

## НЕЛИНЕЙНЫЕ ПАРАМЕТРЫ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИХ СУПЕРКОНДЕНСАТОРОВ И ИХ ИЗМЕРЕНИЕ

*В статье рассматривается разработанная нелинейная математическая модель электрохимических суперконденсаторов, а также предлагаются методы и средства измерения нелинейных электрических параметров таких объектов измерения.*

*электрохимический суперконденсатор, нелинейная математическая модель, импедансный спектр*

**Постановка проблемы.** Электрохимические суперконденсаторы – это новые компоненты, которые разрабатываются ведущими компаниями мира и используются в электромобилях совместно с аккумуляторными батареями для получения больших пусковых токов. Также они находят широкое применение в качестве резервных микромощных источников питания для элементов памяти, жидкокристаллических дисплеев и микроконтроллеров со сверхнизким энергопотреблением.

Главное отличие электрохимических суперконденсаторов от традиционных электролитических конденсаторов состоит в том, что они характеризуются огромной электрической емкостью (сотни и тысячи фарад) за счет использования емкости двойного электрического слоя, а также имеют очень низкое активное внутреннее сопротивление (единицы миллиом).

Наличие таких электрических параметров и характеристик позволяет получать огромные разрядные токи (сотни и тысячи ампер) при использовании электрохимических суперконденсаторов совместно с химическими источниками тока, которые имеют хотя и большую электрическую емкость, но зато и намного большее активное внутреннее сопротивление (десятки и сотни миллиом).

К сожалению, в Украине и в мире пока только разрабатываются новые методы и средства измерения электрических параметров и характеристик электрохимических суперконденсаторов. Суть проблемы состоит в значительной нелинейности математической модели таких объектов измерений, которая обусловлена электрохимическими процессами в двойном электрическом слое.

Нелинейность электрических параметров электрохимических суперконденсаторов существенно ограничивает применение известных методов и средств измерений традиционных электролитических конденсаторов для их измерения. Поэтому решение поставленной проблемы позволит повысить точность измерения параметров электрохимических суперконденсаторов, а это в свою очередь сделает их разработку, испытания и использование более эффективными.

**Анализ литературы.** Свойства, электрические параметры и характеристики электрохимических суперконденсаторов исследованы в работах Б.Е. Конвея [1], Дж.Р. Миллера [2], И.И. Григорчака и З.Д. Ковалока [3], а также других зарубежных и украинских ученых.

В этих работах показано, что электрическая емкость и активное внутреннее сопротивление электрохимических суперконденсаторов являются частотно зависимыми и нелинейными параметрами.

Такие объекты измерения также характеризуются значительной электрической абсорбцией, которая наблюдается посредством восстановления напряжения на выводах электрохимических суперконденсаторов после их быстрого заряда или разряда большими токами.

Наличие электрической абсорбции, а также нелинейный характер электрической емкости и активного внутреннего сопротивления [4] приводят к значительным погрешностям измерения электрохимических суперконденсаторов традиционными методами и средствами измерения комплексных сопротивлений емкостного характера.

Повышение точности измерения электрических параметров электрохимических суперконденсаторов возможно за счет применения нелинейной математической модели таких объектов измерения и разработки новых методов и средств измерения их параметров, что и является целью данной статьи.

**Нелинейная математическая модель электрохимических суперконденсаторов.** Электрическим аналогом электрохимических суперконденсаторов выступает нелинейный RC двухполюсник (рис. 1).

В этой схеме замещения активное сопротивление  $R$ , емкость  $C$  и сопротивление саморазряда  $R_{Cp}$  электрохимических суперконденсаторов являются функциями напряжения, тока и частоты измерительного сигнала.

Анализ нелинейных параметров электрохимических суперконденсаторов показывает, что развернутую нелинейную эквивалентную схему замещения электрохимических суперконденсаторов можно представить в виде рис. 2.

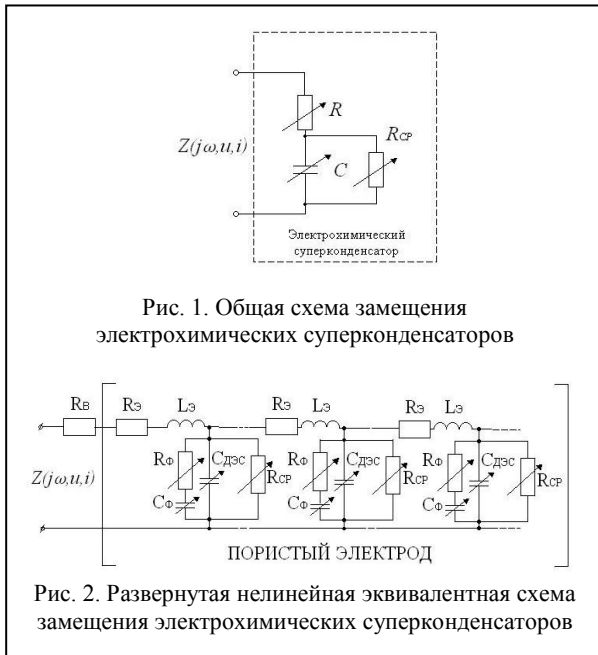


Рис. 1. Общая схема замещения электрохимических суперконденсаторов

Рис. 2. Развернутая нелинейная эквивалентная схема замещения электрохимических суперконденсаторов

В развернутой нелинейной эквивалентной схеме замещения электрохимических суперконденсаторов (рис. 2) использованы следующие обозначения:  $R_B$  – активное сопротивление выводов;  $R_Э$  – активное распределенное сопротивление электродов;  $L_Э$  – распределенная индуктивность электродов;  $R_Ф$  – активное распределенное нелинейное фарадеевское сопротивление;  $C_Ф$  – распределенная нелинейная фарадеевская емкость;  $C_{ДЭС}$  – распределенная нелинейная емкость двойного электрического слоя (ДЭС);  $R_{CF}$  – активное распределенное нелинейное сопротивление саморазряда. В квадратных скобках изображена эквивалентная схема замещения пористого электрода.

Анализ развернутой нелинейной эквивалентной схемы замещения электрохимических суперконденсаторов (рис. 2) показывает, что ее комплексное сопротивление представляет очень сложное математическое выражение. Исходя из этого, для измерения нелинейных параметров электрохимических суперконденсаторов предлагается использовать метод импедансной параметризации.

Суть метода импедансной параметризации состоит в измерении импедансного спектра электрохимических суперконденсаторов, используя разные зарядные напряжения объектов измерения. Импедансными спектрами будем называть измеренные комплексные сопротивления электрохимических суперконденсаторов в широком диапазоне частот (от 1 мГц до 10 кГц).

Если измерение импедансного спектра электрохимических суперконденсаторов производится при фиксированном зарядном напряжении, то их комплексное сопротивление при таком ограничении можно считать квазилинейным. В этом случае мате-

матическое выражение функции комплексного сопротивления электрохимических суперконденсаторов имеет вид:

$$Z(j\omega) = R_B + \sqrt{\frac{R_Э + j\omega L_Э}{\left( \frac{1}{R_Ф + \frac{1}{j\omega C_Ф}} + \frac{1}{R_{CF}} + j\omega C_{ДЭС} \right)}} \times \text{cth} \left[ \sqrt{(R_Э + j\omega L_Э) \cdot \left( \frac{1}{R_Ф + \frac{1}{j\omega C_Ф}} + \frac{1}{R_{CF}} + j\omega C_{ДЭС} \right)} \right]. \quad (1)$$

На рис. 3 изображена диаграмма Найквиста теоретического (рассчитанного по формуле (1)) и экспериментального импедансного спектра электрохимических суперконденсаторов типа NE0120C-0027A номинальной емкости 120 Ф и напряжением 2,7 В южнокорейской компании NESS Capacitor Co. Ltd. Измерения импедансного спектра проводились в диапазоне частот от  $f_{\min} = 1$  мГц до  $f_{\max} = 10$  кГц. В процессе измерения напряжение на объекте измерения составляло  $U_{об} = 0$  В, что соответствует его полной разрядке.



Рис. 3. Теоретический и экспериментальный импедансные спектры электрохимических суперконденсаторов

Измеренный экспериментальный импедансный спектр был аппроксимирован функцией комплексного сопротивления (1). В результате такой аппроксимации получены следующие значения параметров элементов развернутой нелинейной эквивалентной схемы замещения электрохимических суперконденсаторов (рис. 2):

$$R_B = 7,5 \text{ мОм}, R_Э = 4 \text{ мОм}, L_Э = 15 \text{ нГн}, R_Ф = 29 \text{ мОм}, C_Ф = 30 \text{ Ф}, C_{ДЭС} = 60 \text{ Ф}, R_{CF} = 10 \text{ кОм}.$$

Зависимость параметров элементов развернутой нелинейной эквивалентной схемы замещения электрохимических суперконденсаторов от зарядного напряжения производится в два этапа.

1. Проводятся измерения импедансных спектров электрохимических суперконденсаторов при разных зарядных напряжениях в диапазоне их номинальных значений от  $U_{\min} = 0$  В и до  $U_{\max} = 2,7$  В с шагом  $\Delta U = 0,27$  В.

2. Выполняется аппроксимации полученных экспериментальных данных функцией комплексного сопротивления (1).

Измеренные экспериментальные импедансные спектры (пунктирная линия) электрохимических суперконденсаторов типа HE0120C-0027A номинальной емкости 120 Ф и напряжением 2,7 В южнокорейской компании NESS Capacitor Co. Ltd, а также результаты их аппроксимации функцией комплексного сопротивления (1) (сплошная линия), изображены на рис. 4.

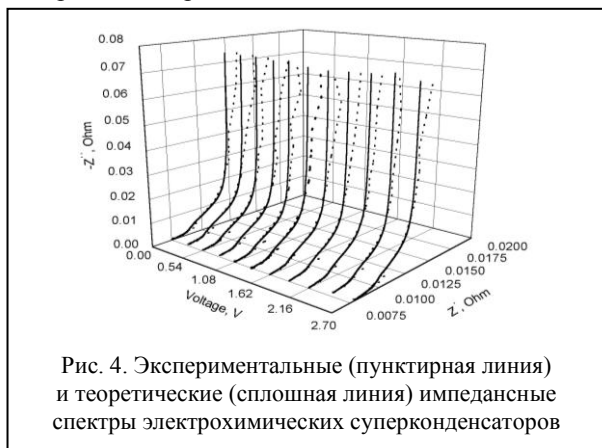


Рис. 4. Экспериментальные (пунктирная линия) и теоретические (сплошная линия) импедансные спектры электрохимических суперконденсаторов

Значения параметров элементов развернутой нелинейной эквивалентной схемы замещения электрохимических суперконденсаторов от зарядного напряжения приведены в табл. 1.

Таблица 1

Параметры элементов

| U, В | Rв, МОм | Lэ, нГн | Rф, МОм | Сф, Ф | Сдэс, Ф | Rср, кОм |
|------|---------|---------|---------|-------|---------|----------|
| 0    | 7,50    | 15,00   | 29,00   | 30,00 | 60,00   | 10,00    |
| 0,27 | 7,52    | 15,27   | 30,16   | 32,99 | 61,33   | 9,16     |
| 0,54 | 7,49    | 15,11   | 30,89   | 33,25 | 61,73   | 8,89     |
| 0,81 | 7,51    | 15,05   | 31,08   | 33,26 | 62,13   | 8,78     |
| 1,08 | 7,46    | 15,15   | 31,27   | 33,45 | 62,89   | 8,07     |
| 1,35 | 7,50    | 15,26   | 31,92   | 34,40 | 63,03   | 7,92     |
| 1,62 | 7,55    | 15,25   | 32,15   | 34,51 | 63,26   | 7,65     |
| 1,89 | 7,42    | 15,13   | 32,36   | 35,22 | 63,51   | 7,36     |
| 2,16 | 7,48    | 15,23   | 32,75   | 35,45 | 64,01   | 7,01     |
| 2,43 | 7,50    | 15,11   | 32,92   | 35,85 | 64,38   | 6,62     |
| 2,70 | 7,51    | 15,12   | 33,01   | 36,55 | 64,70   | 6,01     |

Графики полученных зависимостей емкостей двойного электрического слоя и фарадеевской емкости электрохимических суперконденсаторов от зарядного напряжения изображены на рис. 5.

Измерения импедансных спектров электрохимических суперконденсаторов при разных значениях зарядного напряжения проводились на разработанном автором измерительном 8-ми канальном стенде рис. 6.

#### Выводы:

1. Анализ полученных значений нелинейных параметров элементов развернутой нелинейной эквивалентной схемы замещения электрохимических суперконденсаторов от зарядного напряжения показывает, что емкости двойного электрического слоя и

фарадеевская увеличиваются по мере зарядки объекта измерения.

2. Также при увеличении зарядного напряжения наблюдается увеличение фарадеевского сопротивления электрохимических суперконденсаторов и уменьшение их сопротивления саморазряда, что обуславливает большие токи саморазряда, а следовательно, уменьшение времени саморазряда.

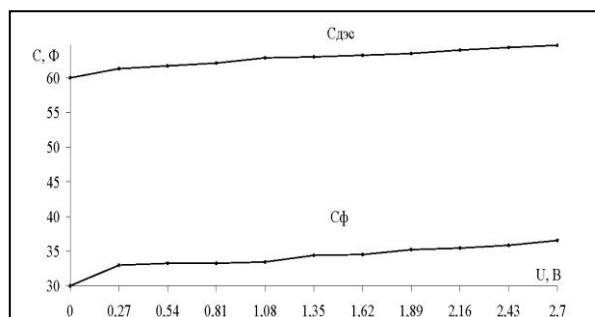


Рис. 5. Зависимости емкостей от напряжения



Рис. 6. Измерительный 8-ми канальный стенд

3. Полученные результаты также показывают, что активное сопротивление выводов и распределенная индуктивность пористого электрода не зависит от величины напряжения зарядки электрохимических суперконденсаторов.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Conway B.E. Electrochemical Supercapacitors: Scientific Principles and Technological Application. – Plenum. – New York, NY, 1999.
2. Miller J.R. Electrochemical capacitors for Hybrid Vehicles // The 7<sup>th</sup> International Seminar on Double-Layer Capacitors and Similar Energy Storage Devices. – Deerfield Beach, Vol 7, 1997.
3. Ионные конденсаторы / И.И. Григорчак, З.Д. Ковалюк, И.Д. Козьмик. – К.: Препринт АН УССР, Институт проблем материаловедения, 1987. – 31 с.
4. Вдовин А.А., Мартынюк В.В., Бойко Ю.Н. Измеритель сверхбольших емкостей с компенсацией синфазной составляющей погрешности // Международный симпозиум МЕКО ТС-4 "Trends in Electrical Measurement and Instrumentation". – Лиссабон: Португалия. – 2001. – Т. 2. – С. 340-343.

Поступила 30.03.2006

Рецензент: канд. техн. наук И.П. Захаров, Харьковский национальный университет внутренних дел.