

mentation // 17th European Symposium on Artificial Neural Networks, Bruges, Belgium, April 22–24, 2009.

34. Fromont E., Quiniou R., Cordier M.-O. Learning rules from multisource data for cardiac monitoring // Aberdeen, UK, 10th Conference on Artificial Intelligence in Medicine, 2005. – P. 484–493.

35. Fromont E., Quiniou R., Cordier M.-O. Learning rules from multisource data for cardiac monitoring // Aberdeen, UK, 10th Conference on Artificial Intelligence in Medicine, 2005. – P. 484–493.

36. Сравнение спектрального и автокорреляционного алгоритмов при доплерометрии сердечного ритма плода в кардиотокографии / А. П. Казанцев, С. Г. Гуржин, Ю. Н. Пономарева, В. С. Ралле // Биомедицинская радиоэлектроника. – 2013. – № 7. – С. 56–64.

37. Deriving the respiratory sinus arrhythmia from the heartbeat time series using Empirical Mode Decomposition / R. Balocchi, D. Menicucci, E. Santarcangelo, L. Sebastiani, A. Gemignani, B. Ghelarducci, M. Varanini // Chaos, Solitons & Fractals. – 2004. – Vol. 20, Is. 1. – P. 171–177.

38. Krasteva V., Jekova I. Assessment of ECG frequency and morphology parameters for automatic classification of life-threatening cardiac arrhythmias // Physiological Measurement, 26(5):707-23, 2005. (DOI: 10.1088/0967-3334/26/5/011).

39. Иванушкина Н. Г., Иванько Е. О., Матвеева Н. А. Нейронные сети для распознавания образов поздних потенциалов предсердий // Electronics and communications. – 2013. – № 5. – С. 72–80.

40. A novel approach for the diagnosis of ventricular tachycardia based on phase space reconstruction of ECG /

G. Koulaouzidis, S. Das, G. Cappiello, E.B. Mazomenos, K. Maharatna, J. Morgan // International Journal of Cardiology. – 2014. – Vol. 172, Is. 1. – P. 31–33.

41. Myocardial infarction classification with multi-lead ECG using hidden Markov models and gaussian mixture models / P.-C. Chang, J.-J. Lin, J.-C. Hsieh, J. Weng // Applied Soft Computing. – 2012. – Vol. 12, No. 10. – P. 3165–3175.

42. Speech recognition methods applied to biomedical signals processing / D. Novak, M. Aboy, P. Mico, L. Lhotska // Conference proceedings : Annual International Conference of the IEEE Engineering in Medicine and Biology Society, 2004; 1:118-21.

43. Архипов И. О., Гитлин В. Б., Лузин Д. А. Синхронный с основным тоном двухпроходной алгоритм принятия решения «тон – не тон» // Вестник ИжГТУ. – 2008. – № 4. – С. 150–153.

44. Temporal and postural variation of 12-lead high-frequency qrs electrocardiographic signals in asymptomatic individuals / P. K. Douglas, N. J. Batdorf, R. T. Evans, A. H. Feiveson, B. Arenare, T. T. Schlegel // Journal of electrocardiology. – 2006. – Vol. 39, № 3. – P. 259–265.

45. Are arrhythmic hearts more complex? Using skewness and the first-digit phenomenon to identify dynamical transitions in cardiac models / P. Seenivasan, S. Easwaran, S. Sridhar, S. Sinha. – URL: arxiv.org/pdf/1508.00865v1 (дата обращения: 25.09.2015).

46. Анализ аритмий сердца с позиций «симметричного подхода» / В. А. Добрых, Т. К. Тен, А. Г. Еремеев, И. Н. Кузьмин, И. В. Уварова // Дальневосточный медицинский журнал. – 2009. – № 3. – С. 110–113.

Получено 28.10.15

УДК 621.317.3

**Ю. Г. Подкин**, доктор технических наук, профессор, Сарапульский политехнический институт (филиал) ИжГТУ имени М. Т. Калашникова

**Т. Г. Чикуров**, кандидат технических наук, доцент, Сарапульский политехнический институт (филиал) ИжГТУ имени М. Т. Калашникова

## АНАЛИЗ ВЛИЯНИЯ ПЕРЕНАПРЯЖЕНИЙ НА ХАРАКТЕРИСТИКИ СУПЕРКОНДЕНСАТОРОВ

### Введение

При разработке автономных и резервных гибридных источников питания (ГИП) все шире используется сравнительно новый, перспективный класс ультравысокоемкостных конденсаторов на основе двойного электрического слоя (ДЭС) разнополярных ионов (electric double layer capacitor – EDLC в англоязычной транскрипции) – суперконденсаторы (СК) или ионисторы [1, 2]. Для принятия обоснованного решения о диапазоне применимости этих приборов в разрабатываемой аппаратуре разного назначения необходимо четко представлять предельные возможности этих приборов. Основным элементом конструкции СК служит элементарная двухэлектродная ячейка. В качестве электродов СК используют нанопористые углеродные материалы с удельной поверхностью до 1000...3000 м<sup>2</sup>/г. Межэлектродное пространство заполняют водным рас-

твором простых устойчивых ионогенных соединений (NaCl, KOH, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, NaF и др) или органическим (водонерастворимым) электролитом. На границах электрод – электролит образуется два последовательно соединенных через электролит ДЭС, а накопленный заряд снимается с электрических слоев в материале электродов. В результате емкость ячейки СК определяется наименьшей из емкостей ДЭС, а допустимое рабочее напряжение равно напряжению разложения электролита [3–6]. Такая конструкция позволяет создавать СК емкостью 1...10 000 Ф.

Возможность использования и надежность СК определяются в первую очередь воспроизводимостью номинального значения емкости  $C_{ном}$ , эквивалентного последовательного сопротивления (ЭПС) величиной пробивного напряжения  $U_{пр}$ , предельным значением зарядного тока и количеством циклов заряда-разряда ( $10^5...10^6$ ). Основные электрические

показатели задаются параметрами ДЭС, структурой электродов, составом электролита. Толщина ДЭС  $d$  зависит от концентрации, размеров ионов в электролите, а напряженность электрического поля в ДЭС может превышать  $10^7$  В/см. Поэтому для СК с водными электролитами номинальное напряжение обычно не превышает 1 В. С органическими электролитами его удается увеличить до 2,5...2,7 В. Между электродами устанавливают сепаратор, проницаемый для ионов водного или жидкого органического электролита [7]. Таким образом, при выборе СК для применения в широком диапазоне условий эксплуатации необходимо проводить комплексное исследование зависимости основных электрических характеристик образцов элементов от воздействующих факторов и на этой основе определять предельные параметры воздействий.

**Исследование в тестовом режиме**

Для исследования основных характеристик СК использовалась экспериментальная установка с двумя источниками тока, поочередно подключаемыми к СК. Зарядный и разрядный токи задавались источником питания Б5-49 в режиме стабилизации постоянного тока. В качестве вольтметра и амперметра включался цифровой мультиметр DT 9502A. При снятии зарядно-разрядных характеристик (рис. 1, кривая 1) использовался СК фирмы NESSCAP 2,5 В×6 Ф. Токи устанавливались и фиксировались на уровне  $I = 24$  мА, выходное напряжение  $U_{ном} = 2,5$  В. Для исключения влияния поляризации электродов на результаты в соответствии с п. 5.8 ГОСТ Р МЭК 60384 LCR-метром LCR-819 Instek на частоте 1 кГц при измерительном напряжении не более 0,1 В измерялось эквивалентное последовательное сопротивление (ЭПС<sub>АС</sub>). Из-за влияния распределенной индуктивности и электрохимических факторов ЭПС<sub>АС</sub> занижается [8], поэтому пересчет в сопротивление на постоянном токе ЭПС<sub>DC</sub> (согласно каталогу фирмы Nesscap) проводился по формуле ЭПС<sub>DC</sub> =  $r = \text{ЭПС}_{АС} \cdot 1,3$ .

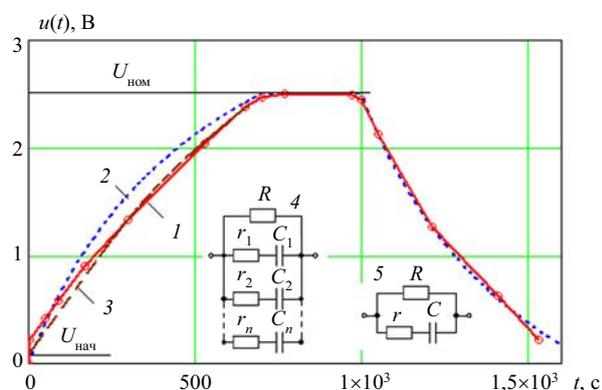


Рис. 1. Зарядно-разрядные характеристики СК номиналом 2,5 В×6 Ф: 1 – эксперимент; 2 – расчет; 3 – аппроксимация зарядной кривой (1) с параметрами  $\tau = 0,012$  с,  $G_{cp} = 8$  мСм

Обычно для моделирования нанопористых СК используют набор из  $n$  парциальных последователь-

ных двухполосников  $r_i C_i$  (рис. 1, кривая 4), зашунтированный сопротивлением утечки  $R$  [9, 10, 11]. Их объединение приводит к схеме замещения 5. Учитывая, что в режиме принудительного заряда постоянным током  $I$  напряжение и парциальный ток связаны соотношением  $u_{i_3} = i_i (r_i + t/C_i)$ , а структура анодного и катодного ДЭС несимметрична, для напряжения на эквивалентном двухполоснике находим

$$u_3 = \frac{2Ir(1+t/\tau)}{1+rG(1+t/\tau)}, \tag{1}$$

где  $r = r_i/n$  – эквивалентное последовательное сопротивление;  $nC_i = C$  – эквивалентная емкость;  $G$  – проводимость утечки;  $\tau = rC = \tau_i$  – постоянная времени. При разряде

$$u_p = U_{ном} - \frac{2Ir(1+t/\tau)}{1+rG_{cp}(1+t/\tau)}. \tag{2}$$

На рис. 1 по (1) и (2) построена характеристика 2. Параметры:  $r = 10$  мОм,  $C = 6$  Ф были измерены по приведенной методике, а проводимость  $G = 10,6$  мСм рассчитана по экспериментальным данным.

Продолжительность заряда составила 700 с, после чего для завершения переходных процессов на конденсаторе фиксировалось номинальное напряжение в течение 300 с. На 1000-й секунде включался разрядный ток. После завершения основной стадии процесса разряда во избежание переплюскации СК отключался от разрядного источника и замыкался перемычкой на час.

Из рис. 1 следует, что наилучшее соответствие типовой модели с одной постоянной времени (кривая 2) и эксперимента (кривая 1) обеспечивается на стадии разряда СК. В процессе заряда за первые 5 с устанавливалось неопределенное значение напряжения обычно в интервале  $\pm 0,2$  В. Это напряжение связано с предысторией и появляется, несмотря на многочасовую выдержку СК в замкнутом состоянии. Поэтому расчетное и экспериментальное значение начального зарядного напряжения практически не коррелируют. Неопределенность в зарядном напряжении снимается за 30...50 с, и далее экспериментальные и теоретические данные устойчиво коррелируют. Однако крутизна экспериментальной зарядной характеристики 1 в течение основного времени заряда ниже теоретической 2, поэтому для экспериментального определения основных параметров СК наиболее логично использовать разрядные характеристики. Чтобы повысить точность аппроксимации зарядной кривой 1 (кривая 3) нужно увеличить постоянную времени  $\tau$  и снизить эквивалентную проводимость, т. е. предположить, что эквивалентная схема 5 на рис. 1 не взаимна. Это предположение соответствует требованию униполярности СК. Для инвариантного определения емкости СК по экспериментальным данным достаточно снять разрядную характеристику на постоянном токе, аппроксимировать ее функцией вида (2), взять от нее производную и выполнить расчет при  $t = 0$ .

### Исследование саморазряда СК

Генезис процессов саморазряда весьма разнообразен и выходит за рамки этой работы. Рассмотрим лишь возможности использования предложенных выше модельных представлений для описания феноменологии саморазряда СК. На рис. 2 точками 1 представлены экспериментальные данные по изменению напряжения на СК фирмы NESSCAP 2,5 В×6 Ф в процессе саморазряда с номинального напряжения  $U_{ном} = 2,7$  В. Подобные же результаты получены, например, в [12] при саморазряде суперконденсатора на основе активированных углей и ионной жидкости MeBuImBF4. Для сравнения на рис. 2 приведена кривая 3, соответствующая разрядной характеристике 2 на рис. 1.

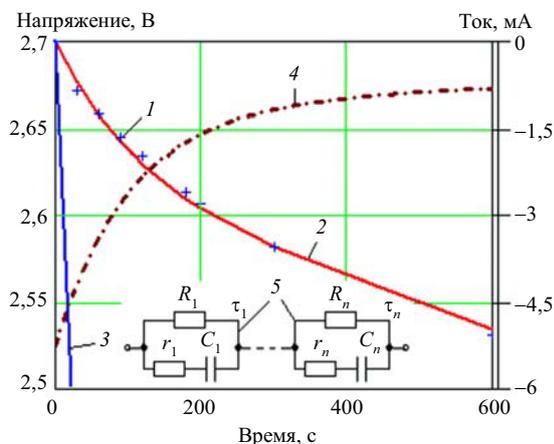


Рис. 2. Переходные характеристики при саморазряде СК: 1 – эксперимент; 2 – аппроксимация по (3); 3 – разряд по (2); 4 – расчетная токовая; 5 – эквивалентная схема структуры с распределением ионно-молекулярных комплексов

Анализ экспериментальных данных показал, что описать процесс саморазряда с использованием модели с одной постоянной времени  $\tau$  невозможно. Для повышения точности моделирования приходится от эквивалентной схемы с сосредоточенными параметрами перейти к представлению об ионно-молекулярных комплексах, распределенных в межэлектродном пространстве СК [13].

Полагаем, что такую среду следует описывать на основе гипотезы о существовании в СК гетерогенной структуры ионно-молекулярных комплексов с распределением постоянных времени  $\tau_i$  [14]. Тогда уравнение переходной характеристики можно представить рядом

$$u(t) = \sum_{i=1}^n U_{oi} \cdot \exp(-t/\tau_i), \quad (3)$$

где  $U_{oi} = U_0 k_i$  – начальное напряжение подсистемы структурных элементов с постоянной времени  $\tau_i$ , где  $k_i$  – весовые коэффициенты, причем выполняются условия нормировки  $\sum k_i = 1$ ,  $\sum U_{oi} = U_{ном}$ .

Для аппроксимации экспериментальных данных 1 (рис. 2) достаточно четырех постоянных времени:

$\tau_i = 1 \cdot 10^{6-i}$ ,  $i = 1 \dots n$ ,  $n = 4$ . Весовые коэффициенты имеют значения:  $k_1 = 0,8$ ;  $k_2 = 0,12$ ;  $k_3 = 0,055$ ;  $k_4 = 0,025$ . Начальные напряжения подсистем структурных элементов  $U_{o1} = 2,16$ ;  $U_{o2} = 0,324$ ;  $U_{o3} = 0,149$ ;  $U_{o4} = 0,068$ . Подстановка этих значений в (3) дает переходную характеристику 2, удовлетворительно аппроксимирующую экспериментальные значения 1 во всем временном диапазоне. Ток саморазряда определяется производной от (3). Соответствующая характеристика – кривая 4 на рис. 2. Максимальное значение тока  $i(0) = -5,265$  мА.

### Исследование влияния перенапряжений на эксплуатационные характеристики суперконденсаторов

Из эквивалентной схемы 5 на рис. 1 следует, что возможности применения СК, особенности их эксплуатации в первую очередь определяются электрической емкостью  $C$ , эквивалентным последовательным сопротивлением (ЭПС)  $r$ , током утечки  $I_{ут}$  и током саморазряда  $I_{ср}$ . Обычно СК используются в номинальном режиме, для которого и устанавливаются эти параметры. Однако в процессе эксплуатации возможны воздействия, превышающие номинальные. Поэтому важно оценить запас прочности, которым обладают СК, чтобы при проектировании технических средств с их использованием обеспечить высокую, но обоснованную надежность. Для оценки устойчивости к избыточным воздействиям определим в первую очередь реакцию СК на влияние перенапряжений. Критическими будем считать такие воздействия, при которых емкость  $C$  изменится на 30 % или ЭПС  $r$  – на 100 %. Превышение этих отклонений будем рассматривать как предельный режим.

На рис. 3 представлены результаты измерений изменений в процентах относительно номинальных: 1 и 2 – емкости СК  $\Delta C_i$  при воздействии перенапряжения и  $\Delta Cn_i$  после его снятия и повторного заряда в течение 5 мин.; 3 – ЭПС  $\Delta R_i$ , измерялось после воздействия перенапряжения и выдержки в короткозамкнутом состоянии в течение часа. Исследования проведены для серии из 4 СК емкостью 6 Ф с номинальным зарядным напряжением  $U_{ном} = 2,7$  В. Из полученных данных следует, что при возрастании перенапряжения на ЕСК до 4 В текущая емкость в проведенной серии имела тенденцию к возрастанию примерно на 3,5 %, что отражает продолжение процесса формирования ДЭС. Но остаточная емкость при этом несколько снижалась (ориентировочно на 1 %). Таким образом, увеличение зарядного напряжения до 4 В не приводит к катастрофическим изменениям, хотя при снятии избыточного напряжения полного восстановления номинальной емкости не происходит. Относительное изменение ЭПС  $\Delta R_i$  в результате воздействия перенапряжения возросло. Причем уже при напряжении 4 В относительное увеличение сопротивления некоторых образцов серии превышало критическое. Тем не менее можно полагать, что в интервале воздействий 0...4 В разрушения структуры были несущественными и при-

нять допустимость эпизодического воздействия такой перегрузки.

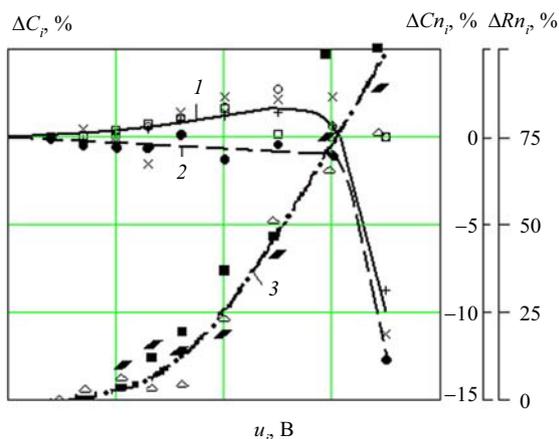


Рис. 3. Изменение емкости и ЭПС при воздействии перенапряжений: 1 – емкости при воздействии; 2 и 3 – емкости и сопротивления, соответственно, после снятия воздействия

Дальнейшее возрастание зарядного напряжения приводило к снижению остаточной емкости примерно на 40 %. При этом ЭПС некоторых СК возрастало, хотя наблюдался спад сопротивления. Кроме того, удержание напряжения  $U_{зар} = 4,25$  В требовало от источника повышенных токов в силу возрастания токов утечки и активизации процессов саморазряда в СК, которые приводили к нагреву и снижению емкости. Последующее повышение зарядного напряжения сопровождается еще более резким увеличением зарядных токов, ведет к перегреву и выходу из строя СК. Это свидетельствует об активизации деградационных процессов.

Таким образом, в интервале перенапряжений 4...4,25 В снижение номинальной емкости и возрастание ЭПС становится катастрофическим.

Воздействие перенапряжения интенсифицировало и процессы саморазряда. Для выявления остаточных изменений после проведения испытания на воздействие перенапряжений конденсатор разряжался и после пятиминутной выдержки заряжался повторно до номинального напряжения 2,7 В. После чего в процессе саморазряда измерялось остаточное напряжение. Как и в номинальном режиме заряда при воздействии перенапряжений переходные характеристики саморазряда достаточно точно аппроксимируются только при использовании представления о распределении постоянных времени в соответствии с (3). Скорость саморазряда и начальный ток при увеличении воздействующего напряжения нарастают. В рамках гипотезы о существовании в СК гетерогенной структуры ионно-молекулярных комплексов с распределением постоянных времени  $\tau_i$  объяснить эти деградационные процессы можно перераспределением постоянных времени из-за структурных изменений в СК (таблица).

Если в номинальном режиме доминирует основная структура, характеризующаяся постоянной времени

$\tau_1 = 10^5$  с, а совокупное влияние мелкоструктурных элементов не превышает 20 %, то под воздействием перенапряжения внутренняя структура нарушается. При перенапряжении 4 В наступает паритет между вкладом основной структуры и мелкоструктурных элементов, а при перенапряжении 4,25 В вклады деградированных элементов начинают доминировать. Можно предположить, что разрушение структуры сопровождается образованием проводящих перемычек в нанопорах, что отражается в уменьшении емкости, возрастании парциальных сопротивлений (см. рис. 3) и разрядного тока.

**Изменение весовых коэффициентов  $k_i$**

Напряжение, В	Постоянная времени, с			
	$10^5$	$10^4$	$10^3$	100
2,7	0,8	0,12	0,055	0,025
4,0	0,5	0,29	0,15	0,06
4,25	0,30	0,36	0,23	0,11

Таким образом, можно полагать, что для СК с номинальным напряжением 2,7 В возможно кратковременное увеличение напряжения до 4 В, т. е. на 60 %. Но при этом возникают необратимые изменения характеристик и параметров.

**Воздействие зарядных токов**

Скорость заряда СК зависит от величины зарядного тока, поэтому важно проанализировать динамику переходных процессов в различных токовых режимах. Для исследования скоростных характеристик заряда использовалась измерительная установка в составе каскадно включенных источника питания ИПС 2000-220/24В-70А; нагрузки; осциллографа цифрового с режимом записи типа Agilent54621А. Для калибровки измерительной установки в качестве нагрузки включался образцовый резистор сопротивлением  $0,1 \text{ Ом} \pm 0,5 \%$ , 0,5 кВт, в режиме измерений СК NESSCAP  $2,5 \times 10 \text{ Ф}$ .

После включения источника процесс заряда контролировался по осциллограмме. Момент завершения процесса заряда фиксировался по осциллограмме точкой пересечения касательной к фронту переходной характеристики с уровнем  $U_{ном} = 2,5$  В, после чего источник отключался. Относительная погрешность измерения продолжительности заряда определяется характеристиками осциллографа и не превышает 2,5 %. На рис. 4 изображена зависимость продолжительности переходного процесса (кривая 1) от зарядного тока  $I$ , т. е. по сути скоростная характеристика. При токах  $11 < I < 20$  ампер СК нагревался до 30...40 °С (область 2 на рис. 4), при токах  $20 < I < 60$  А температура возрастала до 40...50 °С (область 3 на рис. 4). Однако из-за малой продолжительности импульса тока перегрева не наблюдалось. Относительное изменение остаточной емкости и сопротивления во всем диапазоне воздействующих токов не превышало 5 и 10 % соответственно.

Таким образом, можно полагать, что допустимо заряжать СК емкостью 6...10 Ф импульсными токами до 50 А без ухудшения их параметров. При задержке выключения источника отмечался рост на-

пряжения на СК. Однако при воздействии импульса напряжения до  $5,1 \pm 0,1$  В сопровождающие процесс кратковременные перегрузки по напряжению и перегреву обратимы. Это позволяет многократно использовать скоростные режимы заряда СК. Например, для обеспечения зарядки ЕСК емкостью 10 Ф до номинального напряжения 2,5 В за одну секунду требуется постоянный ток зарядки не менее 10 А. Разрушение СК происходило при напряжениях, превышающих 5,5 В и сопровождалось резким ростом напряжения. После такого воздействия изменения параметров были необратимы.

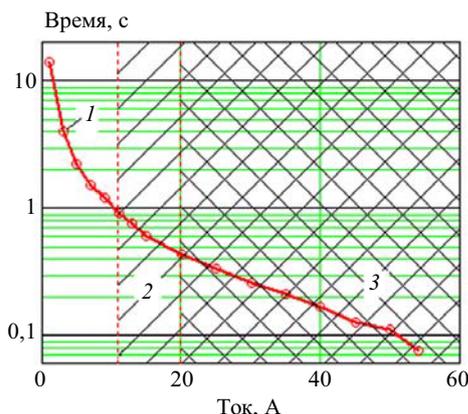


Рис. 4. Скоростная по току характеристика – 1. Диапазоны температур: 2 – 30...40 °С; 3 – 40...50 °С

### Заключение

Проведенное исследование позволило определить предельные эксплуатационные и зарядные режимы по напряжению и току, а также напряжение разрушения. При работе с СК емкостью до 10 Ф и  $U_{\text{ном}} = 2,5$  В допустимы многократные длительные пере-

Получено 02.03.2016

напряжения до 4 В и токи до 10 А. В импульсном режиме допустимы токи до 50 А и напряжения до 5,1 В при длительности импульса не более 0,1 с.

### Библиографические ссылки

1. *Schneuwly A., Gally R.* Properties and applications of supercapacitors From the state-of-the-art to future trends // Proceeding PCIM 2000. – URL: <http://www.garmanage.com/atelier/root/public/Contacting/biblio.cache/PCIM2000.pdf>
2. *Деньщиков К. К.* Суперконденсаторы: принципы построения, техника и применения. – URL: [www.jiht.ru/.../denschikov/СУПЕРКОНДЕНСАТОРЫ%20ОБЗОР\\_1.d...](http://www.jiht.ru/.../denschikov/СУПЕРКОНДЕНСАТОРЫ%20ОБЗОР_1.d...)
3. *Schneuwly A., Gally R.* Указ. соч.
4. *Козлов А. Н.* Сравнительная оценка свойств электрического заряда и емкости электрохимических конденсаторных модулей и химических аккумуляторных батарей // Автомобиль. Дорога. Инфраструктура. Транспортная техника. – 2015. – № 1(3). – 12 с. – URL: [http://www.adi-madi.ru/index.php/madi/article/download/113/pdf\\_65](http://www.adi-madi.ru/index.php/madi/article/download/113/pdf_65)
5. *Деньщиков К. К.* Указ. соч.
6. *Шамаханова И. М.* Суперконденсаторы в электрической цепи // Вестник ЗГУ. – 2014. – № 5. – С. 54–57. – URL: [www.zabgu.ru/files/vest\\_5\\_14\\_ot\\_04.06\\_0.pdf](http://www.zabgu.ru/files/vest_5_14_ot_04.06_0.pdf)
7. *Schneuwly A., Gally R.* Указ. соч.
8. Там же.
9. Там же.
10. *Деньщиков К. К.* Указ. соч.
11. *Шамаханова И. М.* Указ. соч.
12. *Измайлова М. Ю.* Разработка суперконденсаторов с использованием ионной жидкости 1-метил-3-бутил имидазолий тетрафторбората : автореф. дис. ... канд. техн. наук. – РХТУ им. Д. И. Менделеева, 2010. – 16 с. – URL: <http://www.muctr.ru/acadc/soisc/files/mizmailova.pdf>
13. *Подкин Ю. Г., Розенталь О. М.* Диэлектрические измерения водных растворов электролитов // Измерительная техника. – 2013. – № 12. – С. 57–62 ; *Podkin Yu. G., Rozental O. M.* Dielectric Measurements of Aqueous Solutions of Electrolytes // Measurement Techniques. – 2014. – Vol. 56. – No. 12. – Pp. 1439–1447.
14. Там же.