке движений носителей. Возможно, носители продолжают двигаться вместе с током жидкости, в том числе когда основное течение разбивается на отдельные струи, двигающиеся в различных направлениях, что-то аналогичное вихревым токам. В этом случае можно ожидать отсутствие обратного выброса, токи затухнут вместе с течениями в результате гидродинамического сопротивления.

К сожалению, несмотря на надежное качественное подтверждение гипотезы о природе кинетической индуктивности, наши попытки получить согласующиеся численные оценки не привели к успеху. Это заставляет признать, что предложенная модель не учитывает всех аспектов наблюдавшегося явления, которое требует дополнительного детального исследования.

Список литературы

- [1] *Vix-Guttrel C., Frackowiak E., Jurewicz K., Friebe M., Parmenter J., Beguin F.* // Carbon. 2005. V. 43. P. 1293–1302.
- [2] *Barskov E., Macdonald J.R.* // Impedance Spectroscopy – „Theory, Experiment and Applications“. N.Y.: Wiley-Interscience, 2005. 595 p.
- [3] *Компан М.Е., Кулаков С.Л., Кулаков К.С. Туманов В.Л.* // Альтернативная энергетика и экология (ИАЕЕ). 2008. № 10. С. 175.
- [4] *Annunziata A.J. et al.* // Nanotechnology. 2010. V. 21. P. 445–202.
- [5] *Компан М.Е.* // Письма в ЖЭТФ. 1983. Т. 37. В. 6. С. 275–278.
- [6] *Левич В.Г.* Физико-химическая гидродинамика. М.: Физматгиз, 1959.
- [7] *Изгарышев Н.А., Горбачев С.В.* Курс теоретической электрохимии. М.: Госхимиздат, 1951.