

**COMPUTER SIMULATION OF ACTIVE LAYERS IN THE ELECTRIC DOUBLE LAYER
SUPERCAPACITOR: CENTRAL PROBLEM AND METHODS OF ITS DECISION**

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— A computer simulation of the structure and modes of functioning of active layers (activated carbon) 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. In active layers generally having pores of three types (micropores, mesopores, and macropores) in the galvanostatic mode of DLCs charging, the wide pores are polarized first. In this case, the limiting acceptable potential is achieved, and galvanostatic charging should be stopped and changed to potentiostatic charging. As a result, a large number of micropores can remain unpolarized. Therefore, it is important to perform a theoretical search for means to carry out complete adsorption of ions in micropores and obtain high specific capacities of DLCs. DLCs with aqueous electrolyte of different types were studied: active layer with the “ideal” structure (type 1), active layer with a monoporous structure (2), and biporous active layer (3). The polarization of biporous 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. A computer simulation of biporous active layers of DLCs involves the formulation of a model of the structure of the active layer, percolation evaluation, and calculation of the effective ion conductivities of both highly porous carbon grains and the whole active layer. When calculating the characteristics of the active layers of DLC, we analyzed the effect of the main parameters (charge current density and active layer thickness) on the charging process and overall characteristics.

Keywords: computer simulation, electric double layer supercapacitor, active layer, activated carbon, aqueous electrolyte, galvanostatic and potentiostatic charging modes

**КОМПЬЮТЕРНОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ АКТИВНЫХ СЛОЕВ ДВОЙНОСЛОЙНОГО
СУПЕРКОНДЕНСАТОРА: ЦЕНТРАЛЬНАЯ ПРОБЛЕМА И ПУТИ ЕЕ РЕШЕНИЯ**

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) 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. В активных слоях, в которых обычно имеются три типа пор (микропоры, мезопоры и макропоры) при гальваностатическом режиме заряжения ДСК в первую очередь поляризуются широкие поры. При этом достигается предельно допустимый потенциал, процесс гальваностатического заряжения приходится останавливать и переходить к потенциостатическому заряжению. В результате, большое число микропор может остаться неполяризованными. Поэтому возникает насущная необходимость вести теоретические поиски средств, позволяющих проводить полноценный процесс адсорбции ионов в микропорах и получать высокие значения удельной емкости ДСК. В целом исследовались ДСК с водным электролитом различных типов: вариант 1 – активный слой с “идеальной” структурой, вариант 2 – активный слой с монопористой

структурой, вариант 3 – бипористый активный слой. Для поляризации бипористых активных слоев использовалась последовательность двух процессов заряда – сначала гальваностатики, затем потенциостатики. Предложенная в статье программа расчетов предполагала взаимное согласование и оптимизацию семи параметров, характеризующих активный слой, и условий проведения процессов заряжения. Проведение компьютерного моделирования бипористых активных слоев ДСК означало выполнение полной программы исследований: формулирование модели структуры активного слоя, перколяционные оценки и расчет эффективных ионных проводимостей как высокодисперсных зерен углерода, так и всего активного слоя. При расчете габаритных характеристик активных слоев ДСК проводился анализ того, как главные параметры – плотность тока заряда и толщина активного слоя – влияют на процессы заряжения, определяют величину габаритных характеристик.

Ключевые слова: компьютерное моделирование, двойнослойный суперконденсатор, активный слой, активированный углерод, водный электролит, гальваностатический и потенциостатический режимы заряда

Постановка задачи исследования

Электрохимические конденсаторы, они же суперконденсаторы, использующие процессы перезарядки двойного электрического слоя и способные обеспечивать удельные емкости порядка сотен Ф/г и энергии порядка десятком Вт-часов/кг, находят все большее применение [1, 2]. Ниже будет рассматриваться классический тип суперконденсатора – двойнослойные суперконденсаторы (ДСК) с водным раствором электролита [3, 4].

ДСК состоит из двух пористых поляризуемых электродов (двух активных слоев), погруженных в растров электролита. Для получения высоких характеристик ДСК используются активные слои с высокой удельной поверхностью порядка тысяч м²/г (высокодисперсные активированные угли и ткани). Процесс заряжения ДСК может быть произведен в гальваностатическом или потенциостатическом режиме.

Дифференциальное уравнение, описывающее закон сохранения заряда при адсорбции ионов из электролита имеет вид [5]

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

где $0 \leq x \leq L$ – активный слой, x – координата, L – толщина активного слоя, k , ом⁻¹см⁻¹ – эффективная проводимость активного слоя, $E(x, t)$ – потенциал, t – время, S , см⁻¹ – удельная поверхность углеродного материала, C_s , Ф/см² – удельная емкость на углеродном материале.

Граничные условия:

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

где I , А/см² – плотность тока заряда,

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

где E^* , В – предельный потенциал,

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

Начальное условие:

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

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.

Цель данного исследования – проанализировать, как структура активированных углеродных материалов (характер распределения в них пор по размерам) влияет на величину габаритных характеристик активных слоев ДСК и какие способы их заряжения необходимо использовать в том или ином случае для получения максимальных габаритных характеристик.

Центральная проблема

Вначале сформулируем центральную проблему заряжения активных слоев ДСК с любым типом нанопористой структуры.

Уравнение (1) с граничными и начальными условиями (2)-(5) можно записать и иначе. Введем новые обозначения: приведенную координату $x^* = x/L$ (L – толщина активного слоя), приведенный потенциал $E^* = E/E_0$ (E_0 – начальное значение потенциала на поверхности активированного углерода, E^* – предельно возможное значение потенциала в активном слое ДСК) и приведенное время $t^* = t/\tau$, в котором параметр τ имеет смысл величины характерного времени заряжения. Тогда вместо (1) будем иметь уравнение

$$d^2E^*/dx^{*2} = dE^*/dt^*, \quad (7)$$

в котором параметр

$$\tau = SC_s L^2/k. \quad (8)$$

Естественно, τ 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 .

Решение уравнения (7), если, к примеру, рассматривать гальваностатический режим заряжения, имеет вид

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

С ростом времени заряжения t величины потенциала на поверхности активированного углерода увеличиваются (при этом максимального значения потенциала достигается на фронтальной поверхности активного слоя ДСК, на тыльной поверхности он меньше). 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 недопустимо 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. Дальше 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 из активированного углерода по размерам, используя возможности режимов заряжения (гальваностатика и потенциостатика), добраться до мелких пор и зарядить их поверхность до высоких значений величин удельной ёмкости ($C \sim$ сотен Ф/г) и удельной энергии ($W \sim$ десятков Вт-часов/кг). И добиться этого независимо от характера структуры пор активного слоя ДСК (прежде всего, от наличия или отсутствия в нем макропор). И при этом постараться сохранить еще одну главную отличительную черту суперконденсатора – сравнительно малое время заряжения (секунды).

Выбор пути решения центральной проблемы (подбор способа заряжения активного слоя ДСК) определяется прежде всего характером структуры пор активного слоя. И здесь возможны три предельных случая, перечислим их:

Структура 1. Представим себе «идеальное» в активном слое ДСК распределение пор по радиусам. А именно, полагаем, что макропоры и мезопоры в активном слое ДСК полностью отсутствуют, есть только микропоры нанометровых размеров. В таком случае, центральную проблему можно считать решенной, и следует вести заряжение активного слоя ДСК наиболее удобным способом – с помощью гальваностатики, главный параметр которой величину тока заряжения I можно легко варьировать, добиваясь возможности быстро (единицы-десятки секунд) проводить заряжение и разряжение ДСК. Отметим, что такой «идеальный» активный слой ДСК, практически реализовать достаточно сложно, но он дает возможность

оценить сверху величины удельных ёмкости и энергии, которые можно получить для активных слоев ДСК (активированный углерод, водный раствор электролита).

Структура 2. Вторая предельная возможность заключается 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 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 фиксировались, но в малом количестве, так что фактически в [7] были реализованы активные слои, не содержащие макропор. И потому вновь можно было вести зарядку активного слоя ДСК удобным гальваностатическим методом. Стоит отметить еще, что синтезированные в [7] активные слои позволили добиться высоких значений удельной ёмкости двойного слоя порядка, достичь величины 360 Ф/г.

Структура 3. Однако в общем случае в активных слоях ДСК обычно все же присутствуют все три типа пор: макропоры, мезопоры и микропоры. Спрашивается, как и в этом случае решить центральную проблему, как добиться того, чтобы и на этот раз микропоры были заряжены и были достигнуты высокие величины значений удельных ёмкости и энергии? Ответы на эти непростые вопросы были даны в [13, 14]. Структуры с тремя типами пор изучались методами теории пористых электродов и компьютерного моделирования [15]. Было предложено в целях решения центральной проблемы усложнить процесс зарядки активного слоя ДСК, разбить его на два последовательных этапа. Вначале с помощью гальваностатики быстро зарядить поверхность макропор до предельного потенциала, затем, фиксируя предельный потенциал, продолжать зарядку мезопор и микропор уже в потенциостатическом режиме. Выяснилось, что зарядка активного слоя ДСК таким комплексным методом проходит очень быстро, за сотые доли секунды, что гарантирует высокие мощности при разряде ДСК.

Дальше в этой статье все только что перечисленные три предельных случая структуры активного слоя ДСК и способы решения центральной проблемы будут последовательно и подробно разобраны.

Структура 1: «идеальный» активный слой ДСК

Вначале займемся изучением «идеальной» структуры активного слоя ДСК, в которой имеются лишь одни микропоры, без мезопор и макропор. И сделаем так, чтобы углеродным материалом с микропорами объем активного слоя ДСК был бы заполнен равномерно и нацело. Построим один из примеров подобной «идеальной» системы пор.

Пусть все поры имеют вид идентичных цилиндров заполненных электролитом. Они равномерно и максимально плотно (с центрами в узлах правильной квадратной решетки) расположены в пространстве перпендикулярно к фронтальной поверхности активного слоя ДСК.

Параметры «идеального» активного слоя: G – пористость активного слоя, D – диаметр цилиндрических пор, S , см^{-1} – удельная поверхность пор. Если n – число пор, приходящихся на 1 см^2 фронтальной поверхности активного слоя, то, очевидно, в рассматриваемом нами примере

$$n = 1/D^2 \quad (10)$$

$$G = \pi(D/2)^2 n = \pi/4 \sim 0.785 \quad (11)$$

$$S = \pi D n = \pi/D \quad (12)$$

Исключив из (11) и (12) n , получим

$$S = 4G/D = \pi/D \quad (13)$$

Добавим еще, что в модели «идеального» активного слоя ДСК эффективная ионная проводимость активного слоя должна быть рассчитана по очевидной формуле

$$k = k_0 G = \pi k_0 / 4, \quad (14)$$

в ней k_0 - удельная проводимость ионов в электролите.

Будем при дальнейших расчетах процесса зарядки активного слоя ДСК гальваностатическим методом полагать, что диаметр пор $D = 1 \text{ нм} = 10^{-7} \text{ см}$, удельная проводимость водного раствора электролита (30% H_2SO_4 + вода) $k_0 = 0.8 \text{ ом}^{-1} \text{ см}^{-1}$, начальный потенциал $E_0 = 0.5 \text{ В}$, тогда предельно допустимый потенциал на фронтальной поверхности активного слоя ДСК $E^* = 1.5 \text{ В}$. Считаем, что удельная емкость

двойного электрического слоя на углеродном материале $C_s = 2 \times 10^{-5} \text{ Ф/см}^2$. И в уравнении (1) также следует положить $k = 0.628 \text{ ом}^{-1} \text{ см}^{-1}$, $S = 3.14 \times 10^7 \text{ см}^{-1}$.

В рассматриваемой нами гальваностатической задаче имеется два главных параметра: величина плотности тока заряда I и толщина активного слоя L . Проанализируем, как с изменением этих параметров ведут себя основные представляющие интерес величины: время заряда ДСК t , удельная емкость C и удельная энергия W . Результаты расчетов представлены в таблице 1.

Данные табл.1 показывают, что разность потенциалов $E^* - E_0 = 1.5 - 0.5 = 1 \text{ В}$ оказывается достаточной, для того чтобы процесс заряжения поверхности активного слоя был практически завершен. При этом величину максимальной удельной емкости можно определить с помощью очевидной предельной формулы

$$C_{\max} = SC_s = \pi \times 10^7 \times 2 \times 10^{-5} \sim 628 \text{ Ф/см}^3. \quad (15)$$

Таблица 1. «Идеальный» активный слой, водный электролит (30% H_2SO_4 + вода). Зависимость значений времени заряжения t , удельной емкости C и энергии W от плотности тока заряда I и толщины активного слоя L : $G = 0.785$, $D = 10^{-7} \text{ см}$, $S = 3.14 \times 10^7 \text{ см}^{-1}$, $k_0 = 0.8 \text{ ом}^{-1} \text{ см}^{-1}$, $k = 0.628 \text{ ом}^{-1} \text{ см}^{-1}$, $E_0 = 0.5 \text{ В}$, $E^* = 1.5 \text{ В}$.

Table 1. DLC, “ideal” active layer, aqueous electrolyte (30% H_2SO_4 + water). Dependence of the charging time t , specific capacity C , energy W on the charging current density I and active layer thickness L : $G = 0.785$, $D = 10^{-7} \text{ см}$, $S = 3.14 \times 10^7 \text{ см}^{-1}$, $k_0 = 0.8 \text{ S cm}^{-1}$, $k = 0.628 \text{ S cm}^{-1}$, $E_0 = 0.5 \text{ V}$, and $E^* = 1.5 \text{ V}$.

$I, \text{ A/cm}^2$	$L, \text{ см}$	$t, \text{ с}$	$C, \text{ Ф/см}^3$	$W, \text{ Дж/см}^3$
1.0	0.001	0.628	628.32	313.82
	0.01	6.250	628.315	310.84
	0.1	59.50	627.92	281.885
0.1	0.001	6.28	628.32	314.13
	0.01	62.80	628.32	313.83
	0.1	624.99	628.315	310.84
0.01	0.001	62.83	628.32	314.16
	0.01	628.29	628.32	314.13
	0.1	6279.90	628.32	313.83
	1.0	62498.86	628.315	310.84

Рассмотрим теперь, как влияют параметры I (ток заряжения) и L (толщина активного слоя ДСК) на величину габаритных характеристик - на время заряжения t , удельную ёмкость C и удельную энергию W . Время заряжения обратно пропорционально величине тока. Это следует из вида формулы (9). В момент окончания процесса заряжения потенциал принимает максимальное значение E^*/E_0 , а в правой части уравнения (9) стоит произведение It , так что t обратно пропорционально I .

При выбранном токе I время заряжения t с увеличением толщины активного слоя ДСК естественно растёт. Величина максимального удельного потенциала C_{\max} (формула (15)) никак не зависит от величин I и L . В формулах для удельной энергии W (отметим, что все расчетные формулы для времени заряда ДСК, удельных значений ёмкости, энергии и мощности собраны в приложениях к статьям [5, 13]) фигурирует произведение $I^2 t^2$, поэтому и W также не должна зависеть от величины параметров I и L .

Теперь о выборе оптимальных значений тока заряжения I и толщины активного слоя ДСК L . Заряжение очень малыми токами позволяет достичь максимальных результатов, но требует очень большого времени заряжения (4 нижних строки в табл.1). Быстро зарядить активный слой ДСК удастся, если токи заряжения велики (4 верхних строки в табл.1). Однако при этом удовлетворительно зарядить толстые активные слои ДСК не удастся (4-я строка в табл.1). Ввиду всего сказанного, значения токов заряжения $I \sim$ десятых долей A/cm^2 и толщин $L \sim$ нескольких миллиметров следует, видимо, считать оптимальными.

Рассматриваемый в данном разделе «идеальный» активный слой ДСК реализовать в настоящее время не представляется возможным. Данные табл.1 однако позволяют оценить величины C и W сверху. Полученные в табл.1 максимальные значения $C = 628.32 \text{ Ф/см}^3$ и $W = 314.16 \text{ Дж/см}^3$ можно выразить и по-иному. Будем ориентировочно считать, что плотность углерода 1.5 г/см^3 . В этом случае для исследуемой

нами модели доля углеродной компоненты в активном слое ДСК очень мала, равна $1 - G = 0.215$, поэтому низка и удельная плотность углерода в «идеальном» активном слое ДСК: $1.5 \times 0.215 = 0.3225 \text{ г/см}^3$. И тогда удельная емкость «идеального» активного слоя ДСК $C = 628.32 / 0.3225 = 1947.29 \text{ Ф/г}$, а удельная энергия $W = 314.16 / 0.3225 = 974.14 \text{ Дж/г} = 270.6 \text{ Вт-часов/кг}$.

Структура 2: активный слой ДСК с мезо и микропорами

Переходим теперь ко второму предельному варианту – к нанопористой структуре активного слоя ДСК: с микропорами и мезопорами, но без макропор. Здесь уже необходимо начать вводить элементы компьютерного моделирования.

Компьютерная модель активного слоя ДСК (модельный куб) 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 l . Углеродные мелкие частицы, частично заполняющие объем зерен углерода, также будем моделировать микрокубиками с одинаковой длиной ребер d (будем дальше полагать, что $d = 1 \text{ нм}$), которые частично заполняют объем зерен углерода. Таким образом, для описания структуры активного слоя ДСК выбрана бипористая модель равновеликих зерен двух типов.

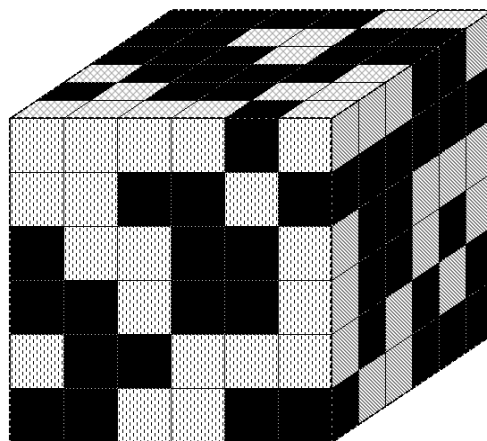


Рис.1. Образчик модели структуры активного слоя бипористого ДСК (модель равновеликих кубических зерен двух типов). Черные кубики – пористые зерна углерода, светлые кубики – зерна электролита.

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.

Главный параметр модели на рис.1 – объемная концентрация (доля) в активном слое зерен углерода g . Так как при $g = 1$ весь объем активного слоя ДСК заполнен на 100% зернами углерода, в которых содержатся как микропоры, так и мезопоры, то получится необходимый нам в данном разделе случай активного слоя ДСК: без макропор.

Теперь покажем, что в зернах углерода (рис.1) имеются не только микропоры, но и мезопоры.

Микрокубики углерода в зернах углерода разбросаны в объеме случайным образом по узлам простой кубической решетки. Необходимо, чтобы микрокубики углерода образовали перколяционный кластер [6] (он должен создавать канал для подачи к углеродной поверхности, где происходит адсорбция ионов, электронов (электронный перколяционный кластер). Можно показать, что для этого концентрация микрокубиков углерода g^* должна быть заключена в пределах $0.35 \leq g^* \leq 0.65$ (при $g^* \geq 0.35$ образуется полноценный электронный перколяционный кластер, при $g^* \geq 0.65$ не существует полноценный ионный перколяционный кластер).

Нас будут интересовать три значения параметра g^* : 0.35, 0.5 и 0.65. Создаем в компьютере модельный куб размеров $100 \times 100 \times 100$. Требуется построить для указанных трех значений параметра g^* три распределения микрокубиков углерода и пор-пустот по размерам «пор»: условных «пор» в активном слое ДСК - промежутков между каждыми двумя ближайшими микрокубиками углерода. Очевидно, что минимальный размер поры-пустоты 10^{-7} см, затем идет размер 2×10^{-7} см, потом 3×10^{-7} см, и так далее.

Алгоритм работы компьютера таков.

1. Компьютер при заданной концентрации g^* после разброса микрокубиков углерода по объему модельного куба оставляет только те микрокубики, которые входят в перколяционный углеродный (электронный) кластер. Остальные микрокубики углерода удаляются.

2. Компьютер просматривает все свободные грани входящих в состав перколяционного кластера микрокубиков углерода и фиксирует расстояние данной грани до грани ближайшего противоположно лежащего микрокубика углерода.

3. Затем суммируются все зафиксированные расстояния с размерами: 10^{-7} см, 2×10^{-7} см... И каждая такая сумма делится на $2 \times (1 - g^{**})$ (g^{**} - концентрация микроуглеродных кубиков в модельном кубе, входящих в состав перколяционного кластера) и является точкой на нашем графике распределения условных «пор» по размерам. Результат таких компьютерных расчетов – зависимость числа пор-пустот N от типа поры-пустоты (ее размера, деленного на d) - представлен на рис.2.

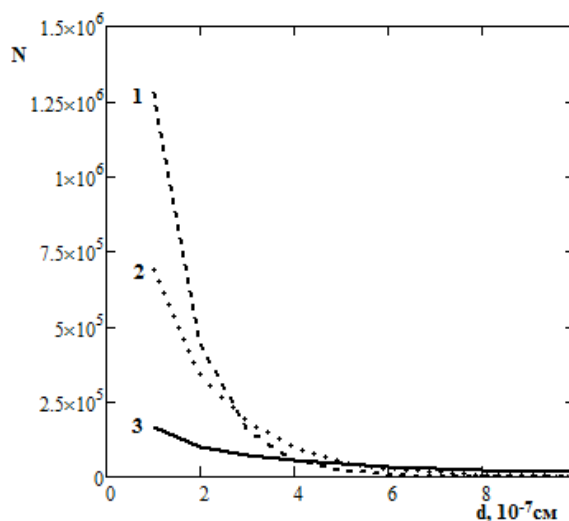


Рис.2. Распределение условных «пор» в зернах углерода по размерам. Кривая 1 – $g^* = 0.35$ ($g^{**} = 0.254$), кривая 2 - $g^* = 0.50$ ($g^{**} = 0.488$), кривая 3 - $g^* = 0.65$ ($g^{**} = 0.649$).

Fig.2. Dependence conditional “pores” in carbon grains on size. Curve 1 – $g^* = 0.35$ ($g^{**} = 0.254$), curve 2 - $g^* = 0.50$ ($g^{**} = 0.488$), curve 3 - $g^* = 0.65$ ($g^{**} = 0.649$).

Принято считать, что микропоры имеют размеры ≤ 2 нм, мезопоры лежат в интервале размеров от 2 нм до 50 нм. Рассмотрим рис.2 вместе с данными таблицы 2, в которой перечислено количество условных «пор» для трех начальных значений (g^* : 0.35, 0.50, 0.65) концентраций микрокубиков углерода в зернах углерода. Примерная картина распределения условных «пор» получилась такой: при $g^* = 0.35$ можно полагать, что в зерне углерода преобладает число мезопор, при $g^* = 0.50$, число микропор и мезопор примерно равное, а при $g^* = 0.65$ – преобладают микропоры.

Приступаем теперь к оценке величин габаритных характеристик (удельных ёмкости и энергии) для того случая, когда активный слой ДСК обладает микропорами и мезопорами, но не имеет макропор (отметим еще раз: в [7] удалось создать технологию изготовления активированного углерода и способ устройства из него пористых электродов такие, что количество макропор в активном слое ДСК было практически сведено на нет). При отсутствии макропор зарядение активного слоя ДСК можно, как и в предыдущем разделе (структура 1), вести с помощью гальваностатики.

В [5, 13] были определены характеристики зерен углерода (черные кубики на рис.1). Как уже отмечалось выше в данном разделе, обозначим долю микрокубиков углерода как g^* . Длина ребер каждого

микрокубика углерода (все они идентичны) $d = 1 \text{ нм} = 10^{-7} \text{ см}$. Желательно, чтобы смоченная электролитом поверхность в углеродном зерне была максимальной, этого можно достигнуть, положив параметр $g^* = 0.5$ (половина объема зерна углерода заполнена микрокубиками углерода, половина – электролитом). Тогда удельная поверхность углерода в зернах углерода $S = 1.359 \times 10^7 \text{ см}^{-1}$. Приведенная эффективная проводимость электролита (учет извилистости и пересекаемости микропор) в зернах углерода $k^* = 0.11$, если же считать, что удельная проводимость водного раствора электролита (30% H_2SO_4 + вода) $k_0 = 0.8 \text{ ом}^{-1} \text{ см}^{-1}$, то эффективная удельная проводимость электролита в зернах углерода $k = 0.8 \times 0.11 = 0.088 \text{ ом}^{-1} \text{ см}^{-1}$. Удельная емкость двойного электрического слоя на углеродном материале $C_s = 2 \times 10^{-5} \text{ Ф/см}^2$.

Таблица 2. Распределение в зернах углерода условных «пор» по размерам

Table 2. Dependence conditional “pores” in carbon grains on size.

№	$g^* = 0.35$	$g^* = 0.50$	$g^* = 0.65$
1	1.644×10^5	6.889×10^5	1.281×10^6
2	1.004×10^5	3.379×10^5	4.409×10^5
3	7.378×10^4	1.8×10^5	1.562×10^5
4	5.664×10^4	9.669×10^4	5.633×10^4
5	4.372×10^4	5.229×10^4	2.038×10^4
6	3.474×10^4	2.783×10^4	7.269×10^3
7	2.733×10^4	1.502×10^4	2.484×10^3
8	2.202×10^4	7.961×10^3	896.345
9	1.79×10^4	4.252×10^3	278.863
10	1.431×10^4	2.248×10^3	122.358

Результаты гальваностатического заряжения модели активного слоя ДСК (структура 2), в которой есть микропоры и макропоры, но нет макропор, собраны в таблице 3.

Таблица 3. ДСК, водный электролит ($g = 1.0$, $k = 0.088 \text{ ом}^{-1} \text{ см}^{-1}$): зависимость значений времени заряжения t , удельной емкости C , удельной энергии W от плотности тока заряда I и толщины активного слоя L .

Table 3. DLCs, aqueous electrolyte ($g = 1.0$, $k = 0.088 \text{ ом}^{-1} \text{ см}^{-1}$): dependence of charging time t , specific capacity C , stored energy W on density current I and thickness active layer L .

$I, \text{ А/см}^2$	$L, \text{ см}$	$t, \text{ с}$	$C, \text{ Ф/см}^3$	$W, \text{ Дж/см}^3$
1.0	0.001	0.27	271	128.2
	0.01	2.62	261.7	127.9
	0.1	16.93	169.3	108.9
0.1	0.001	2.72	271.9	135.9
	0.01	27.1	271	135.9
	0.1	261.7	261.7	135.7
0.01	0.001	27.2	272	136
	0.01	271.9	271.9	136
	0.1	2710	271	136

Оцененная по формуле (15) максимально возможная ёмкость составляет величину

$$C_{\max} = SC_s = 1.359 \times 10^7 \times 2 \times 10^{-5} \sim 272 \text{ Ф/см}^3. \quad (16)$$

Максимальная удельная энергия, как показывают данные табл.3 (малые токи заряжения), $W = 136 \text{ Дж/см}^3$. Данные табл.3, как и данные табл.1, свидетельствуют, что процесс гальваностатического заряжения оптимален при токах $I \sim$ десятых долей А/см^2 и при толщинах активного слоя ДСК $L \sim$ нескольких миллиметров.

Приведенные в табл.3 габаритные характеристики активного слоя ДСК можно оценить и иначе. Будем, как и прежде, считать, что плотность углерода 1.5 г/см^3 . В этом случае для исследуемой нами в данном разделе модели структуры порового пространства (структура 2) доля углеродной компоненты в

активном слое ДСК теперь равна 0.5 (пористость зерен углерода), поэтому эффективная удельная плотность углерода в активном слое $1.5 \times 0.5 = 0.75 \text{ г/см}^3$. И тогда удельная емкость $C = 272/0.75 = 363 \text{ Ф/г}$, а удельная энергия $W = 136/0.75 = 181.3 \text{ Дж/г} = 50.4 \text{ Вт-часов/кг}$.

Еще важное замечание. 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, активированные угли из древесины имели максимальную удельную ёмкость двойного электрического слоя – 360 Ф/г, что практически совпадает с полученными нами данными для структуры 2 (363 Ф/г).

Эти значения емкости гораздо выше аналогичных показателей для электродов, изготовленных из нефтяного пека, кокосового ореха, из рисовой скорлупы, торфа и так далее. На наш взгляд, такое превосходство в характеристиках обусловлено не только наличием в исследованном в диссертации активном слое пор с размерами в диапазоне от десятых долей нм до сотен нм, но и **с высокой степенью однородности и изотропности порового пространства в активном слое**. Представляется, что фактически диссертанту удалось в активных слоях ДСК, изготовленных из отходов древесных материалов, на практике реализовать то, что в данной статье мы называем структурой 2.

Структура 3: активный слой ДСК с тремя типами пор

Рассмотрим наконец тот чаще всего имеющийся в реальности место случай, когда в активном слое ДСК из активированного углерода содержатся все три типа пор – микропоры, мезопоры и макропоры. В этом случае при гальваностатическом заряджении прежде всего и очень быстро в активном слое ДСК могут (если концентрация макропор велика) зарядиться макропоры, имеющие малую удельную поверхность, потому что характерное время заряджения (формула (8)) пропорционально удельной поверхности пор, а она (формула (6)) 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 в активном слое ДСК 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 [13], проводить согласование и оптимизацию как параметров проведения режима предварительной гальваностатики (подбирать величину тока заряджения, толщину активного слоя и ряд других параметров), так и структуры пор в активном слое ДСК по специальной программе (смотри также [14]).

В предыдущем разделе изучался предельный случай, когда в модельном кубе, имитирующем активный слой ДСК (рис.1) отсутствуют зерна электролита (они помечены на рис.1 белым цветом), а в зернах углерода (они помечены на рис.1 черным цветом) имеются как микропоры, так и мезопоры, но макропор нет. В рассматриваемом в данном разделе случае структуры пор (структура 3) активного слоя центральную проблему ДСК можно решить, разбив процесс заряджения на две стадии: вначале, используя гальваностатику, зарядить поверхность широких пор от начального потенциала E_0 до предельно допустимого потенциала E^* , а затем продолжать заряджение 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 [15].

В [15] 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 заряджения (при проведении режима гальваностатики) I . Кроме того, следует добиваться того, чтобы процесс гальваностатики (время его реализации обозначим как t_{gal}) шел много быстрее процесса потенциостатики (время его реализации обозначим как t_{pot}). Необходимо добиться того, чтобы к моменту окончания процесса гальваностатики, к моменту включения процесса потенциостатики вся поверхность широких макропор уже имела бы потенциал, равный E^* . Поэтому должно выполняться требование: $t_{gal} \ll t_{pot}$.

Основная трудность, возникающая при расчете величин габаритных характеристик ДСК возникает при попытке описать структуру активного слоя. При расчетах приходится опираться на те характеристики активного слоя, которые в модельном кубе (рис.1) остаются неизменными, зависящими только от величины

параметра g (от доли зерен углерода на рис.1). Так возникает эквивалентная реальному положению вещей «модель цилиндрических электролитных пор» [13, 15]. Фактически мы имеем дело с моделью модели, представленной на рис.1).

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 упорядоченная модель, дающая возможность вести расчеты габаритных характеристик активного слоя ДСК. В модельном кубе, имитирующем активный слой ДСК, возникает 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 зарядки активного слоя ДСК.

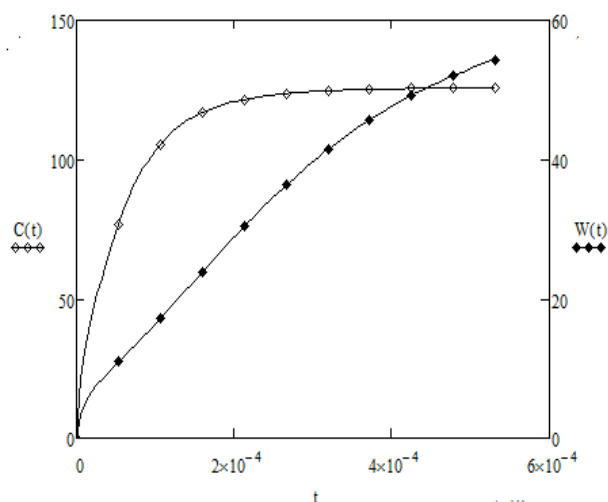


Рис.3. Зависимость в активном слое бипористого ДСК удельных объемных значений емкости C и энергии W от времени t , с. $g = 0.65$, $k_0 = 0.8 \text{ ом}^{-1} \text{ см}^{-1}$, $C_s = 2 \times 10^{-5} \text{ Ф/см}^2$, $E_0 = 0.5 \text{ В}$, $E^* = 1.5 \text{ В}$.

Fig.3. Dependence in active layer biporous DLCs specific capacity C , stored energy W on charging time t .

В предлагаемой «модели цилиндрических электролитных пор» каждая из электролитных пор окружена собственным тонким высокодисперсным слоем (в основном состоящим из зерен углерода), который должен быть заряжен в процессе потенциостатического режима. 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).

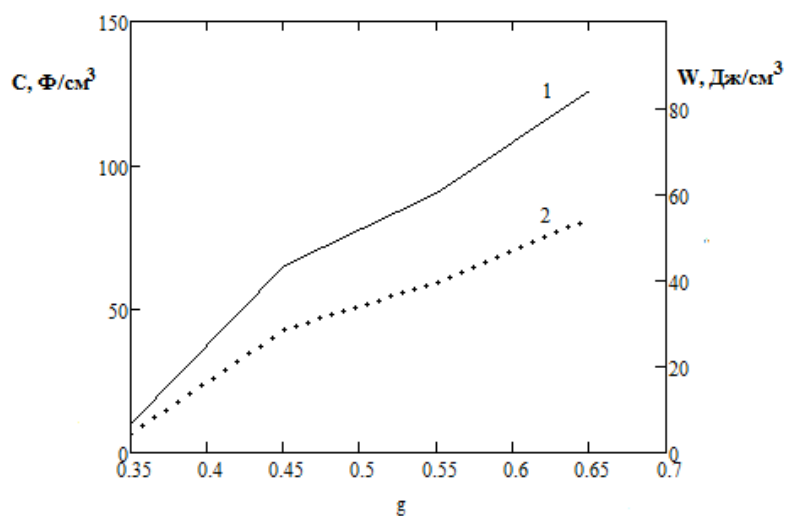


Рис.4. Зависимость в активном слое бипористого ДСК удельной объемной емкости (1) и удельной объемной энергии (2) от доли в активном слое ДСК углеродных зерен g .

Fig. 4. Biporous DLCs 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.

Результаты расчета габаритных характеристик [13] представлены на рис.3 и рис.4.

Рис.3 показывает, что возрастание удельной ёмкости идет гораздо быстрее, чем удельной энергии. Зависимость же величин габаритных характеристик от доли зерен углерода в модельном кубе (рис.1) представлена на рис.4. С ростом параметра g величины удельной емкости C и энергии W естественно возрастают до величин: $C = 125.7$ Ф/см 3 , $W = 54.37$ Дж/см 3 . Только что приведенные цифры – результат расчетов согласно модели цилиндрических пор - следует поправить. Полного заряжения высокодисперсного слоя можно добиться вводом множителя 1.4. Тогда получим: $C = 176.8$ Ф/см 3 (согласно формуле (15) $C = 272 \times 0.65 = 176.8$), $W = 76.12$ Дж/см 3 .

Полученные максимальные значения для C и W можно записать и другим способом. По-прежнему считаем, что плотность углерода 1.5 г/см 3 . Как и в предыдущем разделе полагаем, что объемная концентрация в зернах углерода микрочастиц углерода $g^{**} = 0.5$, поэтому для модельного куба плотность содержащегося в нем углерода - $1.5 \times 0.5 = 0.75$ г/см 3 . Тогда, очевидно, максимальная удельная емкость активного слоя ДСК станет равной $C = 235.7$ Ф/г, а удельная энергия составит $W = 101.5$ Дж/г = 28.2 Вт-часов/кг. Уменьшение величин габаритных характеристик активного слоя ДСК в сравнении с тем, что было достигнуто в предыдущем разделе (структура 2: $C = 363$ Ф/г, $W = 181.3$ Дж/г = 50.4 Вт-часов/кг), связано с наличием макропор (в модельном кубе высокодисперсный материал занимает теперь лишь 0.65 его объема). Однако снижение характеристик с лихвой компенсируется малостью времени заряда - сотые доли секунды для структуры 3. Таким образом, мощность разряда при комбинированном заряжении (гальваностатика плюс потенциостатика) значительно превышает мощности, достигнутые в разделе со структурой 2 при гальваностатическом заряжении активного слоя ДСК, когда имелись лишь микропоры и мезопоры.

Заключение

В данной статье проводилось исследование двойнослойных суперконденсаторов (ДСК, активированный углерод, водный раствор электролита, 30% серная кислота) трех различных типов структуры пор.

Структура 1 – активный слой с “идеальной” структурой, в которой имелись лишь цилиндрические идентичные микропоры (с диаметром 1 нм = 10^{-7} см). При гальваностатическом заряжении величины габаритных характеристик ДСК была таковы: удельная ёмкость $C = 628.32$ Ф/см 3 и удельная энергия $W = 314.16$ Дж/см 3 . Так как удельная концентрация углеродного материала в активном слое ДСК была очень малой (0.3225 г/см 3 , при плотности углеродного материала 1.5 г/см 3), то для удельной ёмкости и энергии получились значения: $C = 1947.29$ Ф/г и $W = 974.14$ Дж/г = 270.6 Вт-часов/кг. Эти результаты следует считать оценкой габаритных характеристик ДСК с водным электролитом сверху.

Структура 2 – активный слой с монопористой структурой, в которой имеются как микропоры, так и мезопоры, но отсутствуют макропоры. В структуре 1 удельная поверхность углеродного материала $S = 3.14 \times 10^7$ см $^{-1}$, удельная проводимость электролита $k = 0.628$ ом $^{-1}$ см $^{-1}$. В структуре 2 эти показатели оказались скромнее: $S = 1.359 \times 10^7$ см $^{-1}$, $k = 0.088$ ом $^{-1}$ см $^{-1}$. Поэтому при гальваностатическом заряжении величины габаритных характеристик ДСК снизились: удельная ёмкость - $C = 272$ Ф/см 3 , удельная энергия – $W = 136$ Дж/см 3 . Так как предполагалось, что пористость зерен углерода в активном слое ДСК в структуре 2 равна 0.5 , то удельная концентрация углеродного материала в активном слое ДСК достигла величины 0.75 г/см 3 и окончательно удельная емкость $C = 363$ Ф/г, а удельная энергия $W = 181.3$ Дж/г = 50.4 Вт-часов/кг.

Структура 3 – бипористый активный слой (имеются все три типа пор: микропоры, мезопоры и макропоры). На этот раз заряжение активного слоя ДСК проводилось комбинированным способом: вначале макропоры в гальваностатическом режиме заряжались до предельно возможного потенциала, затем проводилось потенциостатическое заряжение совокупности мезопор и микропор. Так как при выбранном составе пор в активном слое ДСК концентрация углеродной компоненты не может превышать доли 0.65 , величины удельной объемной емкости и энергии уменьшились до значений: $C = 176.8$ Ф/см 3 , $W = 76.12$ Дж/см 3 . Как отмечалось в тексте данной статьи эти цифры следует поправить: реально для структуры 3 мы

имеем удельную ёмкость $C = 235.7 \text{ Ф/г}$ и удельную энергию $W = 101.5 \text{ Дж/г} = 28.2 \text{ Вт-часов/кг}$. Некоторое уменьшение величин габаритных характеристик активного слоя ДСК для структуры 3 в сравнении с тем, что было достигнуто для структуры 2 ($C = 363 \text{ Ф/г}$, $W = 181.3 \text{ Дж/г} = 50.4 \text{ Вт-часов/кг}$), с избытком компенсируется малостью времени заряжения активного слоя ДСК: этот двухступенчатый процесс при реализации структуры 3 продолжается лишь сотые доли секунды. Таким образом, мощность разряда при комбинированном заряжении (гальваностатика плюс потенциостатика) значительно превышает мощности разряда, достигнутые при реализации структуры 1 и структуры 2 (гальваностатическое заряжение активного слоя ДСК).

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., 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.]
4. 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]
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 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]
14. Чирков Ю.Г. Пористые электроды в электрохимических технологиях: компьютерное моделирование // Альтернативная энергетика и экология. 2014, № 9, С.59-63.
15. 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.- ?.

