

**COMPUTER SIMULATION OF ACTIVE LAYERS IN THE ELECTRIC DOUBLE LAYER
SUPERCAPACITOR: ALGORITHM FOR CALCULATIONS OF OVERALL CHARACTERISTICS**

Yu.G. Chirkov¹, V.I. Rostokin²

¹A.N. Frumkin Institute of Physical Chemistry and Electrochemistry, RAS
31/5 Leninskiy ave., Moscow, 119991, Russia
Tel.: 8 (495) 955-40-31, fax: 8 (495) 952-08-46, e-mail: olga.nedelina@gmail.com
²National Research Nuclear University (MEPhY)
31 Kashirskoe sh., Moscow, 115409, Russia
e-mail: viktor..rostockin@yandex.ru

Abstract—The structure and functioning modes of active layers in an electric double layer capacitor (EDLC) with an inaqueous electrolyte ($k = 10^{-2} \text{ ом}^{-1}\text{см}^{-1}$) are simulated by means of a computer. A model of active layers prepared from activated carbon materials is proposed, percolation estimates are performed and effective ionic conductivities are calculated. The polarization of active layers includes a sequence of two charging processes: first, galvanostatic and then potentiostatic. The proposed program of calculations involves mutual matching and optimization of seven parameters characterizing the active layer and conditions of charging processes. According to calculations, galvanostatic polarization of wide pores in the EDLC biporous active layer up to the limiting potential 3.5 V (from initial potential 0.5 V) followed by potentiostatic polarization of fine pores ($\sim 1 \text{ nm}$) allows the capacity $C = 246 \text{ F/g}$ and the energy $W = 934 \text{ kJ/kg}$ to be obtained in fractions of second.

Keywords: computer simulation, electric double layer supercapacitor, galvanostatic and potentiostatic charging modes, active layer with biporous structure, activated carbon, inaqueous electrolyte

**АЛГОРИТМ ОЦЕНКИ ГАБАРИТНЫХ ХАРАКТЕРИСТИК АКТИВНЫХ СЛОЕВ
ДВОЙНОСЛОЙНОГО СУПЕРКОНДЕНСАТОРА: КОМПЬЮТЕРНОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ
ОПТИМИЗАЦИЯ РЕЖИМОВ ЗАРЯЖЕНИЯ**

Ю. Г. Чирков¹, В. И. Ростокин²

¹Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН
119071 Москва, Ленинский пр., д. 31, корп. 4
Тел.: +7(495) 955-40-31, факс: 8 (495) 952-08-46, e-mail: olga.nedelina@gmail.com
²Национальный исследовательский ядерный университет(МИФИ)
115409 Москва, Каширское шоссе, д. 31,
e-mail: viktor.rostockin@yandex.ru

Проведено компьютерное моделирование структуры и способов функционирования активных слоев двойнослойного конденсатора (ДСК) с неводным электролитом (с проводимостью $k = 10^{-2} \text{ ом}^{-1}\text{см}^{-1}$). Предложена модель структуры активных слоев в виде равновеликих кубических зерен электролита и высокодисперсного углерода. Для поляризации активных слоев использовалась последовательность двух процессов заряда: сначала гальваностатики, затем потенциостатики. В статье предложен алгоритм программы расчетов: он предполагает взаимное согласование и оптимизацию семи параметров, характеризующих структуру активного слоя и условий проведения процессов заряжения. Расчеты показали, что если гальваностатически поляризовать в бипористом активном слое ДСК широкие поры до предельного потенциала 3.5 В (от начального потенциала 0.5 В), а после потенциостатически поляризовать мелкие ($\sim 1 \text{ nm}$) поры, то за сотые доли секунды можно получить удельную емкость $C = 246 \text{ Ф/г}$ и удельную энергию $W = 934 \text{ кДж/кг}$.

Ключевые слова: двойнослойный суперконденсатор, активный слой с бипористой структурой, компьютерное моделирование, гальваностатический и потенциостатический режимы заряда, активированный углерод, неводный электролит

Постановка задачи исследования

Электрохимические конденсаторы или просто суперконденсаторы, использующие процессы перезарядки двойного электрического слоя, способны обеспечить высокие удельные емкости, порядка 100 Ф/г и энергии порядка 50 кДж/кг [1]. Ниже речь пойдет о двойнослойных конденсаторах (ДСК) [2]. ДСК состоят из двух пористых поляризуемых электродов (двух активных слоев), погруженных в водный или неводный раствор электролита.

Компьютерное моделирование активных слоев (активированные угли, водный раствор электролита) ДСК проводилось в [3, 4]. В [3] обсуждалась центральная проблема активных слоев ДСК, ее суть заключается в следующем. При гальваностатическом заряджении прежде всего и очень быстро в ДСК заряжаются крупные поры, имеющие малую удельную поверхность, потому что характерное время заряджения пропорционально удельной поверхности пор, а она обратно пропорциональна радиусу пор. Потенциал в крупных порах быстро дорастает до предельно возможного, процесс заряджения приходится останавливать, хотя мелкие поры, которые могли бы дать наибольший вклад в емкость ДСК, оказываются еще незаряженными.

Мелкие поры можно после остановки процесса гальваностатики продолжать заряжать в потенциостатическом режиме. Однако чтобы получить достаточно высокие значения удельных емкости и энергии ДСК, необходимо, как это было продемонстрировано в [4], проводить оптимизацию как режима предварительной гальваностатики (подбирать величину тока заряджения), так и структуры активного слоя ДСК по специальной программе.

Компьютерная модель активного слоя ДСК (модельный куб) в данном исследовании остается той же, что и [3, 4], она представлена на рис. 1. В ней заполненные электролитом крупные поры-пустоты (они помечены белым цветом) случайным образом перемешаны с кубиками того же размера, представляющими собой агломераты большого числа очень мелких частиц углерода, на поверхности которых в основном и должна происходить адсорбция ионов.

Пустоты с электролитом и также смоченные электролитом агломераты мелких частиц углерода будем называть “зернами”: зернами электролита и зернами углерода. Положим эти зерна равновеликими и имеющими форму кубиков с длиной ребер D . Углеродные мелкие частицы, частично заполняющие объем зерен углерода, также будем моделировать микрокубиками с одинаковой длиной ребер d (будем дальше полагать, что $d = 1$ нм), которые частично заполняют объем зерен углерода. Таким образом, для описания структуры активного слоя ДСК выбрана бипористая модель равновеликих зерен двух типов.

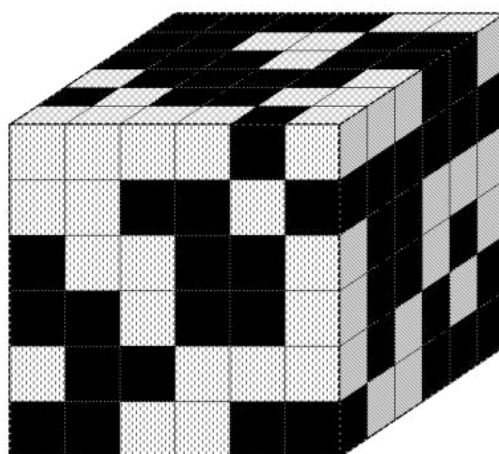


Рис.1.Образчик модели структуры активного слоя бипористого ДСК (модель равновеликих кубических зерен двух типов). Черные кубики – пористые зерна углерода, светлые кубики – зерна электролита.

Fig. 1.Illustration of a model the active layer structure for a biporous EDLC (model of equal-sized cubic grains of two types). Black cubes are porous carbon grains, light cubes are electrolyte grains.

Центральную проблему ДСК [3] можно решить, разбив процесс заряжения на две стадии: вначале, используя гальваностатику, зарядить поверхность широких пор от начального потенциала E_0 до предельно допустимого потенциала E^* , а затем продолжать заряжение пор уже в потенциостатическом режиме, зафиксировав в активном слое потенциал значением $E = E^*$. Но делать это следует по алгоритму, который был в самых общих чертах намечен в [4].

В [4] было показано, что программа расчетов габаритных характеристик ДСК предполагает взаимное согласование и оптимизацию семи параметров, перечислим их. Это - средний радиус мелких пор в зернах углерода ρ_1 , средний радиус широких электролитных пор (зерна электролита) ρ_2 , концентрация высокодисперсной части активного слоя g (доля объема зерен углерода в модельном кубе, рис.1), толщина активного слоя ДСК L , величина тока заряжения (при проведении режима гальваностатики) I . Кроме того, следует добиться того, чтобы процесс гальваностатики (время его реализации обозначим как t_{gal}) шел много быстрее процесса потенциостатики (время его реализации обозначим как t_{pot}). Следует добиться того, чтобы к моменту окончания процесса гальваностатики и включения процесса потенциостатики вся поверхность широких пор уже имела бы потенциал, равный E^* . Поэтому должно выполняться требование: $t_{gal} \ll t_{pot}$.

Цель данной статьи – выполнить то, что не было достаточно четко и не до конца (полная характеристика процесса гальваностатики) прописано в [4]. Далее будет обозначен алгоритм операций, которые необходимо выполнить, чтобы провести оценку величин габаритных характеристик активных слоев ДСК при заряжении: их удельной емкости C , Ф/г и удельной энергии W , кДж/кг. Кроме того, в [3, 4] рассматривались активные слои (активированный углерод) с водным раствором электролита с проводимостью $0.8 \text{ ом}^{-1}\text{см}^{-1}$, начальным потенциалом $E_0 = 0.5 \text{ В}$ и конечным потенциалом $E^* = 1.5 \text{ В}$. В данном же сообщении будут проведены расчеты для ДСК с неводным (органическим) электролитом. Будем полагать, что на этот раз удельная проводимость электролита мала, $k = 10^{-2} \text{ ом}^{-1}\text{см}^{-1}$, начальный потенциал $E_0 = 0.5 \text{ В}$, а вот конечный - $E^* = 3.5 \text{ В}$.

Перколяционные кластеры

Программа компьютерного моделирования активного слоя того или иного типа электрохимических технологий складывается из цепочки последовательных этапов [5]:

1. Создания компьютерной модели структуры активного слоя (модельный куб).
2. Исследования перколяционных свойств такой компьютерной модели.
3. Определения величины эффективных коэффициентов активного слоя. Они входят в состав уравнений, описывающих процессы в активном слое.
4. Расчета основных габаритных характеристик, характеризующих активный слой.
5. Проведения, если требуется, оптимизации структуры и способов функционирования исследуемого активного слоя.

В модельном кубе (рис.1) самопроизвольно возникают два совершенно необходимых для функционирования активного слоя ДСК перколяционных кластера [6]: электронный, состоящий из зерен углерода и ионный - из зерен электролита. Каждый из этих кластеров представляет собой совокупность связанных друг с другом зерен того или иного типа. Перколяционные кластеры равномерно пронизывают всю толщину активного слоя, доставляя к зернам высокодисперсного углерода электроны и ионы.

Обозначим долю зерен углерода в модельном кубе как g , долю зерен электролита как $g_i = 1 - g$. Перколяционные кластеры образуются при достижении порога перколяции, другими словами, в том случае, если объемные концентрации соответствующих зерен достигают определенной критической величины - g^{***} или g_i^{***} . В кубической решетке узлов [6], с которой мы имеем дело (рис.1), порог перколяции, как было показано в [7], равен $g^{***} = g_i^{***} = [(1 + 2^{1/2})^{1/3} + (1 - 2^{1/2})^{1/3}]/2 = 0.298 \sim 0.3$.

Таким образом, для функционирования активного слоя, как минимум, требуется, чтобы одновременно выполнялись два условия: $g \geq 0.30$, $g_i \geq 0.30$. Эти условия означают, как можно легко сообразить, что доля зерен углерода в модельном кубе (рис.1) обязана находиться в интервале $0.3 \leq g \leq 0.7$.

Сделаем существенное уточнение. Как было показано в [8], полноценные перколяционные кластеры электронный и ионный, реально возникают не при $g^{***} = 0.298$ или при $g_i^{***} = 0.298$, а при более высоких концентрациях, примерно при $g = 0.35$ и при $g_i = 0.35$. До этого кластеры еще только формируются: они вначале занимают лишь малую часть объема модельного куба и не могут быть хорошими поставщиками электронов и ионов. Поэтому в реальности имеет смысл рассматривать более узкий интервал допустимых значений концентраций зерен углерода g : $g \geq 0.35$, $g_i \geq 0.35$. Таким образом, активный слой ДСК способен полноценно функционировать только в пределах области $0.35 \leq g \leq 0.65$. Вне этих пределов в модельном кубе имеется только один из кластеров (электронный или ионный), поэтому активный слой ДСК не сможет полноценно выполнять свои функции.



Рис.2а



Рис.2б

Рис.2. Произвольное сечение модельного куба плоскостью, параллельной его фронтальной и тыльной поверхностям. Зерна углерода помечены черным цветом и зерна электролита помечены серым цветом, концентрация зерен: $g = 0.35$ (рис.2а) и $g = 0.65$ (рис.2б). Белым цветом помечены соответственно изолированные зерна углерода, не вошедшие в электронный кластер (рис.2а) или же изолированные зерна электролита, не вошедшие в ионный кластер (рис.2б).

Fig. 2. An arbitrary section of the model cube by a plane parallel to its front and back sides. Carbon grains (black) and electrolyte grains (grey) for $g = 0.35$ (Fig. 2a) and $g = 0.65$ (Fig. 2b). Isolated grains uninvolved in electronic clusters (Fig. 2a) or isolated electrolyte grains uninvolved in the ionic cluster (Fig. 2a) are white.

Теперь поговорим о трудностях, возникающих при попытке описать структуру активного слоя ДСК с тем, чтобы затем иметь возможность провести расчет величин его габаритных характеристик. Вначале полезно провести произвольное сечение модельного куба (рис. 1) плоскостью, параллельной его фронтальной и тыльной поверхностям. И с помощью компьютера выяснить, как выглядит распределение зерен углерода и электролита в данном конкретном срезе (рис.2а и 2б).

На рис.2а и 2б зерна углерода, входящие в состав электронного кластера, помечены черным цветом, зерна электролита, входящие в состав ионного кластера, помечены серым цветом. На рис.2а концентрация углеродных зерен предельно мала, ибо здесь $g = 0.35$, а концентрация зерен электролита предельно велика ($g_i = 0.65$). Напротив, на рис.2б концентрация углеродных зерен предельно велика, ибо тут $g = 0.65$, а концентрация зерен электролита предельно мала ($g_i = 0.35$). На рис.2а виден хорошо развитый электролитный (ионный) перколяционный кластер, зато электронный кластер, состоящий из зерен углерода, развит слабо, на срезе видны лишь отдельные его части. На рис.2б все наоборот.

Еще на рис.2а в электролитном кластере видны помеченные белым цветом вкрапления. Так в модельном кубе помечены изолированные от электронного кластера зерна углерода. Они лишены электронной подпитки и поэтому не могут заряжаться. На рис.2б в электронном кластере вкраплены изолированные от ионного кластера зерна электролита, они разбавляют концентрацию зерен углерода в электронном кластере. Провести расчет конечного результата процессов заряжения с помощью данных рис.2а и рис.2б практически невозможно, к тому же узор распределения зерен в других разрезах модельного куба для активного слоя (рис.1) будет уже иным. Поэтому желательно при расчетах опираться на характеристики, которые в модельном кубе остаются неизменными, зависящими только от величины параметра g .

Опуская все подробности, которые можно найти в [4], перечислим эти инвариантные характеристики, они представлены в таблице 1:

- g^* – доля зерен углерода, входящих в состав электронного перколяционного кластера,
- $g - g^*$ – доля зерен углерода, не входящих в состав электронного кластера,
- g_i – объемная концентрация (доля) в активном слое зерен электролита (очевидно, что $g + g_i = 1$),
- g_i^* – доля зерен электролита, входящих в состав ионного перколяционного кластера,
- $g_i - g_i^*$ – доля зерен электролита, не входящих в состав ионного кластера.

И еще инвариантными оказываются приведенная удельная поверхность контакта электронного и

Таблица 1. Зависимость основных параметров электронного и ионного перколяционных кластеров, приведенной удельной поверхности контакта перколяционных кластеров (электронного и ионного) S^* и приведенной эффективной удельной ионной проводимости электролита в активном слое ДСК k^{**} от концентрации (доли) зерен углерода g .

Table 1. Dependence of the major parameters of ionic and electronic percolation clusters, the specific contact surface between two percolation clusters (electronic and ionic) S^* and the normalized specific ionic conductivity of the EDLC active layer k^{**} on the concentration (fraction) of carbon grains g

g	g^*	$g - g^*$	g_i	g_i^*	$g_i - g_i^*$	S^*	k^{**}
0.35	0.25	0.10	0.65	0.649	0.001	0.885	0.552
0.40	0.35	0.05	0.60	0.597	0.003	1.189	0.430
0.45	0.43	0.02	0.55	0.54	0.01	1.320	0.346
0.50	0.49	0.01	0.50	0.49	0.01	1.359	0.268
0.55	0.54	0.01	0.45	0.43	0.02	1.320	0.206
0.60	0.597	0.003	0.40	0.35	0.05	1.189	0.155
0.65	0.649	0.001	0.35	0.25	0.10	0.885	0.110

ионного перколяционных кластеров S^* и приведенная эффективная ионная проводимость электролита в активном слое ДСК k^{**} . Расчет зависимости всех только что перечисленных характеристик, представленных в табл. 1 от величины параметра g был проведен в [4].

Модель цилиндрических электролитных пор

Реальная конфигурация электронного (совокупность связанных между собой зерен углерода) и электролитного (совокупность связанных между собой зерен электролита) перколяционных кластеров в активных слоях ДСК, как мы убедились выше, прихотливо изменяется при переходе от одного сечения активного слоя ДСК, параллельного фронтальной и тыльной поверхностям активного слоя, к любому другому сечению, однако для заданной величины конкретного значения параметра g величины g^* , g_i^* и все другие характеристики (они перечислены в табл. 1) остаются неизменными в любом сечении активного слоя ДСК. Это обстоятельство дает возможность сформулировать уже доступную для проведения расчетов величин габаритных характеристик активного слоя ДСК модель. Назовем ее «модель цилиндрических электролитных пор» [4].

Так в модельном кубе активного слоя ДСК (рис.1) вместо хаотического распределения зерен двух типов (практически учесть все нюансы распределения в активном слое ДСК зерен электролита и зерен углерода невозможно) возникает эквивалентная реальности упорядоченная модель, дающая возможность вести расчеты габаритных характеристик активного слоя ДСК. Будем считать, что в модельном кубе ДСК возник набор идентичных «электролитных» пор. Они параллельны друг другу, равномерно распределены в объеме и перпендикулярны к фронтальной поверхности активного слоя, образуя на этой поверхности квадратную решетку. Эти «электролитные» поры обеспечивают возможность транспорта ионов при проведении гальваностатического режима заряжения активного слоя ДСК.

Необходимо отметить еще, что в состав материала, образующего электролитные поры, входят не только реально проводящие ионы зерна электролита, входящие в состав ионного перколяционного кластера, но также и зерна углерода, которые оказались изолированными от электронного перколяционного кластера и потому находятся внутри электролитных пор (белые квадратики на рис.2а). А вот весь остальной объем активного слоя ДСК (вне объема модельного куба, заполненного «электролитными» порами) равномерно заполнен входящими в состав электронного перколяционного кластера зернами углерода, разбавленными зернами электролита (белые квадратики на рис.2б), которые в свою очередь изолированы от электролитного перколяционного кластера и потому находятся внутри этой высокодисперсной компоненты (она позволяет получать высокие величины габаритных характеристик активного слоя ДСК) активного слоя ДСК.

Таким образом, в предлагаемой «модели цилиндрических электролитных пор» каждая из электролитных пор окружена собственным высокодисперсным слоем. Будем считать, что объем такого слоя ограничен двумя цилиндрическими поверхностями с полярными радиусами $r_1 = R$ (радиус цилиндрических «электролитных» пор) и $r_2 = l$ (половина расстояния между соседними «электролитными» порами).

Таблица 2. Параметры модели цилиндрических электролитных пор

Table 2. Parameters of the model of cylindrical electrolyte pores

g	R/D	$n D^2$	l/D	l/R
0.35	1.693	0.083	1.733	1.024
0.40	1.088	0.174	1.199	1.102
0.45	0.821	0.256	0.989	1.204
0.50	0.736	0.294	0.922	1.253
0.55	0.667	0.315	0.891	1.336
0.60	0.594	0.319	0.886	1.492
0.65	0.567	0.248	1.003	1.769

Величины R, l и n (число «электролитных» пор на см² поверхности активного слоя ДСК), их зависимость от g были рассчитаны в [4] и представлены в табл.2. Имея данные табл.2, можно уже приступить к оценке удельных емкости C, Ф/г и энергии W, кДж/кг активного слоя ДСК. Естественно, ведя расчет этих величин, предполагается, что предварительная стадия заряжения – гальваностатический процесс (более полно о нем пойдет речь впереди) завершен и на всей поверхности контакта электролитных пор с высокодисперсными углеродными слоями в процессе потенциостатического заряжения будет достигнут потенциал, близкий к предельно допустимому потенциалу E* = 3.5 В.

Будем дальше при проведении расчетов предполагать, что удельная емкость двойного электрического слоя на углеродном материале C_s = 2 × 10⁻⁵ Ф/см², а удельная поверхность мелких частиц углерода в зернах углерода (при его пористости 0.5) S = S*/d = 1.359 × 10⁷ см⁻¹ [4]. Легко сообразить, что коэффициент разбавления в высокодисперсных слоях зерен углерода зернами электролита (рис.2б) α = g*/[g* + (g_i - g_i*)]. Тогда удельная поверхность углерода в высокодисперсном слое S*** = αS. При этом эффективную ионную проводимость высокодисперсного слоя можно приближенно оценить по формуле k*** = k₀ [g*k* + (g_i - g_i*)]/[g* + (g_i - g_i*)] Ом⁻¹ см⁻¹, в ней приведенная удельная проводимость зерен углерода k* = 0.11 [3].

Еще замечание. Фиксируем длину ребер кубических зерен электролита и углерода (рис.1) в активном слое D. Пусть D = 10⁻³ см. Кстати, можно показать, что величину для D можно выбирать достаточно произвольно, и это никак не скажется на конечных результатах оценок C, Ф/г и W, кДж/кг.

Потенциостатический режим заряжения активного слоя ДСК

Распределение потенциала в окрестности электролитной поры находим путем решением уравнения [9]

$$k \left\{ \frac{\partial^2 E(r,t)}{\partial r^2} + \frac{1}{r} \frac{\partial E(r,t)}{\partial r} \right\} = SC_s \frac{\partial E(r,t)}{\partial t}, \quad r_1 < r < r_2, \quad 0 < t < +\infty \quad r_2 = l \quad (1)$$

с граничными условиями $E(r_1, t) = E^*$, $\frac{\partial E}{\partial r}(r_2, t) = 0$

и начальным значением $E(r, 0) = E_0$.

Это решение имеет вид

$$E(r,t) = E^* + (E^* - E_0) \pi \sum_{m=1}^{\infty} \frac{J_1(\mu_m) J_0(\mu_m \frac{r_1}{r_2})}{\left[J_0(\mu_m \frac{r_1}{r_2}) \right]^2 - [J_1(\mu_m)]^2} e^{-\mu_m^2 t / \tau} \left\{ J_1(\mu_m) \cdot N_0(\mu_m \frac{r}{r_2}) - N_1(\mu_m) \cdot J_0(\mu_m \frac{r}{r_2}) \right\} \quad (2)$$

где J(r) и N(r) – функции Бесселя 1-го и 2-го рода соответственно [10, 11],

характерное время потенциостатического заряжения

$$\tau = \frac{SC_s r_2^2}{k} \quad (3)$$

μ_m – положительные корни уравнения

$$J_0(\mu_m \frac{r_1}{r_2}) N_1(\mu_m) - N_0(\mu_m \frac{r_1}{r_2}) J_1(\mu_m) = 0 \quad (4)$$

Реально процесс потенциостатического заряжения следует проводить не за бесконечное время, когда потенциал выровняется по всей толщине высокодисперсного слоя между двумя цилиндрическими поверхностями, а за конечное время t*, знаменующее момент, когда потенциал на тыльной цилиндрической поверхности (при r = r₂ = l) достигнет меньшего, чем E*, но вполне приемлемого значения E(r₂, t*) = η E*, где η – степень заряжения высокодисперсного слоя. Будем в расчетах полагать, что η = 0.9.

Зависимость времени реального заряжения t^* от величины параметра η можно найти, решая следующее уравнение

$$\eta \cdot E^* = E^* - (E^* - E_0) \sum_{m=1}^{\infty} \frac{J_1(\mu_m) J_0(\mu_m \frac{r_1}{r_2})}{\left[J_0(\mu_m \frac{r_1}{r_2}) \right]^2 - [J_1(\mu_m)]^2} e^{-\mu_m^2 t^* / \tau} \frac{2}{\mu_m} \quad (5)$$

Выражения для удельных объемных значений емкости C , $\Phi/\text{см}^3$ и энергии W , $\text{Дж}/\text{см}^3$ имеют вид:

$$C_{\text{уд}} = \frac{Q(t)^2}{2 \cdot W(t)} = \frac{n \cdot \pi \cdot r_2^2 \cdot S C_s \left[4 \cdot \sum_{m=1}^{\infty} \frac{J_1(\mu_m)^2}{(J_0(\mu_m r_1 / r_2)^2 - J_1(\mu_m)^2)} \frac{1 - \exp(-\mu_m^2 t / \tau)}{\mu_m^2} \right]^2}{\left\{ 1 - \frac{r_1^2}{r_2^2} + 4 \sum_{m=1}^{\infty} \frac{[J_1(\mu_m)]^2}{[J_0(\mu_m r_1 / r_2)]^2 - [J_1(\mu_m)]^2} \frac{\exp(-2\mu_m^2 t / \tau) - 2 \exp(-\mu_m^2 t / \tau)}{\mu_m^2} \right\}} \quad (6)$$

$$W(t) = n \cdot \pi (E^* - E_0)^2 S C_s \frac{r_2^2}{2} \left\{ 1 - \frac{r_1^2}{r_2^2} + 4 \sum_{m=1}^{\infty} \frac{[J_1(\mu_m)]^2 \cdot \exp(-2\mu_m^2 t / \tau) - 2 \exp(-\mu_m^2 t / \tau)}{[J_0(\mu_m r_1 / r_2)]^2 - [J_1(\mu_m)]^2} \frac{1}{\mu_m^2} \right\} \quad (7)$$

Значения параметров расчета емкости и энергии представлены в таблице 3 и на рис.3.

Таблица 3. Зависимость от доли углеродных зерен в активном слое g всех параметров процесса потенциостатического заряжения высокодисперсных слоев

Table 3. Dependence of the fraction of carbon grains in the active layer g on the parameters of potentiostatic charging process and its results, namely, the charging time t^* and specific volume values of capacitance C and energy W

g	k^{***}	$S^{***}, \text{см}^{-1}$	$R, \text{см}$	$l, \text{см}$	$n, \text{см}^{-2}$	$t^*_{\text{пот}}, \text{с}$	$C/L, \Phi/\text{см}^3$	$W/L, \text{Дж}/\text{см}^3$
0.65	2.20×10^{-3}	1.18×10^7	5.67×10^{-4}	1.003×10^{-3}	2.48×10^5	0.04	125.83	477.10
0.55	1.42×10^{-3}	1.31×10^7	6.67×10^{-4}	8.91×10^{-4}	3.15×10^5	0.012	90.46	346.15
0.45	1.075×10^{-3}	1.33×10^7	8.21×10^{-4}	9.89×10^{-4}	2.56×10^5	6.96×10^{-3}	65.03	249.71
0.35	1.136×10^{-3}	1.355×10^7	1.69×10^{-3}	1.733×10^{-3}	8.32×10^4	3.85×10^{-4}	9.70	37.46

Расчеты проводились в три этапа. Во-первых, оценивалась величина характерного времени заряжения при потенциостатическом режиме $\tau_{\text{пот}} = 2 \times 10^{-5} S^{***1} / 1.25 \times 10^{-2} k^{**}$ в зависимости от главного параметра g (от 0.35 до 0.65). Значения необходимых характеристик для S^{***} и k^{**} брались из табл.3, значения для l - из табл.2 (при этом все величины в табл.2 надо умножать на $D = 10^{-3}$ см).

Во-вторых, при том же значении $D = 10^{-3}$ см были рассчитаны величины реального времени заряжения $t^*_{\text{пот}}$, определенного уравнением (5). При этом в формуле (5) $r_1 = R$, $r_2 = l$ (эти данные, деленные на D , есть в табл. 2). Расчеты велись в предположении, что степень заряжения высокодисперсного слоя $\eta = 0.9$ (последний параметр достаточно произволен и может быть уточнен).

В-третьих, зная по формулам (6) и (7) для значений емкости C , $\Phi/\text{см}^3$ и энергии W , $\text{Дж}/\text{см}^3$, зная время потенциостатического заряжения $t^*_{\text{пот}}$ (значения этого параметра приведены в табл.3) и характерное время $\tau_{\text{пот}}$, можно провести для заданных значений $E_0 = 0.5$ В и $E^* = 3.5$ В расчет зависимости от g (доля углеродных зерен в активном слое, g : 0.35, 0.45, 0.55, 0.65) удельных объемных емкости C , $\Phi/\text{см}^3$ и энергии W , $\text{Дж}/\text{см}^3$.

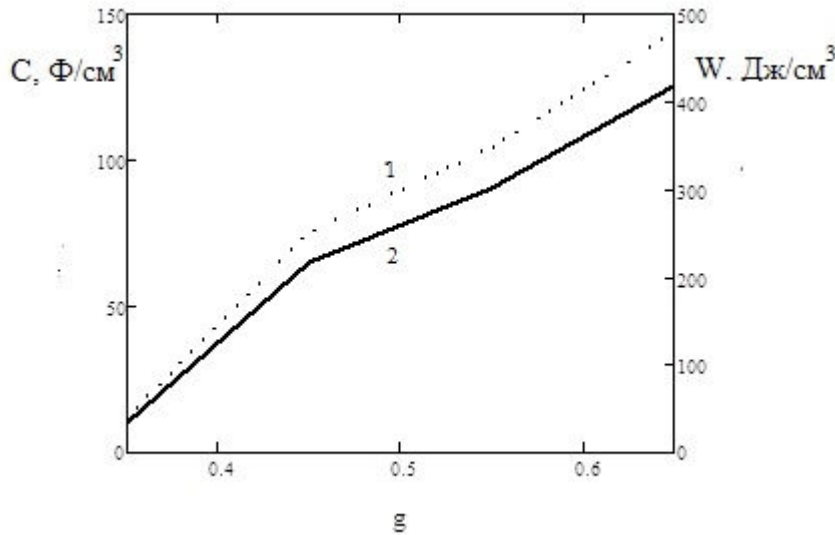


Рис.3. Зависимость в активном слое бипористого ДСК удельной объемной емкости (1) и удельной объемной энергии (2) от доли в активном слое ДСК углеродных зерен g .

Fig. 3. Biporous EDLC active layer: dependence of the specific volume values of (1) capacitance C (2) energy W on the fraction of carbon grains g . $D = 10^{-3}$ cm, $k_0 = 10^{-2}$ S cm $^{-1}$, $C_s = 2 \times 10^{-5}$ F/cm 2 , $E_0 = 0.5$ V, $E^*(L) = 3.5$ V.

Гальваностатический режим заряжения активного слоя ДСК

Теперь займемся определением расчетом параметров гальваностатического режима заряжения: будем для заданных значений $E_0 = 0.5$ В и $E^* = 3.5$ В добиваться того, чтобы для всех точек кривых на рис.3 выполнялось неравенство $t^*_{gal} \ll t^*_{pot}$. Пусть для определенности эти величина различаются ровно на порядок.

Пористость, приходящаяся на цилиндрические электролитные поры $g_i^{**} = g_i^* + (g - g^*)$, поэтому удельная эффективная ионная проводимость $k = k_0 [g_i^* + k^*(g - g^*)]$. Дело в том, что входящие в состав цилиндрических электролитных пор зерна углерода (их доля есть $g - g^*$) наполовину заполнены электролитом, а потому обладают собственной приведенной эффективной удельной ионной проводимостью $k^* = 0.11$ [3]. Величина удельной поверхности цилиндрических пор электролита S очевидно равна $S = 2g_i^{**}/R$. Оценить ее помогают данные табл.1 и табл.2 и принятое предположение, что размер зерен электролита и зерен углерода в активном слое ДСК $D = 10^{-3}$ см.

Расчет габаритных характеристик ДСК в гальваностатическом режиме основан на определении распределения потенциала по толщине активного слоя в произвольные моменты времени. Распределение потенциала можно получить, решая уравнение

$$k \frac{d^2 E}{dx^2} = SC_s \frac{dE}{dt} \quad (8)$$

с граничными условиями $\frac{dE(0,t)}{dx} = 0$ $k \frac{dE(L,t)}{dx} = I$

и начальным условием $E(x,0) = E_0$

Распределение потенциала имеет следующий вид

$$E(x,t) = E_0 + \frac{I}{k} \cdot L \left[\frac{t}{\tau} + \frac{3x^2 - L^2}{6L^2} + \frac{2}{\pi^2} \sum_{m=1}^{+\infty} (-1)^{m+1} \frac{\exp(-m^2 \pi^2 t / \tau)}{m^2} \cos(m\pi x / L) \right] \quad (9)$$

где

$$\tau = \frac{L^2 SC_s}{k} \quad (10)$$

Время заряжения активного слоя ДСК в гальваностатическом режиме ограничено моментом достижения потенциалом на тыльной поверхности активного слоя ДСК максимально допустимого значения, равного E^* или его доли ηE^* .

$$\frac{I}{k} L \cdot \left[\frac{t^*}{\tau} + \frac{1}{3} - \frac{2}{\pi^2} \sum_{m=1}^{+\infty} \frac{\exp(-m^2 \pi^2 \cdot t^* / \tau)}{m^2} \right] = E^* - E_0 \quad (11)$$

В выражения формул (8)-(11) входит параметр L – толщина активного слоя ДСК. Будем полагать, что $L = 1$ см. А величины k и S были определены в начале данного раздела статьи.

Цель расчетов данного раздела – нахождение порогового значения величины тока заряжения I^* , A/cm^2 , выше которого время гальваностатического заряжения практически всей поверхности цилиндрических электролитных пор t_{gal}^* до потенциала $E^* = 3.5$ В, станет ровно на порядок меньше времени потенциостатического заряжения высокодисперсных слоев t_{pot}^* , то есть будет иметь место равенство $t_{gal}^* = t_{pot}^*/10$.

Таблица 4. Зависимость от доли углеродных зерен в активном слое g основных параметров процесса гальваностатического заряжения активного слоя ДСК

Table 4. Dependence of the main parameters of galvanostatic process on the concentration (fraction) of carbon grains g

g	t_{pot}, c	t_{gal}, c	$I^*, A/cm^2$
0.65	0.04	3.98×10^{-3}	0.238
0.55	0.012	1.23×10^{-3}	0.594
0.45	6.96×10^{-3}	6.95×10^{-4}	0.883
0.35	3.85×10^{-4}	3.85×10^{-5}	3.338

Используя данные 7-го столбца табл.3, можно рассчитать требуемые значения для t_{pot}, c . Эти данные приведены в таблице 4. После этого совокупность выражений (10) и (11) позволяет рассчитать и значение характерного тока I^* , выше которого можно считать, что вся поверхность цилиндрических электролитных пор практически гарантировано имеет потенциал $E = 3.5$ В. Что и позволяет затем переходить к расчету потенциостатического режима заряжения высокодисперсных слоев и добиваться высоких значений удельной емкости и удельной энергии активного слоя ДСК.

Расчитанные величины токов I^* представлены в табл. 4. При расчете предполагалось, что степень заряжения поверхности цилиндрических электролитных пор $\eta = 0.9$. Согласно данным табл.4 зависимость токов I^* от g представлена на рис.4.

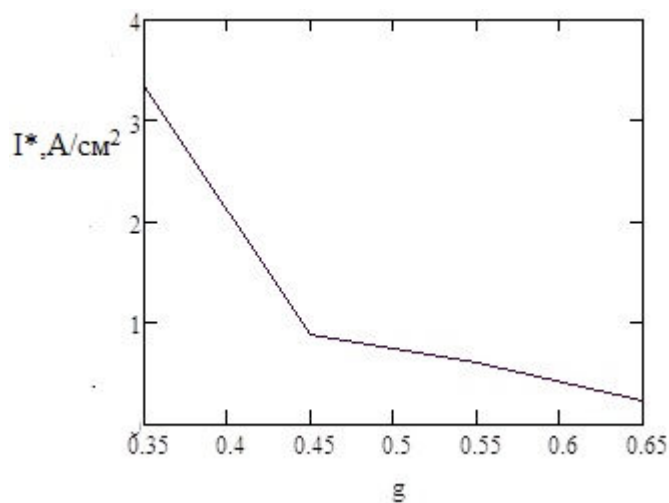


Рис.4. Зависимость в активном слое ДСК тока I^* от доли в активном слое ДСК углеродных зерен g .

Fig.4. Biporous EDLC active layer: dependence of the current I^* on the fraction of carbon grains g . $D = 10^{-3}$ cm, $k_0 = 10^{-2}$ S cm⁻¹, $C_s = 2 \times 10^{-5}$ F/cm², $E_0 = 0.5$ V, $E^*(L) = 3.5$ V.

Заключение

В статье представлен алгоритм программы, которая позволяет оценить величину габаритных характеристик активных слоев двойнослойных суперконденсаторов (ДСК) – объемные удельные значения емкости C , Ф/см³ и энергии W , Дж/см³ - с электролитами различных типов. Предполагалось, что проводится последовательное заряджение широких пор активного слоя ДСК сначала в режиме гальваностатики, от начального E_0 до предельного потенциала E^* , и затем следует заряджение в режиме потенциостатики мелких пор.

Электролит может быть любым: водным, неводным (органическим), ионные жидкости. Для расчетов необходимо задание следующих параметров: удельной емкости двойного электрического слоя на используемом пористом материале, C_s , Ф/см², удельной электропроводности электролита k_0 , начальной величины потенциала E_0 и его предельного значения E^* . В качестве «эталонной» пористой структуры был выбран компьютерный модельный куб из равновеликих кубиков размером D двух типов (зерен электролита и зерен углерода) размером $100 \times 100 \times 100 = 10^6$ элементов. Зерна электролита – это полностью заполненные электролитом кубы-пустоты, зерна углерода также кубы того же размера. Все зерна углерода представляют собой частично заполненную электролитом высокодисперсную пористую массу, сложенную также из кубических по форме наночастиц размером d .

В данной статье проведен расчет габаритных характеристик активного слоя (активированный углерод) ДСК, в котором размер ребер зерен-кубов $D = 10$ мкм, а размер углеродных микрочастиц ~ 1 нм. Электролит выбран неводным с удельной электронной проводимостью $k_0 = 10^{-2}$ ом⁻¹см⁻¹ и начальными и предельными значениями потенциала $E_0 = 0.5$ и $E^* = 3.5$ В. Показано, что величины удельной емкости C и удельной энергии W монотонно возрастают при увеличении концентрации (доли) зерен углерода в активном слое ДСК g в области реальной допустимых значений: от $g = 0.35$ до $g = 65$. Максимальные величины габаритных характеристик активного слоя ДСК (при $g = 0.65$): $C = 126$ Ф/см³ и $W = 477$ Дж/см³.

Если учитывать, что процесс потенциостатического заряджений фактически быстро охватывает не только высокодисперсные пористые слои из зерен углерода, заключенные между двумя цилиндрическими поверхностями с радиусами R и l , которые окружают цилиндрические электролитные поры, но также и остальные высокодисперсные части активного слоя ДСК, тогда с учетом того, что пористость зерен углерода – 0.5, можно легко подсчитать [4] (считалось, что плотность углерода 2.2 г/см³), что полученные в данной статье значения C и W следует умножить на величину 1.4/0.715. В итоге получим: $C = 246$ Ф/г и $W = 934$ кДж/кг.

Получение столь высоких величин для C и W связано, видимо, с тем, что в модели имеется большое число «сгустков» нанопор (наличие зерен углерода). Другая причина – правильно проведенная двухэтапная (сначала гальваностатика, затем потенциостатика) оптимизация как процессов заряджения, так и выбора структуры активного слоя согласно алгоритму, которой изложен в данной статье.

Стоит добавить еще, что использование той же модели равновеликих зерен двух типов (рис.1) и того же алгоритма расчетов габаритных характеристик в системе с водным раствором электролита с удельной проводимостью электролита $k_0 = 0.8$ ом⁻¹см⁻¹ (30% H₂SO₄ + вода [12]) и с теми же значениями параметров: $C_s = 2 \times 10^{-5}$ Ф/см², начального потенциала $E_0 = 0.5$ В, но с другим значением предельного потенциала $E^* = 1.5$ В дали иной результат [4]: $C = 125.7$ Ф/см³ и $W = 54.4$ Дж/см³ или, если умножить последние величина на указанный выше множитель 1.4/0.715, то получим примерно $C = 246$ Ф/г и $W = 107$ Дж/г.

Совпадение величин удельных емкостей для водного и неводного электролита означает лишь то, что в том и другом случае (при водном или неводном электролите) фактически произошло заряджение практически всей имеющейся в активном слое ДСК поверхности углерода.

А вот значения удельной энергии W для систем с водным и неводным электролитами разнятся почти в десять раз: $W = 107$ кДж/кг (для водного электролита) и $W = 934$ кДж/кг (для неводного). Причина –

различие величин предельного потенциала E^* : $E^* = 1.5$ В (для водного) и 3.5 В (для неводного), при одной и той же величине начального потенциала $E_0 = 0.5$ В.

Обратим внимание еще на малую величину времени заряжения активного слоя ДСК – сотые доли секунды (данные 7-го столбца табл.3). Примерно оценить время заряжения позволяет формула (3) – характерное время потенциостатического заряжения. Оценки с помощью данных табл.3 показывают, что для $g = 0.65$ время $\tau_{\text{pot}} = 0.1$ с. Эта величина достаточно хорошо коррелирует со временем потенциостатического заряжения высокодисперсного слоя указанного для $g = 0.65$ в табл.3 - $t_{\text{pot}}^* = 0.04$.

Следует отметить, что расчеты данных табл.3 велись в предположении, что степень заряжения высокодисперсного слоя $\eta = 0.9$. То есть предполагалось, что достигнутый потенциал на тыльной стороне высокодисперсного слоя (при полярном радиусе $\rho = 1$) равен $0.9 E^*$. Если параметр η увеличить до $\eta = 0.95$ или даже до $\eta = 0.99$, то, очевидно, возрастет и время заряжения высокодисперсного слоя, а следовательно величины τ_{pot} и t_{pot}^* еще больше сблизятся.

Малость времени заряжения высокодисперсных слоев вполне объяснима. Дело в том, что согласно «модели цилиндрических электролитных пор» высокодисперсный материал активного слоя ДСК значительной толщины $L = 1$ см разбивается на систему тонких цилиндрических слоев с толщиной порядка $D = 10^{-3}$ см. Поэтому характерное время заряжения, пропорциональное квадрату толщины заряжаемого активного слоя ДСК (формулы (3)), резко сокращается. Одно дело заряжать толстый слой толщиной L , совсем другое – тонкий слой толщиной l .

Последнее замечание. Так как при расчетах толщина активного слоя ДСК была выбрана равной единице, то габаритные величины удельной объемной емкости C , Ф/см^3 и удельной объемной энергии W , Дж/см^3 одновременно представляют собой емкости и энергии, рассчитанные на единицу видимой поверхности активного слоя ДСК, то есть могут иметь размерность C , Ф/см^2 и W , Дж/см^2 .

Список обозначений параметров, характеризующих активный слой углеродного бипористого ДСК

Параметры активного слоя:

$N_s = 100$ – число зерен на ребрах модельного куба (объем модельного куба – 10^6 , миллион зерен двух типов)

L , см – толщина активного слоя

$E(x, t)$, В – потенциал в активном слое

$E(x, t = 0) = E_0$, В – начальный потенциал активного слоя

E^* , В – предельно возможное значение потенциала в активном слое

t – время заряжения

$t^* = t/\tau$ – приведенное время заряжения

Параметры зерен углерода и зерен электролита:

D – длина ребер кубических зерен (углерода и электролита) в активном слое

$d = 1$ нм – длина ребер кубических частиц углерода в зернах углерода

$S = S^*/d = 1.359 \times 10^7 \text{ см}^{-1}$ – удельная поверхность частиц углерода в зернах углерода

$g^{**} = 0.5$ – объемная концентрация в зернах углерода частиц углерода

$C_s = 2 \times 10^{-5} \text{ Ф/см}^2$ – удельная емкость двойного электрического слоя на углеродном материале

ρ_2 – средний радиус широких пор в активном слое

ρ_1 – средний радиус мелких пор в активном слое

C , Ф/см^3 – удельная объемная емкость активного слоя

W , Дж/см^3 – удельная объемная энергия активного слоя

Характеристики проводимости неводного электролита:

$k_0 = 10^{-2} \text{ Ом}^{-1} \text{ см}^{-1}$ – удельная проводимость ионов в неводном электролите

k^* – приведенная эффективная удельная проводимость ионов в зернах углерода

k^{**} – приведенная эффективная удельная проводимость ионов в активном слое

$k = k_0 k^{**}$, $\text{Ом}^{-1} \text{ см}^{-1}$ – эффективная удельная проводимость ионов в активном слое

k^{***} , $\text{Ом}^{-1} \text{ см}^{-1}$ – эффективная ионная проводимость высокодисперсного слоя

Параметры перколяционных кластеров:

g – объемная концентрация (доля) в активном слое зерен углерода

g^* – доля зерен, входящих в состав электронного кластера

$g - g^*$ – доля зерен, не входящих в состав электронного кластера

g_i – объемная концентрация (доля) в активном слое зерен электролита
 g_i^* – доля зерен, входящих в состав ионного кластера
 $g_i - g_i^*$ – доля зерен, не входящих в состав ионного кластера
 S^* – приведенная удельная поверхность контакта электронного и ионного кластеров

Параметры гальваностатического режима заряжения:

I , А/см² – плотность тока заряда
 t_{gal}^* – время протекания гальваностатического процесса
 $\tau_{gal} = SC_s L^2/k$ – характерное время заряжения
 C , Ф/см² – удельная емкость активного слоя

Параметры модели цилиндрических электролитных пор:

R – радиус цилиндрических пор
 n – число цилиндрических электролитных пор на см² поверхности активного слоя
 l – половина расстояния между соседними цилиндрическими порами
 $g_i^{**} = g_i^* + (g - g^*)$ – пористость, приходящаяся на цилиндрические электролитные поры
 $S = 2g_i^{**}/R$ – величина удельной поверхности цилиндрических пор электролита $S = 2g_i^{**}/R$.

Параметры потенциостатического режима заряжения:

t_{pot}^* – время протекания потенциостатического процесса
 $r_1 = R$ – полярный радиус фронтальной поверхности высокодисперсного слоя
 $r_2 = l$ – полярный радиус тыльной поверхности высокодисперсного слоя
 S^{***} – удельная поверхность углерода в их смеси с изолированными зернами электролита в высокодисперсном слое
 $\alpha = g^*/[g^* + (g_i - g_i^*)]$ – степень разбавления зерен углерода зернами электролита в высокодисперсном слое
 $\eta = 0.9$ – степень заряжения высокодисперсного слоя и поверхности цилиндрических электролитных пор

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Conway B.E. // J. Electrochem. Soc. 1991. V. 138. P. 1539.
2. Вольфович Ю.М., Мазин В.М., Уриссон Н.А. // Электрохимия. 1998. Т. 34. С. 825. [Vol'fkovich Yu.M., Mazin V.M., Urisson N.A. // Russ. J. Electrochem. 1998. V. 34. P. 740.]
3. Чирков Ю.Г., Ростокин В.И. «Компьютерное моделирование активных слоев двойнослойного суперконденсатора: гальваностатика, определение структурных параметров, расчет габаритных характеристик» // Электрохимия. 2014. Т.50(1). С.16-31.[Chirkov Yu.G., Rostokin V.I. // Russ. J. Electrochem. 2014. V. 50 (1). P.13-26]
4. Чирков Ю.Г., Ростокин В.И. «Компьютерное моделирование активных слоев двойнослойного бипористого суперконденсатора: оптимизация режимов разряда и параметров структуры активно слоя, расчет габаритных характеристик» // Электрохимия. 2014. Т.50 (3). С.235-250.[Chirkov Yu.G., Rostokin V.I. // Russ. J. Electrochem. 2014. V. 50. P.208-222]
7. Чирков Ю.Г. «Пористые электроды в электрохимических технологиях: компьютерное моделирование» // Альтернативная энергетика и экология. 2014, № 9, С.59-63.
6. Тарасевич Ю.Ю. Перколяция: теория, приложения, алгоритмы. М.: Эдиториал УРСС, 2001, 144 с.
7. Чирков Ю.Г. // Электрохимия. 1999. Т. 35. С. 1452. [Chirkov Yu.G. // Russ. J. Electrochem. 1999. V. 35. P. 1281.]
8. Чирков Ю.Г., Ростокин В.И., Скундин А.М. // Электрохимия. 2011. Т. 47. С. 77. [Chirkov Yu.G., Rostokin V.I., Skundin A.M. // Russ. J. Electrochem. 2011. V. 47. P. 71]
9. Даниель-Бек В.С. // ЖФХ. 1948. Т. 22. С. 697.
10. Тихонов А.Н., Самарский А.А. Уравнения математической физики. М.: Изд-во МГУ, Наука, 2004.
11. Горюнов А.Ф. Уравнения математической физики в примерах и задачах. М.: МИФИ, 2008.
12. Darling H.E. // J. Chem. Eng. Data. 1964. V. 9. P. 421.