

К. т. н. З. СТЕВИЧ, д. т. н. М. РАЙЧИЧ-ВУЯСИНОВИЧ,
д. т. н. З. СТОИЛЬКОВИЧ

Югославия, Белградский университет (г. Белград, г. Бор)
E-mail: zstevic@ptt.yu

Дата поступления в редакцию
25.06 2002 г.

Оппоненты

д. т. н. Й. РАДУНОВИЧ (Белградский университет),
Г. В. ТРИФОНОВА (Завод "Катион", г. Хмельницкий)

УПРОЩЕННЫЙ МЕТОД ИЗМЕРЕНИЙ ПРИ ИССЛЕДОВАНИИ СУПЕРКОНДЕНСАТОРОВ

Предложенные методы могут быть использованы для предварительного получения параметров и последующего выбора оптимальной электрохимической системы.

В современной электронике и энергетике конденсаторы очень больших емкостей (суперконденсаторы) находят все более широкое применение. Конденсаторы с графитовой основой, емкость которых достигает нескольких сотен фарад [1], стали довольно распространенными в производстве, а в последнее время в качестве базовых материалов активно исследуются также и такие соединения как, например, RuO_2 , Co_3O_4 , NiO_2 , IrO_2 и др. [2, 3].

На протяжении ряда лет авторы статьи изучали поведение сульфида меди в электролитическом растворе. Рассматривалась также возможность создания нового класса суперконденсаторов на основе этих систем, в которых обнаружена сверхвысокая емкость [4, 5]. В настоящей работе проведены сравнительные исследования промышленных суперконденсаторов и предложенных нами систем.

Авторами разработаны математическая модель и метод определения необходимых параметров таких электрохимических систем [4], однако здесь использованы более простые методы — для быстрого определения основных параметров суперконденсаторов (емкости и внутреннего сопротивления). Для дальнейшей оптимизации выбранной системы "сульфид меди—электролит" остальные ее параметры можно определять более сложными способами.

Проведенные исследования электрохимических систем на основе сульфида меди показали, что самую большую емкость, по сравнению с другими сульфидами меди, имеют халькозин и ковеллин. Поэтому дальнейшие исследования были ограничены изучением свойств этих двух минералов. Ковеллин является сульфидным минералом меди, по своим химическим свойствам он очень близок к соединению CuS . Этот минерал относится к полупроводникам p -типа, но его удельное сопротивление достаточно мало (порядка 10^{-6} Ом·м). Халькозин — медный минерал, который отвечает соединению Cu_2S . Он также является полупроводником p -типа с достаточно малым удельным сопротивлением (порядка 10^{-3} Ом·м) [6, с. 39; 7, с. 6].

В качестве электролита был использован водный раствор H_2SO_4 , иногда с добавлением $CuSO_4$. В качестве обратимого электрода использован платиновый электрод [7, с. 325].

Из-за большого внутреннего (последовательного) сопротивления исследуемых систем стандартный и чаще всего употребляемый метод зарядки и разрядки постоянным током [8] оказался непригодным для измерения емкости. С другой стороны, при классическом и модифицированном гальваностатическом методе [4] требуется сложная процедура вычисления емкости. В связи с этим был применен способ, состоящий из фазы зарядки постоянным током и фазы разрядки через постоянное сопротивление.

Сопротивление разрядки должно быть минимум в 10 раз больше, чем внутреннее сопротивление электрохимической системы, чтобы значение емкости было как можно точнее определено по формуле разрядки конденсатора (при этом внутреннее сопротивление не учитывается):

$$u = U_0 \exp(-t/R_p C), \quad (1)$$

где u — напряжение конденсатора, В;

U_0 — начальное напряжение, В;

t — время, с;

R_p — сопротивление разрядки, Ом;

C — емкость конденсатора, Ф.

Для более точного измерения можно взять сопротивление разрядки в 100 раз большее, чем ориентировочное значение внутреннего сопротивления, которое известно из проведенных ранее экспериментов. Или же в уравнение разрядки вместо R_p подставить сумму $R_p + R_B$, где R_B — внутреннее сопротивление (определяется по [4]).

Постоянную времени $\tau = R_p C$ можно определить графическим путем (см. рис. 1). Она соответствует интервалу с началом в точке пересечения вертикали, отвечаю-

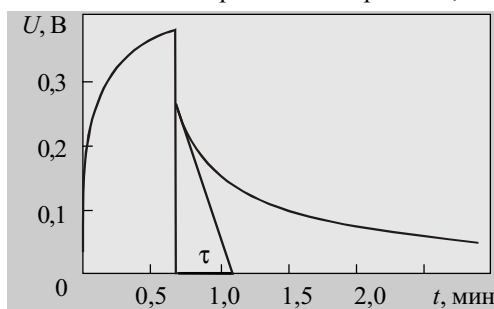


Рис. 1. Экспериментальная кривая зарядки и разрядки

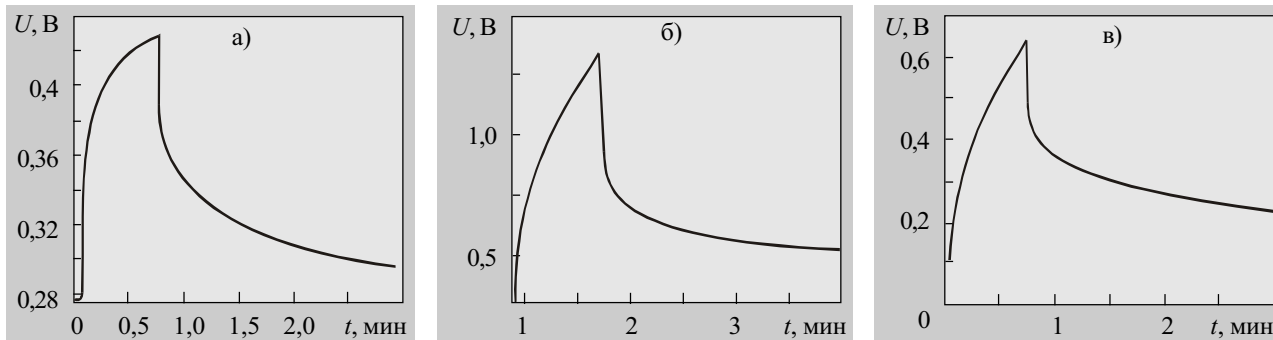


Рис. 2. Кривые зарядки и разрядки экспериментальных систем на основе халькозина (а), ковеллина (б) и промышленного суперконденсатора (в)

щей падению напряжения на внутреннем сопротивлении, и осью t , и концом в месте пересечения касательной, проведенной к началу кривой разрядки, с осью t .

Получая таким же образом кривую, как и на рис. 1, но без резистора, который служит для разрядки R_p , можно определить временную постоянную $\tau_c = R_c C$. Здесь R_c – сопротивление саморазрядки (Ом), которое можно легко рассчитать из формулы

$$R_c = \tau_c / C \tag{2}$$

Зная сопротивление саморазрядки и известное начальное напряжение U_0 , можно рассчитать удельный ток саморазрядки (А):

$$I_c = U_0 / R_c \tag{3}$$

Был проведен ряд экспериментов над различными системами. В качестве источника гальваностатических импульсов был использован гальваностат-потенциостат “AMEL”, а для построения кривых зарядки и разрядки применялась измерительная система, разработанная на Техническом факультете (г. Бор) Белградского университета. Система выполнена на базе персонального компьютера и аналого-цифрового конвертера “Analog Devices”, программная часть которой также является авторской разработкой.

Основные характеристики промышленного суперконденсатора и испытанных систем на базе сульфидов меди

Характеристика	На основе халькозина	На основе ковеллина	Промышленный суперконденсатор
Удельная емкость, Ф/см ²	1	0,2	1
Удельный ток саморазрядки, мкА/см ²	11	400	0,1
Внутреннее сопротивление, Ом	16	112	0,1

На рис. 2 приведены кривые зарядки и разрядки исследованных систем на основе халькозина и ковеллина в растворе H₂SO₄, а также промышленного суперконденсатора на 1 Ф (MGC, Япония).

Средние результаты расчета основных характеристик исследованных систем и промышленного суперконденсатора приведены в таблице.

Пример расчета основных характеристик системы с халькозиновой основой

Сопротивление разрядки $R_p = 300$ Ом, ток $I = 0,1$ мА, площадь электрода $S = 0,25$ см².

Расчет производится в следующем порядке.

Из графика рис. 2, а определяем значение $\tau = 79$ с; $U_0 = 0,39$ В. Емкость конденсатора равна: $C = \tau / R_p = 79 / 300 = 0,26$ Ф. Удельная емкость равна: $C' = C / S = 0,26 / 0,25 = 1,04$ Ф/см².

Из графика саморазрядки берем значение $\tau_c = 36100$ с. Сопротивление саморазрядки равно: $R_c = \tau_c / C = 36100 / 0,26 = 139$ кОм. Ток саморазрядки равен: $I_c = U_0 / R_c = 0,39 / 139000 = 2,8$ мкА. Удельный ток саморазрядки: $I_c' = I_c / S = 2,8 / 0,25 = 11,2$ мкА/см².

Сравнение с результатами, полученными другими, более точными методами, подтверждает, что предложенные методы определения могут быть использованы для предварительного получения параметров и последующего выбора оптимальной электрохимической системы.

Полученные результаты показали, что системы на базе сульфидов меди представляют собой основу для суперконденсатора нового типа.

ИСПОЛЬЗОВАННЫЕ ИСТОЧНИКИ

- Arbizzani C., Mastragostino M., Soavi F. Electrode optimisation for carbon power supercapacitors // J. of Power Sources.— 2001.— Vol. 100, N 1.— P. 164—169.
- Mahon P. J., Paul G. L., Keshishian S. M., Vassallo A. M. Measurement and modeling of the high-power performance of carbon-based supercapacitors // Ibid.— 2000.— Vol. 91, N 2.— P. 68—76.
- Zheng J. P., Cygan P. J., Jow T. R. An impedance study of the RuO₂ / electrolyte interface // J. Electrochem. Soc.— 1995.— Vol. 142, N 4.— P. 2699—2705.
- Rajčić Vujasinović M., Stanković Z., Stević Z. The consideration of the electrical circuit analogous to the copper or coppersulfide/electrolyte interfaces based on the time transient analysis // Elektrokhimiya (Moskva).— 1999.— Vol. 35, N 3.— P. 347—354.
- Stević Z., Rajčić Vujasinović M., Stanković Z. Copper sulfides as a potential material for electrochemical supercapacitors / October conf.— Yugoslavia, D. Milanovac.— 2000.— P. 325—328.
- Koch D. F. A. Electrochemistry of sulfide minerals // Modern Aspects of Electrochemistry.— 1975.— Vol. 10 (Ed. J. O. M. Bockris, B. E. Conway), chapt. 4.— New York: Plenum Press.
- Rajčić Vujasinović M., Stanković Z. Elektrohemija sulfidnih minerala bakra i pirita.— Bor: Tehnički fakultet, 2000.
- Pell W. G., Conway B. E., Adams W. A., Oliveira J. Electrochemical efficiency in multiple discharge/recharge cycling of supercapacitors in hybrid EV applications // J. of Power Sources.— 1999.— Vol. 80, N 1—2.— P. 134—141.