

Бивариантный механический тюнинг пористых углеродных электродов для высокомоощных и высокоэнергетических суперконденсаторов

*Д. Г. Громадский^а, Л. И. Громадская^б

^аМежведомственное отделение электрохимической энергетики Национальной Академии Наук Украины, бульв. Вернадского, 38А, г. Киев, 03680, Украина

^бИнститут сорбции и проблем эндоэкологии Национальной Академии Наук Украины, ул. Генерала Наумова, 13, г. Киев, 03163, Украина, *e-mail: d.gromadskyi@gmail.com

Пористые электроды, изготовленные из активированного угольного материала, были модифицированы с помощью бивариантного механического тюнинга (оптимизации электродной плотности и толщины). Детально описаны особенности данного метода и изучено электрохимическое поведение пористых углеродных электродов различной плотности (0,35; 0,55 и 0,75 г/см³) в широком диапазоне толщин (60–1400 мкм). Проанализирована возможность использования модифицированных подобным образом электродов в высокомоощных симметричных и высокоэнергетических асимметричных суперконденсаторах, а также предложен дополнительный критерий их отбора для последних.

Ключевые слова: бивариантный механический тюнинг, конденсатор двойного электрического слоя, пористый углеродный электрод, суперконденсатор.

УДК 544.636+546.26

ВВЕДЕНИЕ

Суперконденсаторы – энергонакопительные устройства, обладающие большой удельной мощностью [1]. В отличие от традиционных химических источников тока (аккумуляторов), где накопление электрического заряда происходит за счет окислительно-восстановительных реакций и/или процессов интеркаляции-деинтеркаляции, емкость суперконденсатора обуславливается физической сорбцией ионов электролита в пористой матрице его электродов. При этом на границе электрод/электролит формируется двойной электрической слой [2], поэтому суперконденсаторы называют также конденсаторами двойного электрического слоя (КДЭС).

Углеродные материалы с наноразмерными порами (активированные угли, углеродные аэрогели, нанотрубки) наиболее полно отвечают требованиям, предъявляемым к электродам КДЭС: высокая удельная поверхность и электропроводность, термическая, химическая и электрохимическая стабильность. Отметим, что, согласно классификации IUPAC, наноразмерные поры делятся на микро- (< 2 нм), мезо- (2–50 нм) и макропоры (> 50 нм) [4].

Основные эксплуатационные характеристики суперконденсаторных электродов (удельная энергия $E_{(s)}$ и мощность $P_{(s)}$), выраженные в ватт-часах на килограмм и киловаттах на килограмм соответственно, напрямую связаны с их емкостью C и омическим сопротивлением R_0 через следующие уравнения [5]:

$$E_{(s)} = \frac{C \Delta E^2}{2 \times 3600 m}, \quad (1)$$

$$P_{(s)} = \frac{\Delta E^2}{4 \times 1000 R_0 m}, \quad (2)$$

где ΔE – диапазон рабочих потенциалов, В; m – масса электрода, кг.

Отношение энергии к мощности дает постоянную времени τ в секундах, показывающую, как быстро электрод заряжается–разряжается в диапазоне потенциалов $0,63E-E$ [6]:

$$\frac{E_{(s)}}{P_{(s)}} = 2 R_0 C = \tau. \quad (3)$$

Омическое сопротивление R_0 , известное также как эквивалентное последовательное сопротивление, включает в себя сопротивление электродного материала, металлического коллектора тока, на который он нанесен, раствора электролита, а также пористой мембраны-сепаратора, разделяющей электроды в ячейке. Но поскольку движение ионов при заряде–разряде КДЭС происходит в разветвленной структуре пор, то возникает диффузионное, эквивалентное распределенное сопротивление R_d , связанное с ограниченной ионной подвижностью в них [7]. Так, из литературы известно [8], что ион при входе в микропору десольватируется, а значение его эффективного коэффициента диффузии падает на несколько порядков по сравнению с коэффициентом диффузии в объеме электролита [1, 9]. Следовательно, с практической точки зрения

правильней будет учитывать величину полного внутреннего сопротивления электрода при расчете мощности суперконденсатора, особенно если он эксплуатируется в режиме переменного тока [10]. По аналогии с уравнением (2) она определяется как

$$P_{AC(s)} = \frac{\Delta E^2}{4 \times 1000 R_{total} m}, \quad (4)$$

где R_{total} – полное внутреннее сопротивление пористого электрода ($R_{total} = R_o + R_d$).

Для повышения емкости и понижения сопротивления электродных материалов суперконденсатора применяются различные химические и физические методы модифицирования (тюнинга) [3]. Среди которых – растравливание пор углеродного материала окислительными агентами [11], допирование его поверхности гетероатомами азота и/или бора [12] и т.п. Однако эти операции требуют использования достаточно высоких температур и агрессивных/токсических веществ, поэтому поиск новых способов улучшения удельных характеристик суперконденсаторных электродов, которые были бы свободны от описанных выше недостатков, является довольно актуальной задачей.

Исходя из этого, основная цель данной работы – разработка «зеленого» подхода к оптимизации пористой структуры углеродных материалов без участия химических реагентов – механического бивариантного тюнинга (МБТ). В качестве вариационных параметров возьмем толщину и плотность АУ-электрода, а критериями эффективности МБТ будем считать падение полного внутреннего сопротивления ΔR_{total} и прирост в емкости ΔC от исходных, эталонных значений (сопротивление и емкость того же электрода толщиной 160 мкм, наиболее близкой к промышленным стандартам [14]).

Отметим, что потенциальная возможность осуществления такого тюнинга была впервые описана в рамках так называемой «ярусной» модели пористого электрода [13]. Под ярусами авторы понимали неделимые, элементарные слои электрода, формирующие при наложении его пористую структуру. Моделирование показало, что можно подобрать такое количество ярусов, при котором внутреннее сопротивление электрода будет минимальным.

МЕТОДИКА ИССЛЕДОВАНИЙ

Электродным материалом был выбран активированный уголь (АУ) от Kuraray Chemicals (марка YP50F), коллектором тока – титановая фольга толщиной 100 мкм (Goodfellow Cambridge), сепаратором – бумажная мембрана

TF4030 толщиной 30 мкм производства Nippon Kodoshi. Водный раствор соли сульфата натрия (Sigma Aldrich) концентрацией 1 моль/л взят в качестве электролита.

Для формирования электродной заготовки АУ-порошок смешивался с этанолом в соотношении 1:10. К полученной смеси добавлялась связующая добавка – 60% водная суспензия политетрафторэтилена от Sigma Aldrich (содержание сухого политетрафторэтилена в готовом электроде составляло 5 масс.%). Образовавшаяся пульпа сначала гомогенизировалась в ультразвуковом диспергаторе, а затем отправлялась на механическое перемешивание при 40°C вплоть до полного испарения жидкой фазы. После этого заготовка сушилась при температуре 150°C в течение 8 часов до постоянной массы. Электроды изготавливались прессованием в диски диаметром 13 мм различной плотности и толщины на гидравлическом прессе при вариации усилия (1–8 т). Причем вначале прессовались более тонкие диски заданных плотностей, а потом при их наслаивании друг на друга увеличивалась толщина.

Ячейка КДЭС собиралась в 3-электродном формате, где рабочий и вспомогательный АУ-электроды, размещенные на титановой фольге, были разделены двумя слоями сепараторной бумаги, между которыми находился электрод сравнения – серебряная проволока, раскатанная до толщины порядка 50 мкм и покрытая слоем сульфата серебра. Технология изготовления Ag/Ag₂SO₄ электрода сравнения детально описана в работе [15] (его потенциал в 1 моль/л растворе Na₂SO₄ составляет +0,137 В относительно хлорсеребряного электрода). Данные по плотности ρ , толщине h , массе m и площади S рабочих электродов представлены в табл. 1.

Смонтированный подобным образом суперконденсатор плоской конструкции пропитывался электролитом, герметизировался пленкой Parafilm® M, зажимался клипсами между двумя пластинами из полиметилметакрилата (прижимное усилие было во всех случаях одинаково и составляло около 4 кг/см²) и поступал на электрохимические испытания.

Электрохимическое поведение АУ-электродов было изучено с помощью циклической вольтамперометрии при скорости развертки потенциала от 5 до 30 мВ/с и импедансной спектроскопии в диапазоне частот от 100 кГц до 10 МГц. Все электрохимические измерения проводились при комнатной температуре (~ 25°C).

Удельная (гравиметрическая) емкость $C_{(s)}$ электродов рассчитывалась из циклических вольт-амперных кривых согласно формуле,

Таблица 1. Физические характеристики рабочих АУ-электродов

	Высокоплотные электроды				Среднеплотные электроды				Низкоплотные электроды			
	ВП-1	ВП-2	ВП-3*	ВП-4	СП-1	СП-2	СП-3	СП-4	НП-1	НП-2	НП-3	НП-4
ρ , г/см ³	0,75	0,75	0,76	0,75	0,54	0,55	0,55	0,56	0,36	0,35	0,35	0,36
h , мкм	60	80	160	220	260	350	540	730	990	1100	1300	1400
m , мг	6,0	8,0	16,2	21,8	18,7	25,6	39,2	53,8	47,4	50,9	61,1	66,4
S , см ²	1,33	1,33	1,33	1,33	1,33	1,33	1,33	1,33	1,33	1,33	1,33	1,33

* эталонный АУ-электрод.

$$C_{(s)} = \frac{I \Delta t}{\Delta E m}, \quad (5)$$

где I – сила тока, А; $\Delta E/\Delta t$ – скорость развертки потенциала, мВ/с; m – масса электрода, г.

Сопротивление суперконденсаторных электродов определялось по данным электрохимического импеданса, как показано на рис. 1 и предложено в статье [7].

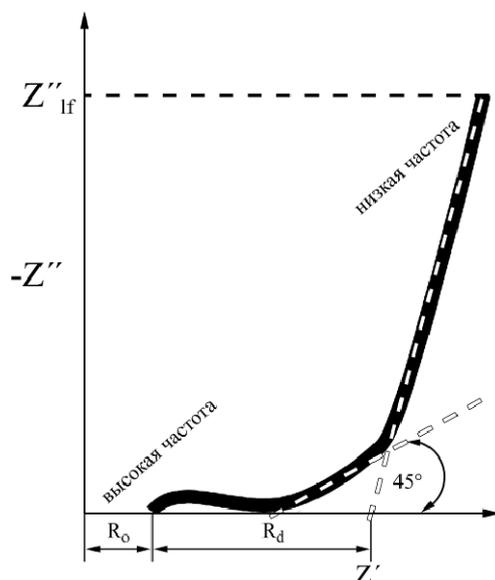


Рис. 1. Типичный годограф импеданса пористого электрода.

Величина омического сопротивления электрода отвечает значению первой экспериментальной точки на действительной Z' оси импедансной кривой при максимальной частоте (100 кГц). Тогда как для нахождения диффузионного сопротивления необходимо экстраполировать вертикальный участок кривой, который следует за импедансом Варбурга (электрической цепью со сдвигом фаз между током и напряжением в 45°), на Z' ось и вычитать R_0 .

Также из импедансных кривых определялась и удельная емкость $C_{(s)}$ одного квадратного сантиметра площади или 1 грамма АУ-электрода:

$$C_{(s)} = -\frac{1}{2\pi f Z''_{lf} S(m)}, \quad (6)$$

где Z''_{lf} – значение последней экспериментальной точки на мнимой Z' оси при минимальной

частоте (10 мГц); f – частота, Гц; $S(m)$ – площадь либо масса электрода, см² (г).

Морфология исходного АУ-материала была исследована методом трансмиссионной электронной микроскопии (ТЭМ) на приборе JEOL 2000FX TEM. Его пористая структура, а также пористая структура АУ-электродов определены с помощью адсорбции–десорбции азота при 77 К на установке Micromeritics ASAP 2420 и рассчитаны по теории функционала плотности (DFT).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Как видно из ТЭМ-фотографии АУ-материала (рис. 2а), большинство частиц имеют близкие линейные размеры (0,5–3 мкм), но при этом их поверхность испещрена бороздами, сколами и другими дефектами. Их наличие является предпосылкой для возможности проведения БМТ, так как при изготовлении электродов они могут образовывать полости микронного и субмикронного размеров (транспортные каналы), облегчающие доступ ионов электролита к узким 1,5–2,5 нанометровым порам углеродной частицы. Согласно дифференциальной кривой распределения пор по диаметрам d , процентный вклад удельного объема таких пор в общий удельный объем $V_{(s)}$ составляет более 90% (рис. 2б). Следовательно, варьирование электродной плотности и толщины должно приводить к изменению «ширины» и «длины» транспортных каналов, а это, в свою очередь, отразится на электрохимических характеристиках АУ-электродов.

С целью нивелирования влияния побочных фарадеевских процессов, связанных с переносом электрона (выделение водорода и/или кислорода при электролизе водного раствора сульфата натрия), диапазон электрохимической стабильности электродов был оценен с помощью циклической вольтамперометрии (рис. 3а–в). Важно заметить, что теоретическая величина разности электродных потенциалов для разложения воды в нейтральной среде составляет 1,23 В [16] – и это без учета величины перенапряжения, которое довольно значительно на углеродсодержащих электродах [17].

Вид вольт-амперных кривых несколько меняется как между группами электродов, так и

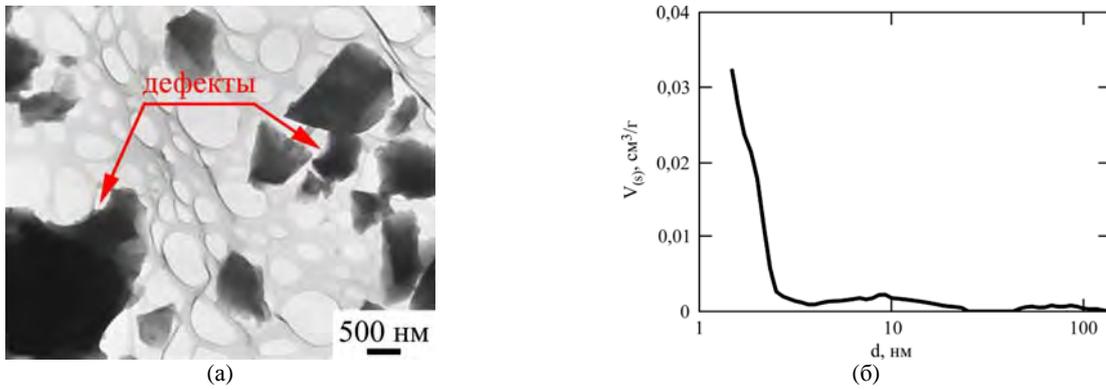


Рис. 2. (а) ТЭМ-фотография и (б) распределение пор по диаметрам АУ-порошка Kuraray YP50F.

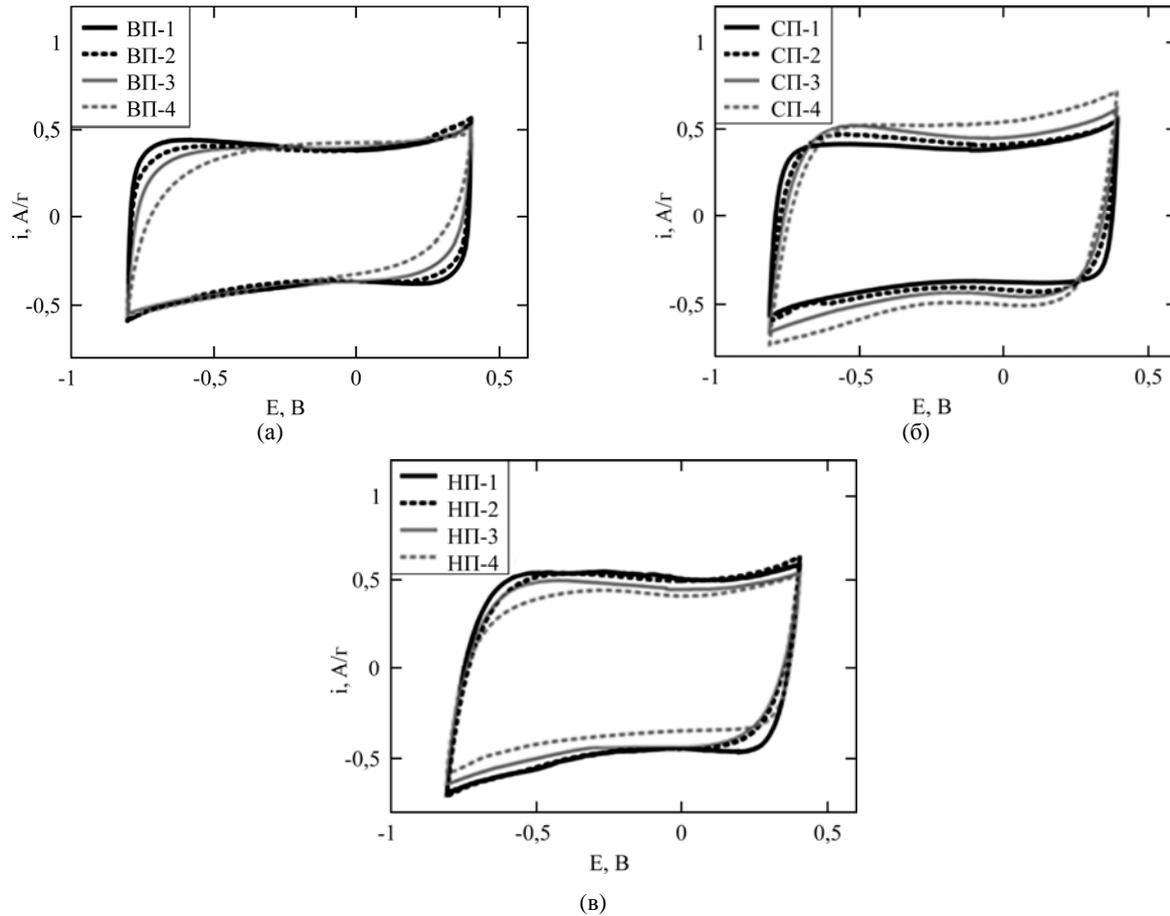


Рис. 3. Циклические вольтамперограммы АУ-электродов, записанные при скорости развертки потенциала 5 мВ/с: (а) – группа высокоплотных электродов; (б) – группа электродов средней плотности; (в) – группа низкоплотных электродов.

в пределах одной плотности, что свидетельствует о нелинейном изменении электродных характеристик (емкости и сопротивления). Но отсутствие пиков и резкого роста плотности тока i на всех вольтамперограммах в диапазоне потенциалов E от $-0,8$ до $+0,4$ В свидетельствует о прохождении лишь основной реакции сорбции–десорбции катионов Na^+ и анионов SO_4^{2-} на поверхности АУ-электрода при его катодной и анодной поляризации соответственно:



где \parallel – обозначение двойного электрического слоя.

Для более детального анализа процессов заряда–разряда двойного электрического слоя пористых электродов в нашей бивариантной системе были рассмотрены годографы электрохимического импеданса (рис. 4а–е). Электрохимическое поведение пористых АУ-электродов из низкоплотной группы наиболее близко к поведению квазиплоского электрода, так как угол наклона низкочастотного участка стремится к 90° , а импеданса Варбурга – к 45° [18, 19]. По мере увеличения электродной плотности и толщины эти углы уменьшаются, что связано с

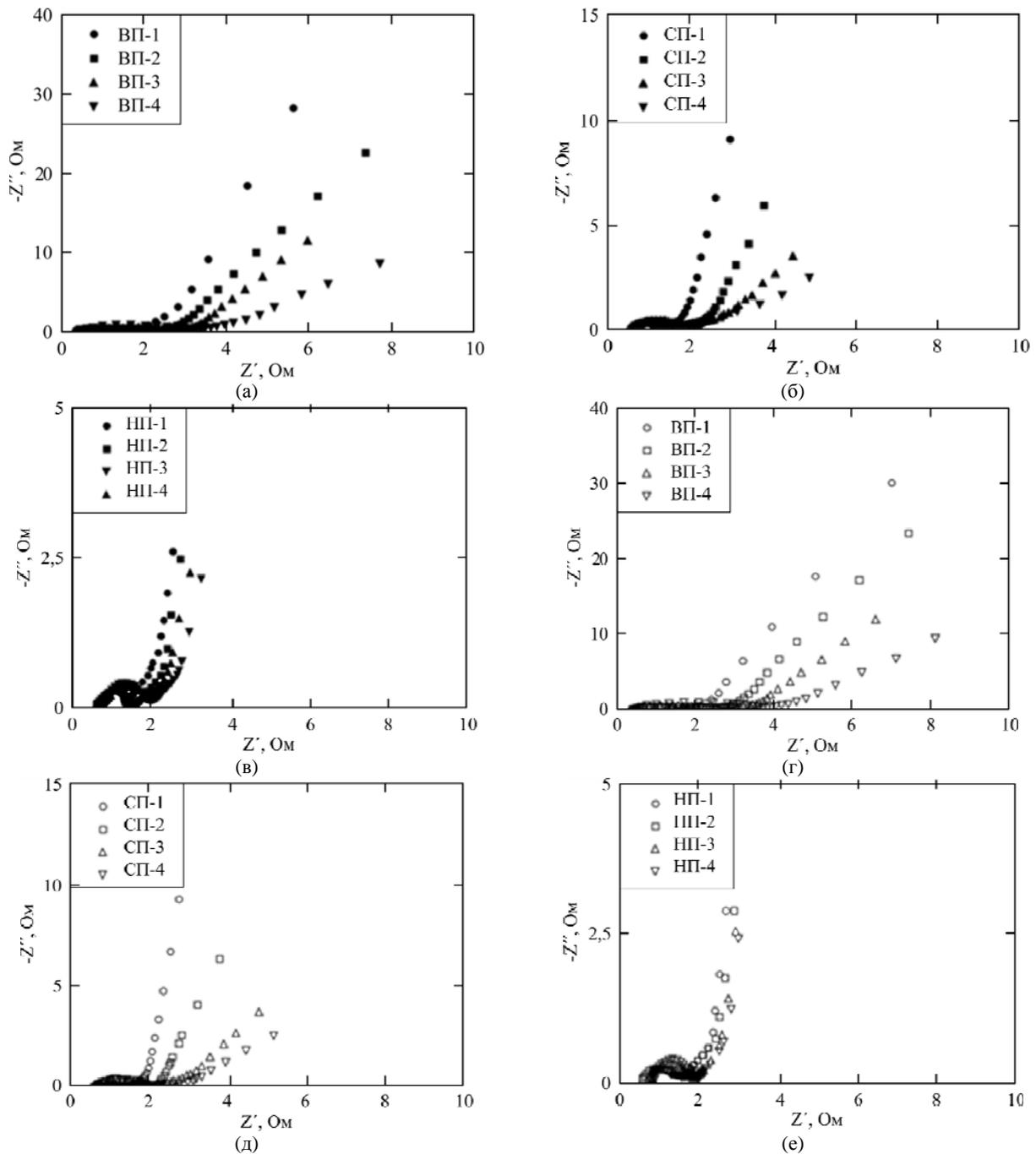


Рис. 4. Диаграммы Найквиста АУ-электродов, записанные при потенциалах $-0,8$ В (а–в) и $+0,4$ В (г–е): (а), (г) – группа высокоплотных электродов; (б), (д) – группа электродов средней плотности; (в), (е) – группа низкоплотных электродов.

диффузионными сложностями проникновения электролита в пористую матрицу. Появление на спектрах импеданса для низкоплотных «рыхлых» электродов характерного полукруга можно объяснить ростом контактного сопротивления на границе раздела электрод/коллектор тока [20].

Зависимости удельных сопротивлений и емкости от толщины пористых электродов, полученные из импедансных кривых, резюмируют описанные выше особенности АУ-материала, прошедшего БМТ (рис. 5а,б). На рис. 5а наблюдается прямолинейный рост диффузионного сопротивления в каждой группе электродных плотностей, причем при увеличении плотности электродов угол наклона

прямой возрастает – рост величины R_d для ВП-электродов составляет 50% в пределах толщин от 60 до 220 мкм, тогда как для НП-электродов он не превышает 25% в 400 микронном диапазоне. Величина омического сопротивления монотонно увеличивается внутри всего исследуемого диапазона толщин. Емкостная зависимость (рис. 5б) имеет два основных участка – область, где емкость прямолинейно возрастает с ростом толщины (0–700 мкм), и область, где емкость практически не зависит от нее (700 мкм и более). Увеличение электродной толщины приводит к росту емкости АУ-электродов, так как образованные полости – транспортные каналы – служат при этом еще и

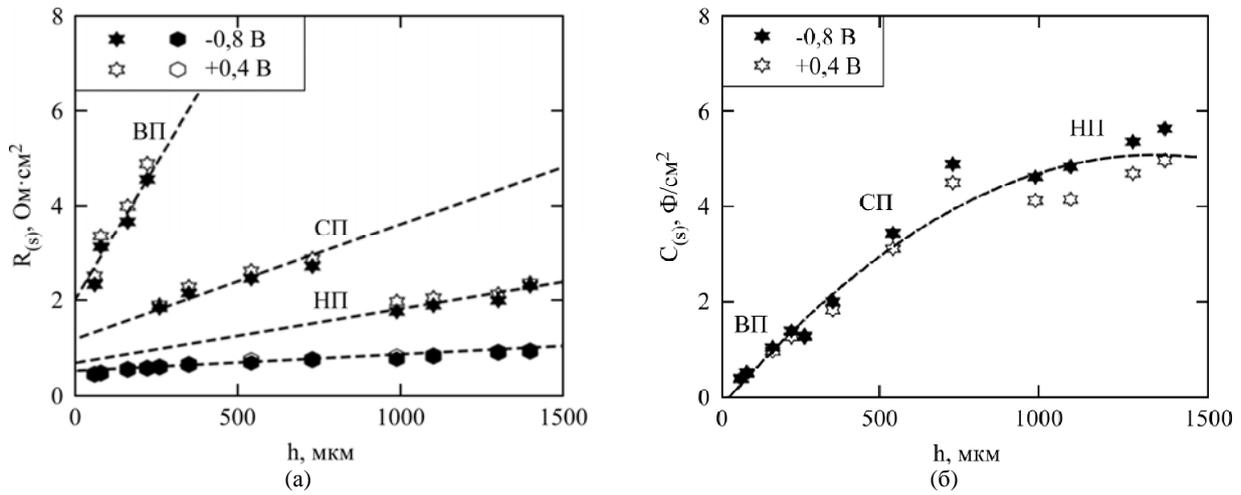


Рис. 5. Зависимости (а) удельного омического (шестиугольники) и диффузионного (звездочки) сопротивлений и (б) удельной емкости от толщины АУ-электродов различной плотности.

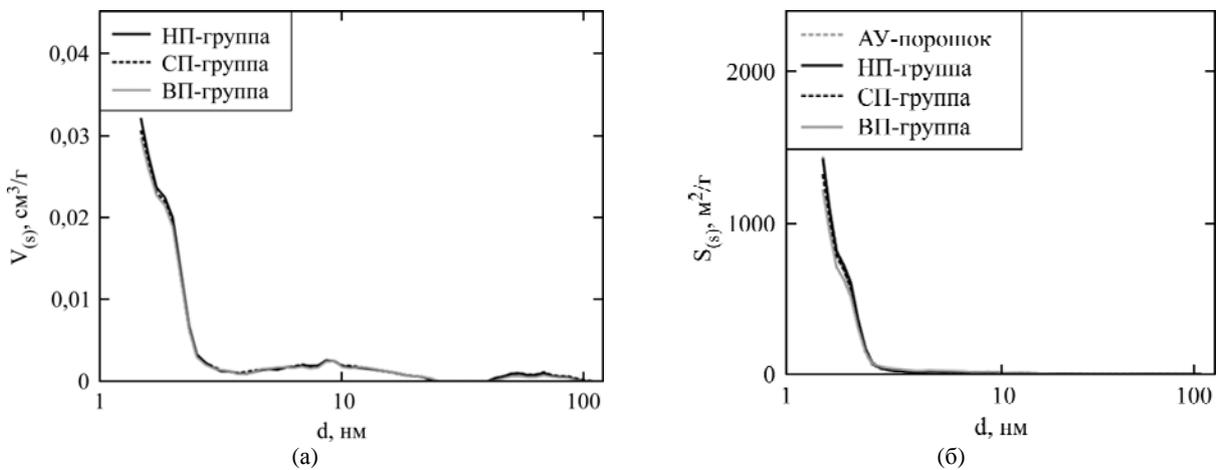


Рис. 6. (а) Распределение пор по диаметрам и (б) зависимость удельной площади поверхности от размера поры для АУ-электродов различной плотности и исходного АУ-материала.

дополнительным буфером для ионов электролита. Постепенный выход емкости на плато в области больших толщин происходит вследствие обеднения верхних электродных слоев раствором электролита во время приложения разницы потенциалов.

Данные порометрии для электродов из каждой группы плотностей (рис. 6а,б) довольно хорошо согласуются с приведенными выше зависимостями: удельный объем микропор в высокоплотной группе имеет наименьшее значение, что говорит о блокировке части таких пор при прессовании электродов в диски. Следовательно, неудивительно, что величина удельной площади поверхности $S_{(s)}$ ВП-электродов почти на 15% ниже, чем электродов из низкоплотной группы ($S_{(s)}$ НП-электродов достигает $1419 \text{ м}^2/\text{г}$ по DFT и приближается к аналогичной величине исходного АУ-материала, то есть к $1434 \text{ м}^2/\text{г}$). К сожалению, технические ограничения прибора для порометрии не позволяют увидеть «аморфные» макропоры – транспортные каналы – диаметром выше 130 нм, но об их присутствии в АУ-электроде можно

судить по ТЭМ-фотографии, представленной выше (рис. 2а). Отметим также, что заявленная производителем площадь удельной поверхности АУ Kuraray YP50F составляет $1500\text{--}1800 \text{ м}^2/\text{г}$ по методу Брунауэра-Эммета-Теллера (БЭТ) [21]. Однако ранее в работе [22] было показано, что этот метод дает завышенные результаты по величине $S_{(s)}$ для микропористых материалов и использование методики DFT – более предпочтительно [23].

Удельные значения энергии и мощности, а также постоянных времени всех исследуемых АУ-электродов, рассчитанные по уравнениям (1–4), отмечены в табл. 2. Наиболее интересными для дальнейшего изучения являются электроды ВП-1 и НП-1, поскольку они имеют самые высокие значения удельной мощности $P_{(s)}$ и энергии $E_{(s)}$ – более $100 \text{ кВт}/\text{кг}$ и $24 \text{ Вт}\cdot\text{ч}/\text{кг}$ соответственно. Разница в характеристиках АУ-электродов обуславливает возможности их применения: электроды типа ВП-1 могут быть использованы в высокомоощных симметричных КДЭС [1], так как значение τ одинаково при отрицательном и положительном потенциалах и

Таблица 2. Энергетические и мощностные характеристики АУ-электродов

	Высокоплотные электроды								Среднеплотные электроды								Низкоплотные электроды							
	ВП-1		ВП-2		ВП-3		ВП-4		СП-1		СП-2		СП-3		СП-4		НП-1		НП-2		НП-3		НП-4	
$E, В$	-0,8	+0,4	-0,8	+0,4	-0,8	+0,4	-0,8	+0,4	-0,8	+0,4	-0,8	+0,4	-0,8	+0,4	-0,8	+0,4	-0,8	+0,4	-0,8	+0,4	-0,8	+0,4	-0,8	+0,4
$E_{(s)},$ Вт·ч/кг	18,2	17,5	17,6	17,0	17,1	16,2	17,0	15,4	18,6	17,9	20,9	19,1	23,2	21,0	24,0	22,1	25,8	23,1	25,2	21,5	23,1	20,3	22,4	19,7
$P_{(s)},$ кВт/кг	102, 8	100, 5	72,2	70,6	31,6	29,9	22,2	21,5	24,6	23,8	16,6	15,8	9,9	9,4	6,8	6,5	7,3	6,9	6,5	6,3	4,9	4,8	4,4	4,3
$\tau, с$	0,18	0,18	0,25	0,25	0,55	0,55	0,78	0,73	0,77	0,76	1,29	1,23	2,40	2,30	3,60	3,44	3,60	3,42	3,96	3,51	4,85	4,31	5,15	4,63
$P_{AC(s)},$ кВт/кг	28,6	26,9	16,5	15,6	7,0	6,5	4,3	4,0	10,5	10,2	6,70	6,4	3,9	3,6	2,6	2,4	3,9	3,6	3,4	3,3	2,7	2,6	2,2	2,2

составляет всего 180 мс, а электроды типа НП-1 с их большой постоянной времени (3,6 с при -0,8 В и 3,4 с при +0,4 В) будут более эффективны в асимметричных высокоэнергетических гибридных батарейно-конденсаторных устройствах [24].

Как видно из данных циклической вольтамперометрии (рис. 7), при малых скоростях развертки потенциала АУ-электроды из НП-группы демонстрируют более высокую удельную емкость, чем электроды из ВП-группы. При больших скоростях развертки (> 15 мВ/с) вследствие разных углов наклона прямых емкость высокоплотных электродов становится большей. Другими словами, при медленном разряде процесс диффузии ионов в порах становится лимитирующим, поэтому толстые низкоплотные АУ-электроды имеют полное внутреннее сопротивление ниже, чем у тонких, но высокоплотных аналогов (табл. 3). Чтобы оценить качество проведенного БМТ и сравнить параметры выбранных электродов с результатами, полученными на том же АУ-материале (Kuragay UP50F) другими исследователями, рассмотрим данные, представленные в этой таблице, подробнее.

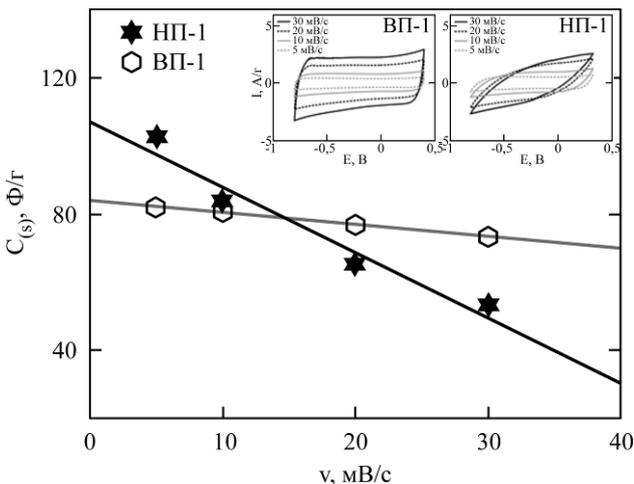


Рис. 7. Зависимость удельной емкости АУ-электродов высокой и низкой плотностей от скорости развертки потенциала.

Согласно ссылкам [25–29], удельные величины емкости и сопротивления исследуемого электродного материала несколько варьируются в зависимости от метода и условий их определения, состава раствора электролита, а также характеристик сепаратора. Эталонный электрод (ВП-3) имеет несколько меньшую емкость, что связано, по всей видимости, с недостаточным смачиванием гидрофобной АУ-поверхности водным раствором сульфата натрия (решить эту проблему можно введением в электролит добавок, понижающих его поверхностное натяжение [31]). Что касается полного

внутреннего сопротивления, то у эталонного электрода оно также ниже, так как в работах [25–29] суперконденсаторные электроды работают в паре с электролитами на основе органических апротонных растворителей либо ионными жидкостями, а их электропроводность существенно уступает водным системам. После проведения БМТ величина полного внутреннего сопротивления упала более чем на 30%, причем как у электродов ВП-1, так и у электродов НП-1, а прирост емкости наиболее значителен у последних (почти 50%). Таким образом, оптимизация плотности и толщины АУ-электродов позволила полностью реализовать емкостные характеристики и снять диффузионные ограничения, вызванные их пористой структурой.

Для сравнения БМТ с другими существующими методами модифицирования углеродных материалов (см. табл. 4) [32–40] были использованы те же критерии эффективности, описанные выше (ΔC и ΔR_{total}). Как видно из этой таблицы, предложенная методика, несмотря на свою простоту, является вполне конкурентоспособной и может быть легко использована в масштабе промышленного производства.

Кроме всего прочего, хочется отметить возможность изменения угла наклона прямой $C(s) = f(v)$ при БМТ АУ-электродов, поскольку это является важным моментом, который необходимо учитывать во время оптимизации асимметричных гибридных ячеек. Из литературы [30] известно, что для того чтобы достичь максимального рабочего напряжения в энергонакопительном устройстве, его электроды должны быть сбалансированы по массе согласно формуле:

$$\frac{m_1}{m_2} = \frac{C_2 \Delta E_2}{C_1 \Delta E_1}, \quad (9)$$

где m_1 , C_1 , ΔE_1 и m_2 , C_2 , ΔE_2 – масса, емкость, диапазон рабочих потенциалов отрицательного и положительного электродов соответственно.

Однако если при оптимизации ячейки учитывать лишь «локальную» емкость (при одном значении скорости развертки потенциала), то работа сбалансированного подобным образом асимметричного суперконденсатора будет малоэффективной в случае значительных расхождений в углах наклона прямых $C(s) = f(v)$ его электродов, поскольку при изменении скорости развертки потенциала емкость отрицательного и положительного электродов будет меняться, и в разной степени, что, в свою очередь, будет приводить к разбалансировке всей ячейки, в результате которого область рабочего напряже-

Таблица 3. Параметры АУ-электродов*, прошедших БМТ, в сравнении с литературными данными

	ВП-1	НП-1	Эталон (ВП-3)	YP50F [25]	YP50F [26]	YP50F [27]	YP50F [28]	YP50F [29]
$C_{(s)}$, Ф/г	89,11	122,15	83,23	99,5–100,9	~88	96–101	95–99	97,2**
$R_{total(s)}$, Ом·см ²	2,87	2,68	4,37	6,0–27,3	н/д	5,3–9,3	н/д	н/д
ΔC , %	+7,07	+46,76						
ΔR_{total} , %	-34,32	-38,67						

* удельные емкость и сопротивление взяты как средние арифметические значения при двух граничных потенциалах (-0,8 и +0,4 В);

** средняя емкость одного электрода рассчитана из емкости симметричной ячейки суперконденсатора, умноженной на 4 [30].

Таблица 4. Характеристики эффективности различных методов модифицирования пористых углеродных материалов и БМТ

Условия модифицирования (модифицирующий агент–температура–атмосфера)	ΔC , %	ΔR_{total} , %
БМТ (прижимное усилие–комнатная температура–воздух) [эта работа]	+46,76	-38,67
(гидроксид аммония–комнатная температура–воздух) [32]	+17	н/д
(пероксид водорода–комнатная температура–воздух) [33]	+9	н/д
(винилтриметоксисилан–125°C–воздух) [34]	+6	-17
(холодная плазма–н/д–аргон+кислород) [35]	+8	н/д
(азотная кислота–100°C–воздух) [36]	+61	н/д
(гидроксид калия–100°C–воздух) [37]	+35	н/д
(азотная кислота–90°C–воздух) [38]	+55	-12
(кислород–250°C–кислород) [39]	+25	н/д
(аммиак–350°C–воздух) [40]	+32	н/д

ния, где отсутствуют побочные процессы, сужается. Поэтому электроды для асимметричных ячеек следует выравнивать не только по количеству накопленного электрического заряда $C\Delta E$, но и по величине $\frac{dC\Delta t}{\Delta E}$ (dC/dI в более общем случае).

Изучение электрохимических характеристик пористых углеродных электродов в широком диапазоне толщин и плотностей позволило также разрешить существующее в литературных данных противоречие. В ссылках [41–44] указано, что величина сопротивления изменяется нелинейно с толщиной и на кривой $R_{d(s)} = f(h)$ присутствует размытый минимум, тогда как исследователи в статьях [45–48] описывают прямолинейный рост сопротивления при увеличении электродной толщины. Теперь же можно с полной уверенностью утверждать, что нелинейный характер зависимости появляется, если исследуемые электроды находятся в разных группах плотностей (такая ситуация возникает при технологии изготовления электродов от толстых к более тонким, например, как в статье [42]).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Основываясь на анализе морфологии АУ-порошка, был предложен способ модифицирования пористых углеродных электродов – БМТ. Варьируя электродную толщину и плот-

ность в широких пределах, удалось достигнуть более 30% снижения внутреннего сопротивления и почти 50% повышения емкости. Удельные характеристики по энергии и мощности лучших модифицированных образцов составили порядка 18 Вт·ч/кг и 28 кВт/кг для высокоплотной серии и 24 Вт·ч/кг и 4 кВт/кг – для низкоплотной серии соответственно.

Показано, что плотность является ключевым параметром, который нужно контролировать при изготовлении электродов, и выбирать ее величину следует в зависимости от требований, предъявляемых к КДЭС (условий эксплуатации, хранения и т.п.). Впервые была обоснована необходимость проведения dC/dI -балансировки электродов перед сборкой асимметричных суперконденсаторов и гибридных устройств, чтобы снизить влияние побочных процессов, протекающих во время заряда–разряда ячейки и приводящих к уменьшению срока ее службы (подтверждение этого вывода требует проведение дальнейших экспериментальных исследований).

ЛИТЕРАТУРА

1. Maletin Y., Strelko V., Stryzhakova N., Zelinsky S., et al. *Energy Environ Res.* 2013, **3**, 156–165.
2. Conway B.E. *Electrochemical Supercapacitors: Scientific Fundamentals and Technological Applications*. NY: Kluwer, 1999, 736 p.
3. Pandolfo A.G., Hollenkamp A.F. *J Power Sources*. 2006, **157**, 11–27.

4. Everett D.H. *Pure Appl Chem.* 1972, **31**, 579–638.
5. Zhang S., Pan N. *Adv Energy Mater.* 2014, **1401401**, 1–19.
6. Yu A., Chabot V., Zhang J. *Electrochemical Supercapacitors for Energy Storage and Delivery: Fundamentals and Applications*. FL: CPS Press, 2013. 373 p.
7. Li Z., Chen J. *Microelectron Eng.* 2008, **85**, 1549–1554.
8. Chmiola J., Largeot C., Taberna P.L., Simon P., et al. *Angew Chem Int Ed.* 2008, **47**, 3392–3395.
9. Zuleta M., Bursell M., Björnbom P., Lundblad A., et al. *J Electroanal Chem.* 2003, **549**, 101–108.
10. http://skeletonotech.com/wp-content/uploads/2014/10/150529-1-SK_Testing_Instructions-v1.pdf [viewed on 07.09.2015].
11. Малетін Ю.А., Стрижакова Н.Г., Гоженко О.В., Малетін А.Ю., Тичина С.О. Спосіб модифікації поруватої структуру нанопоруватого вуглецевого матеріалу. *Патент України*. UA99516C2, 27.08.2012.
12. Guo H., Gao Q. *J Power Sources.* 2009, **186**, 551–556.
13. Maletin Y., Novak P., Shembel E., Izotov V., et al. *Appl Phys A.* 2006, **82**(4), 653–657.
14. Obreja V.V.N., Dinescu A., Obreja A.C. *Int Rev Electr Eng.* 2010, **5**(1), 272–282.
15. Gromadskyi D.G. *J Chem Sci.* 2016, **128**(6), 1011–1017.
16. Barnum D.W. Potential-pH Diagrams. *J Chem Educ.* 1982, **59**, 809–812.
17. Bichat M.P., Raymundo-Piñero E., Béguin F. *Carbon.* 2010, **48**, 4351–4361.
18. Song H.K., Jung Y.H., Lee K.H., Dao L.H. *Electrochim Acta.* 1999, **44**, 3513–3519.
19. Barcia O.E., D'Elia E., Frateur I., Mattos O.R., et al. *Electrochim Acta.* 2002, **47**(13–14), 2109–2116.
20. An K.H.A., Kim W.S., Park Y.S., Moon J.M., et al. *Adv Funct Mater.* 2001, **11**(5), 387–392.
21. <http://www.kuraraychemical.com/products/sc/capacitor.htm> [viewed on 01.09.2015]
22. Barbieri O., Hahn M., Herzog A., Kötz R. *Carbon.* 2005, **43**, 1303–1310.
23. Landers J., Gor G.Y., Neimark A.V. *Colloids Surf A.* 2013, **437**, 3–32.
24. Stevenson A.J., Gromadskyi D.G., Hu D., Chae J., et al. *Nanocarbons for Advanced Energy Storage*, 2015, **6**, 179–210.
25. Sun X., Zhang X., Zhang H., Huang B., et al. *J Solid State Electrochem.* 2013, **17**, 2035–2042.
26. Van Aken K.L., Pérez C.R., Oh Y., Beidaghi M., et al. *Nano Energy.* 2015, **15**, 662–669.
27. Sun X.Z., Zhang X., Huang B., Ma Y.W. *Acta Phys Chim Sin.* 2014, **30**(3), 485–491.
28. Wang H., Forse A.C., Griffin J.M., Trease N.M., et al. *J Am Chem Soc.* 2013, **135**, 18968–18980.
29. Kim J.A., Park I.S., Seo J.H. *Trans Electr Electron Mater.* 2014, **15**(2), 81–86.
30. Khomenko V., Raymundo-Piñero E., Frackowiak E., Béguin F. *Appl Phys A.* 2006, **82**(4), 567–573.
31. Gromadskyi D.G., Chae J.H., Norman S.A., Chen G.Z. *Appl Energy.* 2015, **159**, 39–50.
32. Jung M.J., Jeong E., Lee S.I., Lee Y.S. *J Ind Eng Chem.* 2012, **18**, 642–647.
33. Qiao W., Korai Y., Mochida I., Hori Y., et al. *Carbon.* 2002, **40**, 351–358.
34. Fang B., Binder L. *J Power Sources.* 2006, **163**, 616–622.
35. Ishikawa M., Sakamoto A., Morita M., Matsuda Y., et al. *J Power Sources.* 1996, **60**, 233–238.
36. Li Y., Van Zijll M., Chiang S., Pan N. *J Power Sources.* 2011, **196**, 6003–6006.
37. Nian Y.R., Teng H. *J Electrochem Soc.* 2002, **148**(8), A1008–A1014.
38. Wang D.W., Li F., Liu M., Cheng H.M. *New Carbon Mater.* 2007, **22**(4), 307–314.
39. Hsieh C.T., Teng H. *Carbon.* 2002, **40**, 667–674.
40. Jurewicz K., Babel K., Pietrzak R., Delpeux S., et al. *Carbon.* 2006, **44**, 2368–2375.
41. Изотов В.Ю., Громадський Д.Г. *Наукові Вісники НТУУ «КПІ»*. 2010, **3**, 73–77.
42. Lust E., Jänes A., Pärn T., Nigu P. *J Solid State Electrochem.* 2004, **8**, 224–237.
43. Barbucci A., Carpanese M., Reverberi A.P., Cerisola G., et al. *J Appl Electrochem.* 2008, **38**, 939–945.
44. Zheng H., Li J., Song X., Liu G., et al. *Electrochim Acta.* 2012, **71**, 258–265.
45. Yoon S., Jang J.H., Ka B.H., Oh S.M. *Electrochim Acta.* 2005, **50**, 2255–2262.
46. Basiricò L., Lanzara G. *Nanotechnology.* 2012, **23**, 1–13.
47. Kötz R., Carlen M. *Electrochim Acta.* 2000, **45**, 2483–2498.
48. Eikerling M., Kornyshev A.A., Lust E. *J Electrochem Soc.* 2005, **152**(1), E24–E33.

Поступила 01.09.15

Після доробки 14.09.15

Summary

Porous electrodes manufactured from activated carbon were modified by the bivariant mechanical tuning (optimization of the electrode density and thickness). The features of this technique were described in detail and an electrochemical behavior of the porous carbon electrodes with different densities (0.35, 0.55 and 0.75 g/cm³) was studied in a wide range of their thickness (60–1400 μm). Besides, an opportunity was analyzed so as to use the as-described modified electrodes in high-power symmetric and high-energy asymmetric supercapacitors as well as an additional criterion of their choice was proposed for the latter.

Keywords: bivariant mechanical tuning, electric double-layer capacitor, porous carbon electrode, supercapacitor.