

Данная статья опубликована в №10 журнала «Альтернативная энергетика и экология».

COMPUTER SIMULATION OF ACTIVE LAYERS IN DOUBLE LAYER SUPERCAPACITOR: CALCULATION OF OVERALL CHARACTERISTICS IDEAL STRUCTURE OF POROUS ELECTRODE

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

A computer simulation of the structure and modes of functioning of active layers (activated carbon, with aqueous electrolyte) in double-layer capacitors (DLCs) was performed. The charging of DLCs was studied. The main characteristics of DLCs (charging time, specific capacity, stored energy) were calculated. The central problem of calculation of a DLCs with a real, nonmonoporous structure was formulated. DLCs with the ideal structure were suggested and studied. The polarization of ideal active layers includes a sequence of two charging processes: first galvanostatic and then potentiostatic. In ideal structure with thickness 1 centimeter specific capacity $C = 2450 \text{ F/cm}^2$ and stored energy $W = 1200 \text{ J/cm}^2$ were reached.

Keywords: computer simulation, electric double layer supercapacitor, ideal structure of porous electrode, activated carbon, aqueous electrolyte, galvanostatic and potentiostatic charging modes

КОМПЬЮТЕРНОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ АКТИВНЫХ СЛОЕВ ДВОЙНОСЛОЙНОГО СУПЕРКОНДЕНСАТОРА: РАСЧЕТ ГАБАРИТНЫХ ХАРАКТЕРИСТИК ИДЕАЛЬНОЙ СТРУКТУРЫ ПОРИСТОГО ЭЛЕКТРОДА

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 (активированный углерод, водный раствор электролита) двойнослойного конденсатора (ДСК). Изучен процесс заряда ДСК, проведены расчеты основных габаритных характеристик ДСК – времени заряжения, удельных емкости, запасенной энергии. Сформулирована центральная проблема расчета ДСК с реальной, не монопористой структурой. Предложена идеальная структура пористого электрода с тремя типами пор: микро-, мезо- и макропор. Показано, что в пористом электроде с идеальной структурой можно работать с толстыми активными слоями (до 1 см) и получать на квадратный сантиметр видимой поверхности удельную емкость $C = 2450 \text{ Ф/см}^2$ и удельную энергию $W = 1200 \text{ Дж/см}^2$.

Ключевые слова: компьютерное моделирование, двойнослойный суперконденсатор, идеальная структура пористого электрода, активированный углерод, водный электролит, гальваностатический и потенциостатический режимы заряда

Центральная проблема ДСК

Электрохимические конденсаторы или просто суперконденсаторы - это источники электроэнергии, использующие процессы перезарядки двойного электрического слоя на пористых активных слоях, обладающих высокой удельной поверхностью микропор [1]. Они способны обеспечить удельные емкости порядка 100 Ф/г и энергии порядка 50 кДж/кг [2].

Суперконденсаторы подразделяются на двойнослойные конденсаторы (ДСК), псевдоконденсаторы (ПСК) и гибридные конденсаторы (ГК) [3]. В данном исследовании ДСК состоят из двух пористых поляризуемых электродов (двух активных слоев с высокой удельной поверхностью порядка тысяч м²/г - высокодисперсные активированные угли и ткани), погруженных в водный (этот случай рассматривается в данной статье) или неводный раствор электролита [4].

Процесс заряжения ДСК может быть произведен в гальваностатическом или потенциостатическом режиме. Дифференциальное уравнение, описывающее закон сохранения зарядов имеет вид [5]:

$$kd^2E/dx^2 = SC_s dE/dt \quad (1)$$

где $0 \leq x \leq L$ – активный слой, x – координата ($x = 0$ на границе активного слоя с электролитом), L – толщина активного слоя, k , $\text{ом}^{-1}\text{см}^{-1}$ – эффективная проводимость электролита в активном слое, $E(x, t)$ – потенциал, t – время, S , см^{-1} – удельная поверхность углеродного материала, C_s , $\text{Ф}/\text{см}^2$ – удельная емкость на активированном углеродном материале .

Граничные условия:

$$-k(dE/dx)|_{x=0} = I \text{ (гальваностатика)} \quad (2)$$

где I , $\text{А}/\text{см}^2$ – плотность тока заряда,

$$E|_{x=0} = E^* \text{ (потенциостатика)} \quad (3)$$

где E^* , В – предельный потенциал,

$$(dE/dx)|_{x=L} = 0 \quad (4)$$

Начальное условие для гальваностатики:

$$E|_{x,t=0} = E_0 \quad (5)$$

В активных слоях ДСК имеются поры трех типов: микропоры с размерами ≤ 2 нм, мезопоры, имеющие размеры в интервале от 2 до 50 нм, и макропоры с размерами ≥ 50 нм. Удельная поверхность пор того или иного типа S обратно пропорциональна среднему размеру пор r данного типа

$$S \sim 1/r. \quad (6)$$

Наибольшей удельной поверхностью пор обладают микропоры, наименьшей поверхностью – макропоры. Поэтому возможность заряжения поверхности микропор, если это произошло, способна обеспечить высокие удельные характеристики ёмкости и энергии суперконденсатора.

Можно показать, что в уравнении (1) содержится величина τ , имеющая смысл характерного времени заряжения активного слоя суперконденсатора. Параметр

$$\tau = SC_s L^2/k, \quad (7)$$

естественно, растет с увеличением удельной поверхности углеродного материала S , которую следует покрыть ионами в процессе заряжения ДСК, квадратично возрастает с толщиной активного слоя L и также увеличивается с уменьшением эффективной проводимости активного слоя k .

С ростом времени заряжения ДСК величины потенциала на поверхности активированного углерода увеличиваются. Однако рост потенциала ограничен: в водных растворах электролита потенциал может возрасти всего на 1 В. Дальнейшее повышение потенциала невозможно, ибо начинается разложение воды на водород и кислород. И в результате может сложиться такая ситуация, что за отпущенное сравнительно короткое время заряжения, в момент, когда необходимо остановить процесс заряжения, заряженной окажется только поверхность макропор, а гораздо большая поверхность микропор, способная обеспечить высокие значения удельных ёмкости и энергии, окажется незаряженной. И тогда величины габаритных характеристик ДСК будут иметь весьма низкие значения.

Реальность такого стечения обстоятельств тем больше, чем выше в активном слое ДСК концентрация макропор, позволяющая им в пределе образовать собственный перколяционный кластер [6] из связанных друг с другом макропор. Вот эта опасность - не успеть зарядить поверхность микропор, невозможность получить высокие значения габаритных характеристик ДСК, и представляет собой в суперконденсаторах с любым типом электролита (водные, неводные, с ионными жидкостями) центральную проблему, которую необходимо тем или иным способом решать. Естественно, путь решения центральной проблемы, в первую очередь, зависит от характера структуры пор в активном слое, но не только от этого. Далее будет показано, что также очень важен выбор способов заряжения поверхности активированного углерода в активных слоях ДСК.

В общем виде центральную проблему ДСК можно сформулировать так . Необходимо при фиксированном том или ином характере распределения пор активного слоя ДСК по размерам, используя возможности режимов заряжения (гальваностатика, потенциостатика или их комбинация), добраться до мелких пор и зарядить их поверхность до высоких значений величин удельной емкости ($C \sim$ сотен Ф/г) и удельной энергии ($W \sim$ десятков Вт-часов/кг). И при этом постараться сохранить еще одну главную отличительную черту суперконденсатора – сравнительно малое время заряжения (секунды).

Выбор пути решения центральной проблемы определяется, прежде всего, характером структуры порового пространства в активном слое ДСК. И здесь возможны три предельных случая, перечислим их. К их рассмотрению мы теперь и переходим.

Структура 1: активный слой ДСК с мезо и микропорами

Первая возможность решить центральную проблему ДСК состоит в том, чтобы в процессе технологии получения активированных углеродных материалов и изготовления из них электродов ДСК добиться получения структуры пор, в которой макропоры полностью (или практически полностью) отсутствуют – имеются лишь мезопоры и микропоры.

Подобного типа структуры пор в активных слоях ДСК были реализованы и изучены, к примеру, в [7-10]. В этих работах активированный уголь получался из отходов древесины березы и ольхи. Распределение пор по размерам в активном слое ДСК анализировалось с помощью метода лимитированного испарения (метод ЛИ) [11, 12]. Метод ЛИ позволил достоверно определять абсолютные величины размеров микропор (с радиусами менее 2 нм) и мезопор. Макропоры с радиусами пор в несколько сотен нм также фиксировались, но в малом количестве, так что фактически в [7] были реализованы активные слои, не содержащие макропор. И потому можно было вести заряжение активного слоя ДСК удобным гальваностатическим методом.

В диссертации [7], в ее сводной таблице результатов проведенных исследований, где были перечислены величины удельной ёмкости активированных углей различных марок, используемых в качестве материала для суперконденсаторов с водными растворами электролитов, установлено, что активированные угли из древесины имели максимальную удельную ёмкость двойного электрического слоя – 360 Ф/г. Эти значения емкости оказались гораздо выше аналогичных показателей для электродов, изготовленных из нефтяного пека, кокосового ореха, из рисовой скорлупы, торфа и так далее.

Теоретически с помощью метода компьютерного моделирования активные слои ДСК, в которых макропоры отсутствовали, изучались в [13]. Структура 1 (размер слагающих ее частиц равнялся 1 нм) характеризовалась (смотри уравнение (1)) двумя параметрами: удельной поверхностью углеродного материала $S = 1,359 \times 10^7 \text{ см}^{-1}$ и удельной проводимостью электролита $k = 0,088 \text{ ом}^{-1} \text{ см}^{-1}$.

При гальваностатическом заряжении величины габаритных характеристик ДСК составляли: удельная ёмкость - $C = 272 \text{ Ф/см}^3$, удельная энергия – $W = 136 \text{ Дж/см}^3$. Так как предполагалось, что пористость частиц углерода (микрокубиков с размером ребер 1 нм) в структуре 1 активного слоя ДСК равна 0,5, то удельная концентрация углеродного материала в активном слое ДСК достигала величины $0,75 \text{ г/см}^3$ (при плотности углеродного материала $1,5 \text{ г/см}^3$). Поэтому удельная емкость $C = 363 \text{ Ф/г}$, а удельная энергия $W = 181,3 \text{ Дж/г} = 50,4 \text{ Вт-часов/кг}$.

Получение активных слоев ДСК со структурой 1 требует больших усилий при подборе технологий изготовления активированных углей [7]. Необходимо отладить термическую обработку исходного углеродного материала, найти оптимальную концентрацию щелочного активирующего агента, установить благоприятную температуру нагревания и скорость подъема температуры при карбонизации и т.д. Но зато активные слои ДСК можно заряжать самым удобным способом – с помощью гальваностатики. И получать при этом высокие значения для удельных емкости и энергии.

Структура 2: активный слой ДСК с тремя типами пор

Структуры 1 являются все же исключением из правил. Обычно в активных слоях ДСК присутствуют все три типа пор, включая и макропоры.

Углеродные материалы используются человечеством с древнейших времен и находят все большее и большее применение в практике [14].

Активированные угли получают путем карбонизации органических веществ или ископаемых углей (нагревание до высоких температур без доступа воздуха, получение продукта с высоким содержанием углерода). Следующий этап - процесс активации: частичное окисление угля, которое проводится в атмосфере паров воды или диоксида углерода, что приводит к выгоранию части углерода, смолистых и других веществ, в результате происходит дальнейшее развитие пористости и увеличение доступности микропор [15].

Активированные угли содержат обычно все три разновидности пор: микро-, мезо- и макропоры (эта классификация была впервые предложена в [16]), соотношение которых может сильно различаться для разных типов углей.

Различают крупнопористые активные угли, которые, однако, всегда содержат микропоры, и тонкопористые активные угли, в них кроме микропор имеются и крупнопористые компоненты. Специфическим продуктом является активный кокс, отличающийся однородным распределением пор всех типов [17].

Как следует проводить зарядку ДСК для электродов со структурой 2, было продемонстрировано в работах [18, 19]. В них использовался метод компьютерного моделирования, используемый для исследований пористых электродов в электрохимических технологиях [20]. На этот раз зарядку активного слоя ДСК проводилось комбинированным способом: вначале стенки макропор в гальваностатическом режиме заряжались до предельно возможного потенциала, затем проводилось дополнительное потенциостатическое зарядку совокупности мезопор и микропор.

Так как в электродах со структурой 2 концентрация углеродной компоненты не может превышать определенной доли - 0.65%, в работе [18] величины удельной объемной емкости и энергии уменьшились до значений: $C = 176,8 \text{ Ф/см}^3$, $W = 76,12 \text{ Дж/см}^3$. Последние цифры следует поправить с учетом удельной концентрации углеродной основы. Тогда при плотности углеродного материала $1,5 \text{ г/см}^3$ для структуры 2 получается удельная ёмкость $C = 235,7 \text{ Ф/г}$ и удельная энергия $W = 101,5 \text{ Дж/г} = 28,2 \text{ Вт-часов/кг}$.

Некоторое уменьшение величин габаритных характеристик активного слоя ДСК для структуры 2 в сравнении с тем, что было достигнуто для структуры 1 ($C = 363 \text{ Ф/г}$, $W = 181,3 \text{ Дж/г} = 50,4 \text{ Вт-часов/кг}$), может компенсироваться малостью времени зарядки активного слоя ДСК: этот двухступенчатый процесс при реализации структуры 2 продолжался в [18] лишь сотые доли секунды.

Предложенный в [18] метод оценки габаритных характеристик активных слоев ДСК со структурой 2 достаточно сложен. Помимо проведения процедуры компьютерного моделирования необходимо придерживаться определенного алгоритма программы расчетов. Он предполагал взаимное согласование и оптимизацию семи параметров, характеризующих структуру активного слоя и условий проведения процессов зарядки (комбинация гальваностатики с потенциостатикой).

В данной работе мы предложим совершенно новый подход к обсуждаемой нами сложной проблеме зарядки активных слоев ДСК со структурой 2 (наличие макропор). Предлагается изготавливать особые идеальные структуры пористых электродов.

Структура 3: идеальный активный слой ДСК

Модель идеальной структуры пористого электрода ДСК представлена на рис.1. Это система одинаковых пористых (с нанометровыми порами) прямоугольных пластин, отстоящих друг от друга на фиксированном и одинаковом расстоянии. Будем называть их «ультрадисперсные пористые слои» (УПС, если кратко). Они обладают высокой удельной поверхностью и потому при зарядке (вдоль оси Y) способны запасать большие удельные емкости (C , Ф/см³) и энергии (W , Дж/см³).

Для того, чтобы каждая такая пластина могла заряжаться равномерно по всей своей поверхности (вдоль координаты X), надо, чтобы в начальный момент зарядки на всей внешней поверхности такой пластины с обеих ее сторон был установлен предельный потенциал E^* .

Потенциал E^* на всей поверхности пластин можно установить в том случае, если быстро, за время t_g провести гальваностатическое зарядку поверхности пластин от начального значения E_0 до предельного потенциала E^* . Итак, процесс зарядки ультрадисперсных пластин может успешно состояться, если время t_g сделать примерно на порядок меньше времени потенциостатического зарядки пластин t_p . Должно выполняться условие: $t_g \ll t_p$.

Очевидно, что УПС заряжаются в потенциостатическом режиме с двух своих сторон, на глубину l . Так что толщина всех пластин – $2l$ (рис.1). Толщину зазоров между соседними пластинами обозначим как δ .

Тогда $\Delta = \delta + 2l$ представляет собой ширину каждой элементарной ячейки в идеальном пористом электроде. Ясно, что все зазоры и поры в УПС нацело пропитаны водным раствором электролита.

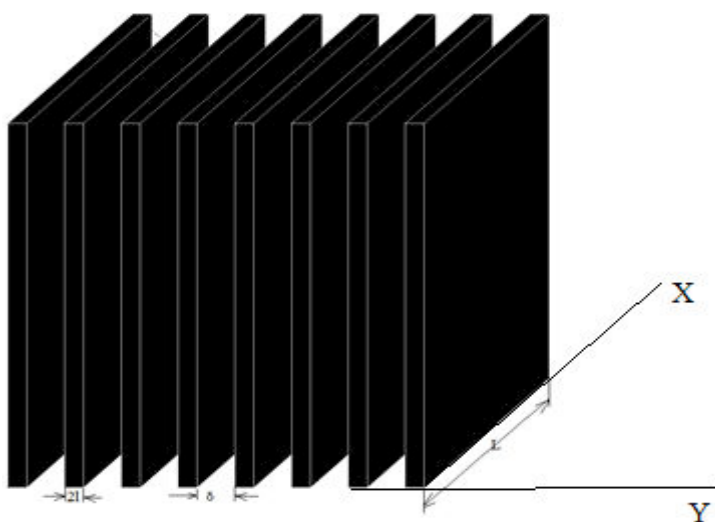


Рис.1. Модель идеальной структуры пористого электрода ДСК.

Fig. 1. «Ideal» model structure of porous electrode DLCs

Обозначим через g концентрацию углеродного материала в ячейке. Тогда, очевидно, ширина УПС в элементарной ячейке $2l = \Delta g$. Добавим еще, что на рис.1 через L обозначена толщина активного слоя идеального пористого электрода.

Итак, процедура заряжения пористого электрода с идеальной структурой складывается из двух этапов. На первом этапе очень быстро проводится гальваностатический процесс заряжения внешних поверхностей УПК до потенциала E^* .

Удельная поверхность широких пор (пространство между соседними УПК, то что можно назвать макропорами) $S = 2/\Delta$, а удельную проводимость водного электролита можно приближенно считать равной $k = k_0(1-g)$. Тогда вместо формулы (7) для характерного времени гальваностатического заряжения активного слоя суперконденсатора при идеальной структуре пористого электрода следует, очевидно, писать новое выражение:

$$\tau = 2C_s L^2 / \Delta k_0 (1-g), \quad (8)$$

в котором $C_s = 2 \times 10^{-5}$ Ф/см² – удельная емкость двойного электрического слоя на углеродном материале, $k_0 = 0,8$ Ом⁻¹см⁻¹ – удельная проводимость ионов в водном электролите (30% H₂SO₄ + вода). Отметим, что эти же значения для C_s и k_0 использовались и при расчете всех приведенных в двух предыдущих разделах характеристик суперконденсаторов.

Перейдем теперь к расчету габаритных характеристик потенциостатического заряжения УПС: удельной емкости C , Ф/см³ и удельной энергии W , Дж/см³. Будем считать, что предварительно путем гальваностатики практически на всей внешней поверхности каталитического слоя установлен начальный потенциал $E_0 = 0,5$ В, предельный же (конечный) потенциал $E^* = 1,5$ В.

Характерное время заряжения УПС при потенциостатике

$$\tau = SC_s l^2 / k^*, \quad (9)$$

где удельная поверхность микрокубиков в каталитическом слое $S^* = 1,359 \times 10^7$ см⁻¹ и эффективная удельная проводимость каталитического слоя $k^* = 0,11$ к₀. Те же два параметра использовались при расчете удельных емкости и энергии в предыдущих разделах. Это значит, что в УПС нет макропор, но есть микро- и мезопоры.

Расчеты двух последних величин – S^* и k^* – проводились методом компьютерного моделирования в [5]. При этом предполагалось, что микрокубики (с ребрами $d = 1$ нм) случайным образом распределены в пористых слоях, а концентрация микрокубиков в УПС $g^* = 0,5$.

Установив в результате предварительного гальваностатического заряжения нужный потенциал на поверхностях УПС и оценив реально достижимую толщину активного слоя ДСК L , можно провести расчет

и величин емкости C^* и энергии W^* , приходящихся уже на единицу поверхности активного слоя ДСК. Очевидно, что

$$C^* = LgC, \text{ Ф/см}^2 \quad (10)$$

и

$$W^* = LgW, \text{ Дж/см}^2. \quad (11)$$

Еще одно замечание. Будем полагать, что режим потенциостатического заряжения УПС (все необходимые формулы для этого случая можно найти в [18]) завершается в том случае, если на тыльной стороне полуширины УПС I степень приближения к предельному потенциалу $E^* = 1,5 \text{ В}$ достигает значения $E^*\eta$, где $\eta = 0,99$.

Результаты расчета габаритных характеристик активного слоя идеального ДСК

Вначале проводится расчет удельных габаритных характеристик ультрадисперсных слоев: удельной емкости C , Ф/см^3 и удельной энергии W , Дж/см^3 . При оговоренных выше условиях будем дальше иметь: $C = 272 \text{ Ф/см}^3$ и $W = 133 \text{ Дж/см}^3$.

Время потенциостатического заряжения t_p согласно формуле (9) квадратично меняется с изменением толщины l ультрадисперсного слоя. А величины полной емкости на единицу внешней поверхности УПС (и также активного слоя двойнослойного суперконденсатора) C^* , Ф/см^2 и аналогичной полной энергии W^* , Дж/см^2 оказываются пропорциональны толщине активного слоя суперконденсатора L и степени заполнения ячеек идеального суперконденсатора ультрадисперсным пористым слоем g : $C^* = CLg$ и $W^* = WLg$ (формулы (10) и (11)).

Будем теперь в активном слое суперконденсатора с идеальной структурой пор последовательно варьировать (увеличивать) ширину элементарных ячеек Δ . При этом вначале для определенности будем полагать, что УПС в каждой ячейке занимает 90% ее объема, то есть параметр $g = 0.9$.

Как отмечалось выше, при гальваностатическом заряжении требуется, чтобы характерное время потенциостатического заряжения t_p примерно на порядок превосходило характерное время гальваностатического заряжения t_g . Чтобы выполнялось условие: $t_g \sim 0.1 t_p$.

Переходим к изложению результатов гальваностатических расчетов. Они в конечном итоге дадут возможность оценить значения удельных емкостей C^* и удельных энергий W^* .

Пусть вначале $\Delta = 10 \text{ мкм}$ (10^{-3} см). Конечно, реализовать такую идеальную структуру активного слоя суперконденсатора затруднительно, но это обычно то, что реально имеет место, если в активном слое суперконденсатора имеются поры всех трех типов, включая макропоры.

Результаты гальваностатических расчетов для $\Delta = 10 \text{ мкм}$ приведены в таблице 1.

Половина толщины ультрадисперсного слоя $(\Delta - \delta)/2 = l = 4,5 \times 10^{-4} \text{ см}$. Малость этой величины объясняет (формула (9)) и незначительную величину потенциостатического времени заряжения: $t_p = 1,13 \times 10^{-3} \text{ с}$. Поэтому в табл.1, в ее четвертом столбце мы должны искать значения для гальваностатического времени примерно на порядок меньше, чем время t_p . К тому же, потенциал на тыльной стороне активного слоя E_l не должен быть заметно меньшим, чем потенциал на фронтальной стороне, равный $E_0 = 1,5 \text{ В}$.

Этим двум требованиям удовлетворяет строка в таблице, выделенная жирным шрифтом. Таким образом, гальваностатическое заряжение заполненных электролитом зазоров между соседними каталитическими слоями следует вести током $I = 1 \text{ А/см}^2$. И толщина активного слоя L должна быть равной 100 мкм .

Конечный итог проведенных расчетов: $C^* = 0.9 \times 0,01 \times 272 = 2,45 \text{ Ф/см}^2$, $W^* = 0.9 \times 0,01 \times 133 = 1,2 \text{ Дж/см}^2$. Значения удельной емкости C^* и удельной энергии W^* оказались малыми вопреки тому, что ультрадисперсный слой обладает большими величинами для удельной емкости $C = 272 \text{ Ф/см}^3$ и удельной энергии $W = 133 \text{ Дж/см}^3$. А все потому что электрический заряд и энергия накапливаются в очень малой толщине ($L = 100 \text{ мкм}$) активного слоя ДСК.

Компенсацией тут может служить лишь то обстоятельство, что и время заряжения активных слоев ДСК оказывается мизерным: $t_p = 1,13 \times 10^{-3} \text{ с}$. Всего за тысячные доли секунды удается получить емкость $C^* = 2,45 \text{ Ф/см}^2$ и энергию $W^* = 1,2 \text{ Дж/см}^2$.

Так что ДСК в том случае, если его активный слой имеет три типа пор, но в котором электролитные поры (макропоры) мелки, порядка 10 мкм , обречен на невысокие значения удельной емкости C^* и удельной энергии W^* .

Будем теперь увеличивать в ДСК с идеальной структурой пор ширину элементарных ячеек Δ . Пусть теперь $\Delta = 100$ мкм. Тогда результаты расчетов C^* и W^* нам помогают найти данные таблицы 2.

Таблица 1. Зависимость времени гальваностатического заряжения t_g и потенциала у тыльной поверхности активного слоя ДСК E_L от плотности тока заряда I и толщины активного слоя L . $\Delta = 10$ мкм, $g = 0,9$.

Table 1. Dependence of charging time (galvanostatic) t_g and rear side potential of active layer E_L on the overall current I and thickness of active layer L . $\Delta = 10$ mkm, $g = 0,9$.

$I, A/cm^2$	L, cm	E_L, B	t_g, c
0,001	0,001	1,5	0,04
	0,01	1,5	0,4
	0,1	1,499	3,998
	1,0	1,494	39,83
	10,0	1,438	383,35
0,01	0,001	1,5	0,004
	0,01	1,499	0,04
	0,1	1,494	0,398
	1,0	1,438	3,834
	10,0	0,88	23,432
0.1	0,001	1,499	$3,998 \times 10^{-4}$
	0,01	1,494	$3,983 \times 10^{-3}$
	0,1	1,437	0,038
	1,0	0,88	0,234
	10,0	0,5	0,251
1.0	0,001	1,494	$3,983 \times 10^{-5}$
	0,01	1,437	$3,833 \times 10^{-4}$
	0,1	0,88	$2,343 \times 10^{-3}$
	1,0	0,5	$2,516 \times 10^{-3}$
	10,0	0,5	$2,516 \times 10^{-3}$

Таблица 2. Зависимость времени гальваностатического заряжения t_g и потенциала тыльной поверхности активного слоя ДСК E_L от плотности тока заряда I и толщины активного слоя L . $\Delta = 100$ мкм, $g = 0,9$.

Table 2. Dependence of charging time (galvanostatic) t_g and rear side potential of active layer E_L on the overall current I and thickness of active layer L . $\Delta = 100$ mkm, $g = 0,9$.

$I, A/cm^2$	L, cm	E_L, B	t_g, c
0,001	0,001	1,5	4×10^{-3}
	0,01	1,5	0,04
	0,1	1,499	0,4
	1,0	1,494	3,983
	10,0	1,438	38,335
0,01	0,001	1,5	4×10^{-4}
	0,01	1,499	$3,999 \times 10^{-3}$
	0,1	1,494	0,04
	1,0	1,438	0,383
	10,0	0,88	2,343
0,1	0,001	1,499	$3,998 \times 10^{-5}$
	0,01	1,494	$3,983 \times 10^{-4}$
	0,1	1,438	$3,833 \times 10^{-3}$
	1,0	0,88	0,023
	10,0	0,5	0,025
1,0	0,001	1,494	$3,984 \times 10^{-6}$
	0,01	1,437	$3,833 \times 10^{-5}$
	0,1	0,88	$2,343 \times 10^{-4}$
	1,0	0,5	$2,513 \times 10^{-4}$
	10,0	0,5	$2,513 \times 10^{-4}$

Полуширина УПС увеличилась до значения $l = 45$ мкм, а время потенциостатического заряжения возросло до значения $t_p = 0,113$ с. Выделенная жирным шрифтом в табл.2 строка отмечает, что ток

гальваностатического заряжения уменьшился на порядок до величины $I = 0,1 \text{ А/см}^2$, а толщина активного слоя ДСК увеличилась до значения $L = 0,1 \text{ см}$.

В итоге, $C^* = 0,9 \times 0,1 \times 272 = 24,5 \text{ Ф/см}^2$, $W^* = 0,9 \times 13,3 = 12,0 \text{ Дж/см}^2$. Удельные значения емкости и энергии возросли на порядок, но все же еще оказались сравнительно невеликими.

Стоит отметить также, что в формуле (8) по мере роста ширины ячеек Δ характерное время гальваностатического заряжения t_g падает, в то время как аналогичный потенциостатический показатель t_p быстро (квадратично с ростом толщины l) растет. Поэтому соблюдение выполнения условия $t_g \ll t_p$ постепенно перестает быть актуальным.

Обратимся теперь к данным таблицы 3. Размер ячеек в идеальной структуре активного слоя увеличен еще на порядок, $\Delta = 1 \text{ мм}$. Половина толщины ультрадисперсного слоя $l = 450 \text{ мкм}$. Характерное время потенциостатического заряжения $t_p = 11,3 \text{ с}$.

Проходя по значениям величин в третьем столбце табл.3, мы стараемся отыскать по возможности максимальную толщину для активного слоя ДСК L , с тем чтобы поднять значения габаритных величин активного слоя ДСК – C^* и W^* . И в то же время хотим, чтобы гальваностатическое заряжение было в пределах секунды.

Оптимальные значения параметров находятся в строке, выделены в табл.3 жирным шрифтом. Плотность тока при гальваностатическом заряжении на этот раз $I = 0,01 \text{ А/см}^2$ (можно брать и ток $I = 0,001 \text{ А/см}^2$), толщина активного слоя $L = 1 \text{ см}$. Удельная емкость $C^* = 0,9 \times 1 \times 272 = 245 \text{ Ф/см}^2$, удельная энергия $W = 0,9 \times 133 = 120 \text{ Дж/см}^2$. Эти показатели уже вполне приемлемы для практики.

Таблица 3. Зависимость времени гальваностатического заряжения t_g , и потенциала тыльной поверхности активного слоя ДСК E_L от плотности тока заряда I и толщины активного слоя L . $\Delta = 1 \text{ мм}$, $g = 0,9$.

Table 3. Dependence of charging time (galvanostatic) t_g , thickness of active layer L and potential on rear side of active layer on the overall current I . $\Delta = 0.1 \text{ sm}$, $g = 0,9$.

$I, \text{ А/см}^2$	$L, \text{ см}$	$E_L, \text{ В}$	$t_g, \text{ с}$
0,001	0,001	1,5	4×10^{-4}
	0,01	1,5	4×10^{-3}
	0,1	1,499	0,04
	1,0	1,494	0,4
	10,0	1,438	3,83
0,01	0,001	1,5	4×10^{-5}
	0,01	1,499	4×10^{-4}
	0,1	1,494	4×10^{-3}
	1,0	1,437	0,038
	10,0	0,88	0,234
0,1	0,001	1,499	4×10^{-6}
	0,01	1,494	4×10^{-5}
	0,1	1,437	$3,83 \times 10^{-4}$
	1,0	0,88	$2,34 \times 10^{-3}$
	10,0	0,5	0,0025
1,0	0,001	1,494	4×10^{-7}
	0,01	1,437	$3,83 \times 10^{-6}$
	0,1	0,88	$2,34 \times 10^{-5}$
	1,0	0,5	$2,51 \times 10^{-5}$
	10,0	0,5	$2,51 \times 10^{-5}$

Теперь на очереди у нас данные таблицы 4. Еще на порядок увеличиваем размер ячеек в идеальной структуре активного слоя ДСК. Пусть $\Delta = 1 \text{ см}$. Тогда половина толщины ультрадисперсного слоя $l = 4,5 \text{ мм}$. А характерное время потенциостатического заряжения заметно возрастает - $t_p = 1,13 \times 10^3 \text{ с}$.

Находим в табл.4 выделенную жирным шрифтом строку. Таким образом, в идеальной структуре активного слоя ДСК с параметрами $\Delta = 1 \text{ см}$ и $g = 0,9$ при гальваностатическом заряжении током $I = 0,001 \text{ А/см}^2$, и при толщине активного слоя $L = 10 \text{ см}$ удельная емкость $C^* = 0,9 \times 10 \times 272 = 2,45 \times 10^3 \text{ Ф/см}^2$, а удельная энергия $W^* = 0,9 \times 10 \times 133 = 1,2 \times 10^3 \text{ Дж/см}^2$.

Таблица 4. Зависимость времени гальваностатического заряжения t_g , и потенциала тыльной поверхности активного слоя ДСК E_L от плотности тока заряда I и толщины активного слоя L . $\Delta = 1$ см, $g = 0,9$.

Table 4. Dependence of charging time (galvanostatic) t_g , thickness of active layer L and potential on rear side of active layer on the overall current I . $\Delta = 1$ sm, $g = 0,9$.

$I, A/cm^2$	L, cm	E_L, B	t_g, c
0,001	0,001	1,5	4×10^{-5}
	0,01	1,5	4×10^{-4}
	0,1	1,499	4×10^{-3}
	1,0	1,494	0,04
	10,0	1,438	0,383
	100	0,880	2,343
0,01	0,001	1,5	4×10^{-6}
	0,01	1,499	4×10^{-5}
	0,1	1,494	4×10^{-4}
	1,0	1,438	$3,83 \times 10^{-3}$
	10,0	0,88	0,023
0,1	0,001	1,499	4×10^{-7}
	0,01	1,494	4×10^{-6}
	0,1	1,437	$3,83 \times 10^{-5}$
	1,0	0,88	$2,43 \times 10^{-4}$
	10,0	0,5	$2,51 \times 10^{-4}$
1,0	0,001	1,494	4×10^{-8}
	0,01	1,437	$3,83 \times 10^{-7}$
	0,1	0,88	$2,34 \times 10^{-6}$
	1,0	0,5	$2,51 \times 10^{-6}$
	10,0	0,5	$2,51 \times 10^{-6}$

Получены рекордные значения для главных габаритных величин активного слоя ДСК, однако время гальваностатического заряжения сильно возросло, до величины $t_p = 1,13 \times 10^3$ с ~ 20 минут.

Процесс увеличения размера ячеек в активном слое ДСК с идеальной структурой можно еще продолжить. Пусть $\Delta = 10$ см, $g = 0,9$. Тогда, заглянув в данные таблицы 5 и проведя «селекцию параметров» (требованиям удовлетворяет строки в табл.5 помеченные жирным шрифтом), найдем, что время потенциостатического заряжения УПС $t_p = 1,13 \times 10^5$ с. Оно стало чудовищным - $t_p = 1,13 \times 10^5$ с ~ 31,4 часа, 1,3 суток!

Теперь гальваностатическое заряжение надо вести также малыми токами - $I = 0,001$ А/см². Активный слой с идеальной структурой удастся зарядить до толщины $L = 10$ см. Видимо, значение $L = 10$ см служит предельно возможной толщиной для идеальных активных слоев с выбранными нами параметрами. И значения главных габаритных характеристик ДСК - $C^* = 0,9 \times 10 \times 272 = 2,45 \times 10^3$ Ф/см², $W = 0,9 \times 10 \times 133 = 1,2 \times 10^3$ Дж/см² – остаются те же, какими были получены с данными табл. 4.

До сих пор мы считали, что параметр $g = 0,9$: на УПС приходится 90% ширины зазора. Если величину параметра g начать уменьшать, то, очевидно, меньшими станут значения C^* , W^* и t_p . Покажем это на двух примерах: на значениях параметра $g = 0,5$ и $g = 0,1$.

Вначале рассмотрим данные таблицы 6. Будем считать, что ширина элементарной ячейки активного слоя ДСК с идеальной структурой $\Delta = 1$ см. Выясняется, что для зазора данной ширины величина тока заряжения может варьироваться в большом диапазоне, но при этом толщина активного слоя остается неизменной: $L = 10$ см (выделенные жирным шрифтом строки в табл.6).

Конечно, все предыдущие рассуждения (обсуждения данных таблиц 1-5) носят достаточно произвольный оценочный характер. Можно было бы заняться и более детальным варьированием величин токов и толщин активного слоя ДСК. Но для нас были важны тенденции, которые проявляют себя при варьировании параметров идеальной структуры активного слоя ДСК.

Ввиду только что сказанного нельзя в табл.6 брать для толщины активного слоя значение $L = 100$. Это кажется абсолютно неприемлемым, ибо тогда оказалось бы, что значения C^* и W^* для пары параметров $\Delta = 1$ и $g = 0,5$ превосходили бы аналогичные величины для пары параметров $\Delta = 1$ и $g = 0,9$.

Таким образом, согласно соотношениям (10) и (11) $L = 10$ см и $C^* = 10 \times 0,5 \times 272 = 544$ Ф/см², а $W =$

$10 \times 0,5 \times 133 = 266 \text{ Дж/см}^2$, а время потенциостатического заряжения $t_p = 1130 \times (25/81) = 349 \text{ с}$. Эти значения следует сравнить с данными полученными с помощью табл.4. Вот они: $C^* = 0,9 \times 10 \times 272 = 2,45 \times 10^3 \text{ Ф/см}^2$, $W^* = 0,9 \times 10 \times 133 = 1,2 \times 10^3 \text{ Дж/см}^2$, а $t_p = 1,13 \times 10^3 \text{ с}$.

Таблица 5. Зависимость времени гальваностатического заряжения t_g , и потенциала тыльной поверхности активного слоя ДСК E_L от плотности тока заряда I и толщины активного слоя L . $\Delta = 10 \text{ см}$, $g = 0,9$.

Table 5. Dependence of charging time (galvanostatic) t_g , thickness of active layer L and potential on rear side of active layer on the overall current I . $\Delta = 10 \text{ sm}$, $g = 0,9$.

$I, \text{A/см}^2$	$L, \text{см}$	$E_L, \text{В}$	$t_g, \text{с}$
0,0001	0,01	1,5	4×10^{-5}
	0,1	1,5	$3,998 \times 10^{-4}$
	1,0	1,49	$3,983 \times 10^{-3}$
	10,0	1,44	0,038
	100,0	0,88	0,234
0,001	0,001	1,5	4×10^{-6}
	0,01	1,5	4×10^{-5}
	0,1	1,499	$3,998 \times 10^{-4}$
	1,0	1,494	0,004
	10,0	1,438	0,038
0,01	0,001	1,5	4×10^{-7}
	0,01	1,499	$3,998 \times 10^{-6}$
	0,1	1,494	$3,983 \times 10^{-5}$
	1,0	1,437	$3,833 \times 10^{-4}$
	10,0	0,88	0,002
0,1	0,001	1,499	$3,998 \times 10^{-8}$
	0,01	1,494	$3,983 \times 10^{-7}$
	0,1	1,437	$3,833 \times 10^{-6}$
	1,0	0,88	$2,343 \times 10^{-5}$
	10,0	0,5	$2,513 \times 10^{-5}$
1,0	0,001	1,494	$3,983 \times 10^{-9}$
	0,01	1,437	$3,833 \times 10^{-8}$
	0,1	0,88	$2,343 \times 10^{-7}$
	1,0	0,5	$2,513 \times 10^{-7}$
	10,0	0,5	$2,513 \times 10^{-7}$

Таблица 6. Зависимость времени гальваностатического заряжения t_g , и потенциала тыльной поверхности активного слоя ДСК E_L от плотности тока заряда I и толщины активного слоя L . $\Delta = 1 \text{ см}$, $g = 0,5$.

Table 6. Dependence of charging time (galvanostatic) t_g , thickness of active layer L and potential on rear side of active layer on the overall current I . $\Delta = 1 \text{ sm}$, $g = 0,5$.

$I, \text{A/см}^2$	$L, \text{см}$	$E_L, \text{В}$	$t_g, \text{с}$
0,001	0,001	1,5	4×10^{-5}
	0,01	1,5	4×10^{-4}
	0,1	1,5	0,004
	1,0	1,499	0,04
	10,0	1,49	0,397
	100	1,38	3,67
	1000	0,54	12,6
0,01	0,001	1,5	4×10^{-5}
	0,01	1,5	4×10^{-4}
	0,1	1,5	4×10^{-3}
	1,0	1,5	0,04
	10,0	1,49	0,397
	100	1,38	3,67
	1000	0,54	12,6
0,1	0,001	1,5	4×10^{-5}
	0,01	1,5	4×10^{-4}
	0,1	1,5	4×10^{-3}

	1,0	1,499	0,04
	10,0	1,49	0,397
	100	1,38	3,67
	1000	0,54	12,6

Таблица 7. Зависимость времени гальваностатического заряжения t_g , и потенциала тыльной поверхности активного слоя ДСК E_L от плотности тока заряда I и толщины активного слоя L . $\Delta = 1$ см, $g = 0,1$.

Table 7. Dependence of charging time (galvanostatic) t_g , thickness of active layer L and potential on rear side of active layer on the overall current I . $\Delta = 1$ sm, $g = 0,1$.

$I, A/cm^2$	L, cm	E_L, B	t_g, c
0,001	0,001	1,5	4×10^{-5}
	0,01	1,5	4×10^{-4}
	0,1	1,499	0,004
	1,0	1,499	0,04
	10,0	1,438	0,398
	100	1,43	3,815
	1000	0,82	21,7
0,01	0,001	1,5	4×10^{-5}
	0,01	1,5	4×10^{-4}
	0,1	1,5	4×10^{-3}
	1,0	1,5	0,04
	10,0	1,49	0,398
	100	1,43	3,18
	1000	0,817	21,7
0,1	0,001	1,5	4×10^{-5}
	0,01	1,5	4×10^{-4}
	0,1	1,5	4×10^{-3}
	1,0	1,499	0,04
	10,0	1,49	0,398
	100	1,43	3,815
	1000	0,817	21,7
1,0	0,001	1,5	4×10^{-5}
	0,01	1,5	4×10^{-4}
	0,1	1,5	4×10^{-3}
	1,0	1,499	0,04
	10,0	1,493	0,398
	100	1,43	3,815
	1000	0,817	21,7

Еще больше можно уменьшить продолжительность времени потенциостатического заряжения, если положить $g = 0,1$. Нетрудно показать, что согласно данным таблицы 7 $C^* = 0,1 \times 10 \times 272 = 272$ Ф/см², $W^* = 0,1 \times 10 \times 133 = 133$ Дж/см², а $t_p = 14$ с.

Заключение

Прежде всего, отметим, что обычно фигурирующие в расчетах характеристик активных слоев ДСК объемные значения емкости C (Ф/см³) и энергии W (Дж/см³) не достаточно полно характеризуют эти системы. Ибо доступные величины толщин активных слоев ДСК L (см) могут оказаться малыми. И тогда гораздо более важные для практики показатели величин C^* (Ф/см²) и W^* (Дж/см²) – емкости и энергии, приходящихся на единицу внешней поверхности активных слоев ДСК, будут также малы. И подобные ДСК не будут иметь большого практического интереса.

Расчету величин C^* (Ф/см²) и W^* (Дж/см²) и посвящено данное исследование.

При проведении расчетов C^* (Ф/см²) и W^* (Дж/см²), прежде всего, надо произвести выбор способа заряжения активных слоев ДСК. И тут на первый план выходит вопрос о характере структуры порового пространства исследуемого активного слоя ДСК. Возможны два предельных случая.

Если в активном слое макропоры (поры с размерами больше 50 нм) отсутствуют, и имеются только микропоры (поры с размерами меньше 2 нм) и мезопоры, то заряджение ДСК можно провести с помощью наиболее удобного способа – гальваностатики (заряджение постоянным током). К сожалению, изготовить активные слои из активированного углерода без макропор непросто. Для этого необходимо приложить большие технологические усилия, преодолевая немалые препятствия.

Обычно в активированном углероде присутствуют все три типа пор, включая макропоры. Тогда приходится проводить заряджение ДСК в два приема: сначала с помощью гальваностатики зарядить стенки макропор и затем с помощью потенциостатики начинать процесс заряджения микро- и мезопор. Проведение этой последовательности заряджения ДСК возможно лишь после тщательного изучения особенностей структуры порового пространства активного слоя и компьютерного моделирования изучаемой системы.

Избежать подобных трудностей можно, если создать искусственную систему, содержащую все три типа пор, но в которых макропоры расположены регулярным образом. Вариант подобного рода идеальной системы порового пространства предложен в данной статье.

Это система одинаковых пористых (с нанометровыми порами), отстоящих друг от друга на фиксированном и одинаковом расстоянии прямоугольных углеродных пластин. Они обладают высокой удельной поверхностью и потому при потенциостатическом заряджении способны запастись большими удельными емкостями (C , Ф/см³) и энергии (W , Дж/см³).

Таблица 8. Зависимость габаритных характеристик активного слоя ДСК с идеальной структурой пор от ширины элементарных ячеек

Table 8. Dependence of charging current I , charging time (galvanostatic) t_g , thickness of active layer L , overall specific capacity C^* and overall stored energy W^* on the main parameter of ideal porous structure.

Δ , см	I , А/см ²	L , см	C^* , Ф/см ²	W^* , Дж/см ²	t_p , с
0,001	1,0	0,01	2,45	1,2	$1,13 \times 10^{-3}$
0,01	0,1	0,1	24,5	12	0,113
0,1	0,01	1,0	245	120	11,3
1,0	0,001	10	$2,45 \times 10^3$	$1,2 \times 10^3$	$1,13 \times 10^3$
10	0,001	10	$2,45 \times 10^3$	$1,2 \times 10^3$	$1,13 \times 10^5$

Предельный для данного типа электролита потенциал на всей внешней поверхности пластин можно установить в том случае, если быстро, за время t_g провести гальваностатическое заряджение поверхности пластин до требуемого потенциала. Разумеется, процесс заряджения ультрадисперсных углеродных пластин может успешно состояться лишь в том случае, если время t_g сделать примерно на порядок меньше времени потенциостатического заряджения пластин t_p : должно выполняться условие: $t_g \ll t_p$.

Удельные габаритные характеристики ультрадисперсных углеродных пластин принимались в расчетах равными: $C = 272$ Ф/см³ и $W = 133$ Дж/см³. А величины полной емкости на единицу внешней поверхности активного слоя ДСК с идеальной структурой: $C^* = CLg$ и $W^* = WLg$, где L – доступная толщина активного слоя, g - степень заполнения ячеек идеального суперконденсатора ультрадисперсным углеродным слоем (будем считать, что $g = 0.9$). При этом варьировалась ширина ячеек. Результаты расчетов приведены в таблице 8.

Ширина ячеек в идеальной структуре изменялась от значения 10 мкм до величины в 10 см. Показано, что при этом ток гальваностатического заряджения изменялся от 1 А/см² до 0,1 мА/см². Так как время потенциостатического заряджения пропорционально квадрату (соотношение (9)) полуширины ультрадисперсных углеродных пластин, то продолжительность заряджения ДСК быстро нарастает: от 10^{-3} с до времени 10^5 с (1,3 суток).

Толщина активного слоя L растет от 100 мкм до, видимо, предельного значения 10 см. Последнее замечание требует дополнительного анализа: варьирования в более мелких дозах величин токов заряджения I и толщин активного слоя L .

Теперь о главных габаритных параметрах активного слоя ДСК с идеальной структурой пор. Ширина элементарных ячеек от 10 до 100 мкм (2-я и 3-я строки в табл.8) примерно соответствует тому, что наблюдается в реальных пористых структурах активных слоев ДСК. В них даже достигнув показателей $C = 272$ Ф/см³ и $W = 133$ Дж/см³, трудно надеяться на получение высоких значений для C^* и W^* . Однако перейдя к активным слоям с идеальной структурой с шириной элементарных ячеек от 1 мм до 1 см (данные

4-й и 5-й строк табл.8), можно добиться для C^* и W^* очень высоких значений. Правда дается это ценой значительного удлинения процесса заряжения: от 11 с до 20 минут.

Список обозначений параметров, характеризующих активный слой двойнослойного суперконденсатора с идеальной структурой пор, и их принятые при расчетах величины

Параметры, характеризующие ДСК

$C_s = 2 \times 10^{-5}$ Ф/см² – удельная емкость двойного слоя на углеродном материале

$k_0 = 0,8$ ом⁻¹ см⁻¹ – удельная проводимость электролита

$d = 1$ нм – размер ребер микрокубиков углерода

$g^{**} = 0,5$ – концентрация микрокубиков углерода в ультрадисперсном пористом слое

$E_0 = 0,5$ В – начальный потенциал

$E^* = 1,5$ В – предельный потенциал

$I, А/см^2$ – плотность тока заряда

L – толщина активного слоя ДСК

Параметры структуры идеального активного слоя

δ – ширина электролитного канала

l – половина ширины ультрадисперсного пористого слоя

$\Delta = \delta + 2l$ – ширина элементарной ячейки

g – концентрация углеродного материала в элементарной ячейке

Потенциостатический режим (идеальная структура пор)

$S^* = 1,359 \times 10^7$ см⁻¹ – удельная углеродная поверхность в каталитическом слое

$k^* = 0,11$ $k_0 = 0,088$ ом⁻¹ см⁻¹ – удельная проводимость каталитического слоя

$\eta = 0,99$ – степень приближения к предельному потенциалу

$C = 272$ Ф/см³ – удельная объемная емкость в ультрадисперсном пористом слое

$W = 133$ Дж/см³ – удельная объемная энергия в ультрадисперсном пористом слое

t_p – время окончания потенциостатического процесса заряжения

Гальваностатический режим (идеальная структура пор)

$S = 2/\Delta$ – удельная поверхность широких электролитных пор

$k = k_0(1-g)$ – удельная проводимость широких электролитных пор

t_g – время окончания гальваностатического процесса

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Conway B.E. Transition from “Supercapacitor” to “Battery” behavior in electrochemical Energy Storage // J. Electrochem. Soc. 1991. V. 138. P. 1539.
2. Conway B.E. Electrochemical Supercapacitors. Scientific Fundamentals and Technological Applications. N.Y.: Kluwer Academic/ Plenum Publ., 1999. 698p.
3. Вольфович Ю.М., Сердюк Т.М. Электрохимические конденсаторы (обзор) // Электрохимия. 2002. Т. 38, С.1043. [Vol'fkovich Yu.M., Serdyuk T.M. Electrochemical supercapacitors (review) // Russ. J. Electrochem. 2002. V. 38. P.935]
4. Вольфович Ю.М., Мазин В.М., Уриссон Н.А. Работа двойнослойных конденсаторов на основе углеродных электродов // Электрохимия. 1998. Т. 34. С. 825. [Vol'fkovich Yu.M., Mazin V.M., Urisson N.A. Operation of double-layer capacitors based on carbon electrodes // Russ. J. Electrochem. 1998. V. 34. P. 740.]
5. 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]
6. Тарасевич Ю.Ю. Перколяция: теория, приложения, алгоритмы. М.: Эдиториал УРСС, 2001, 144 с

7. Вервикишко Д.Е. Корреляция между нанопористой структурой углеродных материалов и функциональными характеристиками суперконденсаторов на их основе. Автореферат диссертации на соискание ученой степени кандидата технических наук. М. ОИВТ РАН, 2014.
8. Volperts A., Mironova-Ulmane N., Sildos I., Vervikishko D., Shkolnikov E. and Dobele G. Structure of nanoporous carbon materials for supercapacitors. // 2012 IOP Conf. Ser.: Mater. Sci. Eng. 38 012051/
9. Dobele G., Vervikishko D., Volperts A., Bogdanovich N., Shkolnikov E. Characterization of the pore structure of nanoporous activated carbons produced from wood waste. // *Holzforschung*. 2013, 67(5): 587-594.
10. Атаманюк И.Н., Вервикишко Д.Е., Саметов А.А., Тарасенко А.Б., Школьников Е.И., Янилкин И.В. Исследование перспективных электродных материалов суперконденсаторов для применения в энергетических установках на основе возобновляемых источников энергии // *Альтернативная энергетика и экология*. 2013. №11. с. 92-98.
11. Школьников Е.И., Вервикишко (Виткина) Д.Е. Особенности нанопористой структуры углеродных материалов. Метод Лимитированного Испарения // *Теплофизика Высоких Температур*. 2010. Т.48, №6, с.854-861.
12. Shkolnikov E.I., Sidorova E.V., Shaitura N.S., Vervikishko D.E. and Grigorenko A.V. Handbook of Functional Nanomaterials. Volume 2 - Characterization and Reliability. Chapter 3. Enhanced Method for Study of Materials Nanoporous Structure ISBN: 978-1-62948-168-5. 2014.
13. Чирков Ю.Г., Ростокин В.И. «Компьютерное моделирование активных слоев двойнослойного суперконденсатора: центральная проблема и пути ее решения» // *Альтернативная энергетика и экология*. 2014, № 19, С.
14. Фенелонов В.Б. Пористый углерод. Новосибирск, 1995. 513с.
15. Карнаухов А.П. Адсорбция. Текстура дисперсных и пористых материалов. Новосибирск, 1999. 470с.
16. Дубинин М.М. Успехи химия. Наука. 1955, Т. 24, С. 3.
17. Кинле Х., Бадер Э. Активные угли и их промышленное применение. Химия. 1984. 215с.
18. 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]
19. Чирков Ю.Г., Ростокин В.И. «Алгоритм оценки габаритных характеристик активных слоев двойнослойного суперконденсатора: компьютерное моделирование, оптимизация режимов заряжения» // *Альтернативная энергетика и экология*. 2014, № 18, С.111-122.
20. Чирков Ю.Г. «Пористые электроды в электрохимических технологиях: компьютерное моделирование» // *Альтернативная энергетика и экология*. 2014, № 9, С.59-63.