

УДК 544.636

## ИЗУЧЕНИЕ ВЛИЯНИЯ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ ОСОБЕННОСТЕЙ ИЗГОТОВЛЕНИЯ ЭЛЕКТРОДОВ НА ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ СУПЕРКОНДЕНСАТОРОВ С ВОДНЫМ ЭЛЕКТРОЛИТОМ

И. Н. Атаманюк, Д. Е. Вервикишко, А. В. Григоренко, А. А. Саметов,  
Е. И. Школьников, И. В. Янилкин ✉

*Объединённый институт высоких температур РАН  
125412, Россия, Москва, ул. Ижорская, 13, стр. 2*

✉ E-mail: yanilkin-igor@yandex.ru

Поступила в редакцию 17.01.14 г.

Приведены результаты испытаний симметричных угольных суперконденсаторов (серная кислота в качестве электролита), электроды которых изготовлены двумя способами (напыление и каландрирование) из двух углей: уголь марки ХН-00W1 (Китай) и уголь, разработанный авторами совместно с Латвийским государственным институтом химии древесины. Показано, что удельные характеристики суперконденсаторов существенно зависят от удельной массы электродов ( $\text{mg}/\text{cm}^2$ ), а также от способа их изготовления.

*Ключевые слова:* суперконденсатор, сернокислотный электролит, активированный уголь, каландрирование, напыление.

## STUDY OF THE INFLUENCE OF THE ELECTRODES PRODUCTION TECHNOLOGICAL FEATURES ON THE ELECTROCHEMICAL CHARACTERISTICS OF SUPERS-CAPACITOR WITH THE AQUEOUS ELECTROLYTE

I. N. Atamanyuk, D. E. Vervikishko, A. V. Grigorenko, A. A. Sametov, E. I. Shkolnikov, I. V. Yanilkin ✉

*Joint institute for High temperatures RAS  
125412, Russia, Moscow, Izhorskaya St., 13, b. 2,*

✉ E-mail: yanilkin-igor@yandex.ru

Received 17.01.14

There are the tests results of the symmetrical carbon super-capacitors (on the sulfuric acid electrolyte), whose electrodes are prepared with two methods (spraying and calendering) from two coals: coal of brand ХН-00W1 (China) and coal, developed by the authors together with the Latvian state institute of wood chemistry. It is shown that the specific characteristics of super-capacitor substantially depend on the specific mass of electrodes ( $\text{mg}/\text{sm}^2$ ), and also from the method of their production.

*Key words:* super-capacitor, sulfuric acid electrolyte, activated carbon, calendering, spraying.

### ВВЕДЕНИЕ

Перспективы применения гибридных энергоустановок транспортного и стационарного назначения дало новый толчок работам, связанным с созданием импульсных накопителей электрической энергии. Поэтому в последнее время проводятся многочисленные исследования двойнослойных суперконденсаторов (СК) [1,2]. СК занимают промежуточную область между обычными конденсаторами (очень мощными, но обладающими малой энергоёмкостью) и аккумуляторными батареями (с высокой энергоёмкостью, но низкой мощностью) [3,4]. Суперконденсаторы с электродами из графеновых материалов с органическими электролитами уже начинают достигать удельных энергетических характеристик сернокислотных батарей, обладая при этом гораздо большей удельной мощностью [5,6]. Тем не менее, импульсные СК с водными электролитами (кислоты, щёлочи) гораздо проще в изготовлении,

эксплуатации, обладают меньшим сопротивлением, дешевле своих аналогов с органическим электролитом и могут работать при очень низких температурах [7], что важно в условиях не только крайнего севера. Их применение необходимо, например, в гибридных автономных и транспортных энергоустановках, на железнодорожном транспорте, где важна рекуперация энергии торможения, а также для покрытия пиковых нагрузок в традиционной энергетике.

Электроды для СК изготавливают главным образом с помощью горячего спекания угля со связующим (фторопласт, ПВДФ) в специальных формах под давлением [1, 8–10]. Такой способ, однако, довольно трудоёмок, занимает много времени и подходит только для стекловой конструкции. Применяется также напыление угольного материала на подложку [1, 11–12]. Однако обычно этот метод используется для изготовления тонких слоёв углеродного мате-

риала (десятки микрон и меньше) для СК с неводным электролитом. Относительно толстые электроды (сотни микрон) изготавливают с помощью многократной прокатки электродного материала между двух валов (каландрирования) [13, 14]. Такая методика позволяет создавать рулоны электродного материала и применяется для рулонных конструкций СК. В работе [15] представлено сравнение данных методов (а также намазного метода) с точки зрения плотности полученных электродов, их сопротивления и удельной (на единицу объёма) ёмкости. Имея примерно одинаковую плотность, электроды СК, изготовленные методом каландрирования и спекания, имеют в 1.5 раза большую удельную ёмкость, чем электроды, изготовленные намазным методом и методом напыления на подложку. В работе использовался органический электролит.

Целесообразно провести аналогичное сравнение различных методов изготовления электродов для использования в СК с водным электролитом. Данная работа посвящена исследованию характеристик суперконденсаторов с сернокислотным электролитом, электроды которых были изготовлены двумя способами: методом напыления на электропроводящую подложку и методом каландрирования.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В работе использовались два вида активированных углей: уголь марки ХН-00W1 (Китай) и уголь, разработанный совместно с Латвийским государственным институтом химии древесины, обозначенный Т-0. Уголь ХН-00W1, по данным производителей, разработан специально для суперконденсаторов с водным электролитом. По нашим данным, он обладает одними из самых высоких электрохимических характеристик среди активированных углей, имеющих в продаже. Основные характеристики исследуемых углей приведены в табл. 1. Ёмкость определялась как удельная ёмкость одного электрода, полученная при разряде током 0.34 А/г в водном электролите (4.9М H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>).

Пористая структура активированных углей исследовалась методом лимитированного испарения [16–18]. Полученные десорбционные изотермы бензола во всём диапазоне относительных давлений приведены на рис.1. Расчёт радиусов пор производился с помощью уравнения Брухгофа–де Бура с учётом толщины адсорбционной плёнки на поверхности пор в рамках щелевидной модели пор. Распределения объёмов пор по размерам были получены с помощью уравнения Доллимора–Хилла. Следует отметить, что данные уравнения не применимы в зоне радиусов пор менее 1–2 нм. По этой причине

в данной работе распределения пор по радиусам не проводятся. При этом значения объёмов пор из полученных распределений верные. Структура углей достаточно сильно отличается. Суммарный объём адсорбата в угле Т-0 составляет около 2 см<sup>3</sup>/г, в угле ХН-001W – 1.35 см<sup>3</sup>/г. Данное отличие связано в основном с различием в микромезопористой структуре. Объём микропор угля Т-0 радиусом менее 1 нм составляет около 1 см<sup>3</sup>/г. Для угля ХН-001W характерно значение около 0.8 см<sup>3</sup>/г. В угле Т-0 в значительном количестве присутствуют мезопоры. В диапазоне радиусов 1–50 нм сосредоточен объём пор около 0.55 см<sup>3</sup>/г. В угле ХН-001W мезопоры составляют около 0.2 см<sup>3</sup>/г.

Таблица 1

Характеристики углей

Характеристики образцов	Марка углей	
	ХН-001W	Т-0
Площадь поверхности (метод БЭТ), м <sup>2</sup> /г	2100	3400
Медианный размер частиц, мкм	10	10
Максимальный размер частиц, мкм	30	50
Зольность, %	0.4	0.25
Ёмкость, Ф/г	254	310
Сырьё	Нефтяной пек	Древесина

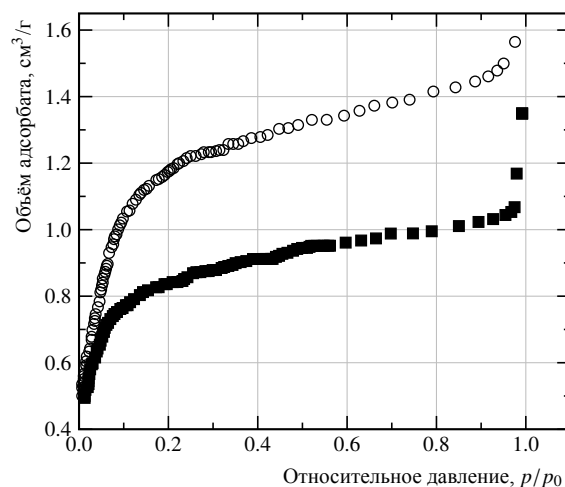


Рис. 1. Десорбционные изотермы бензола для активированных углей ХН-001W (■) и Т-0 (○)

Электроды для СК изготавливались двумя методами: методом напыления на электропроводящую подложку – фольгу из терморасширенного графита и методом каландрирования.

**Напыление.** В качестве связующего использовалась водная суспензия Nafion (4% от массы сухого

электрода). Уголь смешивался с этиловым спиртом и деионизованной водой, затем добавлялся раствор Nafion. Полученная смесь распылялась на нагретую подложку под давлением воздуха через сопло на специальной автоматической напыляющей установке. Некоторые из напылённых электродов подвергались прессованию на высокоточном прессе Carver 4PR1B0.

Каландрирование. В качестве связующего использовалась водная суспензия фторопласта Ф-4Д (4% от массы сухого электрода). Уголь смешивался с этиловым спиртом, затем добавлялась суспензия фторопласта. Полученную смесь перемешивали до тестообразного состояния и затем раскатывали на валках.

После изготовления электроды высушивались и пропитывались в растворе 4.9М серной кислоты под вакуумом. В качестве межэлектродного сепаратора использовалась пористая полипропиленовая мембрана толщиной 10 мкм. Площадь электродов 4.15 см<sup>2</sup>. В качестве подложки-токосъёма использовалась фольга из терморасширенного графита толщиной 200 мкм пропитанная специальным наполнителем для обеспечения непроницаемости фольги для электролита.

Сборка электродов осуществлялась следующим образом. Электроды, разделённые пропитанным электролитом сепаратором, прижимались с обеих сторон фольгой из терморасширенного графита. Ячейка зажималась (давлением 10 атм) между титановыми пластинами, к которым присоединялись клеммы потенциостата (Elins 30-S, Черноголовка). Контактное сопротивление между титановыми пластинами и ячейкой СК, а также остальных электрических коммутаций составляло не более 2% от внутреннего сопротивления СК. В расчётах вклад данного сопротивления не учитывался.

Энергоёмкость СК определялась при его полном разряде постоянным током после пятиминутной выдержки при разности потенциалов 1 В. Внутреннее сопротивление рассчитывалось по падению напряжения при скачке тока в начале разряда СК.

#### РАСЧЁТНЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ СК

Суперконденсатор имеет два двойных слоя (по одному на каждом электроде), т. е. состоит из двух последовательных конденсаторов, имеющих ёмкость двойного электрического слоя. Суммарная ёмкость СК будет в два раза меньше ёмкости двойного слоя. Тогда удельная ёмкость СК в расчёте на сухую массу угля (равная  $2M$ ) рассчитывали по формуле

$$C_{SC} = \frac{C_{dl}M}{2} \cdot \frac{1}{2M} = \frac{C_{dl}}{4},$$

где  $C_{dl}$  – удельная ёмкость двойного слоя (данным параметром обычно характеризуют ёмкость углей).

Для суперконденсатора очень важно значение удельной ёмкости угля  $C_{dl}$  (Ф/г), поскольку энергоёмкость  $E$  одной ячейки СК в расчёте на массу угля пропорциональна удельной ёмкости:

$$E = \frac{C_{SC}U^2}{2} = \frac{C_{dl}U^2}{8}, \quad (1)$$

где  $U$  – напряжение на выходных клеммах СК в начале разряда.

Рассмотрим разряд суперконденсатора постоянным током  $I$ . Поскольку в СК есть внутреннее сопротивление  $R$ , то значение  $U$  из формулы (1) зависит от значения тока  $I$ :

$$U = U_0 - IR, \quad (2)$$

где  $U_0$  – напряжение разомкнутого СК перед разрядом (в работе СК заряжались до  $U_0 \approx 1$  В).

Внутреннее сопротивление (обычно обозначается ESR) СК очень важно с точки зрения полезной энергоёмкости особенно при больших значениях тока. Для СК с водным электролитом особенно существенно сопротивление угольного материала, поскольку его сопротивление сопоставимо с сопротивлением электролита (для СК с неводным электролитом основной вклад во внутреннее сопротивление СК вносит сопротивление электролита). Для снижения внутреннего сопротивления в электродную массу добавляют электропроводящие добавки: технический углерод [13], нанотрубки [19]. Для водных и неводных СК естественно уменьшение внутреннего сопротивления за счёт уменьшения толщины и, следовательно, массы электродов (рис. 2, а) и соответствующее увеличение энергоёмкости СК при больших токах разряда. Однако здесь есть предел, связанный с тем, что при уменьшении толщины уменьшается вклад электродной массы в общую массу всего СК.

Обозначим удельную массу сухого электрода как  $M$ (мг/см<sup>2</sup>), удельную массу элементов СК и его обвязки (подложка-токосъём, пропитанный электролитом сепаратор, уплотнение, элементы силовой конструкции) как  $m$ (мг/см<sup>2</sup>). Для СК с электродами, изготовленными методом каландрирования (для напылённых зависимость нелинейная), внутреннее сопротивление на единицу поверхности (Ом·см<sup>2</sup>) практически линейно зависит от удельной массы электродов (см. рис. 2, а):

$$R = R_0 + \alpha M, \quad (3)$$

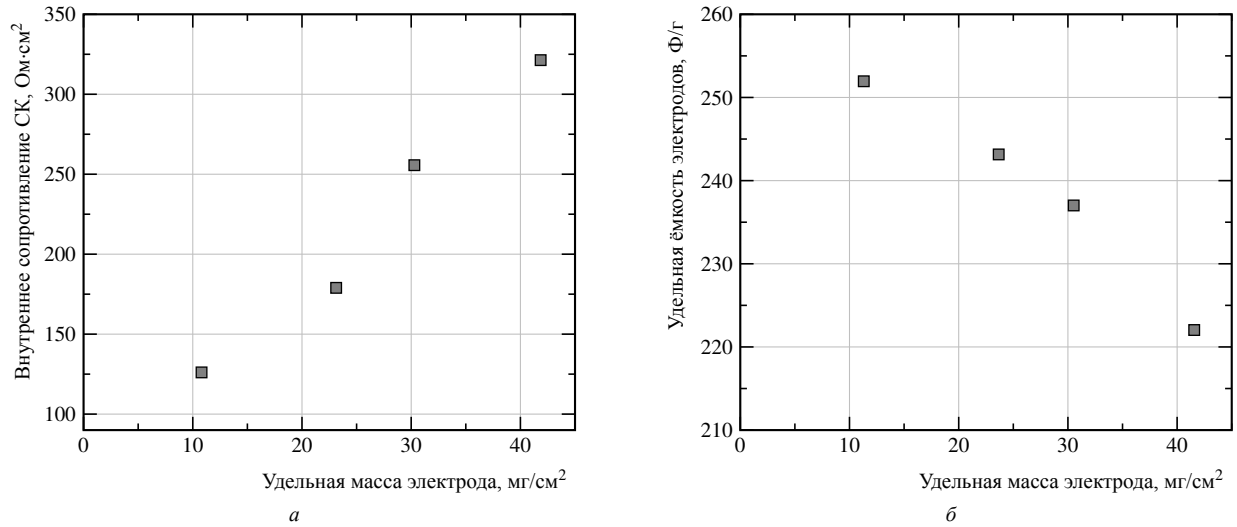


Рис. 2. Зависимости внутреннего сопротивления СК и удельной ёмкости электродов от удельной массы электрода СК. Электроды изготовлены из угля ХН-00W1 методом каландрирования

где  $R_0$  – контактное сопротивление между электродом и подложкой, подложкой и токоёммом измерительной ячейки, сопротивление подложки, электролита в сепараторе и др. Пусть  $k$  – отношение массы электролита в электроде к массе сухого электрода. Тогда из выражений (1)–(3) следует, что удельная энергоёмкость СК на массу всей ячейки будет определяться формулой

$$E = \frac{2MC_{dl}(U_0 - ISR_0 - IS\alpha M)^2}{8((1+k)2M + m)}, \quad (4)$$

где  $S$  – габаритная площадь электрода.

В данной формуле особенно интересна зависимость удельной энергоёмкости СК от удельной массы электродов. Она показывает, что для любого выбранного тока  $I$  существует максимум удельной энергии при определённом значении массы электродов  $M_{\max}$ . Выражение для  $M_{\max}$  легко получить, приравняв нулю производную  $dE(M)/dM = 0$ :

$$M_{\max} = \frac{3m}{4(k+1)} \left( \sqrt{1 + \frac{8(U_0 - SIR_0)(k+1)}{9\alpha ISM}} \right). \quad (5)$$

Из формулы (5) видно, что значение оптимальной удельной массы электродов зависит от всех параметров СК, включая напряжение, до которого заряжается СК  $U_0$ , и отношение массы электролита в электроде к массе сухого электрода  $k$ .

Если от абсолютных токов перейти к значениям удельного тока  $i$  на грамм электродного материала, то выражение (4) преобразуется к виду

$$E = \frac{2MC_{dl}(U_0 - 2iS^2R_0 - 2iS^2\alpha M^2)^2}{8((1+k)2M + m)}. \quad (6)$$

Формула для оптимальной массы  $M_{\max}$  также изменится (это решение кубического уравнения здесь не приведено ввиду его громоздкости).

Для более точных расчётов нужно также учитывать зависимость удельной ёмкости  $C_{dl}$  от удельной массы электродов  $M$  (рис. 2, б) и от плотности тока  $i$ :

$$C_{dl} = C_0 - \beta M - \gamma i, \quad (7)$$

где  $\beta$  и  $\gamma$  – эмпирически определённые константы. Падение ёмкости при увеличении удельной массы связано с возрастающей толщиной электрода, что вызывает увеличение диффузионной длины пути ионов электролита, а также увеличение неоднородности потенциала внутри электрода. Процесс заряда и разряда СК с нанопористым углём занимает некоторое время, и чем меньше радиус пор, тем больше времени необходимо затратить на формирование двойного электрического слоя. Возможно, поэтому при больших плотностях тока не вся заряженная поверхность пор успевает полностью разрядиться, вследствие чего ёмкость уменьшается. Уменьшение эффективной ёмкости угля при увеличении тока, в частности, наблюдалось в [20]. Линейная зависимость (7) установлена нами экспериментально в диапазоне плотностей тока 0.3–6 А/г.

Принимая во внимание (7), формулу для удельной энергоёмкости при разряде СК постоянным током (6) преобразуем к виду

$$E = \frac{2M(C_0 - \beta M - \gamma i)(U_0 - 2iS^2R_0 - 2iS^2\alpha M^2)^2}{8((1+k)2M + m)}. \quad (8)$$

Таким образом, для того чтобы собрать СК с заданной площадью с наибольшей энергоёмкостью на определённом токе, необходимо предварительно

определить такие параметры, как  $m$ ,  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$ ,  $k$ ,  $R_0$  и только затем рассчитать с их помощью  $M_{\max}$ .

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ

На рис. 3 показаны экспериментальные и расчётные зависимости удельной энергоёмкости ячейки СК (в расчёте на суммарную массу электродов, электролита, сепаратора и подложки-токосъёма) от удельной массы электрода при различных плотностях тока  $i$  (формула (8)). Видно, что для меньших плотностей тока  $M_{\max}$  сдвигается в сторону больших значений. Например, для плотностей тока около  $i = 5.9$  А/г оптимальным является электрод с удельной массой 20 мг/см<sup>2</sup>, а для малых токов порядка  $i = 0.34$  А/г оптимален электрод с удельной массой более 40 мг/см<sup>2</sup>. Это объясняется тем, что для малых плотностей тока менее критичным становится влияние внутреннего сопротивления СК, и возникает ситуация, когда выгоднее увеличить массу электрода, чтобы «нерабочая» доля массы (подложек и обвязки) в общей массе ячейки уменьшалась.

Хорошее согласие расчётных и экспериментальных зависимостей на рис. 3, помимо собственно результативной части, свидетельствует о справедливости заложенного при выводе уравнений (4)–(8) подхода, позволяющего спрогнозировать характеристики и облегчить оптимизацию толщины электродов применительно к конкретной конструкции и режимам работы СК.

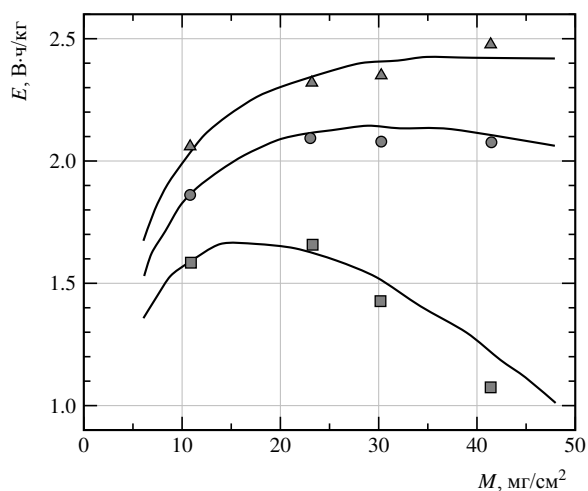


Рис. 3. Зависимость удельной энергоёмкости ячейки СК от удельной массы электрода при различных плотностях тока  $i$ : ■ – 5.9, ● – 1.3, ▲ – 0.34 А/г. Кривые – расчёт по формуле (8):  $m = 27$  мг/см<sup>2</sup>,  $\alpha = 0.385$  Ом·см<sup>4</sup>/мг,  $C_{dl} = 210, 230$  и  $250$  Ф/г для  $i = 5.9, 1.3$  и  $0.34$  А/г). Электроды изготовлены из угля ХН-00W1 методом каландрирования

Остановимся подробно на изучении влияния технологии изготовления электродов СК на их удельные электрохимические характеристики. На

рис. 4 и 5 показаны зависимости удельной энергии от плотности тока для СК на угле ХН-00W1 и угле Т-0 соответственно, с сернокислотным электролитом (4.9М H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) в расчёте на массу сухих электродов и на массу элементарной ячейки СК фильпресной конструкции, которая включает в себя суммарную массу угля, электролита, сепаратора и одной подложки-токосъёма. На рисунках представлены характеристики СК с раскатанными и напылёнными электродами. Также приведены кривые для СК с раскатанными электродами, построенные по формуле (8). Дополнительные данные представлены в табл. 2.

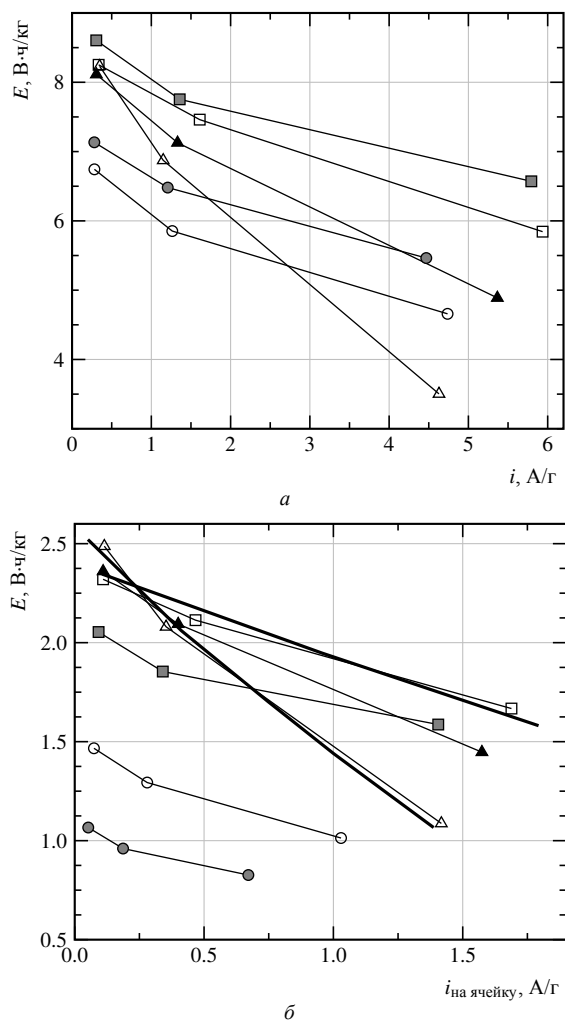


Рис. 4. Зависимость удельной энергии СК от плотности тока в расчёте на массу электродов (а) и в расчёте на массу ячейки (б) для СК с различной удельной массой электродов. Каландрирование: ■ – 10.8, □ – 23.2, ▲ – 30, △ – 41.6 мг/см<sup>2</sup>. Напыление: ● – 2.95, ○ – 5.3 мг/см<sup>2</sup>. Кривые – расчёт по формуле (8). Электроды изготовлены из угля ХН-00W1

На рис. 4 и 5 видно, что энергоёмкости СК с разными типами электродов и с разными удельными массами, как при малых токах разряда, так и при больших токах, существенно отличаются. Причины этого различны.

На угле ХН-001W при малых токах разряда раскатанные электроды имеют близкие параметры – 8–8.5 Вт·ч/кг сухого угля. Несмотря на то что удельная масса напылённых электродов была меньше, чем раскатанных, их энергетические характеристики оказались довольно низкими – 6.76–7.15 Вт·ч/кг сухого угля. Напылённые электроды хуже пропитывались. При близких плотностях электродов коэффициент  $k$  оказался значительно ниже ( $k = 1.4$ ), чем в случае раскатанных электродов ( $k = 2$ ). По всей видимости, сформированная методом напыления структура не смогла обеспечить достаточный доступ электролита в поры угля для эффективного формирования двойного электрического слоя и запасания ёмкости. Это может быть связано с особенностями Nafion, применённого в качестве связующего.

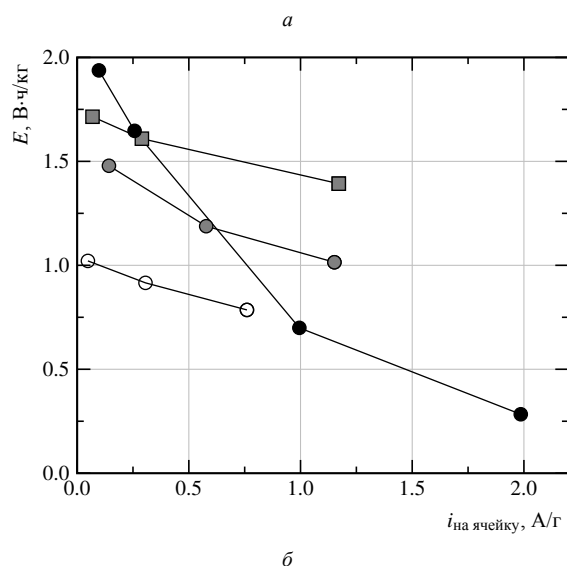
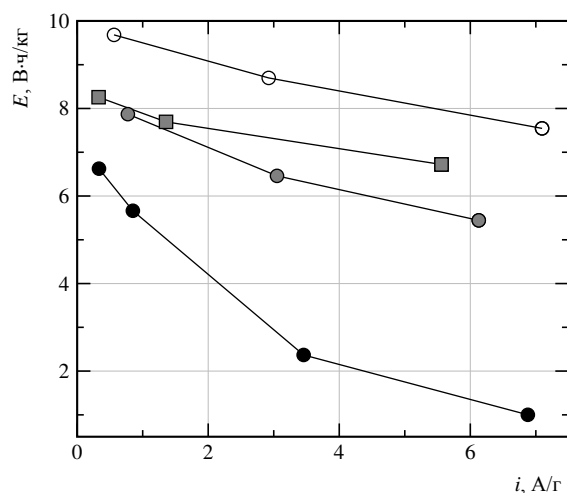


Рис. 5. Зависимость удельной энергии СК от плотности тока в расчёте на массу электродов (а) и в расчёте на массу ячейки (б) для СК с различной удельной массой электродов.  $\circ$ ,  $\bullet$  – напылённые электроды (2.1 и 7.8 мг/см<sup>2</sup>),  $\bullet$  – 5-этапное напыление с подпрессовкой электрода (14.7 мг/см<sup>2</sup>),  $\blacksquare$  – раскатанные электроды (12.3 мг/см<sup>2</sup>). Электроды изготовлены из угля Т-0

На угле Т-0 при малых токах разряда и малых толщинах энергоёмкости напылённых электродов превышают энергоёмкости раскатанных. Из табл. 2 видно, что в отличие от угля ХН-001W коэффициенты  $k$  в случае напылённых и раскатанных электродов из угля Т-0 близки 2.72 и 2.76 соответственно. В угле Т-0 присутствует объём относительно крупных мезопор, которых нет в угле ХН-001W.

При больших токах разряда сильное различие в характеристиках связано главным образом с внутренним сопротивлением. Внутреннее сопротивление СК с напылёнными электродами выше, чем при использовании электродов, изготовленных методом каландрирования. Это проявляется как на угле ХН-001W, так и на угле Т-0. Скорее всего, это связано с особенностями формирования структуры электродов при различных способах их изготовления. Напылённые электроды имеют более рыхлую структуру. Их плотности ниже, чем у электродов, изготовленных методом каландрирования. Вследствие этого контакт частиц угля друг с другом и, главным образом, с токопроводящей подложкой в случае напылённых электродов намного хуже, чем в случае раскатанных. Тем не менее, тонкие напылённые электроды показывают наилучшие характеристики даже при больших токах. Для намоточных конструкций СК с тонкими подложками-токосъёмами они могут оказаться предпочтительней раскатанных.

Напылённые электроды можно прессовать, увеличивая плотность электродов, в отличие от раскатанных, которые подвергаются сжатию при формировании, а при прессовании разрушаются. В табл. 2 в последней строке показаны результаты эксперимента, в котором электроды изготавливались из угля Т-0 с поочерёдным напылением и прессованием давлением 1000 атм в 5 этапов. Такой подход привёл к увеличению плотности электрода до 0.47 г/см<sup>3</sup> (по сравнению с 0.37 г/см<sup>3</sup> без подпрессовок) и уменьшению  $k$  до 1.57 (у электродов, изготовленных без подпрессовок, коэффициент  $k$  составлял 2,7). Однако уменьшение электролита в электродах отрицательно повлияло на их удельную ёмкость, которая составила 245 Ф/г в отличие от электродов без прессования – 296 Ф/г. Все это нашло отражение на графике зависимости удельной энергии от плотности тока: электрохимические характеристики суперконденсатора в расчёте на сухую массу электродов с такими электродами значительно ниже других вариантов, однако в расчёте на массу ячейки данный СК при малых токах разряда демонстрирует одни из лучших характеристик (см. рис. 5). При больших токах разряда энергоёмкость СК очень низкая – 1 Вт·ч/кг сухого электрода и 0.29 Вт·ч/кг ячейки. Это связано с резким возрастанием внутреннего сопро-

Таблица 2

Сравнение характеристик СК с электродами из разных углей

Марка угля	Способ изготовления электродов	Толщина электрода, мкм	$M$ , мг/см <sup>2</sup>	$k$	Плотность электрода, г/см <sup>3</sup>	Удельная ёмкость угля в электроде, Ф/г	Удельное внутреннее сопротивление (ESR), Ом·см
XH-00W1	Раскатка	400	23.2	2	0.58	245	4.4
	Напыление	57	2.95	1.4	0.52	210	48
T-0	Раскатка	300	12.3	2.76	0.41	280	4.5
	Напыление	210	7.8	2.72	0.37	296	28
	Напыление, 5 этапов	310	14.7	1.57	0.47	245	75

тивления СК до значения 75 Ом·см (см. табл. 2), что, по всей видимости, обусловлено недостатком электролита в системе и затруднённой транспортной доступностью.

Сохранение электрической ёмкости СК при уменьшении количества электролита в электродах является одним из направлений повышения удельных характеристик СК. Однако просто откачать из электрода избыточное количество электролита можно лишь в небольших пределах: при избыточном удалении электролита начинает резко увеличиваться внутреннее сопротивление СК и падает ёмкость. Вероятно, теряется связность электролита по крупным транспортным макропорам между микропорами, в которых главным образом происходит формирование двойного электрического слоя.

Обобщая вышеописанное, можно сказать, что технология изготовления электродов СК играет важную роль при решении задачи повышения удельных характеристик СК в расчёте на массу конструкции. Избыточное количество электролита в электродах приводит к сильному падению удельных характеристик. Недостаток электролита сильно сказывается на внутреннем сопротивлении и запасаемой ёмкости. Таким образом, результаты данного исследования инициируют новую работу, направленную на определение необходимого количества электролита в электродах главным образом путём оптимизации внутренней микромезопористой структуры активированного угля и макропористой структуры электродов. (Результаты работы будут опубликованы в ближайшем будущем.)

С точки зрения дальнейшего внедрения данных технологий в массовое производство суперконденсаторов технология каландрирования более предпочтительна, так как она легче реализуема. С её помощью можно изготавливать электроды больших толщин, обладающих низким сопротивлением и достаточно высокими энергоёмкостями. Технология напыления

может найти применение в специализированных нишах.

## ВЫВОДЫ

В работе показано, что, экспериментально определив параметры СК и зная массу обвязки устройства, можно рассчитать массовую плотность электродов (мг/см<sup>2</sup>), при которой удельная энергоёмкость всего устройства для данного тока разряда будет максимальна.

Получены экспериментальные данные основных характеристик суперконденсаторов с серной кислотой в качестве электролита (4.9 МН<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) с раскатанными и напылёнными электродами из угля марки XH-00W1 (Китай) и угля марки T-0, разработанного при участии Латвийского государственного института химии древесины. Оба изученных угля обладают высокими ёмкостными характеристиками – на уровне 250 Ф/г и 300 Ф/г соответственно.

Удельные характеристики СК в расчёте на массу ячейки сильно зависят от структуры электродов, в том числе микропористой структуры активированного угля и макропористой структуры, сформированной при изготовлении электродов по различным технологиям. Метод каландрирования электродов более технологичен по сравнению с методом напыления. Он позволяет изготавливать электроды в широком диапазоне толщин. Сопротивление раскатанных электродов значительно ниже, чем у напылённых. Электрические ёмкости СК с напылёнными и раскатанными электродами близки.

Технология напыления целесообразна только при изготовлении тонких электродов.

Авторы выражают благодарность А. В. Долголаптеву (ООО «ТЭЭМП», Москва, Россия), Г. В. Добеле (Институт химии древесины, Рига, Латвия) за предоставленные образцы и рекомендации, полученные при выполнении данной работы.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Yu A., Chabot V., Zhang J. // *Electrochemical Supercapacitors for Energy Storage and Delivery: Fundamentals and Applications*. Boca Raton. Taylor & Francis Group. 2013, 377 p.
2. Ariyanayagam D. K. // *Advanced Electrode Materials for Electrochemical Supercapacitors*. // Open Access Dissertations and Theses. 2012. 113 p. <http://digitalcommons.mcmaster.ca/opensdissertations>
3. Jayalakshmi M., Balasubramanian K. // *Intern. J. Electrochemical Science*. 2008. Vol. 3. P. 1196–1217.
4. Burke A. // *Electrochim. Acta*. 2007. Vol. 53. P. 1083–1091.
5. Zhang L., Zhang F., Yang X., Long G., Wu Y., Zhang T., Leng K., Huang Y., Ma Y., Yu A., Chen Y. // *Scientific Reports*. 2013. 3:1408. P. 1–9.
6. Yang X., Cheng C., Wang Y. // *Science*. 2013. Vol. 341. P. 534–537.
7. Вольфкович Ю. М., Сердюк Т. М. // *Электрохим. энергетика*. 2001. Т. 1, № 4. С. 14–28.
8. Zhou S., Li X., Wang Z. // *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*. 2007. Vol. 17. P. 1328–1333.
9. Yun Y. S., Park H. H., Jin H. // *Materials*. 2012. Vol. 5. P. 1258–1266.
10. Xing W., Qiao S. Z., Ding R. G. // *Carbon*. 2006. Vol. 44. P. 216–224.
11. Zhao X., Chu B. T. T., Ballesteros B. // *Nanotechnology*. 2009. Vol. 20. P. 1–9.
12. Beidaghi M., Wang Z., Gu L. // *J. Solid State Electrochem.* 2012. Vol. 16. P. 3341–3348.
13. Чайка М. Ю., Азупов В. В., Горшков В. С. // *Электрохим. энергетика*. 2012. Т. 12, № 2. С. 72–76.
14. Присяжный В. Д., Глоба Н. И., Пушик О. Б. // *Электрохим. энергетика*. 2012. Т. 12, № 2. С. 77–81.
15. Drobny D. M., Tychyna S. A., Maletin Y. A. // *Proc. of the intern. conf. nanomaterials: applications and properties*. 2013. Vol. 2, № 4, 04NEA17(2 pp).
16. Школьников Е. И., Волков В. В. // *Докл. АН*. 2001. Т. 378, № 4. С. 507–510.
17. Shkolnikov E., Sidorova E., Malakhov A., Volkov V., Julbe A., Ayrat A. // *Adsorption*. 2011. Vol. 17, № 6. P. 911–918.
18. Dobele G., Vervikishko D., Volperts A., Bogdanovich N., Shkolnikov E. // *International Journal of the Biology, Chemistry, Physics and Technology of Wood*. 2013. Vol. 67, № 5. P. 587–594.
19. Dangler C., Rane-Fondacaro M., Devarajan T. S. Role of conducting carbon in electrodes for electric double layer capacitors // *Materials Lett*. 2011. Vol. 65. P. 300–303.
20. Lufrano F., Staiti P. // *Electrochim. Acta*. 2004. Vol. 49. P. 2683–2689.

REFERENCES

1. Yu A., Chabot V., Zhang J. *Electrochemical Supercapacitors for Energy Storage and Delivery: Fundamentals and Applications*. Boca Raton. Taylor & Francis Group, 2013, 377 p.
2. Ariyanayagam D. Kumarappa Advanced Electrode Materials for Electrochemical Supercapacitors. Open Access Dissertations and Theses, 2012, 113 p. <http://digitalcommons.mcmaster.ca/opensdissertations>.
3. Jayalakshmi M., Balasubramanian K. *International Journal of Electrochemical Science*, 2008, vol. 3, pp. 1196–1217.
4. Burke A. *Electrochimica Acta*, 2007, vol. 53, pp. 1083–1091.
5. Zhang L., Zhang F., Yang X., Long G., Wu Y., Zhang T., Leng K., Huang Y., Ma Y., Yu A. & Chen Y. *Porous 3D graphene-based bulk materials with exceptional high surface area and excellent conductivity for supercapacitors*, *Scientific Reports*, 2013, 3:1408, pp. 1–9.
6. Yang X., Cheng C., Wang Y. *Science*, 2013, vol. 341, pp. 534–537.
7. Volfkovich Yu. M., Serdyuk T. M. *Electrochemical energetics*, 2001, vol. 1, № 4, pp. 14–28 (in Russian).
8. Zhou S., Li X., Wang Z. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, 2007, vol. 17, pp. 1328–1333.
9. Yun Y. S., Park H. H., Jin H. *Materials*, 2012, vol. 5, pp. 1258–1266.
10. Xing W., Qiao S. Z., Ding R. G. *Carbon*, 2006, vol. 44, pp. 216–224.
11. Zhao X., Chu B. T. T., Ballesteros B. *Nanotechnology*, 2009, vol. 20, pp. 1–9.
12. Beidaghi M., Wang Z., Gu L. *J. Solid State Electrochem.* 2012, vol. 16, pp. 3341–3348.
13. Chayka M.Yu., Agupov V. V., Gorshkov V. S. *Electrochemical energetics*, 2012, vol. 12, № 2, pp. 72–76 (in Russian).
14. Prisyajny V. D., Globa N. I., Pushik O. B. *Electrochemical energetics*, 2012, vol. 12, № 2, pp. 77–81 (in Russian).
15. Drobny D. M., Tychyna S. A., Maletin Y. A. *Proceedings of the International Conference Nanomaterials: Applications and Properties*, 2013, vol. 2, no. 4, 04NEA17(2pp).
16. Shkolnikov E. I., Volkov V. V. *Reports to the academy of sciences*, 2001, T. 378, no. 4, C. 507–510.
17. Shkolnikov E., Sidorova E., Malakhov A., Volkov V., Julbe A., Ayrat A. *Adsorption*. 2011; vol. 17, no. 6, pp. 911–918.
18. Dobele G., Vervikishko D., Volperts A., Bogdanovich N., Shkolnikov E. *International Journal of the Biology, Chemistry, Physics and Technology of Wood*, 2013, vol. 67, no. 5, pp. 587–594.
19. Dangler C., Rane-Fondacaro M., Devarajan T. S. *Materials Letters*, 2011, vol. 65, pp. 300–303.
20. Lufrano F., Staiti P. *Electrochimica Acta*, 2004, vol. 49, pp. 2683–2689.

СВЕДЕНИЯ ОБ АВТОРАХ

- Атаманюк Ирина Николаевна** – стажёр-исследователь, Объединённый институт высоких температур РАН, Москва. Служебный телефон: (495) 485–94–11, e-mail: atamanjuk\_irina@mail.ru.
- Вервикишко Дарья Евгеньевна** – мл. науч. сотрудник, Объединённый институт высоких температур РАН, Москва. Служебный телефон: (495) 485–96–11, e-mail: vitkina-darya@yandex.ru.
- Григоренко Анатолий Владимирович** – науч. сотрудник, Объединённый институт высоких температур РАН, Москва. Служебный телефон: (495) 485–94–11, e-mail: presley1@mail.ru.
- Саметов Анатолий Александрович** – стажёр-исследователь, Объединённый институт высоких температур РАН, Москва. Служебный телефон: (495) 485–94–11, e-mail: paganvast@mail.ru.
- Школьников Евгений Иосифович** – заведующий отделом, Объединённый институт высоких температур РАН, Москва, ул. Ижорская, д.13, стр.2, +7 Служебный телефон: 495 485 96 11, e-mail: 2shkolnikov@ihed.ras.ru.
- Янилкин Игорь Витальевич** – мл. научный сотрудник, Объединённый институт высоких температур РАН, Москва. Служебный телефон: (495) 485–94–11, e-mail: yanilkin-igor@yandex.ru.