

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение
высшего образования
«Московский авиационный институт (национальный исследовательский
университет)»

На правах рукописи

Дителева Анна Олеговна

Разработка конструкции и технологии изготовления гибридных
конденсаторных структур

2.2.3. «Технология и оборудование для производства материалов и приборов
электронной техники»

Диссертация на соискание ученой степени кандидата технических наук

Научный руководитель: д.т.н., проф. Слепцов В.В.

Москва – 2023

СОДЕРЖАНИЕ

Введение.....	5
Глава 1. Аналитический обзор литературы.....	13
1.1 Электрические аккумуляторы	13
Проблемы литиевых аккумуляторов и пути их преодоления	15
1.2 Анализ конструкции и технологий получения электродных материалов литий-ионных аккумуляторов	15
1.2.1 Аноды на основе титаната лития $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$	16
1.2.2 Катодные материалы	17
1.2.3 Перспективные аноды на основе наноструктур материалов в углеродной матрице.....	20
1.3 Накопители электрической энергии на основе сверхъёмких конденсаторных структур и гибридных конденсаторов.....	23
1.3.1 Основные этапы развития накопителей энергии на основе сверхъёмких конденсаторных структур и гибридных конденсаторов.....	23
1.3.2 Принципы конструирования конденсаторных структур и основные функциональные параметры.....	25
1.3.3 Технологии изготовления и параметры современных электродных ячеек	29
1.4. Выводы.....	39
Глава 2. Разработка физической модели, проверка её адекватности и теоретический анализ систем накопления, хранения и транспортировки электрической энергии	41
2.1. Определение влияния площади соприкосновения на удельную энергоёмкость.....	42
2.2. Практическая проверка адекватности модели.....	45
2.3. Удельная энергоёмкость ДЭС в зависимости от конструкции электродных материалов.....	49
2.4. Кинетика электродных процессов.....	55
2.5. Механизм переноса заряда в двойном электрическом слое.....	57
2.6. Преимущества и основные недостатки ХИТ и СКС.....	61
2.7. Возможные конструкции ДЭС	64
2.8. Выводы.....	66

Глава 3. Математическое моделирование конструкций систем накопления, хранения и транспортировки электрической энергии.....	67
3.1. Гибридные конденсаторы, у которых удельная емкость, в первую очередь определяется, удельной поверхностью электродных материалов.	71
3.2. Гибридные конденсаторы с туннельно-тонким диэлектриком в двойном электрическом слое (ДЭС), у которого в широком диапазоне варьируется диэлектрическая проницаемость	75
3.3. Гибридные конденсаторы с химически активным материалом, в котором энергия накапливается в ДЭС и за счёт протекания химических реакций.....	79
3.4. Гибридные конденсаторы с химически активным материалом и с туннельно-тонким диэлектриком в двойном электрическом слое (ДЭС), у которого в широком диапазоне варьируется диэлектрическая проницаемость.....	82
3.5. Определение влияния роста рабочего напряжения от 15В за счет роста толщины диэлектрика.....	90
3.6. Выводы.....	93
Глава 4. Разработка конструкций и технологии изготовления электролитических ячеек, являющихся основой для создания гибридных конденсаторов с высокой удельной энергоемкостью	94
4.1. Тонкопленочная металлизация электродных материалов	94
Вакуумная технология металлизации электродного материала.....	95
Электроимпульсная технология осаждения наночастиц металлов на электродный материал	96
4.2. Конструкции и технология сборки гибридных конденсаторов.....	101
4.3. Методология исследования электрических характеристик конденсаторов	110
4.1.1. Исследование номинальной емкости, рабочего напряжения, токов утечки	114
4.1.2. Исследование удельной энергоемкости ячеек	115
4.1.3. Исследование удельной мощности выполняется следующим образом.....	115
4.1.4. Исследование величины пульсаций напряжения и тока	115
4.1.5. Исследование времени цикла полной зарядки	116

4.1.6. Исследование количества циклов заряд/разряд.....	116
4.2. Исследование электрических характеристик изготовленных гибридных конденсаторов.....	121
4.3. Выводы.....	124
Заключение	125
Список использованных источников	126

Введение

Актуальность работы

Системы накопления, хранения и транспортировки электрической энергии, в основном, состоят из химических источников тока (ХИТ) и ионисторов. Перспектива развития этого научно-технического направления связана, в первую очередь, с ростом их удельной энергоёмкости. Большая часть экспертов считает, что максимальное развитие мобильной энергетики требует создания источников тока с параметрами 500-1000 Вт*час/кг. Однако традиционная толстоплёночная технология производства химических источников тока (ХИТ) и конденсаторных структур не обеспечивает необходимой динамики роста удельной энергоёмкости ХИТ и высокоёмких конденсаторных структур (СКС) [4]. В настоящее время наиболее энергоёмкими источниками тока, которые производятся по толстоплёночной технологии, являются литиевые химические источники тока (ЛИТ), максимальная энергоёмкость которых составляет 260 Вт·час/кг. Эта технология основывается на формировании электродов электролитической ячейки за счёт нанесения химически активного материала толщиной 200-400мкм на металлическую фольгу, которая выполняет роль токосъёмников. В настоящее время уже в течение более 10 лет удельная энергоёмкость не растёт, а в более поздних разработках наблюдается тенденция существенного снижения удельной энергоёмкости с целью повышения уровня безопасности и долговременности функционирования. Существующая толстоплёночная технология практически исчерпала свой ресурс по увеличению энергоёмкости, безопасности эксплуатации и снижению времени зарядки. Это означает, что для достижения указанных величин необходимо использовать новые технологии, материалы и конструкции, которые обеспечат рост удельной энергоёмкости в 2-4 раза по сравнению с серийно выпускаемыми ХИТ. В дорожной карте, характеризующей этапы развития перспективной элементной базы, показано, что на первом этапе рост функциональных характеристик накопителей энергии в период с 2020 до

2027 года будет расти за счёт роста удельной энергоёмкости анода. При этом принципиально меняется конструкция анода, которая представляет из себя углеродную матрицу с высокой удельной поверхностью (500-2000 м²/г), заполненную наночастицами материалов (Si, Ge, Sn, P, и Sb).

Таким образом, перспективным анодом является наноструктурированный электродный материал, который представляет собой матрицу на основе углерода, заполненную наноструктурированным химически активным материалом, где накопление энергии будет происходить по двум механизмам (за счёт протекания электрохимической реакции и в двойном электрическом слое ДЭС). Такая электрохимическая ячейка представляет собой гибридный конденсатор. Дальнейший рост удельной энергоёмкости ХИТ до 500 Вт*час/кг и выше в дорожной карте связано с созданием металл-сернистых и металл-воздушных ХИТ, где такой анод соединяется с катодом, обеспечивающим движение к нему кислорода или серы соответственно. Во всех случаях появляются электродные материалы, которые представляют из себя углеродную матрицу с высокой удельной поверхностью, которая заполняется функциональными материалами в виде химически активных и сопутствующих материалов. Перспективными материалами для заполнения углеродной матрицы являются Li и его сплавы, Si, Al, Na, Sn, Mg, Zn, Ni, Co, Ag и ряд других материалов и их соединений. Появление нового поколения электродных материалов приводит к существенному увеличению конструкций электрохимических ячеек. Появляются сверхъёмкие конденсаторные структуры с тонким диэлектриком в двойном электрическом слое (СКС) и гибридные конденсаторы, в которых энергия накапливается как в ДЭС так и за счёт протекания электрохимических процессов. Такой подход позволяет снизить внутреннее сопротивление электролитических ячеек, что приводит к снижению тепловыделения в процессе работы и соответственно, к увеличению удельной энергоёмкости, безопасности эксплуатации.

В связи с тем, что при рассмотрении источников тока, где накопление накопления энергии и в двойном электрическом слое (ДЭС) и за счёт протекания электрохимического процесса, появляется большой спектр конструктивных решений электролитических ячеек, возникает необходимость создания физической и математической моделей, которая позволит определить основные конструктивные, материаловедческие и технологические основы перспективной элементной базы.

Разработанная математическая модель перспективных накопителей энергии, конструкция и технология изготовления гибридных конденсаторных структур внедрены в государственное задание Минобрнауки России по теме «Развитие методов математического и физического моделирования в задачах механики жидкости, газа и плазмы, применительно к аэрокосмической технике» (шифр FSFF-2023-0008), по теме "Разработка фундаментальных основ расчёта и принципов построения энергетических систем, основанных на эффекте сверхпроводимости» (шифр № 075-15-2020-770) и «Развитие методов численного моделирования высокоскоростных многофазных течений» (шифр № FSFF - 2020 – 0013).

Поэтому **целью работы** являлась разработка базовых принципов создания конструкции и тонкопленочной нанотехнологии изготовления гибридных конденсаторов на основе электролитических ячеек, обеспечивающих принципиальную возможность накопления электрической энергии с удельной энергоёмкостью для многоразовых ячеек – 350-500 Вт·час/кг на первом этапе и затем 1 000 Вт·час/кг на втором этапе.

Постановка задач:

1. Разработать физическую и математическую модели базовых перспективных конструкций электролитических ячеек гибридных конденсаторов с удельной энергоёмкостью для многоразовых ячеек 350-500 Вт·час/кг на первом этапе и 1000 Вт·час/кг на втором этапе. Определить

теоретически основные конструктивные и технологические решения, обеспечивающие кратный рост энергоемкости электродных материалов в результате накопления энергии электродных материалов в двойном электрическом слое и за счёт протекания электрохимического процесса.

2. Разработать и создать лабораторную тонкоплёночную нанотехнологию изготовления электродных материалов для гибридных конденсаторов.

3. Разработать технологию и конструкцию электролитических ячеек, являющихся основой для создания гибридных конденсаторов с высокой удельной энергоемкостью. Создать гибридные конденсаторы с удельными энергоемкостями на первом этапе 10-21 Вт·час/кг и рабочим напряжением 4,5-6В на полимерном электролите.

Научная новизна работы:

1. Научная новизна работы состоит в создании базовых принципов создания конструкции и технологии изготовления гибридных электролитических ячеек, обеспечивающих рост их удельной энергоёмкости до 300-500 Вт·час/кг и выше. В настоящее время максимальная удельная энергоёмкость достигнута у литиевых ХИТ и составляет 260 Вт·час/кг, у конденсаторов – 5-10 Вт·час/кг. Традиционная толстоплёночная технология производства ХИТ и конденсаторных структур не обеспечивает необходимой динамики роста удельной энергоёмкости ХИТ и сверхъёмких конденсаторных структур (СКС). Кардинальное увеличение удельной ёмкости может быть достигнуто за счёт разработки тонкоплёночных нанотехнологий обеспечивающих создание новых наноструктурированных электродных материалов, представляющих из себя исходную матрицу с высокой удельной поверхностью (более 1 000 м²/г), в которой располагается химически активный материал и двойной электрический слой (ДЭС) с туннельно-тонким диэлектриком с высокой диэлектрической проницаемостью и пробивным напряжением.

2. Проведено математическое моделирование конструкций перспективных накопителей энергии, таких как гибридные конденсаторы, гибридные конденсаторы с туннельно-тонким диэлектриком, гибридные конденсаторы с металл-воздушной системой, которые могут обеспечить удельную энергоемкость более 350 – 500 Вт·ч/кг.

3. Разработаны конструкции и лабораторная тонкоплёночная нанотехнология изготовления гибридных конденсаторов на основе пористого углеродного материала на полимерном электролите, выдерживающих напряжение 4,5-6В и удельной энергоёмкостью 21 Вт·ч/кг. Показана перспектива их развития в плане роста энергоёмкости и безопасности.

Практическая значимость работы:

1. Созданы физические и математические основы базовых конструкций перспективных накопителей энергии с теоретической удельной энергоемкостью более 350 – 500 Вт·ч/кг.

2. Разработана и создана лабораторная тонкоплёночная нанотехнология изготовления электродных материалов для гибридных конденсаторов на основе пористого углеродного материала на полимерном и водном электролитах.

3. Разработана конструкция пластичной углеродной матрицы на основе ткани типа «Бусофит», обеспечивающая создание электродных материалов для гибридных конденсаторов с высокой удельной энергоёмкостью.

4. Созданы гибридные конденсаторы с удельными энергоёмкостями 10-21 Вт·час/кг и рабочим напряжением 4,5-6В на полимерном электролите.

5. Результаты диссертации внедрены в проект бытового автономного прибора на предприятии ООО «НТЦ ИГД».

6. Результаты выполненной работы используются в учебном процессе в курсе лекций «Наноматериалы и нанотехнологии в производстве изделий электронной техники», «Основы конструирования электронных средств».

Основные положения, выносимые на защиту:

1. Физическая и математическая модель перспективных накопителей энергии, которая показывает возможность создания накопителя энергии с удельной энергоемкостью более 350 – 500 Вт·ч/кг – гибридный конденсатор, в котором в качестве электродного материала используется токопроводящая углеродная матрица с высокой удельной поверхностью с туннельно-тонким диэлектриком с высокой диэлектрической проницаемостью и наноструктурированным химически активным материалом (Li и его сплавы, Si, Al, Mg, Zn, Ag и др.), изготовленный по тонкопленочной нанотехнологии. Энергия в таком гибридном конденсаторе накапливается как в двойном электрическом слое ДЭС, так и за счет протекания химических реакций.

2. Лабораторная тонкопленочная нанотехнология изготовления электродных материалов для гибридных конденсаторов на основе пористого углеродного материала типа «Бусофит», модифицированного титаном.

3. Принципы конструирования гибридных конденсаторов с высокой удельной энергоёмкостью. Результаты исследования свойств пластичной углеродной матрицы, которая является основой для электродных материалов гибридных конденсаторов показали, что разработанный гибридный конденсатор имеет рабочее напряжения 4,5-6 В и удельную энергоемкость 21 Вт·ч/кг на полимерном электролите и напряжение 2,6 В и удельную энергоемкость 5 Вт·ч/кг на водном электролите.

Личный вклад автора:

Автором выполнен аналитический обзор в области перспективных накопителей энергии на основе сверхъёмких конденсаторных структур, химических источников тока и гибридных конденсаторов, конструкции и технологий получения электродных материалов и современных ячеек и их характеристик. Совместно с научным руководителем сформированы основные цели и задачи и пути их решения. Разработана математическая модель и на основании этой модели определены конструкции перспективных

накопителей энергии. К таким конструкциям относятся гибридные конденсаторы, гибридные конденсаторы с туннельно-тонким диэлектриком, гибридные конденсаторы с металл-воздушной системой, которые смогут обеспечить удельную энергоёмкость более 350 – 500 Вт·ч/кг. Автором исследовано влияние на теоретическую удельную энергоёмкость величины удельной поверхности, диэлектрической проницаемости двойного электрического слоя (ДЭС), рабочего напряжения ячейки, количества химически активного вещества, нанесенного на поверхность углеродной матрицы. Автор непосредственно разрабатывал тонкопленочную нанотехнологию изготовления электродных материалов, собирал электролитические ячейки и проводил измерения их характеристик. Результаты, приведенные в диссертационной работе, опубликованы в российских и зарубежных журналах.

Достоверность результатов подтверждается использованием современного оборудования и аттестованных методик исследований и программных продуктов, а также большого количества экспериментальных результатов и применением статистических методов обработки данных.

Апробация работы

Результаты диссертационной работы докладывались и обсуждались на следующих конференциях и симпозиумах: Международной научно-технической конференции «Вакуумная техника и технологии» (Москва, 2019, 2020), Международной конференции «Авиация и космонавтика» (Москва, 2020), Международной молодёжной научной конференции «Гагаринские чтения» (Москва 2020, 2021). Сделано 5 докладов на международных конференциях.

Публикации

По результатам выполненных исследований опубликовано 36 научных работы, 10 из которых опубликованы в рекомендованных ВАК журналах, 13 опубликованы в международных журналах (Scopus) и 9 статей в сборниках материалов и международных конференций, 4 патента.

Структура и объем диссертации

Диссертация содержит введение, 4 главы, выводы, список использованных литературных источников. Работа содержит 103 рисунка и 20 таблиц. Список используемой литературы включает 82 наименования. Общий объем диссертации составляет 134 страницы.

Глава 1. Аналитический обзор литературы

1.1 Электрические аккумуляторы

Электрический аккумулятор – химический источник тока, источник ЭДС многоразового действия, основная специфика которого заключается в обратимости внутренних химических процессов, что обеспечивает его многократное циклическое использование. Под действием электрического тока от внешнего источника можно обеспечить заряд аккумулятора, т.е. заставить электрохимические процессы идти в обратном направлении. Процессы заряда/разряда, аккумуляторов можно повторять сотни и даже тысячи раз, что обуславливает их основное преимущество перед первичными элементами. В настоящее время чемпионом по удельной энергоёмкости и соответственно по масштабу использования являются литиевые аккумуляторы. В литий-ионных аккумуляторах литий присутствует в виде ионов Li^+ , которые переносятся от одного электрода к другому через сепаратор с помощью электролита, который обеспечивает электрический контакт между анодом и катодом. Литий присутствует в решетке активного материала положительного электрода (анода), в роли которого в классических ЛИА выступает кобальтат лития LiCoO_2 , в то время как активный материал отрицательного электрода (катода) изначально представляет собой чистый углерод в той или иной форме [1-6].

При заряде ионы Li^+ из положительного электрода переносятся через объем электролита и внедряются в структуру отрицательного электрода, в то время как электроны циркулируют по внешней цепи. При этом положительный электрод окисляется, теряя x электронов ($\text{Li}_{1-x}\text{CoO}_2$), а отрицательный электрод восстанавливается, приобретая x электронов. При разряде описанный процесс идет в обратном направлении (рисунок 1.1) [7-8].

В настоящее время под термином «литий-ионные аккумуляторы» понимается целая группа принципиально разных аккумуляторов, которые схожи в плане интеркаляционного механизма работы, отсутствия металлического лития и неводной природы электролита, но значительно

отличаются друг от друга не только по конструкции и декларируемым значениям энергоемкости и мощности, но и по природе и химическому составу активных материалов (Таблица 1.1, Рисунок 1.2)

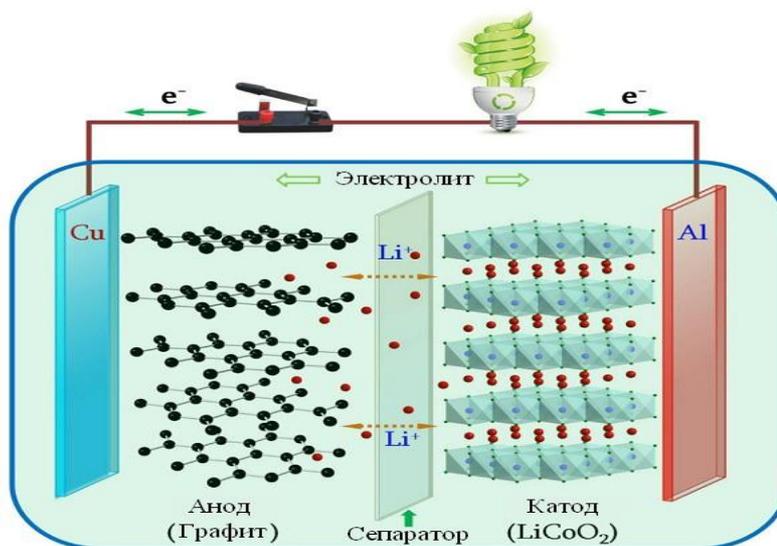


Рисунок 1.1 - Схема работы литий ионного аккумулятора (ЛИА) [9]

Сочетание LiCoO₂ с углеродом дает разность потенциалов порядка 4 В, обуславливающую высокие величины рабочего напряжения и удельной энергоемкости ЛИА по сравнению с другими аккумуляторами.

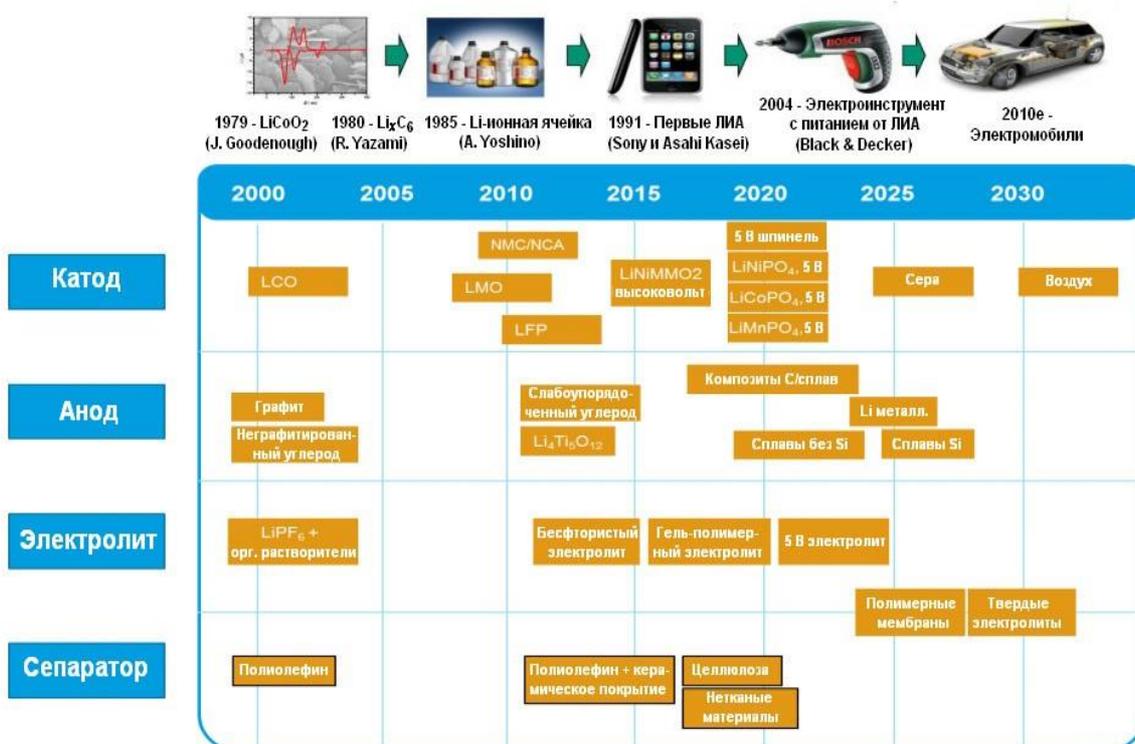


Рисунок 1.2 - История и перспективы развития ЛИА [10]

Проблемы литиевых аккумуляторов и пути их преодоления

Более двух десятков лет энергоёмкость литиевых ХИТ не имеет тенденции увеличения, т.к. нет существенных изменений электродных материалов (Таблица 1.1). [5]

Таблица 1.1 – Основные характеристики промышленных литий-ионных аккумуляторов

Система / Параметры / Единица измерения	Li_xC_6 vs. LiCoO_2	Li_xC_6 vs. LiMn_2O_4	Li_xC_6 vs. LiFePO_4	Li_xC_6 vs. $\text{LiNi}_2\text{Co}_y\text{Al}_z\text{O}_2$	Li_xC_6 vs. $\text{LiNi}_x\text{Mn}_y\text{Co}_z\text{O}_2$	$\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ vs. $\text{LiNi}_x\text{Mn}_y\text{Co}_z\text{O}_2$
Коммерческая кодировка	G/LCO	G/LMO	G/LFP	G/NCA	G/NMC	LTO/NMC
Начало внедрения	1991	1996	1996	1999	2008	2008
Весовая энергия, Вт·ч/кг	120-200	90-150	60-130	80-260	140-220	50-100
Объёмная энергия, Вт·ч/л	250-490	250-280	125-300	210-640	270-365	118-200
Весовая мощность, Вт·ч/кг	600	1000	1400-4000	1000-1900	500-4000	750-1100

В настоящее время идут активные разработки новых материалов для электродов по всему миру, но в промышленном применении использование этих материалов не наблюдается. Проблема состоит в необходимости соответствия параметров разрабатываемых электродных материалов жестким требованиям для их промышленного производства.

Наиболее перспективным направлением кардинального улучшения свойств аккумуляторов является использование наноматериалов [5,7-12]. В связи с тем, что энергоёмкость электролитической ячейки определяется в первую очередь удельной энергоёмкостью электродных материалов.

1.2 Анализ конструкции и технологий получения электродных материалов литий-ионных аккумуляторов

В настоящее время углеродные материалы продолжают занимать доминирующее положение (рисунки 1.3 и 1.4). [13-15]

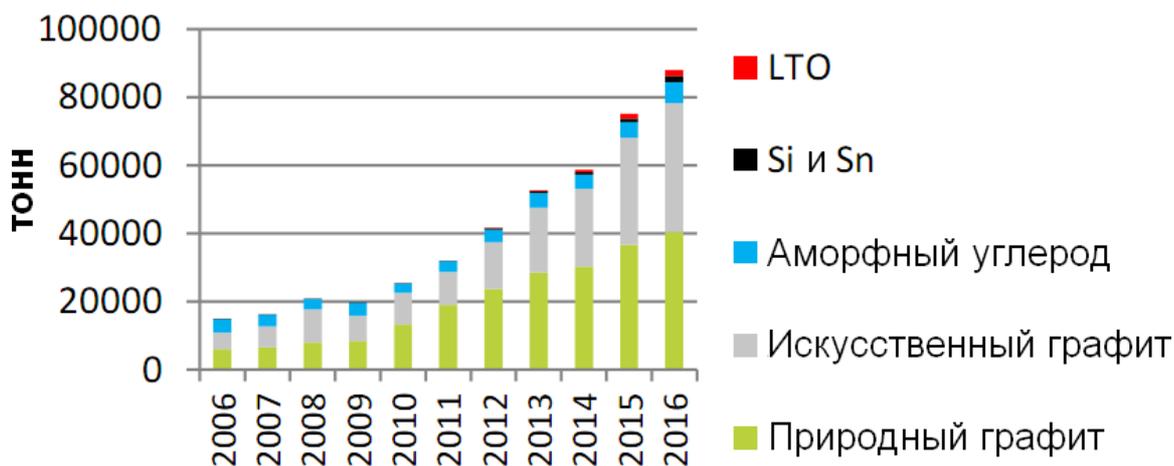


Рисунок 1.3 - Динамика рынка анодных материалов ЛИА в 2006-2016 гг. [11]

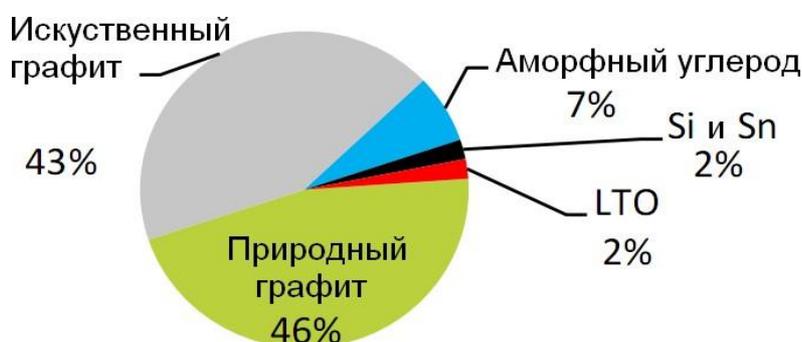


Рисунок 1.4 - Состав рынка анодных материалов ЛИА в 2016 г. [11]

Основными применяемыми в составе ЛИА углеродными материалами являются графит и аморфный углерод (рисунок 1.4). В первых коммерческих ЛИА (200 Вт·ч/л или 80 Вт·ч/кг) применялся графитированный разупорядоченный углерод. Для достижения показателей удельной энергоёмкости 295 Вт·ч/л и 120 Вт·ч/кг стали применять неграфитированный разупорядоченный углерод.

1.2.1 Аноды на основе титаната лития $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$

Альтернативой графиту выделяют титанат лития. Его решетка практически не претерпевает объемных изменений в процессе циклирования, что позволяет достичь ресурса ЛИА порядка десятков тысяч циклов (до 7000 циклов) даже при ускоренных режимах циклирования [8,16]. Такое существенное увеличение функциональных характеристик связано с повышением удельной поверхности анода на основе титаната лития. У анода

на основе углерода удельная поверхность составляет 3-5 м²/г, а у анода на основе титаната лития 100 м²/г. [15].

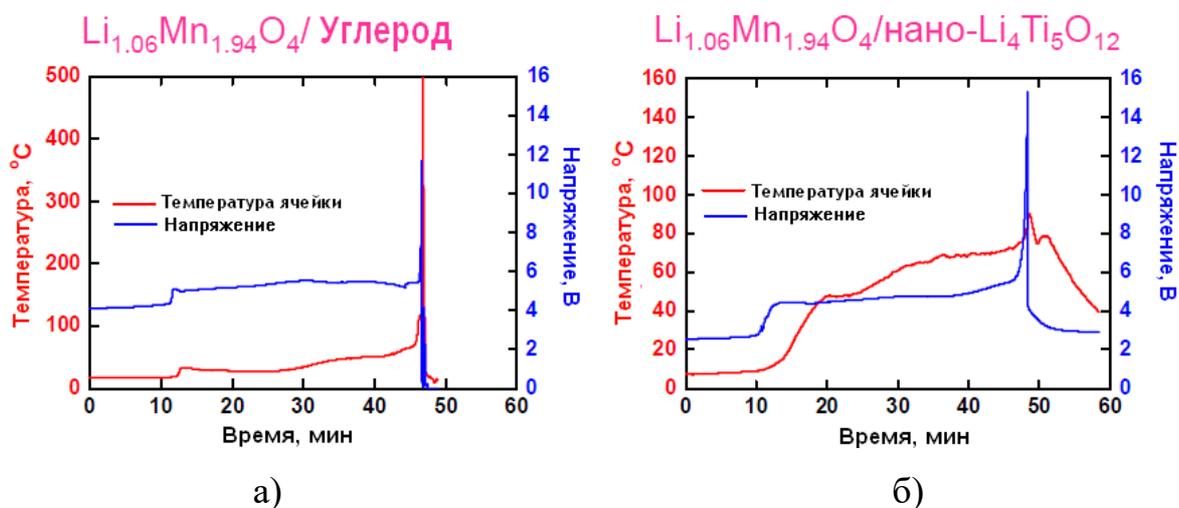


Рисунок 1.5 - Результаты испытаний на безопасность при перезаряде макетов ЛИА с катодным материалом на основе марганцевой шпинели и анодными материалами – углеродом (а) и титанатом лития (б)

Уменьшение размера частиц LTO ведет к сокращению диффузионных путей для ионов лития и электронов, что вкупе с увеличивающейся в результате этого поверхностью контакта «электрод/электролит» приводит к значительному улучшению электрохимического поведения LTO, особенно при высоких токах разряда. Дальнейшее усовершенствование материала возможно за счет покрытия наноразмерных частиц LTO электропроводящим (например, углеродным) слоем или за счет распределения частиц титаната в объеме мезопористой углеродистой матрицы [8,17]. Это также позволяет предотвратить взаимодействие LTO с органическими растворителями при циклировании и хранении ЛИА, приводящее к превращению части LTO в анатазную форму TiO_2 и выделению газов (H_2 , CO_2 , CO) и способствующее снижению ресурса аккумуляторов [17].

1.2.2 Катодные материалы

В настоящее время . Упрощенное представление кристаллических структур перечисленных катодных материалов ЛИА показано на рисунке 1.6, а сравнение их характеристик – в таблице 1.2. [1-8, 18].

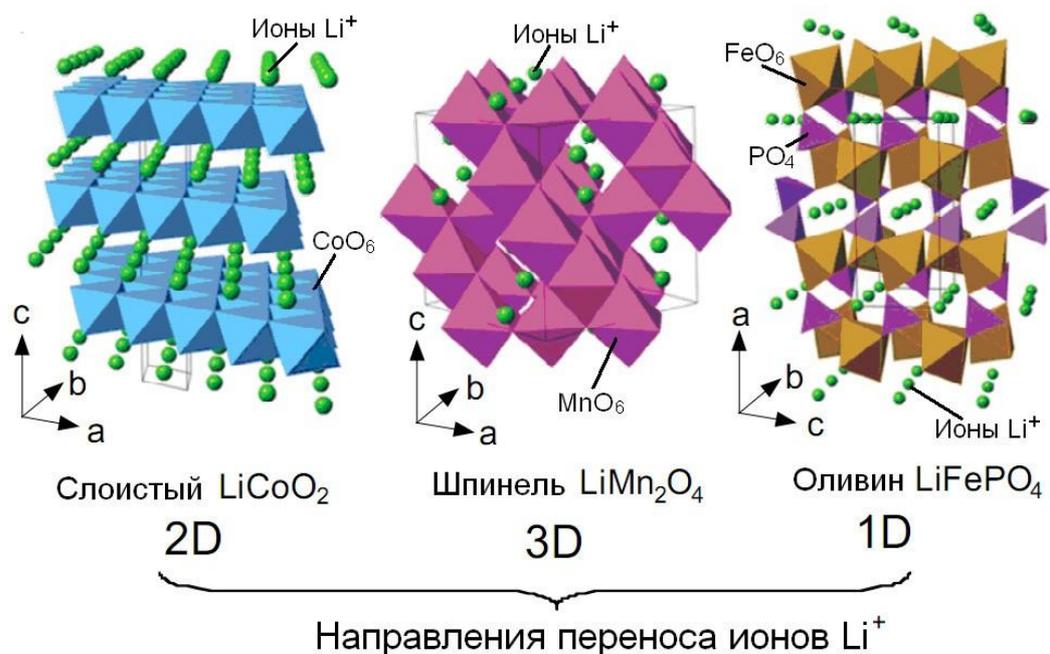


Рисунок 1.6 – Кристаллические структуры катодных материалов ЛИА [1-8,18]

Таблица 1.2 – Параметры материалов катодов коммерческих ЛИА [18]

Материал	Средний потенциал, В	Удельная емкость, $\text{mA}\cdot\text{ч}/\text{г}$	Удельная энергия, $\text{Вт}\cdot\text{ч}/\text{кг}$
LiCoO_2	3,8-3,9	140-145	546
$\text{LiNi}_{0,8}\text{Co}_{0,15}\text{Al}_{0,05}\text{O}_2$	3,7-3,8	180-200	680-760
$\text{LiNi}_{0,33}\text{Co}_{0,33}\text{Mn}_{0,33}\text{O}_2$	3,7-3,8	160-170	610-650
LiMn_2O_4	4,1	100-120	410-492
LiFePO_4	3,4-3,45	150-170	518-587

Не высокая удельная энергоёмкость литиевых катодов связана с тем, что удельная доля лития в исходном керамическом материале во всех случаях не превышает 10% от их веса. Кроме того, при переходе лития из катода в анод, полностью извлекать литий из литиевой керамики, находящейся на катоде, не представляется возможным. Это связано с тем, что при извлечении из керамики лития более 50-60%, происходят изменения в структуре катода, что снижает количество циклов заряд- разряд. Поэтому

реальная энергоёмкость катода составляет не более 5% от энергоёмкости чистого лития (Таблица 1.2).

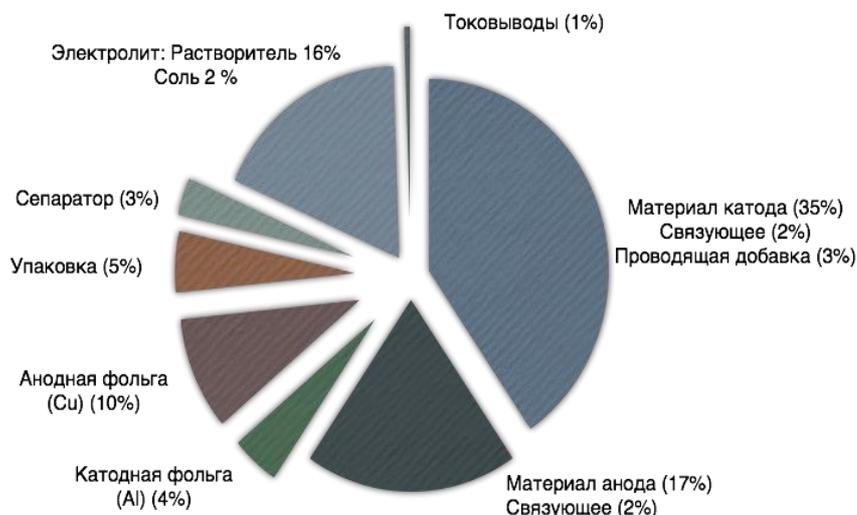


Рисунок 1.7 – Массовые доли конструктивных элементов в промышленно выпускаемых ХИТ [18]

Из рисунка 1.7 видно, что лимитирующим удельную энергоёмкость фактором, в настоящее время, является катод. Однако большое количество работ, связанных с совершенствованием конструкции существующих катодов, к существенному прорыву по росту удельной энергоёмкости не привели. Например, применение катодов с высоким содержанием никеля остается проблематичным из-за их структурной и термической нестабильности. В катодах с содержанием Ni более 80% многоступенчатый фазовый переход приводит к образованию микротрещин, что ухудшает характеристики электрода, а выделение кислорода создает риск взрыва ячейки и представляет угрозу безопасности при ее использовании [7].

В настоящее время совершенствование и рост параметров ХИТ происходит, в основном, за счет резкого совершенствования анодного материала [19-20].

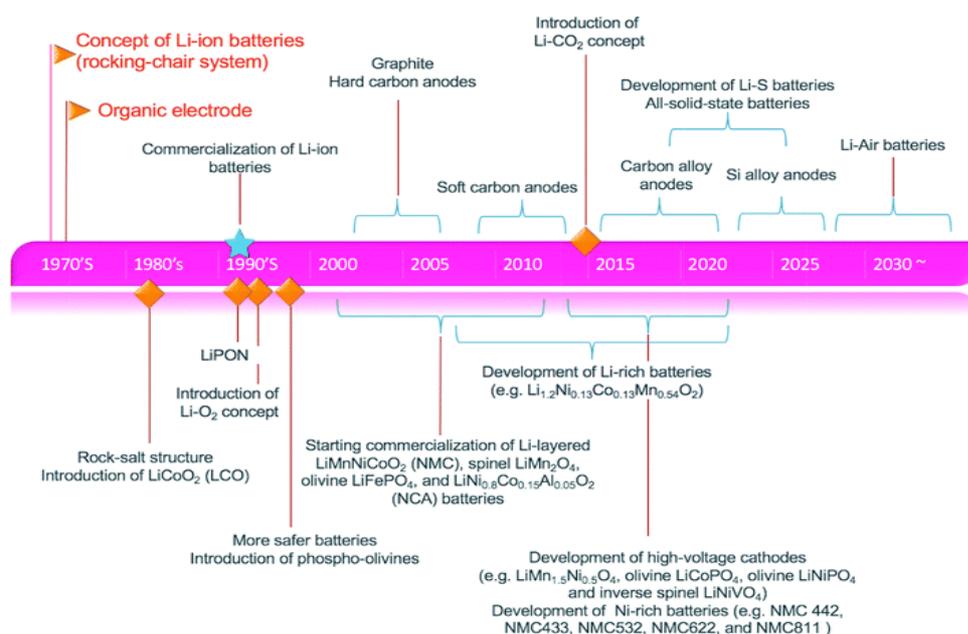


Рисунок 1.8 – Перспективы развития аккумуляторов по годам

На дорожной карте развития аккумуляторов представлены перспективы развития аккумуляторов по годам и указаны материалы анодов и катодов различных поколений. Сейчас активно развивается поколение 3 аккумуляторов. Это NMC-материалы (Li, Ni, Mg, C) с высоким содержанием Li и Ni, которые используются в качестве катода. Анод представляет из себя углерод в виде высокопористой матрицы, в которой находятся наночастицы материалов Si, Ge, Sn, P, Sb. Энергоемкость NMC-аккумуляторов сейчас составляет $\sim 150\text{-}200$ Вт·ч/кг, напряжение 4,3В.

Актуальность заключается в том, что для традиционных ХИТ такие материалы могут использоваться в качестве анода, а для конструкции воздушных ХИТ они могут применяться в качестве катодного материала.

1.2.3 Перспективные аноды на основе наноструктур материалов в углеродной матрице

Наибольшее число работ связано с созданием анода на основе углеродных материалов [8,18,19,20]. Перспективным направлением считается использование эластичных проводящих матриц на основе углерода при создании нанокompозитных структур. В качестве таких эластичных матриц могут использоваться однослойные или многослойные

графены, нанокompозитные ткани с высокой удельной поверхностью и ряд других материалов, имеющих высокую электрохимическую стабильность. На рисунке 1.9 показан пример такой эластичной матрицы на основе графена с наполнителем в виде наночастиц кремния, которая используется в качестве анода для ХИТ. Видно, что в этом случае удельная энергоёмкость анода более чем в два раза возрастает (энергоёмкость графена 1000 мАч/г) и одновременно возрастает её стабильность при росте числа циклов [21]

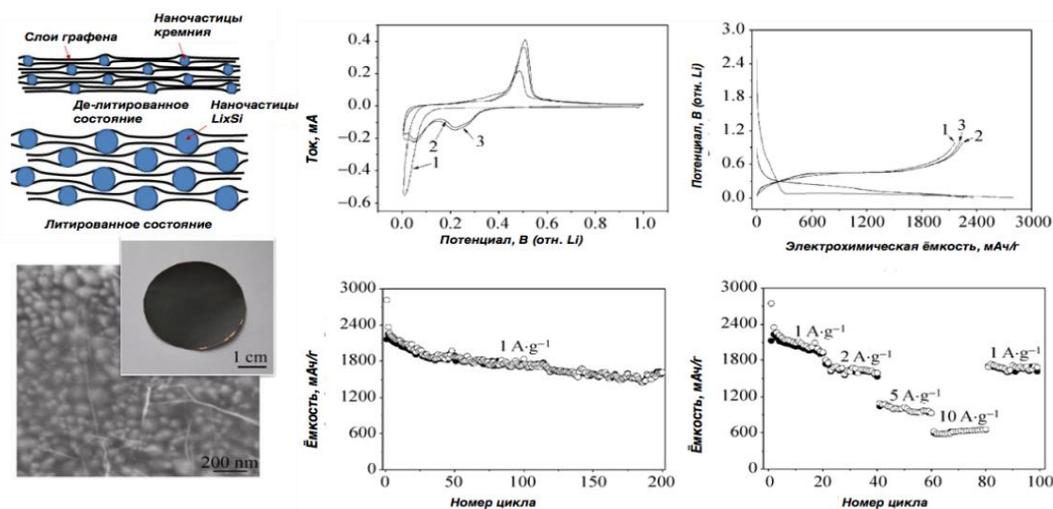


Рисунок 1.9 – Микрофотография, внешний вид анода и его электрохимические характеристики (разрядно-зарядные кривые и диаграммы зависимости удельной емкости от номера цикла нанокompозита графен-кремний) [19]

Сейчас уже существуют материалы на основе окиси графена для токообразующего компонента катода с удельной разрядной емкостью 720 мА·ч/г [18].

Перспективными материалами для заполнения углеродной матрицы являются Si, Al, Sn, Mg и ряд других материалов [7,20].

Таблица 1.3 – Соотношение технических параметров различных анодных материалов

Материал	Li*	C	Li4Ti5O12	Si	Ge	Sn	Sb	Al	Mg	Bi
Плотность, г/кб.см	0,53	2.25	3.5	2.33	5.32	7.29	6.7	2.7	1.3	9.78
Литированная фаза	Li	LiC6	Li7Ti5O12	Li4,4Si	Li4,4Ge	Li4,4Sn	Li3Sb	LiAl	Li3Mg	Li3Bi
Теоретическая удельная ёмкость, мАч/г	3862	372	175	4211	1624	993	660	992	3309	385
Теоретическая зарядовая плотность, мАч/кб.см	2047	837	613	9786	8640	7246	4422	2681	4355	3765
Изменение объема в процессе, %	100	10	1	320	300	260	200	96	100	215

Перспективные анодные материалы и дорожная карта развития ХИТ показывают, что одно из существенных направлений совершенствования источников тока связано с материалами с высокой удельной поверхностью (более 500-1000м²/г), в которую внедрены химически активные материалы. Развитие таких электродных материалов привело к разработке сверхъёмких конденсаторных структур (ионисторов) и гибридных конденсаторов. Наиболее перспективным направлением кардинального улучшения свойств аккумуляторов является использование наноматериалов. Для реализации создания ХИТ и СКС на основе наноматериалов и наноструктур используют вместо толстоплёночных технологий тонкоплёночные технологии микроэлектроники (толщина слоёв изменяется от микрометров до нанометров) [18].

В 1991 году Б. Конвей классифицировал электрохимические конденсаторы большой удельной ёмкости на СКС с двойным электрическим слоем (КДЭС), которые в русскоязычной литературе ещё называют «ионисторами», и «суперконденсаторы», основанные на фарадеевской ёмкости [10]. Однако, в современной литературе считается, что понятие «суперконденсатор» или СКС является более общим и подразделяется на

КДЭС и гибридные конденсаторы. Такая классификация основана на принципиальных различиях механизма накопления заряда, которые схематично представлены на рисунке 1.10 [18].

1.3 Накопители электрической энергии на основе сверхъёмких конденсаторных структур и гибридных конденсаторов

1.3.1 Основные этапы развития накопителей энергии на основе сверхъёмких конденсаторных структур и гибридных конденсаторов

По оценке экспертов Внешэкономбанка необходимо в течении 5-10 лет достичь энергоёмкость 450-1000 Вт·ч/кг при одновременном росте циклируемости, уровня безопасной эксплуатации, времени хранения заряда и снижения времени зарядки. Такими технологиями могут быть тонкоплёночные нанотехнологии, которые уже показали высокую эффективность концентрирования электрической энергии в современных микросхемах [20,20-25] (удельная энергия работающих в режиме функционирования современных микросхем достигает 5 кВт·ч/кг). Тонкоплёночные технологии, в отличие от толстоплёночных технологий, позволяют более эффективно использовать свойства поверхности, применяя наноструктурированные материалы и конструкции. В этом случае увеличивается число конструктивно–технологических решений, обеспечивающих создание устройств, накапливающих электрическую энергию (рисунок 1.9). Наряду с традиционными ХИТ и СКС появляются гибридные суперконденсаторы. Гибридные конденсаторы хранят энергию через обратимые заряды Фарадея, которые предполагают быстрые и обратимые электрохимические окислительно-восстановительные реакции на границе раздела между электродами и электролитом. Удельная ёмкость их часто выше, чем у электрического двухслойного конденсатора, как и плотность энергии. Здесь окислительно-восстановительные реакции происходят на поверхности электрода. В высокопроизводительных гибридных конденсаторах высокая удельная поверхность и высокая

электропроводность электродов имеют важное значение. Плотность энергии в таких структурах может достигать 352 Вт·ч/кг при плотности мощности 1.581 кВт/кг [21,26]

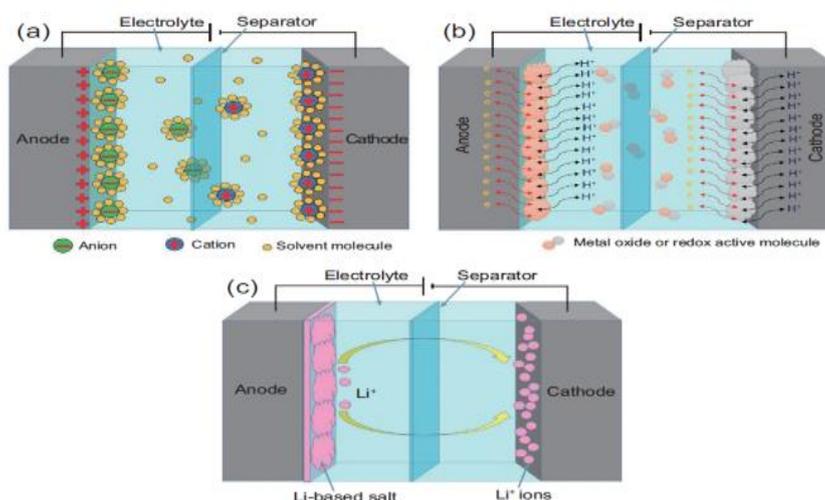


Рисунок 1.10 – Схематическое изображение (а) – традиционного электрического конденсатора на двойном электрическом слое, (в) и (с) – гибридного суперконденсатора

Таблица 1.4 – Теоретическая емкость и проводимость различных материалов [26].

Оксид	Электролит	Реакция накопления заряда	Теоретическая емкость, Ф/Г	Проводимость, С/СМ
MnO ₂	Na ₂ SO ₄	$MnO_2 + M^+ + e^- = MMnO_2$ (M может быть H ⁺ , Li ⁺ , Na ⁺ , K ⁺)	1380 (0.9 В)	10 ⁻⁵ до 10 ⁻⁶
NiO	КОН, NaOH	$NiO + OH^- = NiOOH + e^-$	2584 (0.5 В)	0.01-0.32
Co ₃ O ₄	КОН, NaOH	$Co_3O_4 + OH^- + H_2O = 3CoOOH + e^-$ $CoOOH + OH^- = CoO_2 + H_2O + e^-$	3560 (0.45 В)	10 ⁻⁴ до 10 ⁻²
V ₂ O ₅	NaCl, Na ₂ SO ₄	$V_2O_5 + 4M^+ + 3e^- = M_2V_2O_5$ (M может быть H ⁺ , Li ⁺ , Na ⁺ , K ⁺)	2120 (1 В)	10 ⁻⁴ до 10 ⁻²

RuO ₂ , xH ₂ O	H ₂ SO ₄ , Na ₂ SO ₄	$RuO_2 + xH^+ + xe^- =$ $RuO(2-x)(OH)_x(0 < x < 2)$	1200 - 2200 (1.23 В)	100 до 10 ³
---	---	--	----------------------------	------------------------

В гибридных конденсаторах в качестве химически активного материала можно использовать соли лития и других металлов, которые тонким слоем распределяются по поверхности эластичной матрицы (не более одного микрона) (Рисунок 1.11) [21,25].

Использование суперконденсаторов во многих случаях позволяет реализовывать более эффективные, экологичные и экономически обоснованные решения, а в ряде случаев перейти на принципиально новый технический и технологический уровень [27-31].

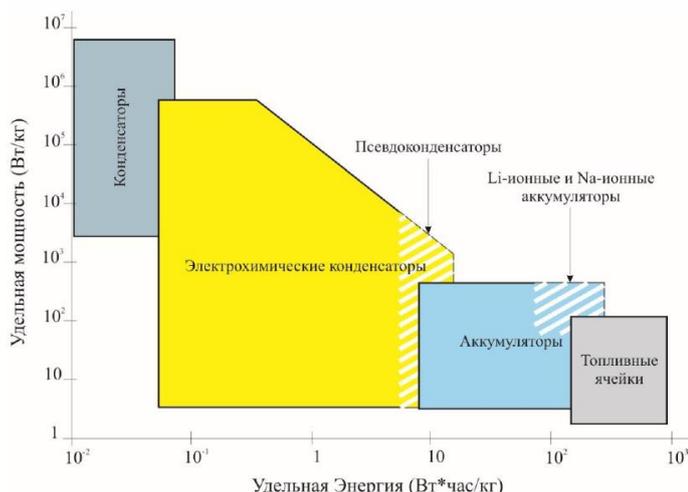


Рисунок 1.11 – Диаграмма удельной мощности для накопителей энергии

1.3.2 Принципы конструирования конденсаторных структур и основные функциональные параметры

Конденсатор с двойным электрическим слоем

Энергия в суперконденсаторе с ДЭС (Рисунок 1.12) накапливается за счет разделения заряда на двух электродах с достаточно большой разностью потенциалов между ними. Электрический заряд суперконденсатора с ДЭС определяется емкостью двойного электрического слоя.

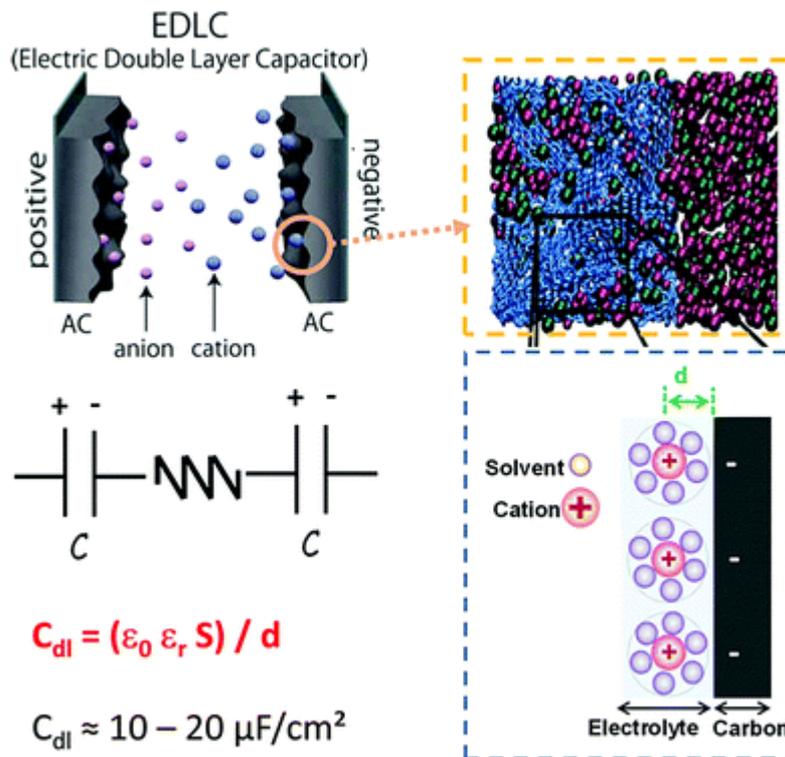


Рисунок 1.12 – Суперконденсатор с ДЭС пористыми углеродными материалами в качестве электродных материалов [31]

В отличие от обычных конденсаторов, которые хранят заряды в электрическом поле, прикладываемое через тонкий многослойный или монокристаллический слой диэлектрика, у ЭК применяется другой физический механизм - образование двойного электрического слоя на электрохимической границе между высокой площадью поверхности пористого материала электрода и электролита. [32-36]

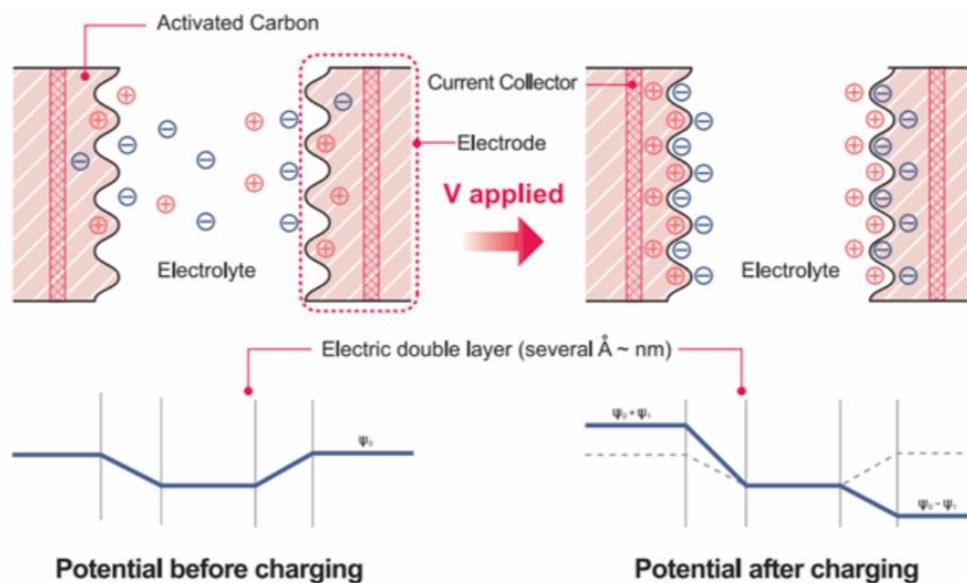


Рисунок 1.13 – Схема образования двойного электрического слоя

При подаче на электроды суперконденсатора с ДЭС напряжения (рисунок 1.13), происходит распределение ионов электролита и электронов между пористыми поверхностями электродов противоположных знаков через сепаратор. Электроды устроены таким образом, чтобы предотвратить рекомбинацию частиц. Поэтому ДЭС образуется на обоих электродах и выполняет роль диэлектрика толщиной в несколько нанометров. Сочетание большой площади поверхности электродов с нанометровой толщиной диэлектрика позволяет суперконденсаторам обладать гораздо большей емкостью (и, соответственно, плотностью энергии) по сравнению с традиционными конденсаторами. Процесс распределения зарядов протекает обратимо и без химических превращений, что позволяет достичь большого количества циклов заряда - разряда. Например, суперконденсаторы Nesscap 2.7V/6F XPTM Cell выдерживают более 500000 циклов, при разряде до 0,5 от номинального напряжения токами 100 мА/Ф и перерывом 10 сек между зарядом и разрядом [37].

Параметры суперконденсаторов с ДЭС могут быть улучшены выбором подходящего электролита. В качестве него сейчас широко используются органические и водные электролиты. Водные растворы имеют низкое значение эквивалентного последовательного соединения и меньшие требования к размеру пор, в органических электролитах выше напряжение пробоя.

Помимо электролита большую роль играют материалы электродов. Углеродные электроды перспективны большей площадью поверхности, низкая стоимость и отлаженным процессом производства (в отличие от проводящих полимеров или оксидов металлов).

Гибридные конденсаторы

В гибридных конденсаторах накопление и хранение энергии происходит в ДЭС и за счет переноса заряда между электродом и электролитом. Из-за фарадеевского процесса они имеют более высокую плотность энергии, чем суперконденсаторы с ДЭС. Большинство

электродных материалов этого типа конденсаторов включают оксиды металлов, легированный металлом углерод и проводящие полимеры [38].

Наиболее высокой мощности и плотностью энергии можно достичь в конфигурации с n-p переходом. Однако в конденсатор с n-допированным полимером имеет низкое количество циклов заряда-разряда из-за механических напряжений.

Перспективны электроды с оксидами металлов, проводящих полимеров. Потенциалом для достижения высоких значений удельной емкости обладают оксиды металлов (RuO_2 , MnO_x , Fe_3O_4 , NiO и др.), которые объединяются с углеродом, для избежания растрескивания электродных материалов.

На рис. 1.14 представлены характеристики для различных материалов электродов ЭК.

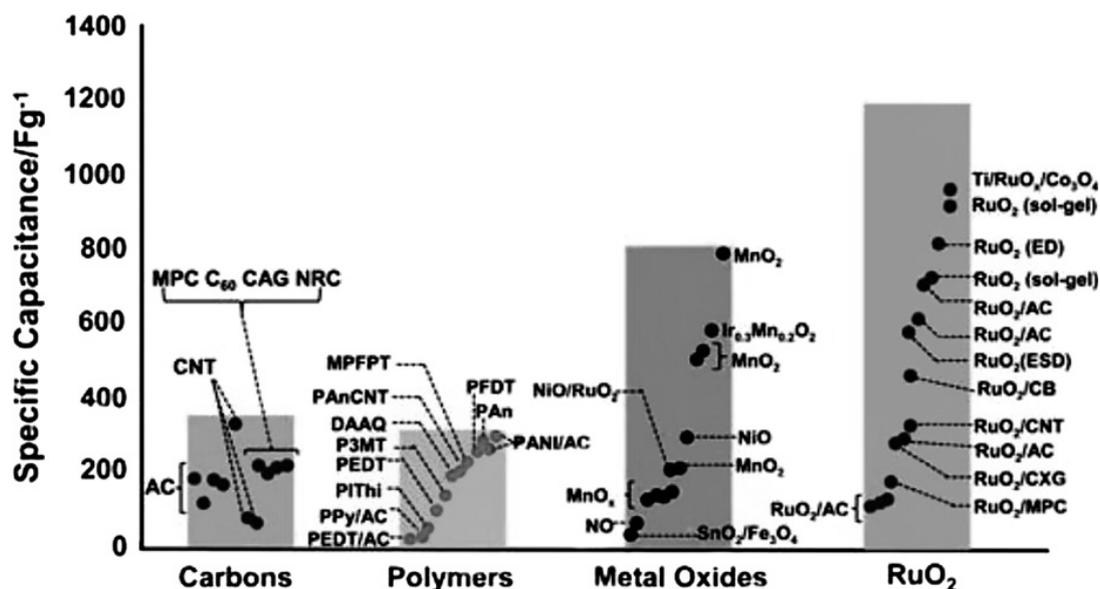


Рисунок 1.14 – Удельные емкости электродов [39]

Сочетание вышеперечисленных механизмов накопления заряда позволяет значительно (в несколько раз) повысить удельные значения емкости устройства в сравнении с суперконденсаторами с ДЭС.

На рис. 1.14 показаны вольтамперограммы в электролитических ячейках. На рисунке 1.15 (с, d) показано смешанное поведение ХИТ (рис. 1.15 а) и конденсатора (рисунок 1.15 б).

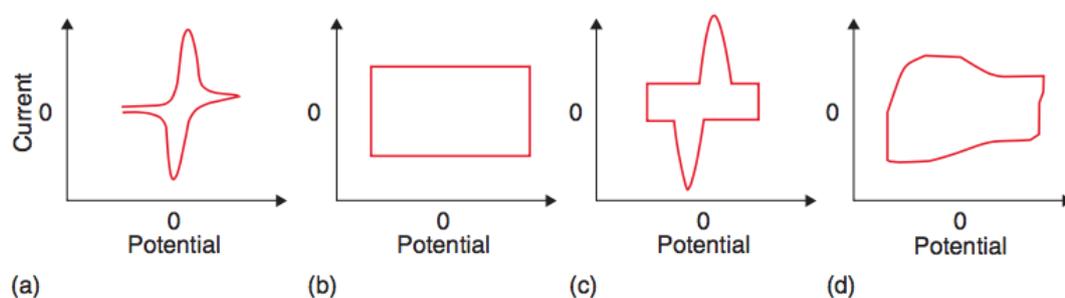


Рисунок 1.15 – Типичная циклическая вольтамперограмма в электролитической ячейке, (a) для ХИТ, (b) для конденсатора (ДЭС), (c) гибридного конденсатора (когда доминируют свойства ХИТ, например, CNT/BiO₂) и (d) гибридного конденсатора [40]

Энергия в гибридных суперконденсаторах является суммой таких емкостей двойного электрического слоя и обусловленной протеканием химических реакций.

Электроды гибридных конденсаторов выполняют из пористых материалов (1000-3000 см²/г) – графен, полипиррол, углерод-аэрогелем, углеродные нанотрубки.

В качестве электролита используют электролит на основе ацетонитрила, являющийся высокотоксичным взрыво- и пожароопасный материалом. Его альтернативой является экологически чистый органический электролит на основе ионной жидкости.

Формирование гибридных структур с высокой проводимостью на основе пластичной углеродной матрицы является одним из самых принятых методов улучшения оксидно-металлических электродов, которые имеют низкую проводимость, ограничивающую емкость, жизненный цикл и время зарядки [41].

1.3.3 Технологии изготовления и параметры современных электродных ячеек

Электродные материалы во многом определяют энергетические и эксплуатационные характеристики суперконденсаторов и должны соответствовать следующим параметрам:

- большая площадь поверхности активного материала для удельной емкости;

- высокая проводимость для обеспечения больших значений мощности;
- должен быть «идеально поляризованным» в области потенциалов, ограниченных потенциалами электрохимического разложения растворителя;
- химическая стойкость к электролиту.

Традиционные толстоплёночные технологии (рисунок 1.16) имеют сегодня широкое применение в промышленном производстве и обеспечивают масштабное производство источников тока. Существенным недостатком традиционной технологии является отсутствие движения по росту удельной энергоёмкости. Поэтому в лабораторных разработках сегодня активно развиваются новые перспективные технологии. Среди них активно рассматриваются тонкопленочные нанотехнологии.



Рисунок 1.16 – Традиционные технологии производства ХИТ и СКС

Наиболее активно применяются электродные материалы на основе углерода, оксидов металлов и проводящих полимерных материалов. Углерод в его различных полиморфных модификациях наиболее широко исследуется и используется в качестве материала для изготовления электродов суперконденсаторов. Это связано с уникальной комбинацией химических и физических свойств, таких как: высокая электропроводность, большая область поверхностной площади (до 3000 м²/г), хорошая коррозионная стойкость, высокая температурная стабильность, технологичность и совместимость в композитных материалах, относительно низкая стоимость. Свойства углерода позволяют изменять и оптимизировать электрическую

проводимость и поверхностную область, что до сих пор является объектом большого количества исследований. Основной задачей является достижение большой удельной поверхности и низкого активного сопротивления материала, при приемлемой себестоимости производства. Углерод со значениями удельной поверхности до 3000 м²/г доступен в различных модификациях, включая порошки активированного угля, углеволоконную ткань, аэрогели, нанотрубки, графен. Несмотря на то, что удельная поверхность углеродного материала оказывает ключевое влияние на результирующее значение емкости, другие факторы, такие как структура материала, распределение пор по размерам, природа поверхностных функциональных групп и электропроводность, определяют параметры производительности суперконденсаторов. Исследования в данной области направлены на разработку технологий получения углеродных материалов с заданной структурой пор и их распределением по размерам, обеспечивающими создание электродов с высокой емкостью и низким сопротивлением. [32]

Конденсатор с двойным электрическим слоем (EDLC)

Суперконденсаторы на основе графена были представлены в 2010 году Belle Dume. Разработанные изогнутые графеновые листы смогли накапливать высокую энергию 136 Вт·ч/кг. Технология ознаменовала начало этапа разработки суперконденсаторов, сопоставимых с никель-металлогидридными батареями [42].

В работе [43] Чен и др. сообщили о разработке трехмерного пористого углеродного материала на основе графена (3D-графен) с большой площадью поверхности 3355 м²/г. Полученный материал использовали в качестве материала положительного электрода в неводном гибридном конденсаторе. Из-за большого количества адсорбционных центров, а также высокой электронной проводимости этот 3D-графеновый материал обеспечил высокую удельную емкость в диапазоне от 148-187 Ф/г при плотностях тока от 0,096-9,55 мА/см².

Путем активации вспененного оксида графена КОН Руфф и его коллеги получили удельную поверхность около 3100 м²/г и 70 Вт·ч/кг. [44].

В Таблице 1.5 представлены характеристики суперконденсаторов на основе углерода.

Таблица 1.5 – Прогресс в разработке суперконденсаторов [42]

Год	Материалы	Разработка	Энергия	Емкость	Количество циклов	Мощность
2011	Гидроксид калия	Реструктурированный оксид графита	85 Вт·ч/кг	200 Ф/г	>10 000	—
2012	Гидроксид никеля	Композитный электрод из наноплатистин и УНТ	50.6 Вт·ч/кг	3300 Ф/г	—	—
2012	Li ₄ Ti ₅ O ₁₂ (LTO)	Наногибрид с аккумуляторным электродом	40 Вт·ч/л	—	10 000	7.5 Вт/л
2012	Никель-кобальтит	Углерод-аэрогелевые композиты	53 Вт·ч/кг	1700 Ф/г	—	2.25 Вт/кг
2013	Листы графена	Листы графена	60 Вт·ч/л	—	—	—
2013	Активированный графен	Макро- и мезопористые электроды	74 Вт·ч/кг	—	—	—
2013	Na _x MnO ₂	Нанопластины	110 Вт·ч/кг	1000 Ф/г	—	—
2013	Графеновые электроды	Трехмерные пористые графеновые электроды	98 Вт·ч/кг	231 Ф/г	—	—
2013	Углеродные нанотрубки	Вертикально выращенные УНТ	13.50 Вт·ч/кг	—	300 000	37.12 Вт/г
2014	Ru _{0,95} O _{0,2} ^{0,2-} / Nb ₃ O ^{0,95} /Ru _{0,95} нанолитовые ультратонкие конденсаторы	Нанолитовые ультратонкие конденсаторы	—	27.5 мкФ/см ²	—	—
2015	Графен лазер/MnO ₂	Гибридный конденсатор	42 Вт·ч/л	—	10 000	10 кВт/л
2015	Графен	Гибкие и лазерно-	—	9	—	0.02

		индуцированные суперконденсаторы		мФ/см ²		мА/см ²
2016	WO ₃ /2D WS ₂	Дихалькогениды переходных металлов	100 Вт·ч/л	—	30 000	1 кВт/л

Тэн Ким, Гюджин Юнг в своей работе [45] продемонстрировали изготовление высокопористого графена иерархической структурой пор. Плотность энергии и плотность мощности элемента, собранного с помощью этого углеродного электрода, составляют 74 Вт·ч/кг и 338 кВт/кг, а объемные значения составляют 44 Вт·ч/л и 199 кВт/л.

В таблице 1.6 приведены основные характеристики электродных материалов перечисленных технологий.

Таблица 1.6 – Основные характеристики электродных материалов.

Электрод	Электролит	Удельная ёмкость	Плотность мощности	Плотность энергии	Возможность удерживания
Hollow graphene	1-ethyl-3-methylimidazolium tetra uorobo- rate/acetonitrile (EMIMBF4 /AN)	298 Ф/г	1000	35 Вт.час/Кг	
Exfoliated rGO	1-ethyl-3-methylimidazolium tetra uorobo- rate/acetonitrile (EMIMBF4 /AN)	166 Ф/г	250 кВт/Кг	70 Вт.час/Кг	97% после 10000 _{SEP} циклы
Graphene made porous carbon	1-ethyl-3-methylimidazolium bis(triuoromethylsulfonyl) imide, [EMIM][TFSI] and Acetonitrile in 1:1 ratio	174 Ф/г	338 кВт/Кг	74 Вт.час/Кг	94% после 1000 _{SEP} циклы

Гибридные сверхъёмкие конденсаторные структуры

Amit Кумар и его коллеги осуществили полимеризацию анилина в присутствии цинка ацетат дигидрата [Zn(CH₃COO)₂·2H₂O] и графена nanoplates. Эти композиты показали емкость 989 Ф/г и 352 Вт·ч/кг при плотности мощности 1,581 кВт/кг [46].

Ву и его коллеги изготовили трехмерный гидрогель из графена и наночастиц MnO_2 для суперконденсаторов. Суперконденсатор показал плотность энергии 212 Вт·ч/кг [47].

Оксиды железа, в частности Fe_2O_3 и Fe_3O_4 , привлекли широкое внимание исследователей в качестве потенциальных анодных материалов для гибридных конденсаторов, однако их большое расширение в объеме и ограниченная электропроводность препятствуют их дальнейшему практическому применению. Создание наноструктур и включение их в высокопроводящую матрицу являются эффективными способами преодоления вышеуказанных проблем. Ян и др. разработали электродный материал из наносфер Fe_3O_4 на графеновых нанол листах. Суперконденсатор графен/ Fe_3O_4 // графен/ MnO_2 продемонстрировал превосходную плотность энергии 87,6 Вт·ч/кг и стабильность циклирования с сохранением емкости на 93,1% после 10 000 циклов. [48]

Ведутся разработки гибридных конденсаторов с RuO_2 , который обладает хорошей коррозионной стойкостью к кислотным и щелочным средам. Однако одной из самых больших проблем электрода RuO_2 является серьезная агломерация во время циклирования. Сао и др. изготовили наноструктурный материал, состоящий из наночастиц RuO_2 (диаметром 1,9 нм), закрепленных на графеновых нанол листах и углеродных нанотрубках, которые могут эффективно ингибировать явление агломерации. Вэй и др. изготовили асимметричный суперконденсатор на основе сотоподобного NiO -катода (синтезированные мезопористые микросферы NiO в виде сот) и анода rGO , который достиг 23,25 Вт·ч/кг и превосходной плотности мощности 9,3кВт/кг. [48]

Передовая гибридная система на основе графена была разработана в [49] с целью сочетания преимуществ литий-ионных батарей и суперконденсаторов (Рисунок 1.17). Разработанный гибридный конденсатор, состоящий из вставленного графена $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ (LTO), композитного анода (G-LTO) и трехмерного пористого графен-сахароза катода, показал

сверхвысокую плотность энергии в 95 Вт·ч/кг в диапазоне напряжений от 0 до 3 В.

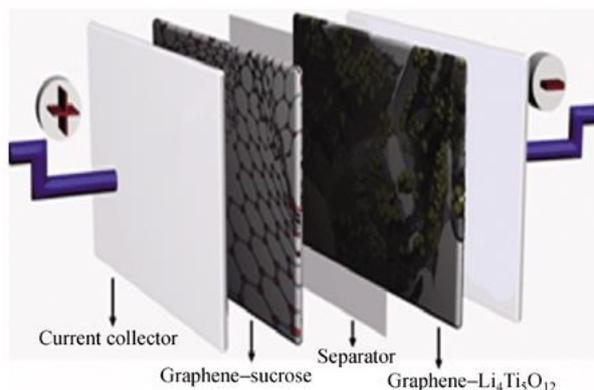


Рисунок 1.17 – Гибридный конденсатор на основе графена, состоящий из вставленного графена $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ (LTO), композитного анода (G–LTO) и трехмерного пористого графен–сахароза катода [49].

Ионно-литиевый конденсатор полностью изготовленный на основе графена показан в работе [50]. Катод (аккумуляторный электрод) изготовлен из связующей-свободной 3Д макропористой пены, образованной из восстановленного оксида графена с покрытием наночастиц оксида (SnO_2 -rGO). Анод (конденсаторный электрод) на основе активированного восстановленного оксида графена (a-TEGO). Плотность энергии такого гибридного конденсатора составила около 200 Вт·ч/кг

В работе [51] авторами представлен гибридный электрод из МУНТ и MnO_2 , который позволили получить высокую объемную емкость 246 Ф/см³ с хорошим сохранением мощности благодаря быстрому электронному и ионному движению в электродах.

К очень стабильным кристаллическим структурам с высокой фарадеевской активностью относятся слоистые наноструктуры пятиоксида ванадия (V_2O_5). Гош с соавторами в работе [52] методом электроосаждения получили ультратонкий слой V_2O_5 на нановолокнах углеродной бумаги. Удельная емкость такого материала в электролите 2М КСl (с толщиной V_2O_5 ~3 нм) составила 1308 Ф/г, что способствует более 90 % от общей емкости (214 Ф), несмотря на низкий процент массы V_2O_5 (15 мас. %). Высокая емкость V_2O_5 связана с большой внешней площадью поверхности

углеродных нановолокон и развернутых активных центров для окислительно-восстановительных реакций в ультратонком слое V_2O_5 . В работе [47] представлены емкостные свойства нанокompозитного материала V_2O_5 /УНТ, который был получен равномерным нанесением тонкой пленки V_2O_5 на массив УНТ (рис. 1.18). Нанокompозитный материал V_2O_5 /УНТ показал значительное улучшение емкостных характеристик по сравнению с чистой пленкой V_2O_5 или УНТ.

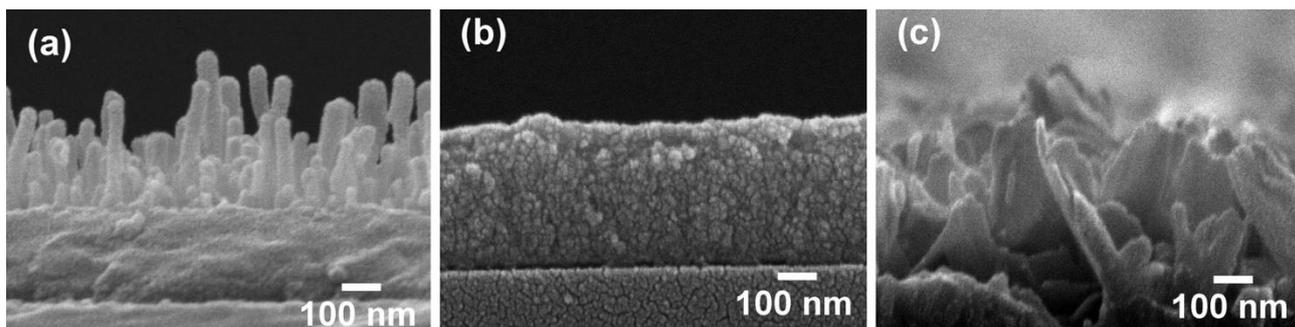


Рисунок 1.18 – ПЭМ-изображение (поперечное): (а) чистые углеродные нанотрубки; (b) пленка V_2O_5 ; (c) нанокompозит V_2O_5 /УНТ [53]

Гибридные конструкции между наноструктурными углеродными атомами и оксидами металлов, таких как NiO и Co_3O_4 , показали способность усиливать эффективность конденсаторов. В работе [48] авторы синтезировали монокристаллические шестигранные нанопластины $Ni(OH)_2$, выращенные на графеновых листах с различными степенями окисления. Удельная емкость наноструктурированного материала на основе $Ni(OH)_2$ /графеновых листов составила 1335 Ф/г при плотности тока 2,8 А/г и 953 Ф/г при 45,7 А/г.

Авторами [54] был предложен высокоскоростной лазерный синтез (ВЛС) нанокompозитов Al–C (рисунок 1.19), полученных механоактивацией в высокоэнергетической планетарной мельнице и нанесенных на алюминиевую фольгу. Было установлено, что механохимическая активация алюминия в присутствии графита и последующее высокоскоростное лазерное спекание полученного материала на подложке из алюминиевой фольги приводят к значительному росту степени его дисперсности с увеличением времени размолта и обладают удельной емкостью 23

Ф/г.

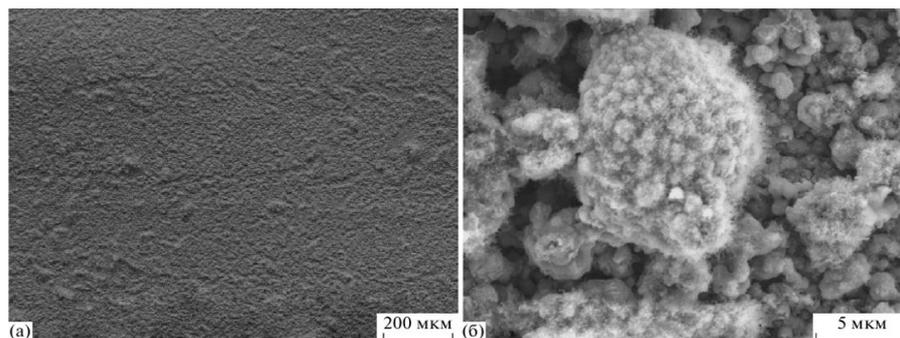


Рисунок 1.19 – СЭМ-изображения покрытия, полученного методом ВЛС механоактивированного нанокompозита Al–30 %C: (а) в обратно рассеянных электронах; (б) во вторичных электронах [54]

В дополнение к бинарным системам были исследованы тройные гибридные структуры, целью которых являлось улучшение электрохимических характеристик при объединении преимуществ всех компонентов [55]. В работе [56] представлен гибридный материал, состоящий из оксида металла (MnO_2), углеродных нанотрубок и проводящего полимера. Каждый компонент в пленке предоставляет уникальную и важную функцию для достижения оптимизированных электрохимических свойств. Углеродные нанотрубки не только обеспечивают высокую удельную поверхность для нанесения пористых наносфер MnO_2 , но также улучшают электропроводность и механическую стабильность композита. Проводящий полимер функционирует как эффективный диспергатор структур MnO_2 /УНТ и в качестве связующего материала, который улучшает адгезию к подложке и соединение между частицами в пленке. Удельная емкость тройного композитного электрода составила 427 Ф/г. При высоком массовом соотношении MnO_2 ~60 % емкость достигает 200 Ф/г. Гибридный электрод показал хорошую скорость заряда/разряда и стабильность при циклировании, сохраняя 99 % своего первоначального заряда после 1000 циклов. Воспользовавшись синергическими эффектами тройного гибридного материала, можно эффективно использовать весь потенциал всех желаемых функций каждого

компонента. Таким образом, эта структура тройного гибрида обеспечивает направление к решению потенциальных проблем, и является перспективной для высокопроизводительных электрохимических электродов нового поколения.

Чен и др. предложили углеродные нанолитые электроды для гибридных конденсаторов с ионами калия, которые показали высокую плотность энергии 149 Вт·ч/кг, выходную мощность 21 кВт/кг и длительный срок службы (сохранение емкости на 80% после 5000 циклов). В качестве другого такого примера 3D иерархические нанолитые пластины NiCo_2O_4 / углеродные нанотрубки / углеродная ткань в качестве гибкого электродного материала для электрохимических конденсаторов показали максимальную удельную емкость 1518 Ф/г при скорости сканирования 5 мВ/с в водном растворе КОН и превосходную стабильность в условиях длительного циклирования, механического изгиба и скручивания [57].

Разрабатывается все большее число гибридных материалов для электродов с улучшенной плотностью мощности и энергии. Одно из таких исследований Dubal и др. предложили гибридные комбинации электроактивных и проводящих материалов, включая широкий спектр неорганических соединений от оксидов до кластеров полиоксометалатов, проводящих органических материалов и электродов на основе углерода, как показано на рисунке 1.19 б. Также они предоставили список материалов катодного и анодного электродов, используемых для оптимизации производительности, например, для катода, $\text{Li}_{1-x}\text{Ni}_{1-y-z}\text{Co}_y\text{M}_z\text{O}_4$, Li_2Mn_2 , LiMnO_2 , MnO_2 , V_2O_8 , $\text{Li}_{1-x}\text{VOPO}_4$, and Li_xFePO_4 и для анода было исследовано большое разнообразие материалов, а также подходов, от металлического лития до графита и углеродов до сплавов, а в последнее время большой интерес вызвали наноконкомпозиты металлов, среди которых наночастицы $\text{LiMnPO}_4\text{-LiFePO}_4$ с сердцевинной и оболочкой являются интересным примером гибридных суперконденсаторов.

На рисунке 1.20 а, из всех типов суперконденсаторов

суперконденсаторы на основе гибридов демонстрируют наилучшие энергетические характеристики. Гибридные суперконденсаторы изучались меньше по сравнению с двумя другими типами, но исследователи предполагают, что в ближайшем будущем они могут превзойти самый многообещающий класс суперконденсаторов, доступных сегодня.

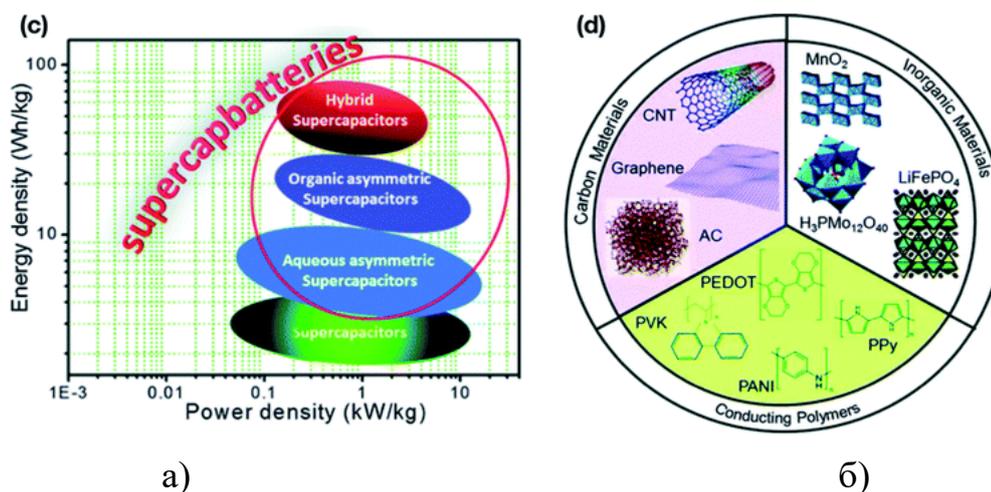


Рисунок 1.20 – График, показывающий недавнее состояние суперконденсаторов (а), и иллюстрация различных компонентов, используемых при разработке гибридных материалов для хранения энергии (б) [42]

1.4. Выводы

1. Существует достаточно много видов ХИТ, которые используются в промышленности и активно совершенствуются. Все больше внимания уделяется созданию принципиально новых автономных источников тока с накопителями энергии в двойном электрическом слое – ионисторы и сверхъёмкие конденсаторы с диэлектрическим слоем между электродами и керамические конденсаторы на основе сегнетоэлектриков.

2. Мировая электроэнергетика интенсивно развивается в направлении создания автономных систем накопления и сохранения электроэнергии, разработки новых технологий и конструкций накопителей, значительно улучшающих их эксплуатационные характеристики.

3. Существует вероятность, что автономное энергоснабжение пойдёт по пути использования комбинированных или гибридных энергетических

установок, в которых используются различного рода источники энергии и обязательно накопитель энергии, который, как буферное устройство, обеспечивает стабильность энергопитания.

4. Гибридный источник питания должен иметь не только высокие характеристики по удельной энергоёмкости и привлекательный ценовой диапазон, но и обеспечить высокую эффективность при зарядке и передаче энергии, большое число циклов быстрой перезарядки, безопасность при эксплуатации. Гибридные конденсаторы сегодня рассматриваются как перспективная элементная база для источников тока, которая полностью соответствует мировым тенденциям развития отрасли.

5. В связи с существенным расширением элементной базы и используемых материалов необходимо разработать физическую и математическую модели накопления электрической энергии в гибридных конденсаторных структурах, что позволит определить основные факторы накопления энергии.

Глава 2. Разработка физической модели, проверка её адекватности и теоретический анализ систем накопления, хранения и транспортировки электрической энергии

В работе рассматривается тонкоплёночная технология производства ХИТ, сверхъёмких конденсаторных структур (СКС) и гибридных СКС на основе унифицированного электродного материала. Такой подход позволяет на порядки снизить внутреннее сопротивление электролитических ячеек, что приводит к снижению тепловыделения в процессе работы и, соответственно, к увеличению удельной энергоёмкости и безопасности эксплуатации [58-60].

Поэтому было разработано теоретическое обоснование и физические основы тонкоплёночной технологии. Перспективность предлагаемого подхода хорошо совпадает с дорожной картой развития аккумуляторов для электромобилей. На этапе эволюционного развития ХИТ в качестве перспективных NMC-материалов рассматриваются соединения с повышенным содержанием лития и никеля (поколение 3а и 3б – Рисунок 2.1) [61-63].



Рисунок 2.1 – Дорожная карта развития аккумуляторов для электромобилей по мнению европейских аналитиков [61]

Перспективным анодом для ХИТ поколения 3а и 3б является наноструктурированный электродный материал, который представляет собой матрицу на основе углерода, заполненную наноструктурированным химически активным материалом. В связи с тем, что гибкая матрица имеет высокую удельную поверхность, накопление энергии в электродном

материале происходит по двум механизмам: за счёт протекания электрохимической реакции и в двойном электрическом слое (ДЭС) [64-66].

В результате электрохимическая ячейка источников тока 3-5 поколения представляет собой гибридный конденсатор. Дальнейшее развитие ХИТ до поколения 4 и 5 связано с созданием металл-сернистых и металл-воздушных ХИТ, где такой анод соединяется с катодом, обеспечивающим движение к нему кислорода или серы соответственно. Перспективными материалами для заполнения углеродной матрицы являются Li и его сплавы, Si, Al, Na, Sn, Mg, Zn, Ni, Co, Ag и ряд других материалов и их соединений [67-71].

Поэтому необходимо было теоретически, в первом приближении, определить основные факторы, влияющие на параметры новых перспективных материалов и определить технологические решения, обеспечивающие создание электродных материалов на основе гибкой матрицы с высокоразвитой поверхностью (более 1 000 м²/г), содержащей химически нано структурированный активный материал.

2.1. Определение влияния площади соприкосновения на удельную энергоёмкость.

Теоретическое рассмотрение процесса накопления электрической энергии в электродных материалах гибридных конденсаторов на основе термодинамического подхода, заключающегося в суммировании всех видов энергии в системе, позволяет записать формулу баланса энергии в гибридном конденсаторе в следующем виде [59]:

$$\frac{C U_k^2}{2} + \sum M_i N_i = I_H U_H t + I_k^2 R_{ESR} t, \quad (2.1)$$

где C – ёмкость;

U_k – напряжение на конденсаторе;

$M_i N_i$ – количество химически активного элемента, которое преобразуется в результате электрохимической реакции;

I_H – ток в нагрузке;

U_H – напряжение в нагрузке;

t – время разрядки или зарядки;

I_K – ток в конденсаторе;

R_{ESR} – сопротивление конденсатора.

Уравнение (2.1) характеризует идеальный конденсатор, в котором отсутствуют токи утечки.

Для упрощения ситуации можно рассматривать работу такого конденсатора при минимальных временах зарядки и разрядки. В этом случае эта модель будет максимально соответствовать работе реального гибридного конденсатора.

Это связано с тем, что ток утечки будет существенно влиять на время хранения энергии в гибридном конденсаторе, которое на порядки превышает время зарядки.

Уравнение (2.1) можно записать в следующем виде с учетом, что $C = \frac{\varepsilon \varepsilon_0 S}{d}$, а $M_i N_i$ – это количество химически активного элемента, которое преобразуется в результате электрохимической реакции:

$$\frac{\varepsilon \varepsilon_0}{2d} U_K^2 S + V_{\text{эxp}} t = I_H U_H t + I_K^2 R_{ESR} t, \quad (2.2)$$

где: $V_{\text{эxp}}$ – скорость электрохимической реакции.

Сопротивление гибридного конденсатора определяется следующей формулой:

$$r_{ESR} = \frac{r_{ESR}}{S} = \frac{1}{\rho \cdot S},$$

где r_{ESR} – удельное сопротивление;

ρ – удельная проводимость;

S – площадь электродных материалов.

Величина r_{ESR} является суммой сопротивлений целого ряда элементов, входящих в состав гибридного конденсатора:

$$r_{ESR} = r_1 + r_2 + r_3 + r_4 + r_5,$$

где r_1 – сопротивление токосъёмников;

r_2 – сопротивление анода;

r_3 - сопротивление катода;

r_4 – сопротивление электролита;

r_5 - сопротивление сепаратора.

Скорость электрохимической реакции определяется как количество вещества, изменившегося за единицу времени: $V_{\text{эxp}} = \pm \frac{d\Delta m}{dt}$.

В связи с тем, что между количеством прореагировавшего вещества и количеством прошедшего электрического тока прямая пропорциональная связь, уравнение можно записать как:

$$V_{\text{эxp}} = \pm \frac{d\Delta m}{dt} = K_3 \frac{dq}{dt} = K_3 I,$$

где:

I - сила тока;

K_3 - коэффициент пропорциональности, который является постоянной величиной для каждой реакции.

Характерной особенностью электрохимической реакции является то, что она совершается на границе раздела электрод-электролит. Поэтому скорость электрохимического процесса зависит от величины границы раздела S .

Скорость электрохимической реакции принято относить к единице поверхности и определять ее как плотность тока:

$$i = \frac{I}{S} \frac{A}{\text{см}^2} \text{ или } \frac{A}{\text{м}^2}$$

Тогда можно записать: $\sum M_i N_i = V_{\text{эxp}} S = i U_{\text{к}} S t$.

Формула (2.2) в результате может быть представлена в виде:

$$\frac{\varepsilon \varepsilon_0}{2d} U_{\text{к}}^2 S + i U_{\text{к}} S t = I_{\text{н}} U_{\text{н}} t + I_{\text{к}}^2 \frac{r_{\text{ESR}}}{S} t, \quad (2.3)$$

Уравнение (3) можно привести к следующему виду:

$$i U_{\text{к}} S t = I_{\text{н}} U_{\text{н}} t = \left(\frac{\varepsilon \varepsilon_0}{2d} U_{\text{к}}^2 + i U_{\text{к}} t - I_{\text{к}}^2 \frac{r_{\text{ESR}}}{S^2} t \right) S, \quad (2.4)$$

Видно, что удельная энергоёмкость гибридного конденсатора определяется суммой взаимосвязанных параметров: r_{ESR} , S , $I_{\text{к}}$, t .

2.2. Практическая проверка адекватности модели.

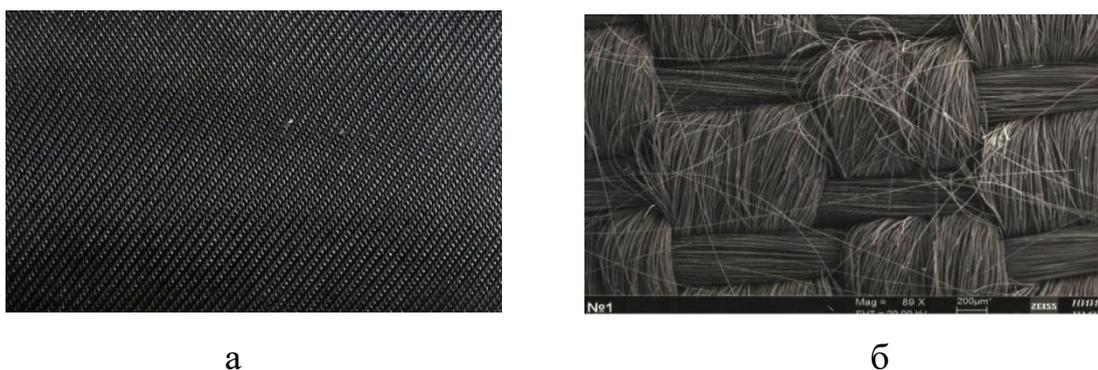
Наиболее просто показать адекватность разрабатываемой модели на зависимости энергоёмкости от площади и внутреннего сопротивления (S , r_{ESR}).

В связи с тем, что сопротивление электролита и сопротивление сепаратора с ростом площади соприкосновения снижаются и перестают существенно влиять на r_{ESR} , можно снять зависимость ёмкости конденсатора от площади при разных удельных электропроводностях электродных материалов.

В работе в качестве углеродной матрицы использовали материал типа «Бусофит», выполненный в виде тканевой ленты [59-60].

Для снижения внутреннего сопротивления и увеличения удельной поверхности электродного материала в данной работе используется металлизация отдельных волокон углеродной матрицы серебром и титаном, который является основой керамических материалов с высокой диэлектрической проницаемостью ($\epsilon < 10^7$).

На Рисунках 2.3 и 2.4 представлены фотографии поверхности исходного углеродного материала типа «Бусофит» и с нанесённым слоем металла (2,052 мкм) [72-73].

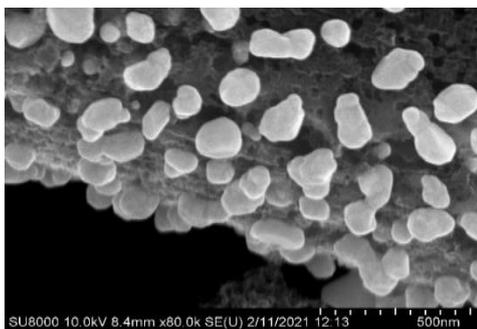


а

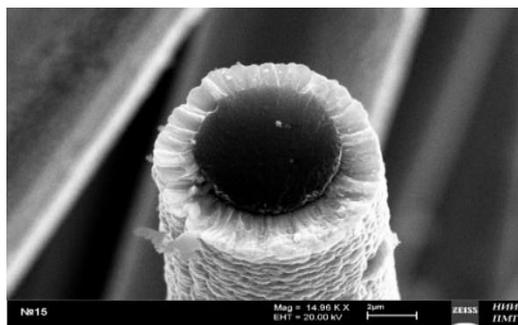
б

Рисунок 2.3 – Углеродная ткань без покрытия:

а - обычное фото; б - снимок с электронного микроскопа



а



б

Рисунок 2.4 – Углеродная ткань «Бусофит» с нанесенным слоем титана:

а - обычное фото; б - снимок с электронного микроскопа

Слой металла на ткани типа «Бусофит» снижает внутреннее сопротивление и увеличивает ёмкость электролитической ячейки.

Вторая, существенно более сложная технологическая задача - нанесение слоя металла на каждую ниточку, решается за счёт интеграции вакуумных технологий металлизации с электроимпульсными технологиями формирования наночастиц в жидкой среде.

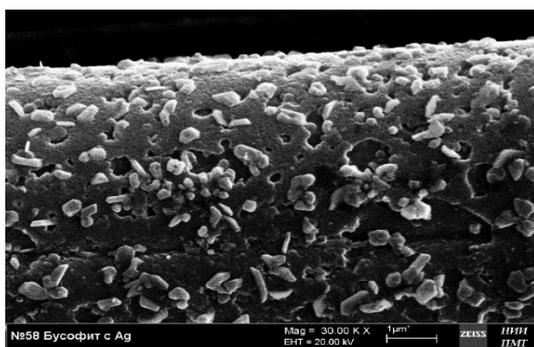
При этом, на осаждаемой поверхности выращивается плёнка, имеющая столбчатую структуру с сильно развитой поверхностью.

На сегодняшний день минимальная толщина ткани типа «Бусофит» в экспериментальном исполнении составляет 250-300 мкм, что соответствует 45-50 слоям отдельно взятых нитей, расположенных друг над другом.

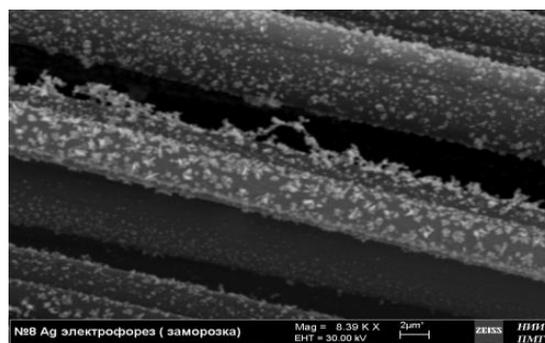
Поэтому полностью, на всю глубину, нанести сплошной слой металла на каждую нить в вакууме не удаётся.

В связи с этим, актуальной задачей является разработка технологии нанесения покрытий из жидкой фазы, когда исходная ткань полностью погружается в жидкость, содержащую наночастицы металла, которые затем позиционируются на отдельно взятые нити.

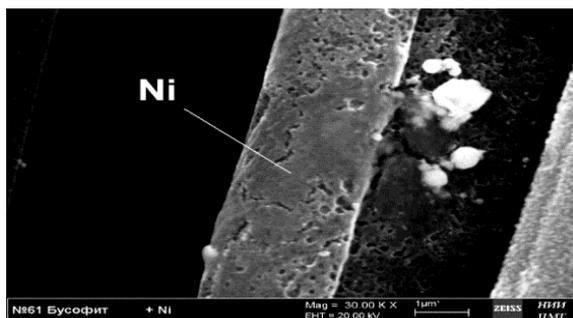
На Рисунке 2.5 представлены снимки металлизированных волокон ткани типа «Бусофит», полученные с помощью электронного микроскопа.



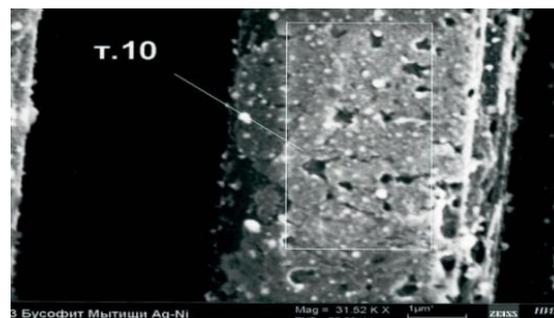
а



б



в



г

Рисунок 2.5 – Комплексная металлизация ткани типа «Бусофит» в вакууме (нанесение титана) и методом электрофореза (нанесение серебра и никеля):

а - отдельно взятая нить ткани типа «Бусофит», покрытая титаном и модифицированная наночастицами серебра;

б - модифицированная наночастицами серебра ткань типа «Бусофит», предварительно металлизированная титаном;

в - ткань типа «Бусофит», с нанесённым слоем никеля;

г - нить ткани типа «Бусофит», металлизированная серебром по никелю.

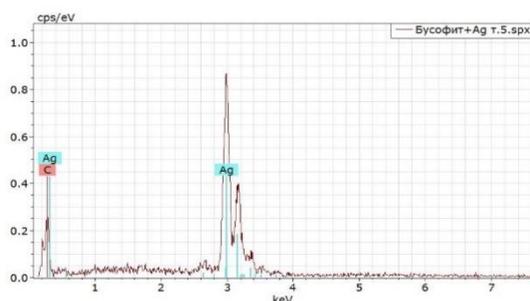
Как видно, никель осаждается на ткань «Бусофит» тонким слоем, а серебро на поверхности нити формируется в виде крупных наночастиц и кристаллитов, развивая поверхность волокна.

Эксперимент по осаждению серебра на предварительно металлизированные никелем волокна ткани типа «Бусофит» позволил получить единый слой серебра, которое осаждалось на подслое никеля также, как и на исходную ткань (Рисунок 2.5г).

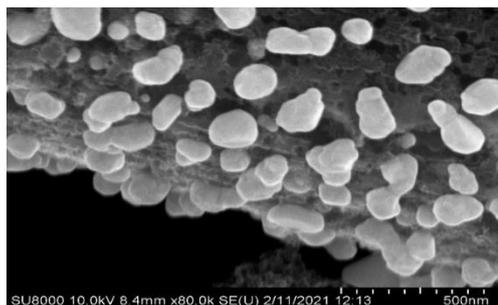
На Рисунке 2.5 показано, что при совместном осаждении титана в вакууме, а серебра и никеля из наночастиц электрофорезом, наблюдаются

разные формы шероховатости, например, образование усов (нитей), дендритов, комков, мостиков, которые могут существенным образом изменять характеристики электролитических ячеек.

Исследование состава осаждаемых покрытий позволяет сделать вывод об отсутствии посторонних примесей в процессе формирования покрытия (Рисунок 2.6а). Видно, что удаётся получить пористый титан на отдельно взятой нити ткани типа «Бусофит» (Рисунок 2.6б).



а



б

Рисунок 2.6 – Рентгеноспектральный микроанализ модифицированной нанокластерами серебра нити ткани типа «Бусофит» (а); ткань типа «Бусофит» на всю глубину обработанная наночастицами серебра (б)

Уравнение (3-4) позволяет сделать вывод о том, что энергия, поступающая в нагрузку из гибридного конденсатора, зависит от площади соприкосновения электродных материалов с электролитом (S).

Кроме того, увеличивая S при прочих равных условиях, появляется возможность снизить время зарядки гибридного конденсатора. Величину $I_H U_H t$ обычно относят к единице веса накопителя энергии и называют удельной энергоёмкостью.

Экспериментальная проверка этой зависимости представлена на Рисунках 2.7-2.8 [60], где показана зависимость удельной энергоёмкости конденсаторов от площади соприкосновения, что позволяет говорить об адекватности модели в части зависимости параметров конденсатора от площади соприкосновения.

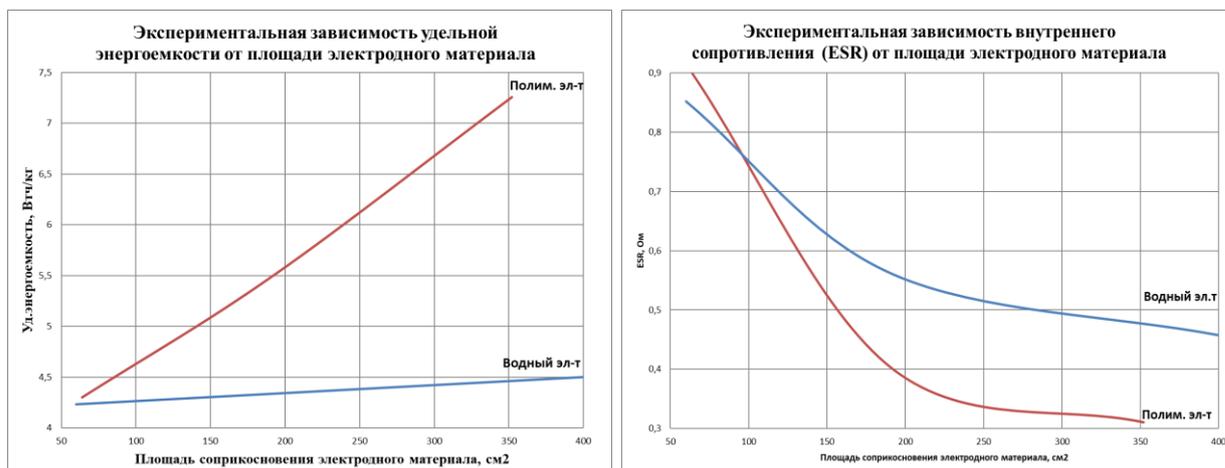


Рисунок 2.8 – Зависимость удельной энергоемкости и внутреннего сопротивления конденсатора (ESR) от площади электродного материала

В данном случае мы рассмотрели влияние конструкции ДЭС на энергоёмкость электролитической ячейки.

Выводы:

1. Зависимость удельной ёмкости конденсаторных структур от площади соприкосновения электродных материалов позволяет сделать предположение о том, что при росте поверхности соприкосновения основной вклад в величину внутреннего сопротивления конденсаторных структур вносят электродные материалы. Сопротивление электролита и сепаратора становится исчезающе маленьким. Экспериментальное подтверждение этого предположения можно видеть на Рисунках 2.3.7 и 2.3.8. Этот принцип будет в дальнейшем развит при исследовании электрического сопротивления электродных материалов.

2. Зависимость электрической ёмкости конденсаторов от площади соприкосновения позволяет говорить об адекватности модели в части зависимости параметров конденсатора от площади соприкосновения.

3. Развитие математической модели следует вести в направлении изучения влияния конструкции электродных материалов на их удельную энергоёмкость.

2.3. Удельная энергоёмкость ДЭС в зависимости от конструкции электродных материалов.

Следующим параметром, определяющим энергоёмкость гибридных конденсаторных структур (уравнение 2.4), является рабочее напряжение (U_k), удельная ёмкость в ДЭС (C , Ф/г) и энергоёмкость химически активного материала.

Анализ механизма возникновения разницы потенциалов на границе раздела в ДЭС позволяет оценить максимальную величину рабочего напряжения в традиционном конденсаторе и в гибридном конденсаторе.

Электрический потенциал, возникающий в ДЭС в соответствии с законами Липпмана [72,73], однозначно связан с поверхностным натяжением:

$$\gamma = \frac{N_0 e \alpha_s}{(2n_0^2 - 1)\mu_0} \Delta\varphi^2 + \gamma_{max}, \quad (2.5)$$

где $\Delta\varphi = \Delta\chi_{\gamma_{max}} - \Delta\chi_{\gamma}$ измеряется от потенциала электрокапиллярного максимума, как от нулевой точки отсчета;

N_0 – число молекул в единице объема,

α_s - электронная поляризуемость

μ_0 - дипольный момент молекул растворителя, контактирующего с металлом;

n_0 – показатель преломления среды.

Для простоты рассмотрим ДЭС на основе жидкого металла в контакте с электролитом, поверхностное натяжение которого легко измерить. Зависимость поверхностного натяжения от электрического потенциала или заряда выражается формулой [72,74]:

$$\gamma = \gamma_{max} - \int_{-\infty}^{\infty} \chi(z) [n_{(z)} - n_{+(z)}] dz, \quad (2.6)$$

где $n_{(z)}$ – электронная плотность по оси z , а $n_{+(z)}$ – электронная плотность в электролите.

Для конденсатора с сосредоточенными обкладками уравнение (2.6) может быть записано в следующем виде [74]:

$$\Delta\gamma = \gamma_{max} - \frac{1}{2} \Delta\chi^{M-S} \Delta\sigma, \quad (2.7)$$

где γ_{max} – поверхностное натяжение в точке электрокапиллярного максимума

$\Delta\sigma = \sigma_{\text{ЭКМ}} - \sigma_{\text{ВНЕШ}}$ – подведенный от внешнего источника заряд, локализованный на границе раздела $z = 0$.

Подставляя в уравнение (2.7) выражение для электрического потенциала в ДЭС (уравнение 2.8), получим формулу (2.9) зависимости изменения поверхностного натяжения от величины электрического заряда [74]:

$$\chi - \chi_s = \Delta\chi^{M-S} = \frac{4\pi en + R_S^2}{\epsilon_S} \cdot \frac{2\beta + (1 + \alpha^2)q}{\alpha^2 + (1 + \beta)^2}, \quad (2.8)$$

где $\Delta\chi^{M-S}$ – скачок потенциала;

$$\alpha = 2K_F R_M;$$

$$\beta = \frac{R_M}{R_S};$$

$$q = \frac{\Delta\sigma_e}{en + R_S};$$

$K_F = (3\pi^2 n_+)^{1/3}$ – волновой вектор Ферми;

$$R_M = \sqrt{\frac{\pi \hbar^2}{4me^2 K_F}} = \sqrt{\frac{\pi a_0}{4K_F}} \quad \text{– характерное расстояние, на котором}$$

экранируется электрическое поле внутри металла (R_M – аналог дебаевского радиуса экранирования в электролитах, $\hbar = \frac{h}{2\pi}$, e , m , $a_0 = \frac{\hbar^2}{me^2}$ – соответственно постоянная Планка, заряд и масса электрона и радиус Бора, $R_S = \frac{h}{2\pi\sqrt{2mW}}$ – характерное расстояние выхода электронной плотности за пределы металла - аналог длины волны де Бройля).

Величина W является независимым параметром, значение которого характеризует работу переноса электрона из объёма металла во внешнюю среду (в точку $+\infty$).

$$\Delta\gamma = \gamma_{max} - \frac{4\pi en + R_S^2 \beta}{\epsilon_S [\alpha^2 + (1 + \beta)^2]} \Delta\sigma - \frac{6\pi R_S (1 + \alpha^2)}{\epsilon_S [\alpha^2 + (1 + \beta)^2]} \Delta\sigma^2 \quad (2.9)$$

Вторая производная измерения поверхностного натяжения по заряду в приближении независимости R_S и β от заряда поверхности дает выражение для обратной емкости ДЭС:

$$\frac{\delta^2 \Delta \gamma}{\delta^2 \Delta \sigma^2} = \frac{8\pi R_S \beta (1 + \alpha^2)}{\epsilon_S [\alpha^2 + (1 + \beta)]} = -C^{-1} \quad (2.10)$$

Расчёт по уравнению (2.10) для ртутного электрода в водном растворе ($\pi_+ = 8,125 \cdot 10^{22} \text{ см}^{-3}$, $W=3,0 \text{ эВ}$ и $\epsilon_S=2$) дает величину дифференциальной ёмкости ДЭС для границы раздела ртуть-электролит $C=20 \text{ мкФ/см}^2$, что хорошо коррелирует с термодинамическими и электрофизическими методами оценки и с экспериментальными результатами.

Уравнение (2.11) позволяет определить максимальное рабочее напряжение в электролитической ячейке [72,74]:

$$U = \Delta \chi = \frac{W}{e} = -\frac{K_B T}{e} \ln \frac{2\pi e^2}{(3\pi^2)^{\frac{1}{3}} \epsilon} \cdot \sqrt{\frac{2\pi m}{n^2 K_B}} + const, \quad (2.11)$$

где W - работа выхода электрона;

ϵ - диэлектрическая проницаемость ДЭС;

m - масса электрона.

Из уравнения (11) следует, что поверхностный скачок потенциала с точностью до некоторой постоянной определяется работой выхода электрона в окружающую среду.

Эта формула, полученная на основе квантово-механических представлений, согласуется с термодинамическими подходами к определению $\Delta \chi$ [72,74].

Из уравнений (2.9-2.11) следует, что рост напряжения в ДЭС возможен за счёт правильного подбора электролита и материала, имеющего высокую удельную поверхность (более $1\ 000 \text{ м}^2/\text{г}$) и металлическую проводимость.

Выводы:

Из практики изготовления конденсаторов по толстоплёночной технологии известно, что для водных электролитов максимальное рабочее напряжение не превышает $1,3 \text{ В}$ (это потенциал разложения воды), а для полимерных электролитов достигает $4,5 \text{ В}$.

Для тонкоплёночной технологии вариативность механизмов роста напряжения в ДЭС возрастает.

Появляется возможность роста напряжения за счёт формирования тонкого слоя диэлектрика на границе раздела электролит-проводящий материал с высокой удельной поверхностью.

Например, в отличие от алюминиевых электролитических конденсаторов тонкоплёночная технология позволяет создавать тонкий слой диэлектрика без заметного снижения ёмкости ДЭС. Это, в первую очередь, связано с тем, что тонкоплёночная технология использует механизм формирования материала с высокоразвитой поверхностью методом наращивания «снизу-вверх» и получает, в основном, поверхности с преобладанием открытой пористости, а толстоплёночная технология ориентирована на материалы с порами закрытого типа.

Экспериментально это положение было подтверждено при исследовании свойств конденсаторов на основе электродных материалов с модифицированными титаном электродами и с дополнительной обработкой последних в кислотных и щелочных растворах (Рисунок 2.3.9).

Циклирование макетных образцов (Рисунок 2.9) до 50 циклов и более, показало устойчивую работу в области напряжений от нуля до 6 000 мВ. Признаков разложения электролита в указанном интервале напряжений не наблюдалось.

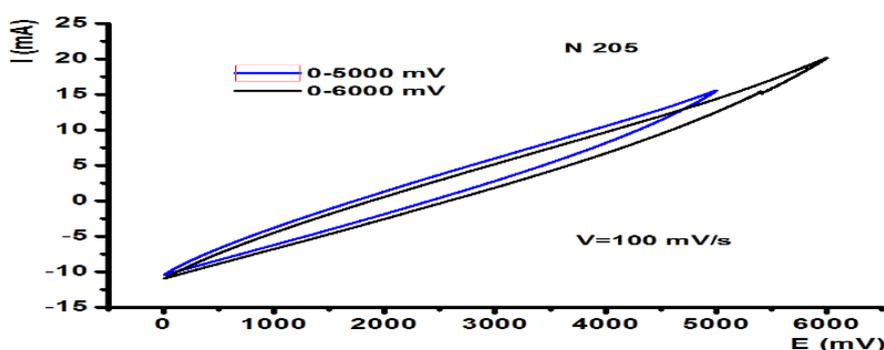


Рисунок 2.9 – Циклическая вольтамперограмма (скорость изменения потенциала 10 mV/s) симметричного конденсатора с модифицированными титаном электродами

Было проведено исследование конденсаторов с модифицированными титаном электродами с дополнительной обработкой последних в кислотных и щелочных растворах (Рисунок 2.11).

Увеличение рабочего напряжения может быть связано с распределением потенциала в слоистой структуре плёнки, состоящей из слоёв проводящего титана, оксидной плёнки на поверхности титана сформировавшейся при напылении титана и его последующем отжиге (диэлектрической плёнке), так и слоя, образовавшегося вследствие обработки модифицированных электродов в кислотно-щелочных растворах.

Образовавшаяся поверхностная плёнка тетратитаната калия является частично квазиаморфной и, возможно, включает в себя фазу полтитаната калия, который характеризуется высокими значениями диэлектрической проницаемости и также проницаемостью по водороду (Рисунок 2.10).

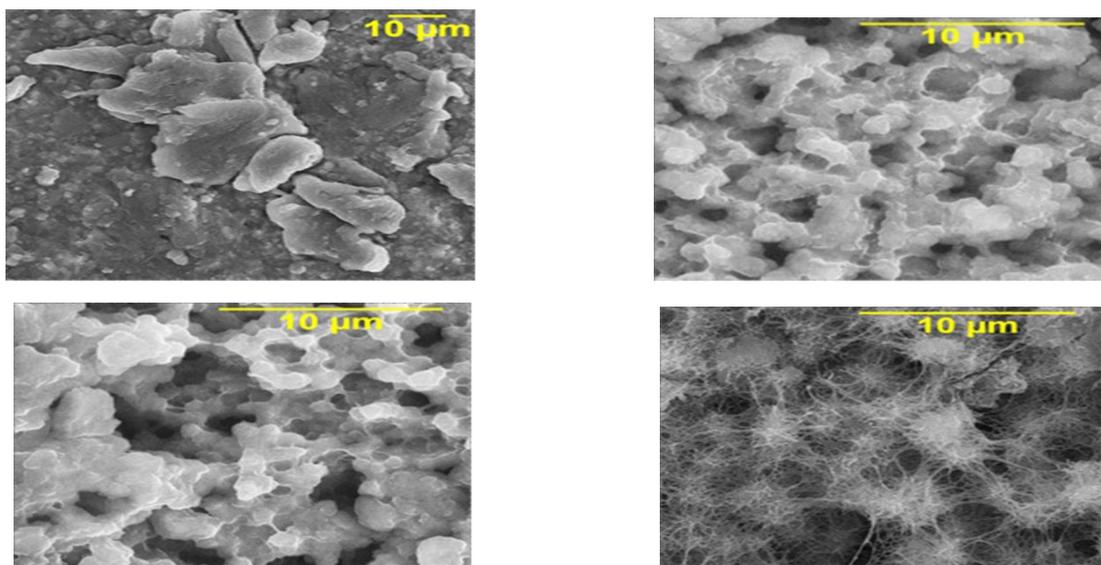


Рисунок 2.10 – Модифицированная поверхность плёнки титана с различным временем воздействия активного реагента

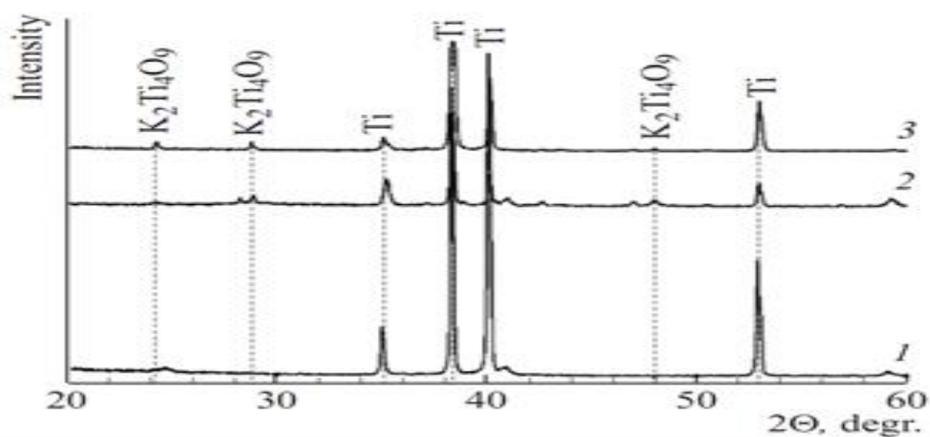


Рисунок 2.11 – Дифрактограммы модифицированных титаном электродов на основе углеродной ткани типа «Бусофит»

Вторым механизмом накопления электрической энергии является возможность в широких пределах увеличивать диэлектрическую проницаемость (ϵ) в ДЭС.

2.4. Кинетика электродных процессов

При протекании в электрохимической системе электрического тока электродный потенциал, в общем случае, не равен равновесному электродному потенциалу, его нельзя вычислить термодинамически и его величина, в отличие от равновесного электродного потенциала, зависит от силы тока.

Неравновесный электродный потенциал, при достижении стационарности процесса, может оказаться подобно равновесному электродному потенциалу, практически независящему от времени.

Это установившееся значение потенциала под током называется стационарным потенциалом [16]. Термодинамика электрохимических систем не может объяснить причины изменения электродвижущей силы (ЭДС) при переходе к необратимому состоянию и установить, как это изменение связано со скоростью электрохимических процессов, т.е. величины силы тока, проходящего через электролитическую ячейку.

В связи с тем, что скорость процессов зарядки и разрядки электролитической ячейки прямо зависит от плотности тока и является

одним из ключевых параметров, необходимо более подробно изучить эти зависимости.

Любое электродное взаимодействие представляет собой сложный гетерогенный процесс, состоящий из ряда последовательных стадий. По крайней мере, на некоторых из них процесс взаимодействия электродных материалов с электролитом в электрохимической ячейке может протекать по двум или нескольким параллельным путям.

Выяснение числа, природы и последовательности стадий, из которых складывается электродный процесс, составляет одну из главных задач исследования кинетики электродных процессов.

Возникновение электродной поляризации связано с той стадией, которая определяет скорость всего процесса, т.е. со стадией, протекающей с наименьшей скоростью.

Установление природы стадии, протекающей с наименьшей скоростью, является другой главнейшей задачей исследования кинетики электродных процессов.

Под поляризацией электрода понимают смещение потенциала под действием электрического тока от его равновесного значения. В зависимости от природы стадии, протекающей с наименьшей скоростью, можно говорить о различных стадиях перенапряжения.

Обязательной стадией любого электродного процесса является транспортировка элементов, участвующих в этом процессе. Поляризацию, связанную с уменьшением скорости на стадии транспортировки и химической реакции, обычно называют концентрационной поляризацией [72].

Скорость процессов, определяющих концентрационную поляризацию, можно увеличить и, тем самым, устранить эти эффекты за счёт роста площади соприкосновения электродных материалов с электролитом. Эти эффекты нами были продемонстрированы экспериментально (Рисунки 2.3.7, 2.3.8).

Вторым комплексом процессов, влияющих на потенциал перенапряжения, являются процессы перехода электронов через границу раздела электрод-электролит [72]. Этот комплекс процессов приводит к появлению эффектов, объединяющихся под общим названием - активационная поляризация.

2.5. Механизм переноса заряда в двойном электрическом слое

Электродный процесс может состоять из целого ряда стадий, но хотя бы одна из стадий представляет собой переход заряженной частицы через ДЭС. В связи с этим, одной из главных задач, при изучении электродных процессов, является определение механизма протекания тока через ДЭС, а затем по измеренной плотности тока, определение скорости этого процесса.

Для этого необходимо установить зависимость плотности тока от потенциала и концентрации реагирующих веществ.

При рассмотрении механизма переноса электрона из катода в электролит традиционно используется формула Ричардсона-Дэшмана и эмпирическое уравнение Тафеля, которые показывают, что расхождение между теорией и опытом не превышает 10%. Этот результат позволяет говорить о хорошем совпадении теории и опыта [72].

Процессы, происходящие на аноде, не могут быть описаны уравнением Ричарда-Дэшмана или уравнением Тафеля, поскольку эти уравнения определяют ток из металла в раствор, а в анодном процессе ток течёт в обратном направлении – из раствора в металл.

Для электронов, поглощаемых металлом из электролита, определяют уже не высоту энергетической ступеньки, на которую должны подняться электроны, а «глубину» энергетической «ямы», в которую они должны попасть [72].

Для прямоугольного барьера можно получить следующее выражение для туннельного сопротивления (R_T):

$$R_T \sim \exp \frac{2d}{h} (W \cdot m)^{\frac{1}{2}}, \quad (2.12)$$

где m – масса электрона;
 d – толщина барьера;
 W – работа выхода электрона;
 h – постоянная Планка.

В реальности формулы для туннельного тока значительно более сложные. Однако уже эти самые простые зависимости позволяют сделать предположение о том, что увеличение основных параметров электролитических ячеек для ХИТ и СКС может быть связано с созданием нового поколения перспективных конструкций электродных материалов с наноструктурированным ДЭС, имеющих существенно более широкий спектр механизмов транспорта заряженных частиц за счёт эффектов туннелирования.

Такой неупругий процесс обуславливает появление дополнительного канала для прохождения заряженных частиц.

Из формулы (2.12) видно, что свойства анодных электродных материалов зависят от толщины потенциального барьера в ДЭС.

Впервые этот механизм транспорта заряженных частиц в ДЭС предложили Фаулер и Нордгейм [74].

Используя эффект туннелирования, они объяснили основные принципы холодной электронной эмиссии при воздействии сильного электрического поля (Рисунок 2.14).

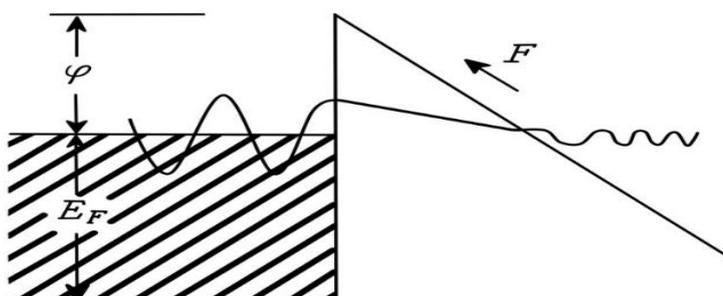


Рисунок 2.14 – Туннелирование по Фаулеру-Нордгейму

Электроны в металле удерживаются потенциальными стенками, высота которых определяется работой выхода W плюс энергия Ферми. Под

воздействием внешнего электрического поля энергетический барьер в виде «ступеньки» трансформируется в треугольный профиль.

При этом эффективная толщина «стенки» существенно уменьшается с увеличением сильного электрического поля E , позволяя электронам туннелировать через потенциальный барьер. Величина тока эмиссии в данном случае подчиняется уравнению (35).

$$I = AT^2 \exp \left[\frac{8(2m)^{\frac{1}{2}} W^{\frac{3}{2}}}{3hE_e} \right], \quad (2.13)$$

где E – величина внешнего электронного поля.

Тонкоплёночная нанотехнология позволяет обеспечить целый ряд конструктивных преимуществ электролитических ячеек за счёт создания новых перспективных конструкций ДЭС, в которых механизм протекания электрических зарядов включает эффекты туннелирования.

Эти идеи почти сразу нашли применение при исследовании туннельных явлений в системах проводник-изолятор-проводник.

Эффекты туннелирования находят широкое применение в электрохимии при использовании тонких пассивирующих покрытий и при формировании ДЭС с более высокими электрическими потенциалами на границе раздела электролит-электродный материал за счёт тонких диэлектрических слоёв [74].

Исследования ёмкостных характеристик межфазной границы металл-электролит при наличии тонких диэлектрических слоёв выявили основную особенность вольтфарадных кривых – их независимость от природы металла и его фазового состояния [74].

Еще одним механизмом переноса заряда является ток смещения, обеспечивающий перенос заряда в диэлектрических материалах.

В связи с тем, что в п.2.3.4 было показана возможность получения высокого напряжения в наноструктурированных материалах, рассмотрим влияние эффекта индуцированной поляризации на величину тока смещения.

Полная поляризация (вызывающая появление токов смещения) представляет собой сумму деформационной $P_{\text{деф}}$ и ориентационной $P_{\text{ор}}$ составляющих.

Деформационная поляризация (смещение электронов) следует за изменением напряжённости электрического поля практически мгновенно, ориентационная поляризация под действием электрического поля достигает конечной величины равной поляризации полного насыщения экспоненциально с постоянной времени релаксации [75-80]:

$$j = -j_{\text{см}} = \frac{dP}{dt} = \frac{dP}{dt} (P_{\text{деф}} + P_{\text{ор}}), \quad (2.14)$$

Из этого рассмотрения можно сделать вывод о том, что полный ток проводимости в ДЭС определяется движением всех зарядов, как свободных, так и связанных.

Тонкоплёночные нанотехнологии имеют существенно более широкие возможности по сравнению с традиционными толстоплёночными технологиями для реализации новых перспективных конструкций ДЭС и создания нового поколения электродных материалов на основе углеродной матрицы с высокой удельной поверхностью, на которой сформирован наноструктурированной ДЭС.

С целью обоснования данного положения остановимся более подробно на положении дел в производстве ХИТ и СКС на сегодняшний день.

Принципиальным отличием СКС от ХИТ является конструкция электродных материалов. В СКС используются электродные материалы с высокой удельной поверхностью (более $1000 \text{ м}^2/\text{г}$ и более) а в ХИТ, в основном используются электродные материалы с маленькой удельной поверхностью ($3 \text{ м}^2/\text{г}$) и только в последнее время появился анод на основе титаната лития, который имеет более высокую удельную поверхность ($100 \text{ м}^2/\text{г}$), который существенно улучшил целый ряд рабочих параметров ХИТ (увеличилось число циклов заряд – разряд до 10^4 , резко возросли безопасность эксплуатации и токи разряда). Рассмотрим эти преимущества более подробно.

2.6. Преимущества и основные недостатки ХИТ и СКС.

Преимущества ХИТ:

- максимальная удельная энергоёмкость ХИТ составляет 260 Вт·час/кг. Передовые позиции в этом направлении занимают литиевые источники тока.

Основные недостатки ХИТ:

1. Существующие толстоплёночные технологии уже более 15 лет не показывают тенденцию к росту удельной энергоёмкости.

2. ХИТ имеют значительные времена зарядки, относительно низкие токи разрядки и низкие рабочие напряжения (4,5 В).

3. Есть проблемы при работе в условиях низких температур. Существенно снижается энергоёмкость при температурах ниже $-20-30\text{ }^{\circ}\text{C}$.

4. Есть значительные проблемы с безопасностью при эксплуатации.

Преимущества СКС:

1. СКС имеют малые времена зарядки и высокие токи разрядки.

2. Нет проблемы при работе в условиях низких температур. Могут работать при $-60\text{ }^{\circ}\text{C}$.

3. Есть возможность варьировать рабочее напряжение. Существует серия алюминиевых конденсаторов, в которых напряжение достигает 1 000 В.

4. СКС позволяют улучшать параметры электрической сети, снижая косинус фи. Косинус фи ($\cos \varphi$) часто называют «Коэффициент мощности». Косинус фи ($\cos \varphi$) это косинус угла между фазой напряжения и фазой тока, что характеризует качество сети.

Основные недостатки СКС:

1. Существенно более низкие удельные энергии.

2. Есть проблемы с безопасностью при эксплуатации.

Сравнительный анализ свойств ХИТ и СКС показывает высокую перспективу интеграции свойств ХИТ и СКС.

Поэтому в последнее время активно развивается направление гибридных конденсаторных структур (ГКС).

В этих электролитических системах накопление электрической энергии происходит за счёт протекания электрохимических процессов и накопления электрической энергии в ДЭС.

Отличительной особенностью технологии производства ГКС является умение работать с материалами с высокоразвитой поверхностью (удельная поверхность достигает 1 000 м²/г и более).

В этой связи тонкоплёночные нанотехнологии имеют существенно более широкие возможности в сравнении с традиционными толстоплёночными технологиями при создании перспективных конструкций электрохимических систем.

Поэтому на сегодняшний день одним из перспективных направлений является разработка электрохимических систем на основе электродных материалов с высокоразвитой поверхностью.

В последнее время активно развивается электрохимическая система с анодом на основе титаната лития (Li₄Ti₅O₁₂) в качестве анода. Анод выполнен в виде нанокристаллической структуры, имеющей площадь поверхности около 100 м²/г (традиционный анод на основе углерода имеет площадь 3 м²/г).

Как показала практика, увеличение удельной поверхности анода позволила значительно увеличить скорость перезарядки и обеспечить высокую плотность тока (порядка 200 Вт/литр).

Кроме того, они имеют высокую степень безопасности и могут работать при более низких температурах, в сравнении с обычными литиевыми ХИТ с углеродным анодом.

Среди основных преимуществ литий-титановых ХИТ следует выделить низкое внутренне сопротивление, сверхбыструю зарядку, высокие токи зарядки и разрядки, большой жизненный цикл, высокую устойчивость при работе в критических условиях и безопасность эксплуатации.

Таким образом экспериментальные результаты показывают, что лимитирующей стадией в электролитических ячейках в современных ХИТ являются электрохимические процессы, протекающие на аноде.

Более того, экспериментальные результаты показывают, что увеличение удельной поверхности электродных материалов позволяют существенно повысить рабочие характеристики ХИТ.

Дальнейшее развитие этого направления отражено на Рисунках 1 и 2 и связано оно с развитием поверхности исходной углеродной матрицы до 1000 м²/г, что автоматически приводит к интеграции накопления электрической энергии за счёт электрохимических реакций и в ДЭС.

Поэтому наноструктура ДЭС позволяют рассмотреть различные конструкции электролитических ячеек, в которых накопление энергии происходит как за счёт электрохимических процессов, так и за счёт накопления в ДЭС.

В этом случае появляется возможность применения ДЭС с тонким слоем диэлектрика, толщина которого оценивается по формуле (34), Рисунок 2.15, что существенно меняет конструкцию электролитической ячейки и, естественно, её функциональные характеристики.

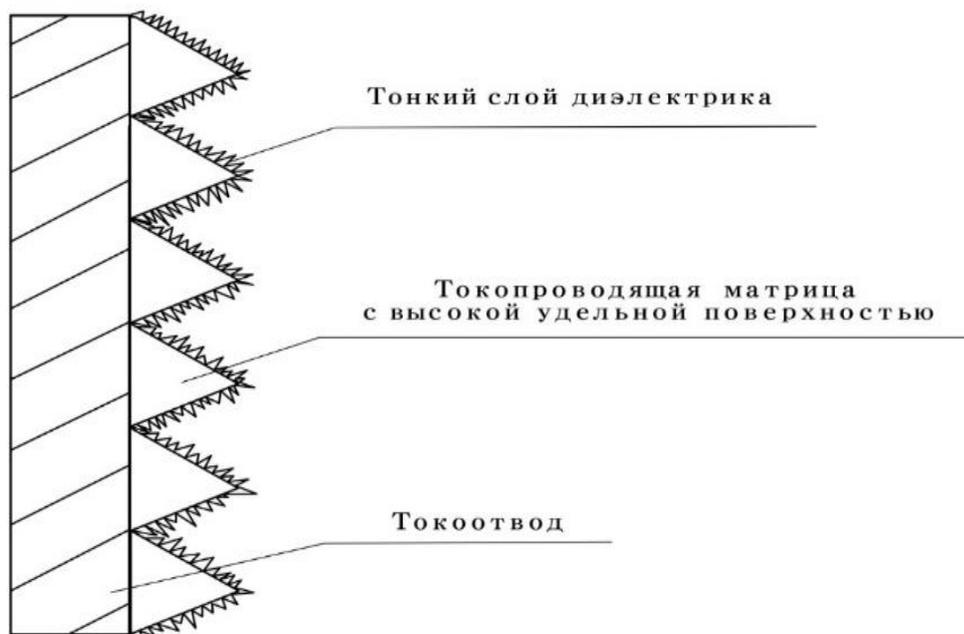


Рисунок 2.15 – Схематическое изображение конструкции ДЭС с тонким слоем диэлектрика

2.7. Возможные конструкции ДЭС

В 1991 году Б.Конвей классифицировал электрохимические конденсаторы большой удельной ёмкости на конденсаторы с двойным электрическим слоем (КДЭС), которые в русскоязычной литературе еще называют «ионисторами», и «суперконденсаторы», основанные на фарадеевской ёмкости [75].

Однако в современной литературе считается, что понятие «суперконденсатор» является более общим и подразделяется на КДЭС, и гибридные конденсаторы.

Это разделение основано на принципиальных различиях механизмов накопления заряда, которые схематично представлены на Рисунке 2.16.

Также для каждого типа элемента питания демонстрируются разрядные характеристики в гальваностатическом режиме.

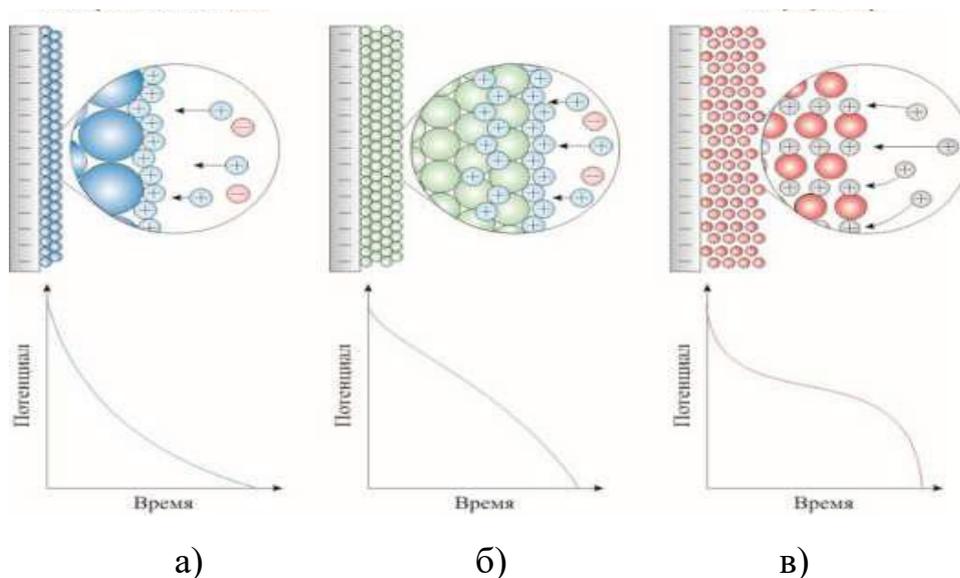


Рисунок 2.16 – Схематичное изображение механизмов накопления заряда в (а) конденсаторах с двойным электрическим слоем, (б) гибридных конденсаторах и (в) литий-ионных аккумуляторах и разрядные характеристики для каждого типа элемента питания

В электролитической ячейке с ДЭС, представленным на Рисунке 2.17, накопление электрической энергии происходит в ДЭС и за счёт протекания электрохимического процесса.

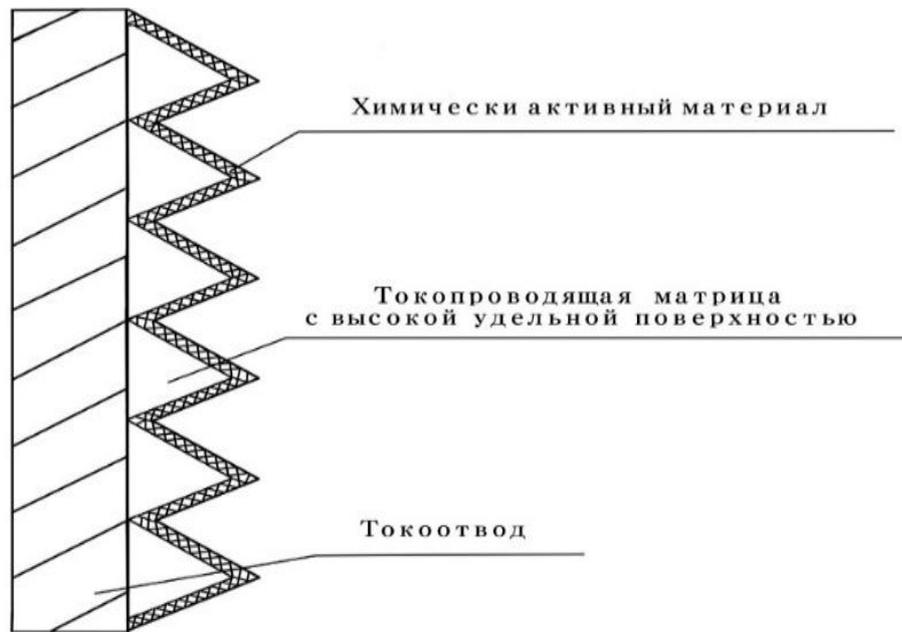


Рисунок 2.17 – Схематическое изображение конструкции ДЭС гибридного конденсатора

Это решение соответствует конструкции электродного материала, показанного на Рисунке 2 [67,68], которая позволяет достигать удельную энергоёмкость на уровне 2-2,2 А*ч/г.

Основным недостатком представленного решения является относительно низкий электрический потенциал (не более 1 В).

Для увеличения электрического напряжения, возникающего на границе электродный материал–электролит, предлагается использовать туннельно тонкий слой диэлектрика в ДЭС (Рисунок 2.18).

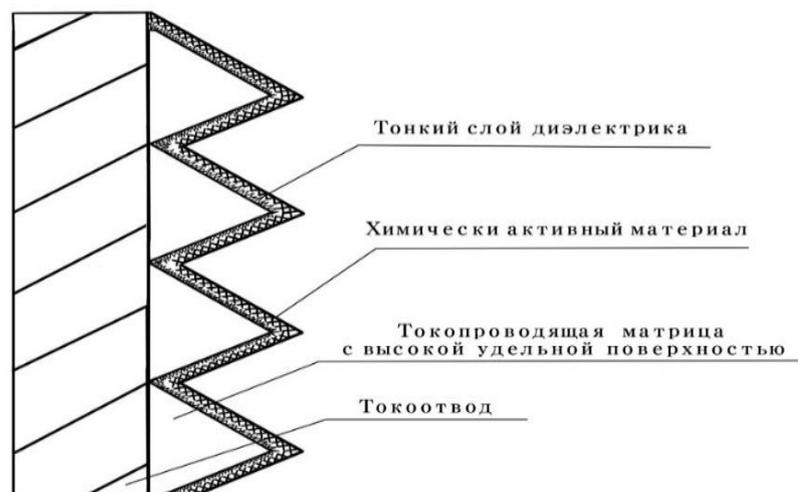


Рисунок 2.18 – Схематическое изображение конструкции ДЭС с тонким слоем диэлектрика для гибридного конденсатора

Первые экспериментальные результаты, представленные в п.2.3.4, показывают реальную возможность роста рабочего напряжения в электролитической ячейке за счёт формирования в ДЭС тонкого диэлектрического слоя.

2.8. Выводы

1. Исходя из предлагаемой модели следует сделать вывод о том, что основные параметры электролитической ячейки определяются свойствами ДЭС, который определяет диапазон рабочих токов и напряжений.

Электрическое сопротивление электролита и сепаратора можно снизить за счёт роста площади соприкосновения (Рисунки 2.3.7 и 2.3.8), а рабочее напряжение электролитической ячейки можно регулировать за счёт варьирования параметров тонкого слоя диэлектрика в ДЭС (Рисунок 2.3.16).

2. Кардинальное увеличение удельной ёмкости конденсаторной структуры уже сегодня может быть достигнуто за счёт внедрения новых перспективных наноструктурированных электродных материалов, представляющих из себя исходную матрицу с высокой удельной поверхностью (более 1 000 м²/г), в которой располагается химически активный материал и наноструктурированный ДЭС с туннельно тонким диэлектриком с высокой диэлектрической проницаемостью и высоким пробивным напряжением.

3. Принципиально новым направлением развития накопителей электрической энергии являются гибридные конденсаторы, в которых накопление электрической энергии происходит в ДЭС и за счёт протекания электрохимических процессов.

4. Электродные материалы для гибридных конденсаторов позволяют создать новые наноструктурированные аноды для традиционных источников тока (Эволюционное развитие, Рисунок 2.1), а также создать электродные материалы нового поколения для 4 и 5 поколения источников тока, обеспечивая переход на качественно новый уровень.

Глава 3. Математическое моделирование конструкций систем накопления, хранения и транспортировки электрической энергии

На основе разработанной физической модели была разработана программа «FractalCalculation», позволяющая исследовать влияние величины удельной поверхности на удельную энергоёмкость, влияние роста диэлектрической проницаемости туннельно-тонкого диэлектрика на удельную энергоёмкость, исследовать влияние роста рабочего напряжения ячейки на удельную энергоёмкость и влияние количества химически активного вещества нанесенного на поверхность углеродной матрицы.

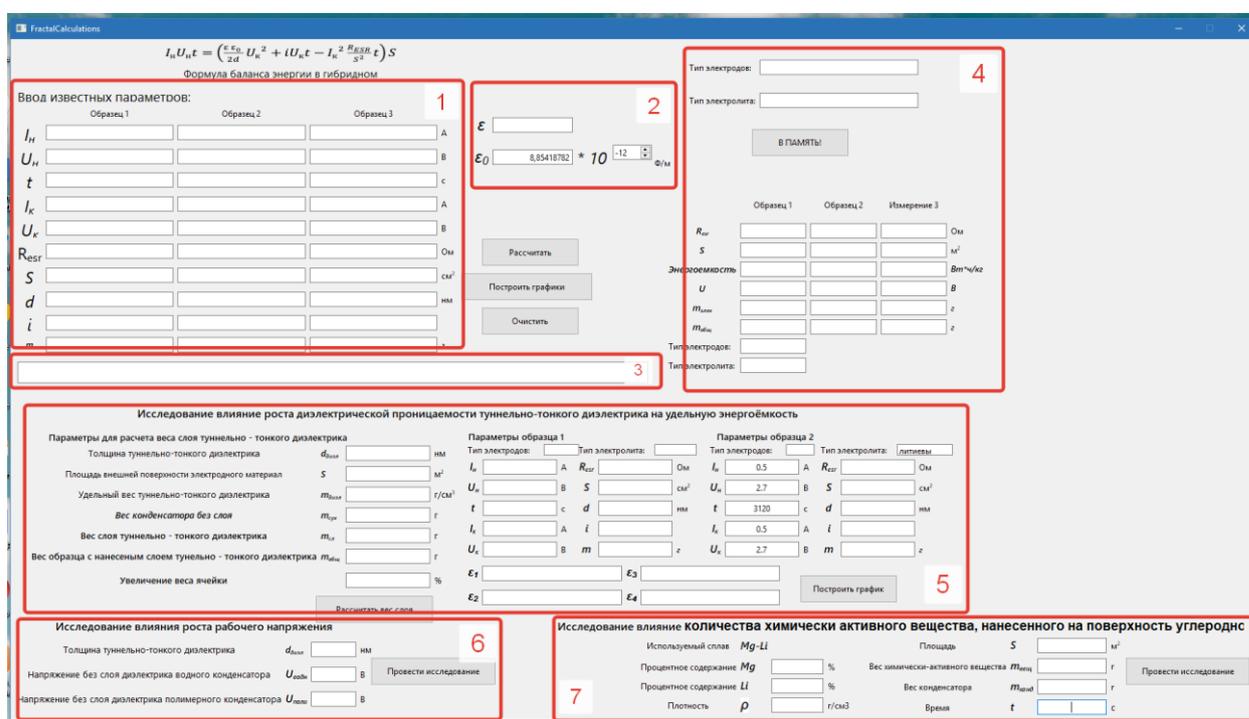


Рисунок 3.1 – Окно программы «FractalCalculation»

Программа проводит математические вычисления согласно формуле баланса энергии (3.1) на основании введенных параметров (рисунок 3.1) образцов и выдает графическое представление рассчитанных результатов.

На рисунке 3.2 представлено окно ввода данных программы «FractalCalculation» (блок 1 на рисунке 3.1), таких как ток нагрузки I_n , напряжение нагрузки U_n , время разрядки или зарядки t , ток в конденсаторе I_k , напряжение в конденсаторе U_k , площадь внешней поверхности электродного материала S , масса конденсатора m , и строку вывода рассчитанных параметров плотности тока электрохимической реакции i и

эффективной толщины двойного электрического слоя d . Справа от Таблицы ввода параметров располагается блок параметров диэлектрической проницаемости и относительной проницаемости (блок 2 на рисунке 3.1). Под Таблицей ввода параметров располагается строка обратной связи (блок 3 на рисунке 3.1), в которой выводятся рассчитанные программой параметры плотности тока электрохимической реакции i и эффективной толщины двойного электрического слоя d .

Ввод известных параметров:	Образец 1	Образец 2	Образец 3	Единица
I_n	0.15	0.15	0.15	А
U_n	2.5	2.5	2.5	В
t	865	2000	6496	с
I_k	0.15	0.15	0.15	А
U_k	2.5	2.5	2.5	В
R_{ESR}	1,47	0,315	0,457	Ом
S	286	386	1932	см ²
d	-	-	-	нм
i	-	-	-	
m	18	25,9	115	z

Рисунок 3.2 – Окно ввода данных с параметрами ячеек

Блок 4 на рисунке 3.1 служит для графического построения зависимости удельной энергоёмкости ячеек от площади соприкосновения электродного материала и зависимости ESR ячеек от площади соприкосновения электродного материала. Программа переносит значения из блока 1 в блок 4 и рассчитывает удельную энергоёмкость ячеек Втч/кг. Вывод зависимостей производится в отдельном окне.

Для исследования влияния роста диэлектрической проницаемости туннельно-тонкого диэлектрика на удельную энергоёмкость используется блок 5 (рисунки 3.1, 3.3). Данного рода исследование позволяет определить перспективность использования материалов с высокой диэлектрической проницаемостью в качестве слоя диэлектрика, нанесенного на внешнюю поверхность электродов.

Исследование влияние роста диэлектрической проницаемости туннельно-тонкого диэлектрика на удельную энергоёмкость

Параметры для расчета веса слоя туннельно - тонкого диэлектрика			Параметры образца 1			Параметры образца 2				
Толщина туннельно-тонкого диэлектрика	$d_{\text{изл}}$	<input type="text" value="3,39"/> нм	Тип электродов:	<input type="text" value="Ti"/>	Тип электролита:	<input type="text" value="водный"/>	Тип электродов:	<input type="text" value="Ti"/>	Тип электролита:	<input type="text" value="водный"/>
Площадь внешней поверхности электродного материал	S	<input type="text" value="300"/> м ²	I_n	<input type="text" value="0.15"/> А	$R_{\text{эф}}$	<input type="text" value="0.06"/> Ом	I_n	<input type="text" value="0.15"/> А	$R_{\text{эф}}$	<input type="text" value="0.2"/> Ом
Удельный вес туннельно-тонкого диэлектрика	$m_{\text{изл}}$	<input type="text"/>	U_n	<input type="text" value="2.5"/> В	S	<input type="text" value="300"/> см ²	U_n	<input type="text" value="2.5"/> В	S	<input type="text" value="300"/> см ²
Вес конденсатора без слоя	$m_{\text{эф}}$	<input type="text"/>	t	<input type="text" value="865"/> с	d	<input type="text" value="3,39"/> нм	t	<input type="text" value="2000"/> с	d	<input type="text" value="3,39"/> нм
Вес слоя туннельно - тонкого диэлектрика	$m_{\text{л}}$	<input type="text"/>	I_k	<input type="text" value="0.15"/> А	i	<input type="text" value="0,18"/>	I_k	<input type="text" value="0.15"/> А	i	<input type="text" value="0,18"/>
Вес образца с нанесенным слоем туннельно - тонкого диэлектрика	$m_{\text{обч}}$	<input type="text" value="18"/> г	U_k	<input type="text" value="2.5"/> В	m	<input type="text" value="18"/> г	U_k	<input type="text" value="2.5"/> В	m	<input type="text" value="25,9"/> г
Увеличение веса ячейки		<input type="text"/>	ϵ_1	<input type="text" value="100"/>	ϵ_3	<input type="text" value="10000"/>	ϵ_2	<input type="text" value="1000"/>	ϵ_4	<input type="text" value="100000"/>
<input type="button" value="Рассчитать вес слоя"/>						<input type="button" value="Построить график"/>				

Рисунок 3.3 – Блок «Исследование влияния роста диэлектрической проницаемости туннельно-тонкого диэлектрика на удельную энергоёмкость»

Левая часть блока 5 позволяет рассчитать вес слоя туннельно-тонкого диэлектрика, веса образца с нанесенным слоем туннельно-тонкого диэлектрика и процентное увеличение веса электролитической ячейки. Правая часть блока 5 содержит исходные параметры образцов, такие как ток в нагрузке I_n , напряжение в нагрузке U_n , время разрядки или зарядки t , ток в конденсаторе I_k , напряжение в конденсаторе U_k , площадь внешней поверхности электродного материала S , масса конденсатора m , и строки для ввода значений диэлектрической проницаемости. На основании введенных параметров программа рассчитывает удельные энергоёмкости ячеек и в отдельном окне строит графики зависимостей удельных энергоёмкостей образцов при различных диэлектрических проницаемостях.

Разработанная программа «FractalCalculation» включает блок 6 «Исследование влияния роста рабочего напряжения ячейки на удельную энергоёмкость» (Рисунки 3.1, 3.4), позволяющего установить зависимость между удельной энергоёмкостью конденсатора и рабочим напряжением конденсатора.

Исследование влияния роста рабочего напряжения

Толщина туннельно-тонкого диэлектрика	$d_{\text{изл}}$	<input type="text" value="3-50"/> нм	<input type="button" value="Провести исследование"/>
Напряжение без слоя диэлектрика водного конденсатора	$U_{\text{водн}}$	<input type="text" value="2,5"/> В	
Напряжение без слоя диэлектрика полимерного конденсатора	$U_{\text{поли}}$	<input type="text" value="4,5"/> В	

Рисунок 3.4 – Пользовательский интерфейс блока исследования влияния роста рабочего напряжения на удильную энергоёмкость конденсатора

Данный блок снабжен полями ввода данных необходимых параметров для проведения исследования: $d_{\text{дизл}}$ – диапазон толщины туннельно-тонкого диэлектрика, $U_{\text{водн}}$ - напряжение без слоя диэлектрика водного конденсатора и $U_{\text{поли}}$ - напряжение без слоя диэлектрика полимерного конденсатора.

Блок 7 предназначен для оценки влияния количества химически активного вещества нанесенного на поверхность углеродной матрицы (Рисунки 3.1, 3.5). В данном модуле расположены поля ввода параметров необходимых для расчёта зависимости: процентное содержание ХАМ, плотность, площадь соприкосновения электродного материала с электролитом - S , вес химически-активного вещества $m_{\text{вещ}}$, вес конденсатора $m_{\text{конд}}$, время протекания химической реакции t .

Исследование влияние количества химически активного вещества, нанесенного на поверхность углеродной матрицы

Используемый сплав	Mg-Li	Площадь	S	<input type="text" value="9600"/>	м ²	<input type="button" value="Провести исследование"/>
Процентное содержание	Mg	Вес химически-активного вещества	$m_{\text{вещ}}$	<input type="text" value="10-30"/>	г	
Процентное содержание	Li	Вес конденсатора	$m_{\text{конд}}$	<input type="text" value="115"/>	г	
Плотность	ρ	Время	t	<input type="text" value="10000"/>	с	
				<input type="text" value="1,49"/>	г/см ³	

Рисунок 3.5 – Внешний вид пользовательского интерфейса блока исследования влияния количества химически активного вещества, нанесенного на поверхность углеродной матрицы

На основании введенных данных программа запускает алгоритм расчета зависимости количества химически активного вещества на удельную энергоёмкость конденсаторной структуры и в отдельном окне строит зависимости удельной энергоёмкости конденсатора от количества химически активного вещества.

На основании разработанной физической модели (Глава 2) были проведены расчёты теоретической удельной энергоёмкости перспективных конструкций электролитических ячеек: 1) гибридные конденсаторы, у которых удельная емкость, в первую очередь, определяется удельной поверхностью электродных материалов; 2) гибридные конденсаторы с туннельно-тонким диэлектриком в двойном электрическом слое (ДЭС), у которого в широком диапазоне варьируется диэлектрическая проницаемость; 3) гибридный

конденсатор с химически активным материалом; 4) гибридный конденсатор с химически активным материалом и с туннельно-тонким диэлектриком в двойном электрическом слое (ДЭС), у которого в широком диапазоне варьируется диэлектрическая проницаемость.

3.1. Гибридные конденсаторы, у которых удельная емкость, в первую очередь определяется, удельной поверхностью электродных материалов.

Было исследовано влияние величины удельной поверхности электродного материала (300-3000 м²/г) на удельную энергоемкость ячеек. Для исследования влияния величины удельной поверхности (м²/г) на удельную энергоемкость при фиксированной диэлектрической проницаемости по формуле баланса энергии в программе был рассчитан неизвестный параметр d для ячеек с водным и полимерным электролитами. В Таблице 1 представлены параметры изготовленных образцов гибридных конденсаторов с водным и полимерным электролитами, в которых в качестве электродного материала ячеек использовался пористый углеродный материал типа «Бусофит» с удельной поверхностью 1200м²/г.

Расчет удельной энергоемкости ячеек (Вт·ч/кг) производился по формуле (4)

$$E_{уд} = \frac{\left(\frac{\varepsilon \varepsilon_0}{2d} U_k^2 - I_k^2 \frac{R_{ESR} t}{S^2}\right) S}{3600 \cdot m} \quad (3.2),$$

где m – масса ячейки.

Т.к. расчеты проводятся для конденсаторов, то $iU_k t = 0$ и формула (4) имеет следующий вид:

$$E_{уд} = \frac{\left(\frac{\varepsilon \varepsilon_0}{2d} U_k^2 - I_k^2 \frac{R_{ESR} t}{S^2}\right) S}{3600 \cdot m}$$

Расчитанная толщина двойного электрического слоя (ДЭС) для образцов с водным электролитом составила $d_{ср.водн} \sim 13,8$ нм и полимерным электролитом $d_{ср.полимер} \sim 1,0$ нм.

Таблица 3.1 - Параметры ячеек с водным и полимерным электролитом

Номер образца	Геометрическая площадь ткани типа «Бусофит», см ²	Масса ткани типа «Бусофит» с заданным и геометрическими размерами, г	Площадь внешней поверхности, м ²	Напряжение заряда/разряда, В	Ток заряда/разряда, А	Время, с	Емкость, Ф	Энергоемкость, Вт*ч/кг	ESR, Ом	Масса, г	Расчитанные в программе значения	
											d, нм	i
Ячейки с водным электролитом (диэлектрическая проницаемость $\epsilon_{\text{води}} \sim 80$)												
1	60	1,43	1716	2,5	0,15	865	87	4,2	1,47	18	13,95	0
2	81	1,93	2316	2,5	0,15	2000	141	4,9	0,315	25	11,61	0
3	400	9,66	11592	2,5	0,15	6496	521	4,5	0,457	100	15,83	0
Ячейки с полимерным электролитом (диэлектрическая проницаемость $\epsilon_{\text{полимер}} \sim 8$)												
1	75	1,8	2160	4	0,5	460	151	16	1,0	20	1,1	0
2	192	4,61	5532	4,5	0,5	1200	355	21	1,5	46	0,9	0
3	340	8,1	9720	3,5	0,5	2400	570	12	0,3	80	0,6	0

На основании рассчитанных и экспериментальных величин (Таблица 3.1) было исследовано влияние увеличения удельной площади электродного материала от 300 до 3000 м²/г на рост удельной энергоемкости ячеек (таблица 3.2, рисунок 3.6).

Таблица 3.2 – Теоретическая удельная энергоёмкость образцов при удельной площади электродного материала от 300 до 3000 м²/г

Номер образца	Геометрическая площадь ткани типа «Бусофит», см ²	Уд. площадь Бусофита ткани типа «Бусофит», м ² /г	Площадь внешней поверхности, м ²	Уд.энергоёмкость, Втч/кг
Ячейки с водным электролитом ($\epsilon_{\text{водн}} \sim 80$)				
Образец 1 (Вес 0,018 кг)	60	300	429	1,0
		1500	2145	5,2
		3000	4290	10,5
Образец 2 (Вес 0,025 кг)	81	300	579	1,2
		1500	2895	6,1
		3000	5790	12,3
Образец 3 (Вес 0,115 кг)	400	300	2898	1,1
		1500	14490	5,6
		3000	28980	11,3
Ячейки с полимерным электролитом ($\epsilon_{\text{полимер}} \sim 8$)				
Образец 1 (134) (Вес 0,020 кг)	75	300	540	3,8
		1500	2700	19,0
		3000	5400	38,6
Образец 2 (218) (Вес 0,046 кг)	192	300	1383	6,6
		1500	6915	33,3
		3000	13830	66,5
Образец 3 (252) (Вес 0,080 кг)	340	300	2430	1,6
		1500	12150	8,3
		3000	24300	16,6

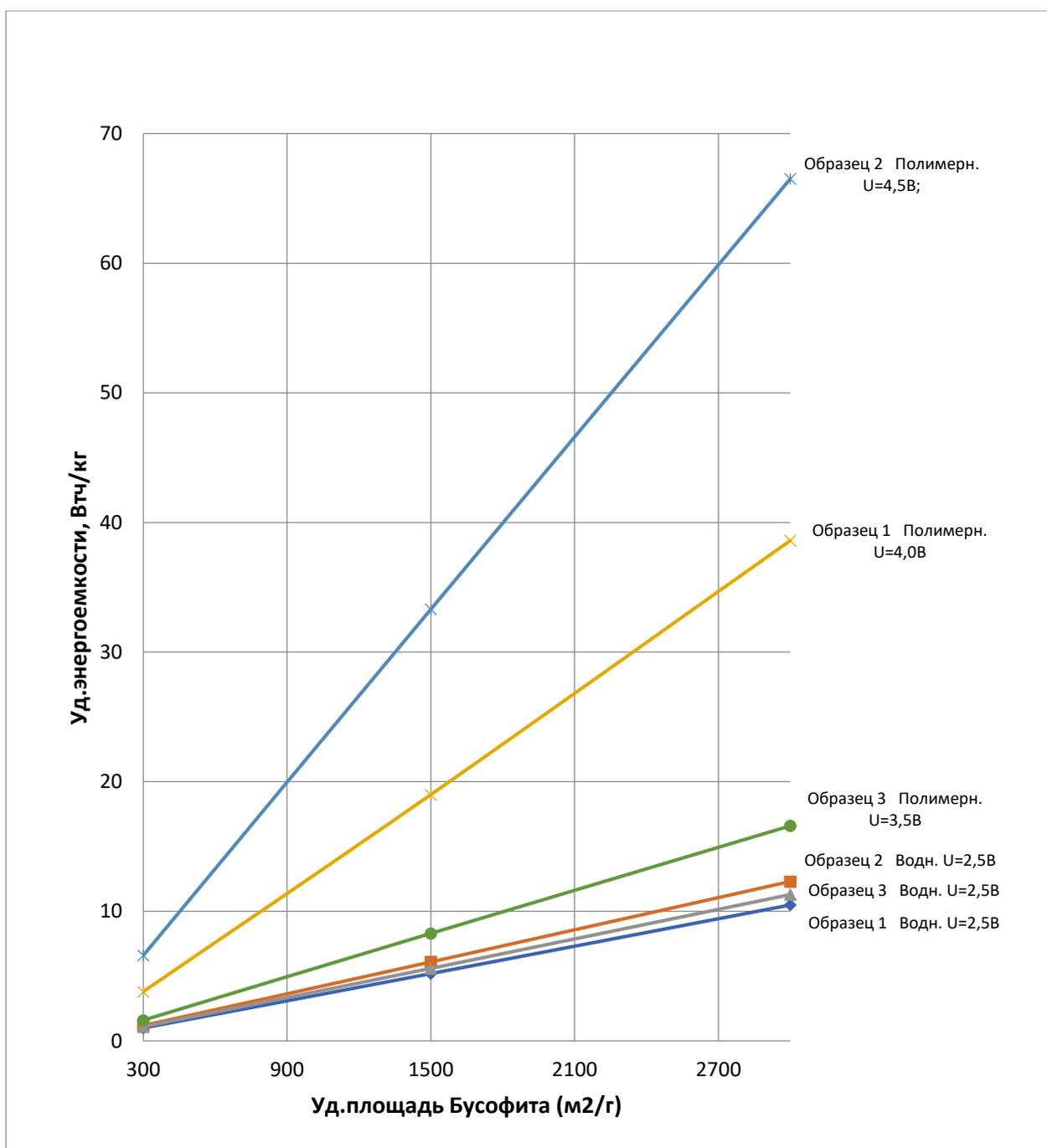


Рисунок 3.6 – Зависимость теоретической удельной энергоемкости гибридных конденсаторов с водным и полимерным электролитом от удельной площади Бусофита

Полученные результаты позволяют сделать вывод о том, что существенного прорыва по росту энергоемкости на этом пути получить не удастся.

3.2. Гибридные конденсаторы с туннельно-тонким диэлектриком в двойном электрическом слое (ДЭС), у которого в широком диапазоне варьируется диэлектрическая проницаемость

Одним из таких материалов может быть полтитанат калия (ПТК). Полтитанат калия, с мольным соотношением $\text{TiO}_2/\text{K}_2\text{O}$ от 3,7 до 6,6 представляет собой материал, состоящий из слоистых частиц чешуйчатой формы с поперечным размером 200-800 нм и толщиной 10-40 нм. По проводимости и по диэлектрической проницаемости он может обладать свойствами твёрдых электролитов, полупроводников и диэлектриков. Диэлектрическая проницаемость может изменяться от 10^3 до 10^9 (Рисунок 3.7)[80-82].

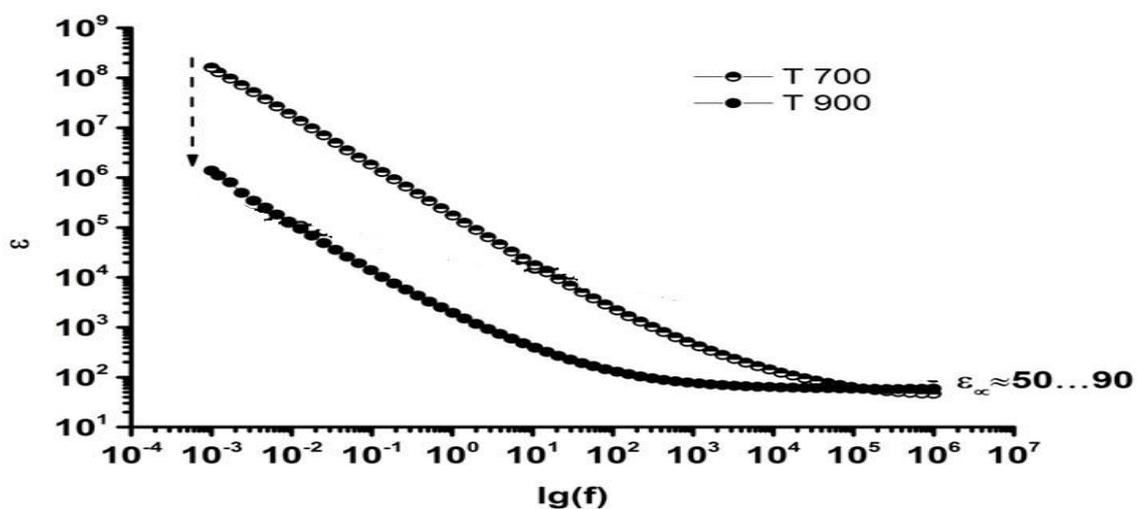


Рисунок 3.7 – Полтитанат калия модифицированный Fe

Было проведено исследование влияния роста диэлектрической проницаемости ($\epsilon \sim 5 \cdot 10^5$) за счет формирования туннельно-тонкого диэлектрика толщиной 10-20 нм на удельные энергоемкости ячеек.

Расчеты проводились для конденсаторных ячеек с удельной площадью электродного материала $1200 \text{ м}^2/\text{г}$ и приведены в таблице 3.3. На рисунках 3.8-3.9 представлены графики зависимостей теоретической удельной энергоемкости ячеек с водным и полимерным электролитом от величины диэлектрической проницаемости.

Таблица 3.3 – Значения теоретической удельной энергоёмкости ячеек с водным и полимерным электролитом при диэлектрической проницаемости от 5 до 10^5

E, Втч/кг		$\varepsilon = 5$	$\varepsilon = 100$	$\varepsilon = 10^3$	$\varepsilon = 10^4$	$\varepsilon = 10^5$
Ячейки с водным электролитом						
d=13,8 нм	Образец 1	0,27	5,3	53	531	5307
	Образец 2	0,26	5,2	52	516	5157
	Образец 3	0,32	6,5	65	645	6453
d=10 нм	Образец 1	0,36	7,3	73	732	7323
	Образец 2	0,35	7,1	71	711	7116
	Образец 3	0,44	8,9	89	890	8905
d=20 нм	Образец 1	0,18	3,6	36	366	3661
	Образец 2	0,17	3,5	35	355	3558
	Образец 3	0,22	4,4	44	445	4252
Ячейки с полимерным электролитом						
d=1 нм	Образец 1	10,6	212	2124	21239	212390
	Образец 2	14,9	299	2993	29933	199330
	Образец 3	9,1	182	1929	18294	182940
d=10 нм	Образец 1	1,69	21	212	2123	21239
	Образец 2	1,49	29	299	2993	29933
	Образец 3	0,91	18	182	1829	18294
d=20 нм	Образец 1	0,53	10,6	106	1061	10619
	Образец 2	0,74	14,9	149	1496	14966
	Образец 3	0,45	9,1	91	914	9147

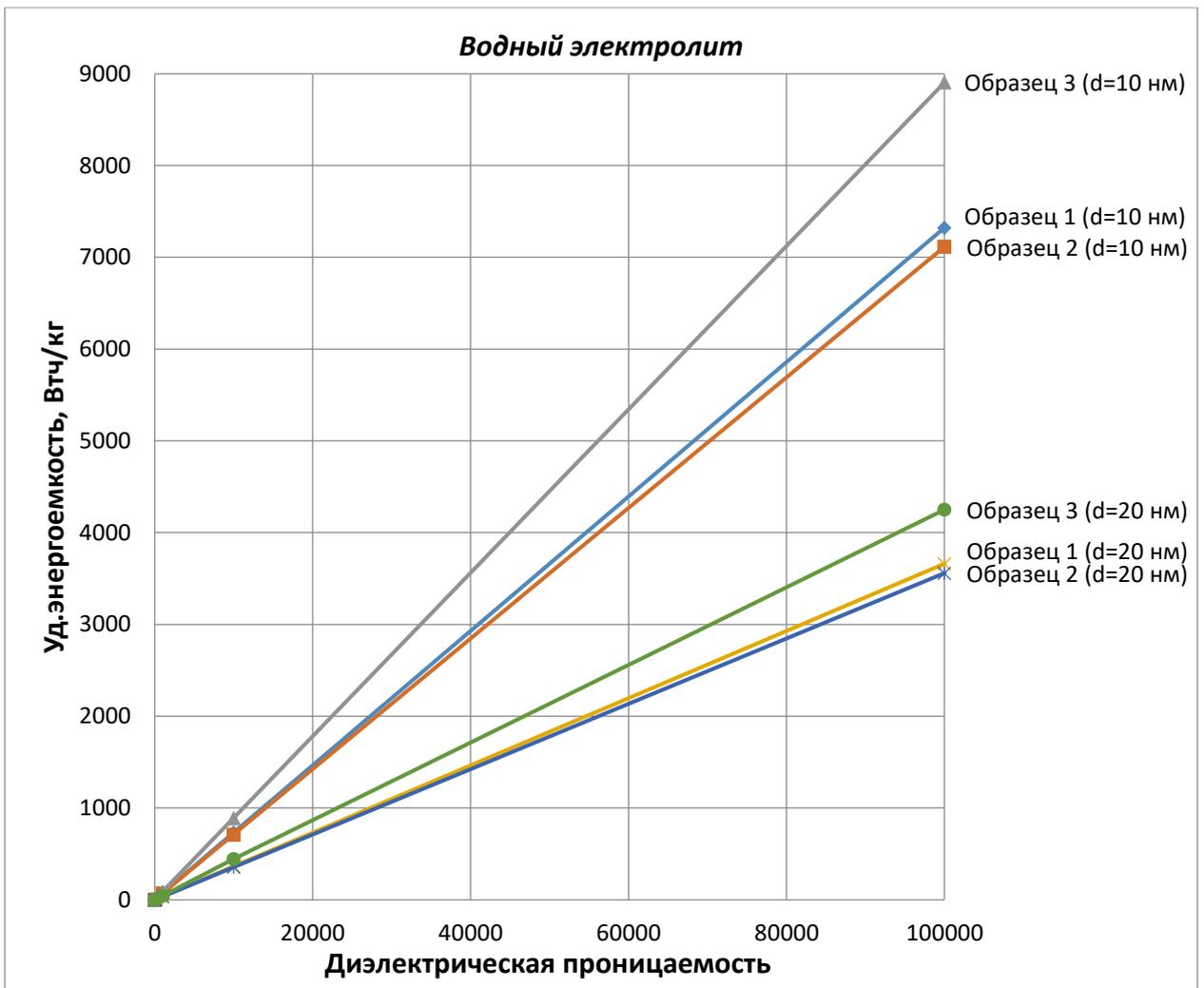


Рисунок 3.8 – Зависимость теоретической удельной энергоемкости гибридных конденсаторов с водным электролитом от диэлектрической проницаемости при различных толщинах туннельно-тонкого диэлектрика

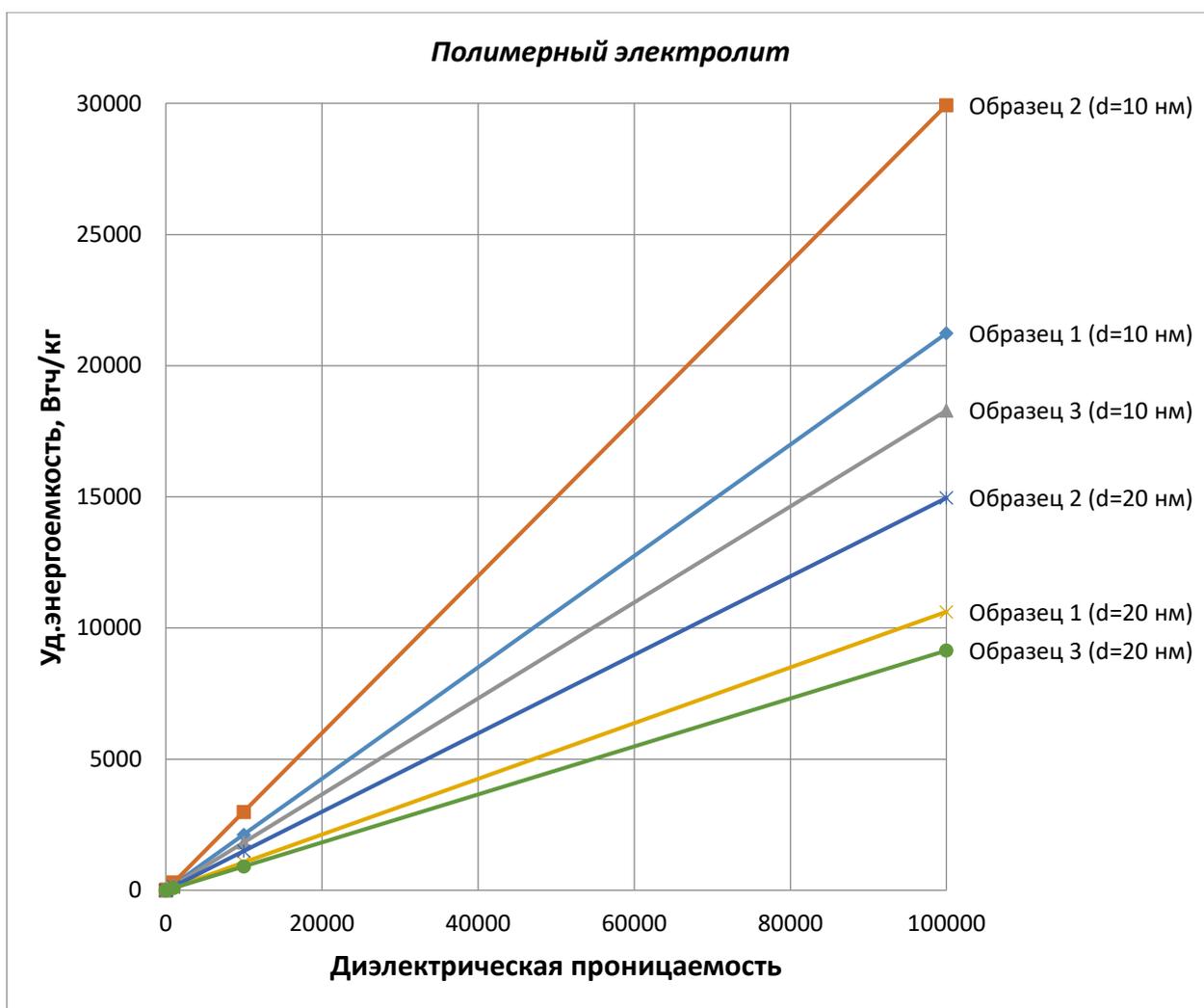


Рисунок 3.9 – Зависимость теоретической удельной энергоёмкости гибридных конденсаторов с полимерным электролитом от диэлектрической проницаемости при различных толщинах туннельно-тонкого диэлектрика

Исследование влияния роста диэлектрической проницаемости (до 10^5) за счет формирования туннельно-тонкого диэлектрика 10-20 нм показало, что максимальная теоретическая удельная энергоёмкость для конденсаторов на водных электролитах может достигать ~ 9 кВт*ч/кг, для конденсаторов с полимерным электролитом ~ 30 кВт*ч/кг. Эти результаты можно считать очень приблизительными, так как математическая модель может ещё совершенствоваться за счёт учёта влияния электролита и рабочего напряжения, но они позволяют осуществить существенный прорыв по росту энергоёмкости на этом пути. Причём следует сказать, что при наличии тонкого слоя диэлектрика в ДЭС, может возрастать рабочее напряжение

существенно выше, чем у ХИТ. Так, например, рабочее напряжение алюминиевых конденсаторов возрастает до 1000В, а танталовых до 70В.

3.3. Гибридные конденсаторы с химически активным материалом, в котором энергия накапливается в ДЭС и за счёт протекания химических реакций

Для расчетов теоретической энергоёмкости гибридного конденсатора в качестве химически активного материала (ХАМ) принималась добавка $\text{LiNi}_{0,8}\text{Co}_{0,15}\text{Al}_{0,05}\text{O}_2$, нанесенная на катодный материал конденсаторов (образец 1, 2, 3), параметры такого катодного материала представлены в таблице 3.4.

Таблица 3.4 – Параметры материалов катодов коммерческих ЛИА

Материал	Средний потенциал, В	Удельная ёмкость, мА×ч/г	Удельная энергия, Вт×ч/кг
LiCoO_2	3,8-3,9	140-145	546
$\text{LiNi}_{0,8}\text{Co}_{0,15}\text{Al}_{0,05}\text{O}_2$	3,7-3,8	180-200	680-760
$\text{LiNi}_{0,33}\text{Co}_{0,33}\text{Mn}_{0,33}\text{O}_2$	3,7-3,8	160-170	610-650
LiMn_2O_4	4,1	100-120	410-492
LiFePO_4	3,4-3,45	150-170	518-587

Энергоёмкость $E_{\text{ХИТ}}$ $\text{LiNi}_{0,8}\text{Co}_{0,15}\text{Al}_{0,05}\text{O}_2$ катода аккумулятора составляет 760 Вт*ч/кг, для ячеек с водным электролитом при напряжении 2,5В будет составлять 329 Вт*ч/кг. Исходя из этого можно вычислить энергоёмкость, которую даст добавка химически активного материала $m_{\text{ХАМ}}$, составляющую k процентов от массы гибридного конденсатора:

$$E_{m \text{ ХИТ}} = E_{\text{ХИТ}} \cdot m_{\text{ХАМ}}$$

$$\text{где } m_{\text{ХАМ}} = k \cdot m_{\text{Гибр}}$$

Энергоёмкость образца конденсатора $E_{m \text{ Конд}}$, приходящаяся на его вес m , можно вычислить по следующей формуле:

$$E_{m \text{ конд}} = E_{\text{уд}} \cdot m$$

Удельные энергоёмкости $E_{\text{уд}}$ образцов конденсаторов массами m приведены в таблице 1.

Исходя из того что масса катодного материала составляет 50% массы ячейки, то массу гибридного образца $m_{\text{гибр}}$ можно вычислить по формуле

$$m_{\text{гибр}} = m + m_{\text{хит}} = m + 0,5m$$

Удельная энергоёмкость гибридного конденсатора с химически активным материалом определяется формулой (5):

$$E_{\text{гибр}} = \frac{E_{m \text{ конд}} + E_{m \text{ хит}}}{m_{\text{гибр}}} \quad (3.5)$$

В таблице 3.5 представлены значения рассчитанных теоретических удельных энергоёмкостей гибридных конденсаторов при добавлении химически активного вещества массой 5-50% от массы ячейки. На рисунках 3.10-3.11 представлены зависимости удельных теоретических энергоёмкостей гибридных конденсаторов на водном и полимерном электролите при добавлении химически активного вещества до 50% от массы гибридного конденсатора.

Таблица 3.5 - Значения теоретических удельных энергоёмкостей гибридных конденсаторов при добавлении химически активного вещества

Номер образца	Масса конденсатора m , г	Удельная энергоёмкость конденсатора без ХАМ $E_{\text{уд}}$, Втч/кг	Теоретическая удельная энергоёмкость гибридного конденсатора при $E_{\text{гибр}}$, Втч/кг		
			масса ХАМ 15% от гибридного конденсатора	масса ХАМ 35% от гибридного конденсатора	масса ХАМ 50% от массы гибридного конденсатора
Ячейки с водным электролитом $\epsilon_{\text{водн}} \sim 80$, $d_{\text{ср.водн}} \sim 13,8$ нм					
Образец 1	18	4,2	52	118	167
Образец 2	25	4,9	52	118	167
Образец 3	100	4,5	52	118	167
Ячейки с полимерным электролитом $\epsilon_{\text{полимер}} \sim 8$, $d_{\text{ср.полимер}} \sim 1,0$ нм					
Образец 1	20	16	125	276	390
Образец 2	46	21	128	280	394
Образец 3	80	12	122	274	388

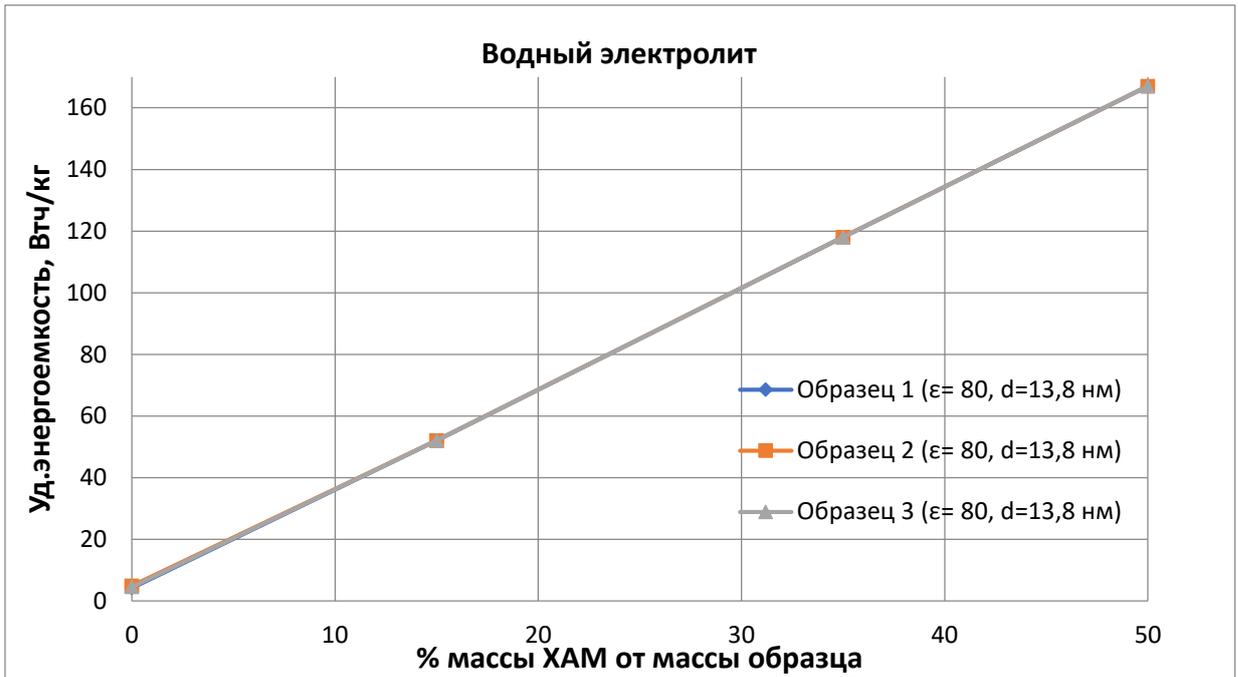


Рисунок 3.10 – Зависимость теоретических удельных энергоемкостей гибридных конденсаторов на водном электролите при добавлении химически активного вещества

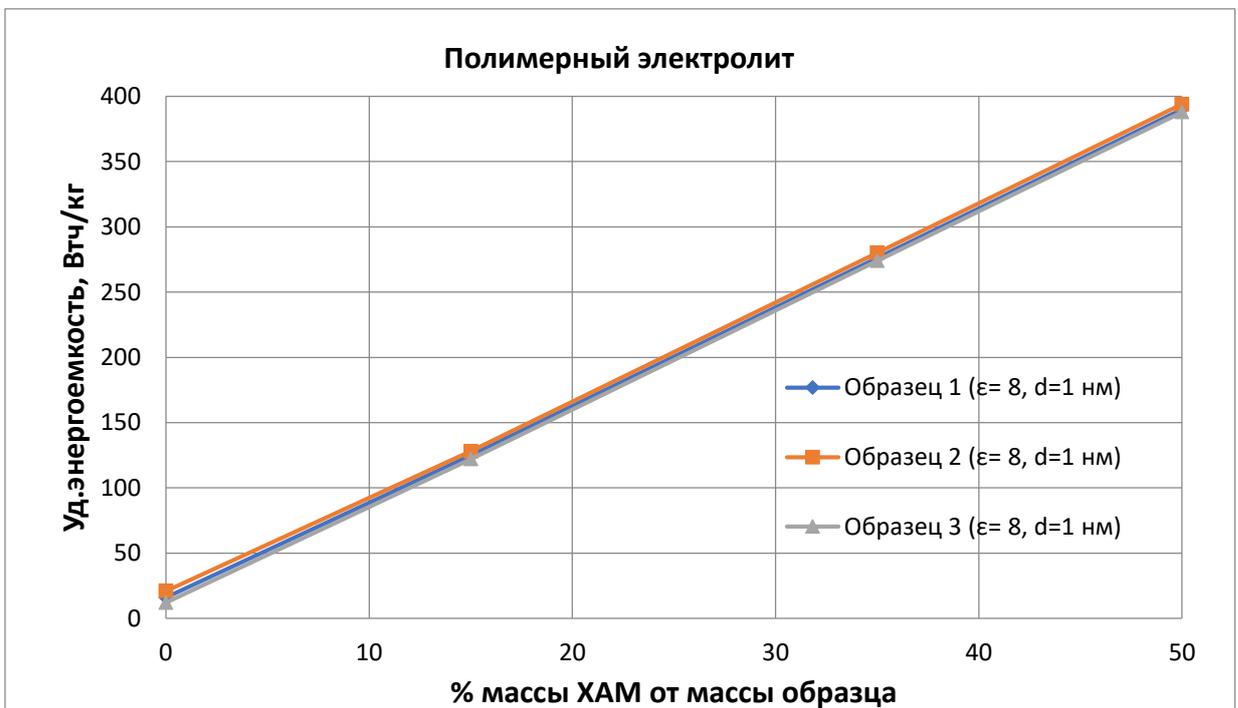


Рисунок 3.11 – Зависимость теоретических удельных энергоемкостей гибридных конденсаторов на полимерном электролите при добавлении химически активного вещества

Расчёты позволяют сделать вывод о том, что энергоёмкость электрохимической ячейки имеет перспективу роста не более 350-400 Вт*час/кг. Для дальнейшего роста удельной энергоёмкости необходимо переходить к конструкции ячейки в виде литий-воздушного ХИТ. Это требует применение новых технологий и материалов. Следует сказать, что и в этом случае тонкоплёночные технологии имеют высокую перспективу, обеспечивающую решение поставленной задачи.

3.4. Гибридные конденсаторы с химически активным материалом и с туннельно-тонким диэлектриком в двойном электрическом слое (ДЭС), у которого в широком диапазоне варьируется диэлектрическая проницаемость

Были рассчитаны теоретические удельные энергоёмкости гибридных конденсаторов с туннельно-тонким диэлектриком в двойном электрическом слое (ДЭС) с диэлектрической проницаемостью $\epsilon_{\text{водн}} \sim 10^3$ для ячеек с водным электролитом и диэлектрической проницаемостью $\epsilon_{\text{полимер}} \sim 10^2$ с полимерным (Таблица 3.6, Рисунок 3.12-3.13). В качестве химически активного материала использовался $\text{LiNi}_{0,8}\text{Co}_{0,15}\text{Al}_{0,05}\text{O}_2$.

Таблица 3.6 - Значения теоретических удельных энергоёмкостей гибридных конденсаторов с высокой диэлектрической проницаемостью 10^3 и 10^2 при добавлении химически активного вещества

Номер образца	Масса конденсатора m , г	Удельная энергоёмкость конденсатора без ХАМ $E_{\text{уд}}$, Втч/кг	Теоретическая удельная энергоёмкость гибридного конденсатора при $E_{\text{гибр}}$, Втч/кг		
			масса ХАМ 15% от массы образца	масса ХАМ 35% от массы образца	масса ХАМ 50% от массы образца
Ячейки с водным электролитом $\epsilon_{\text{водн}} \sim 10^3$, $d_{\text{ср.водн}} \sim 13,8$ нм					
Образец 1	18	53	85	150	200
Образец 2	25	52	85	150	200
Образец 3	100	65	93	158	208
Ячейки с полимерным электролитом $\epsilon_{\text{полимер}} \sim 10^2$, $d_{\text{ср.полимер}} \sim 1,0$ нм					
Образец 1	20	212	255	407	521
Образец 2	46	299	313	465	579
Образец 3	80	182	235	360	501

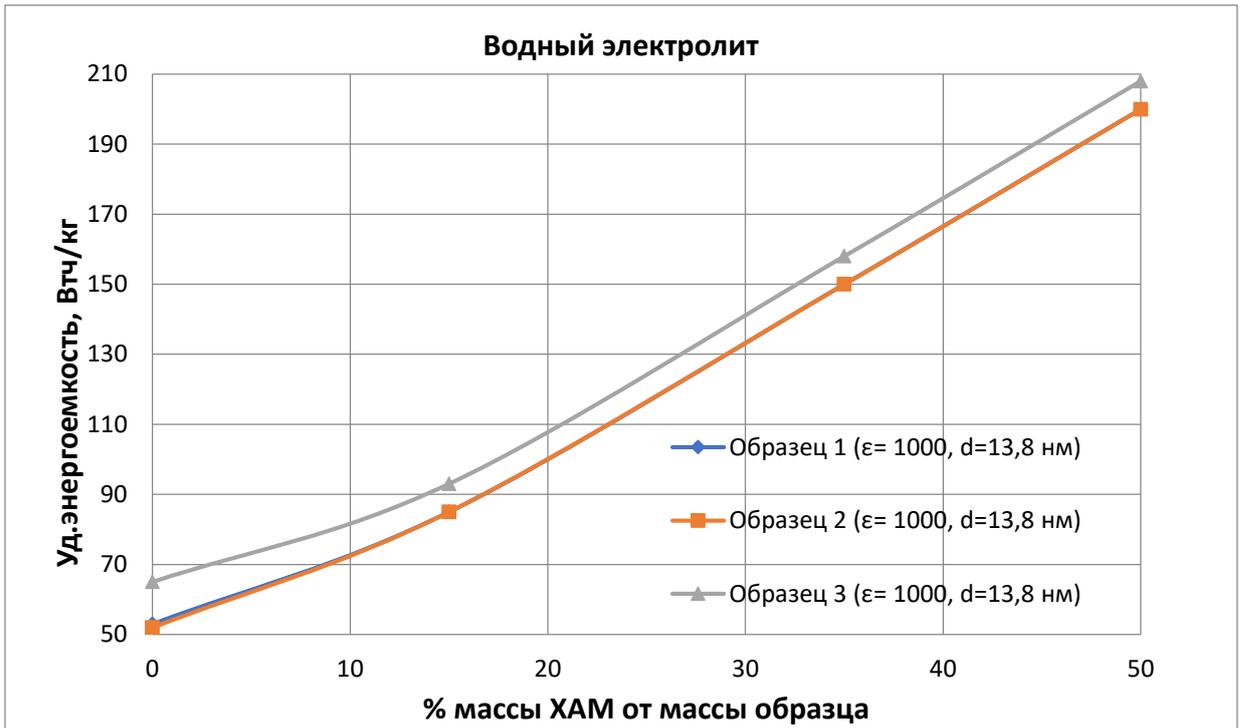


Рисунок 3.12 – Зависимости теоретических удельных энергоемкостей гибридных конденсаторов с диэлектрической проницаемостью 10^3 на водном электролите при добавлении химически активного вещества

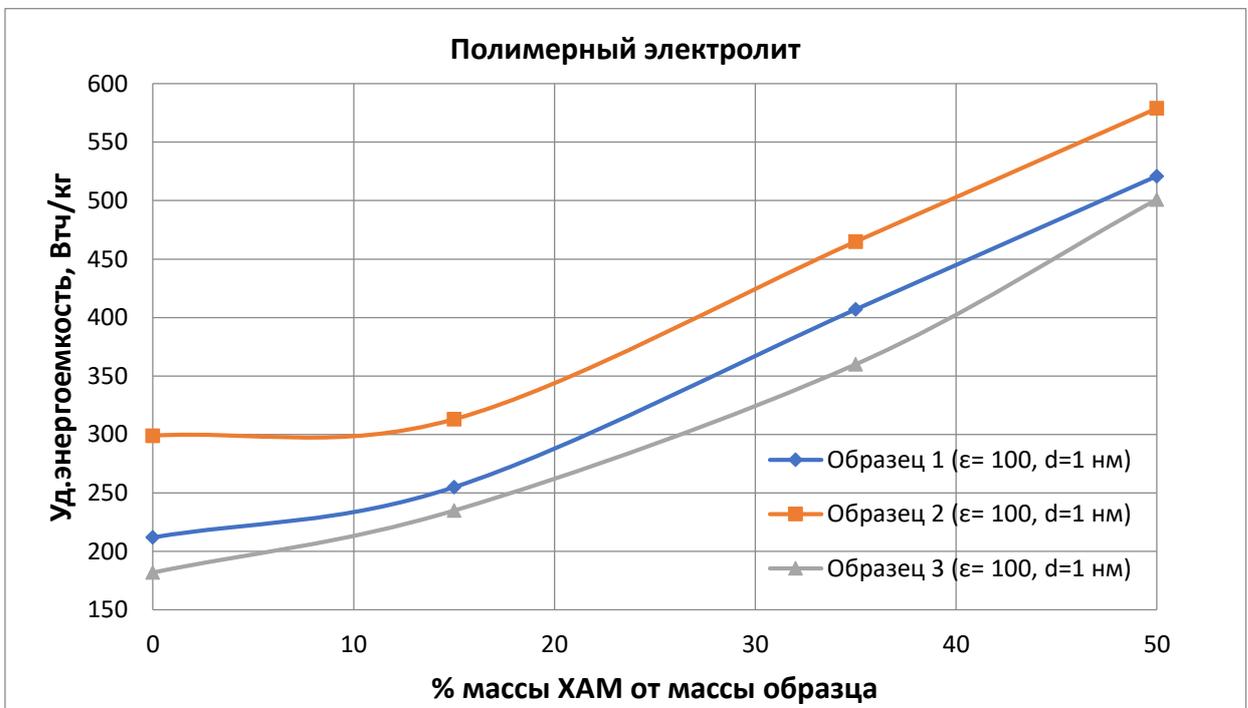


Рисунок 3.13 – Зависимости теоретических удельных энергоемкостей гибридных конденсаторов с диэлектрической проницаемостью 10^2 на полимерном электролите при добавлении химически активного вещества

Таблица 3.7 – Значения теоретических удельных энергоемкостей гибридных конденсаторов с высокой диэлектрической проницаемостью 10^4 и 10^3 при добавлении химически активного вещества

Номер образца	Масса конденсатора m , г	Удельная энергоемкость конденсатора без ХАМ $E_{уд}$, Втч/кг	Теоретическая удельная энергоемкость гибридного конденсатора при $E_{гидр}$, Втч/кг		
			масса ХАМ 15% от массы образца	масса ХАМ 35% от массы образца	масса ХАМ 50% от массы образца
Ячейки с водным электролитом $\epsilon_{водн} \sim 10^4$, $d_{ср.водн} \sim 13,8$ нм					
Образец 1	18	531	403	469	519
Образец 2	25	516	393	459	509
Образец 3	100	645	479	545	594
Ячейки с полимерным электролитом $\epsilon_{полимер} \sim 10^3$, $d_{ср.полимер} \sim 1,0$ нм					
Образец 1	20	2124	1530	1682	1796
Образец 2	46	2993	2109	2261	2375
Образец 3	80	1929	1400	1552	1666

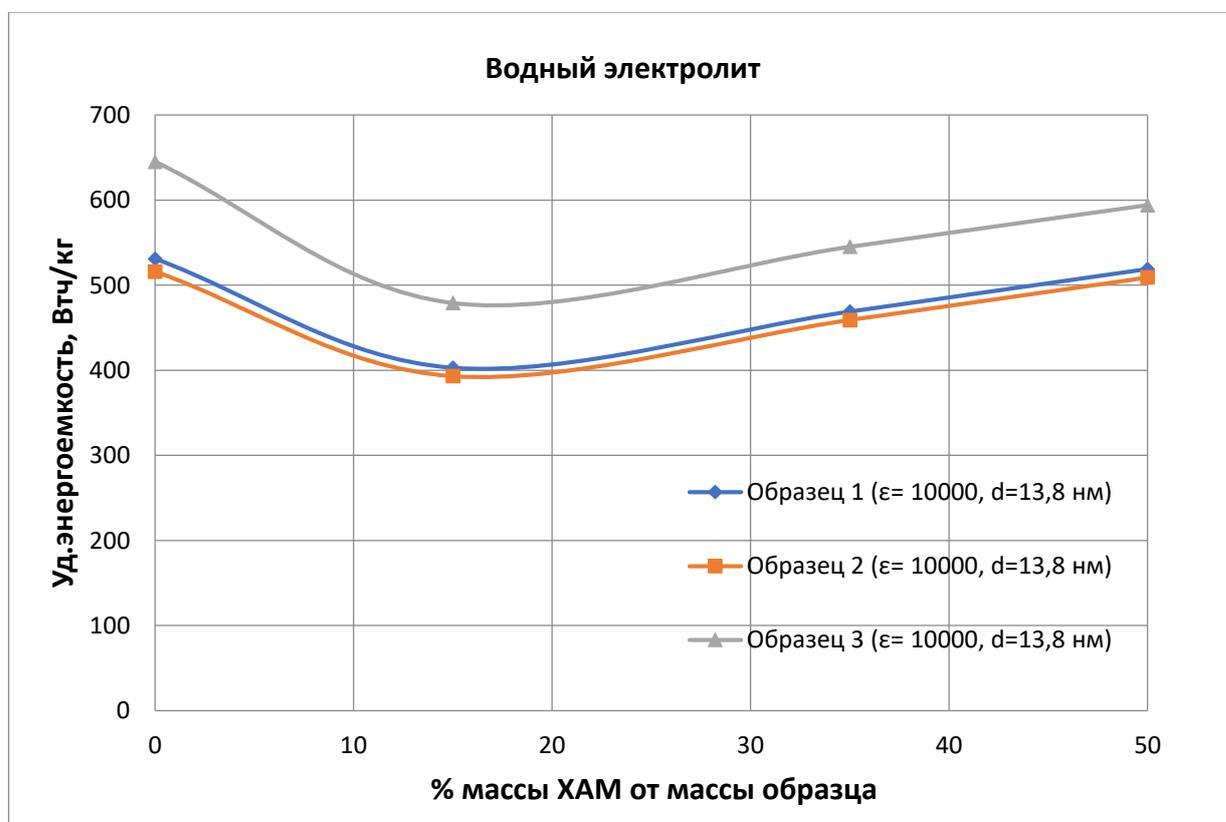


Рисунок 3.14 – Зависимости теоретических удельных энергоемкостей гибридных конденсаторов с диэлектрической проницаемостью 10^4 на водном электролите при добавлении химически активного вещества

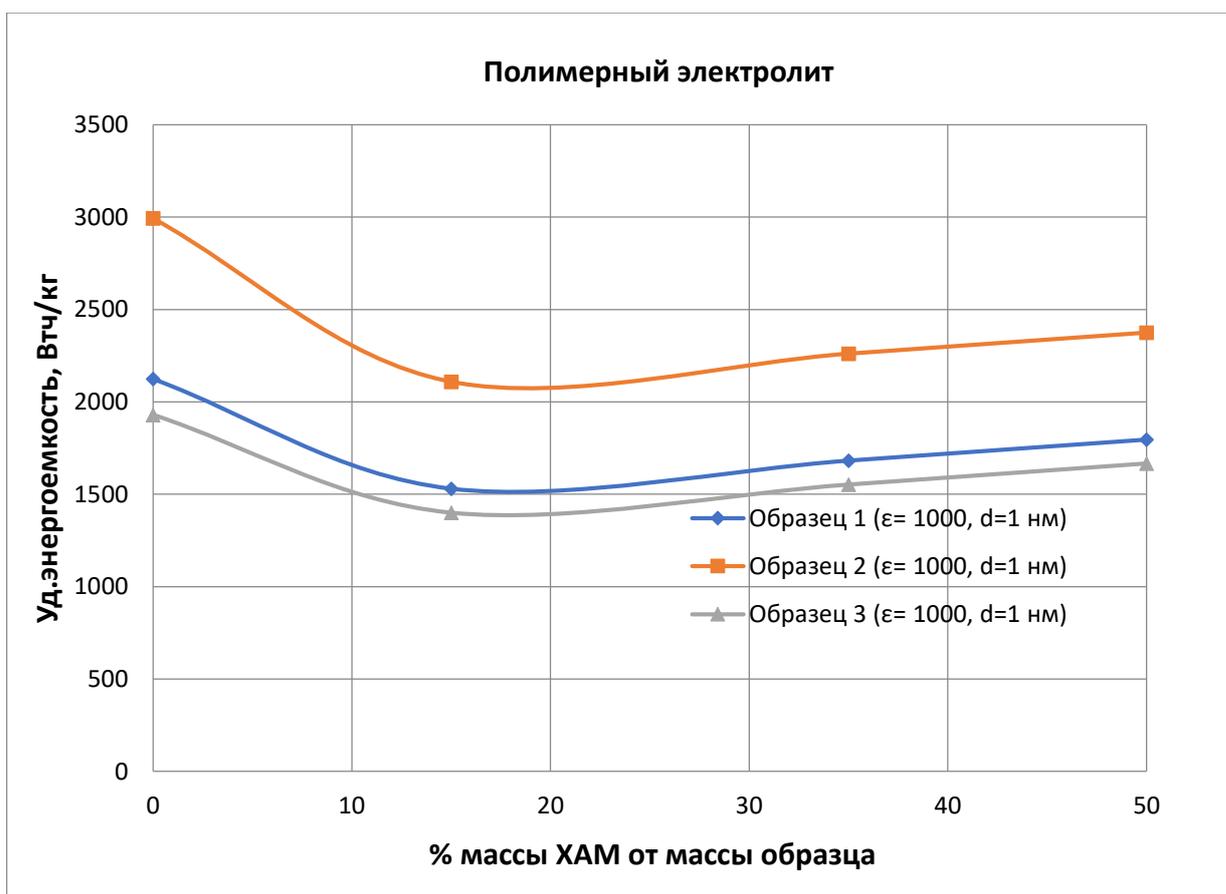


Рисунок 3.15 – Зависимости теоретических удельных энергоемкостей гибридных конденсаторов с диэлектрической проницаемостью 10^3 на полимерном электролите при добавлении химически активного вещества

Рассчитанные значения теоретических удельных энергоемкостей при увеличении диэлектрической проницаемости на один порядок для конденсаторов на водном 10^4 , и полимерном 10^3 электролитах (Таблица 3.7, Рисунки 3.14-3.15) показывают, что добавка химически активного вещества уже не дает прироста энергоемкости.

При использовании традиционных катодных материалов, даже при разработке новых перспективных анодов (Рисунок 2.2), когда катодная масса может возрасти на 5-10% за счёт снижения массы анода на такую же величину, существенного роста получить не удастся.

Если использовать перспективные конструкции электролитических ячеек типа литий-воздушных ХИТ, ситуация может существенно улучшаться. Однако в этом случае, перспектива создания таких электролитических ячеек требует новых технологических подходов. Одним

из вариантов такого технологического комплекса могут быть тонкоплёночные технологии.

Были рассчитаны теоретические удельные энергоёмкости гибридных конденсаторов с металл-воздушной системой ZnO и LiO₂ (Таблицы 3.9-3.10) и построены зависимости (рисунки 3.16-3.19). Энергоёмкость воздушного ХИТ с ZnO составляет 902 Вт*ч/кг (Таблица 3.8). Энергоёмкость воздушного ХИТ с LiO₂ составляет 10811 Вт*ч/кг с полимерным электролитом (Таблица 3.8) и 7712 Вт*ч/кг для ячеек с водным электролитом с напряжением 2,5В.

Таблица 3.8 – Сравнение теоретических удельных характеристик металл-воздушных ХИТ

Металл-воздушная система	Теоретическая удельная ёмкость ^a , мАч/г	Теоретическое напряжение, В	Теоретическая удельная энергия, Втч/кг	Практическое напряжение, В	Удельная энергия с учетом практического напряжения, Втч/кг
$2\text{Zn} + \text{O}_2 \rightarrow 2\text{ZnO}$	820	1.65	1353	1.10	902
$4\text{Al} + 3\text{O}_2 + 6\text{H}_2\text{O} \rightarrow 4\text{Al(OH)}_3$	1489	2.71	4035	1.30	1936
$2\text{Mg} + \text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow 2\text{Mg(OH)}_2$	1267	3.09	3915	1.30	1647
$4\text{Li} + \text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow 4\text{LiOH}$	1681	3.45	5799	3.00	5043
$2\text{Li} + \text{O}_2 \rightarrow \text{Li}_2\text{O}_2$	3861	2.96	11429	2.80	10811

^a Теоретическая удельная ёмкость рассчитана с учетом всех реагентов, кроме O₂.

Таблица 3.9 - Значения теоретических удельных энергоемкостей гибридных конденсаторов с металл-воздушной системой ZnO

Номер образца	Масса конденсатора m , г	Удельная энергоемкость конденсатора без ХАМ $E_{уд}$, Втч/кг	Теоретическая удельная энергоемкость гибридного конденсатора при $E_{гнбр}$, Втч/кг		
			масса ХАМ 15% от массы образца	масса ХАМ 35% от массы образца	масса ХАМ 50% от массы образца
Ячейки с водным электролитом $\epsilon_{водн} \sim 10^3$, $d_{ср.водн} \sim 13,8$ нм					
Образец 1	18	53	170	351	486
Образец 2	25	52	170	351	486
Образец 3	100	65	179	359	494
Ячейки с полимерным электролитом $\epsilon_{полим} \sim 10^2$, $d_{ср.полим} \sim 1,0$ нм					
Образец 1	20	212	276	457	592
Образец 2	46	299	334	515	650
Образец 3	80	182	256	437	572

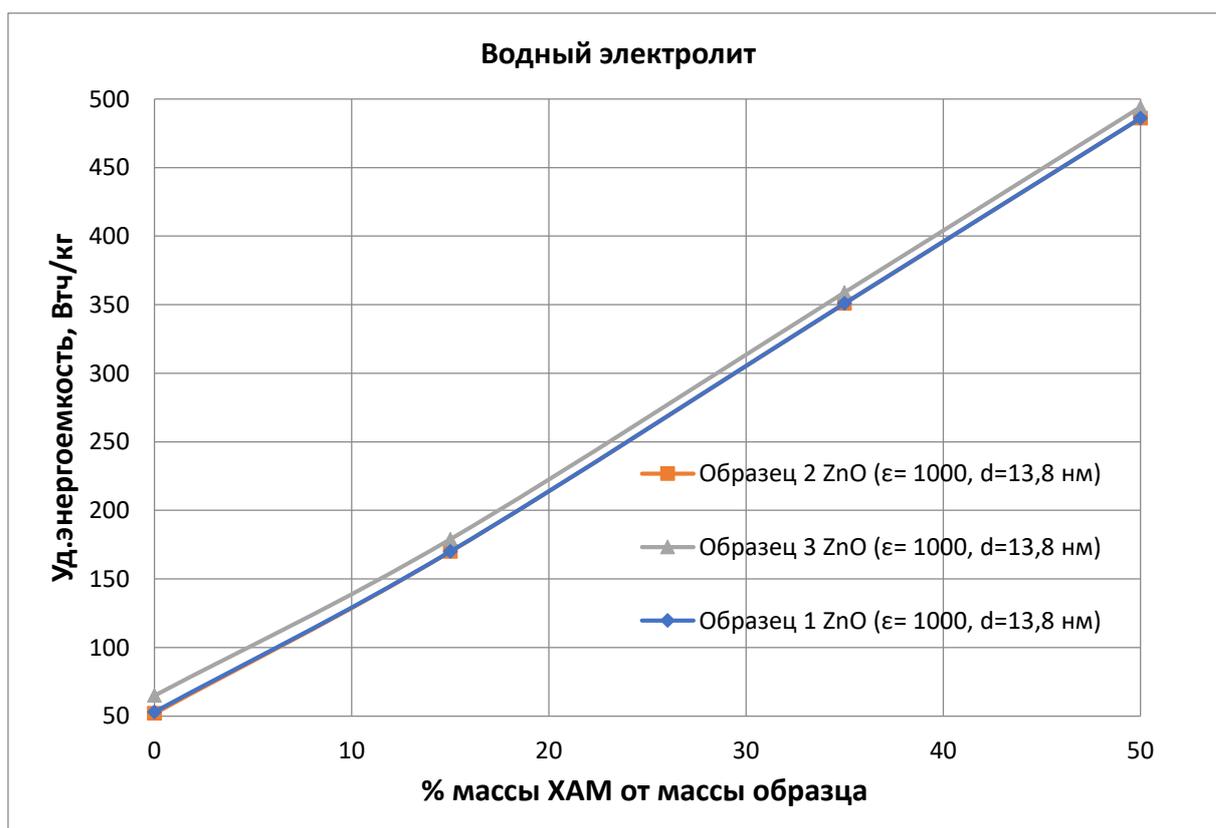


Рисунок 3.16 – Зависимости теоретических удельных энергоемкостей гибридных конденсаторов на водном электролите с металл-воздушной системой ZnO

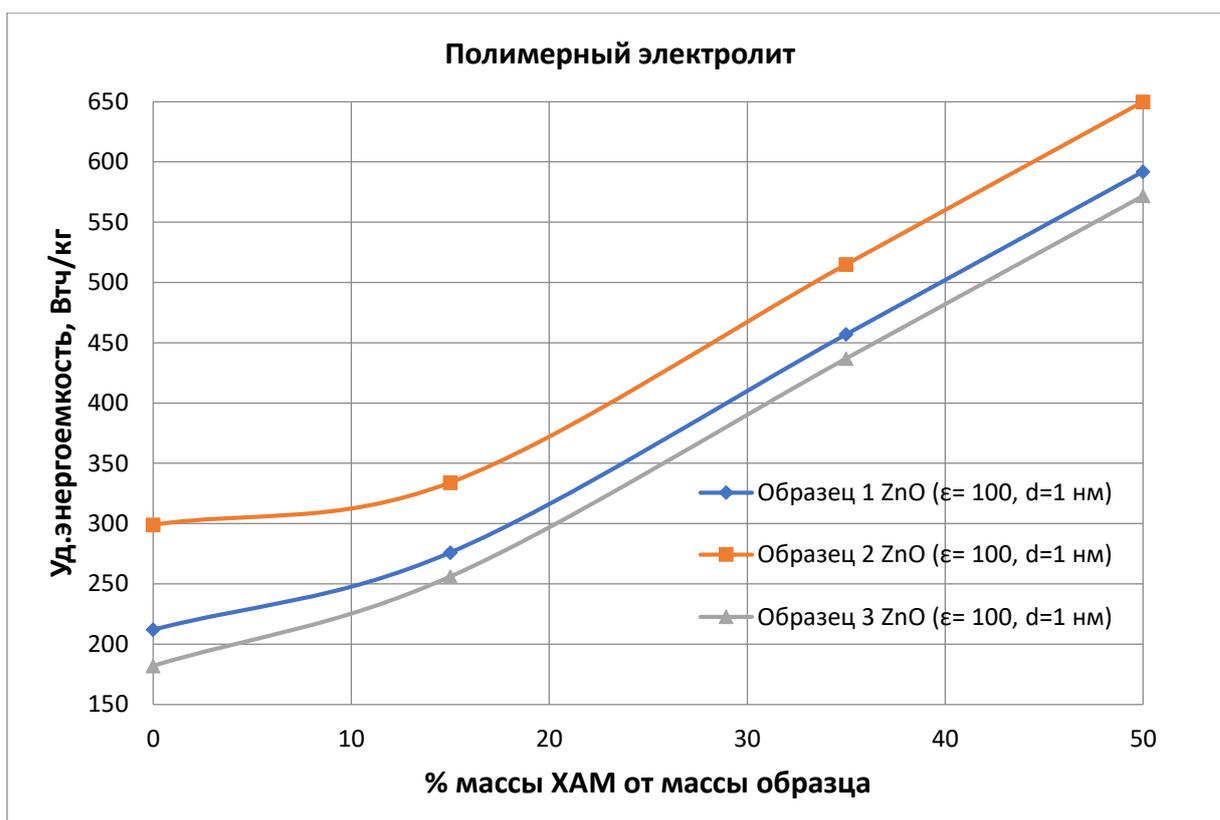


Рисунок 3.17 – Зависимости теоретических удельных энергоемкостей гибридных конденсаторов на полимерном электролите с металл-воздушной системой ZnO

Таблица 3.10 - Значения теоретических удельных энергоемкостей гибридных конденсаторов с металл-воздушной системой LiO₂

Номер образца	Масса конденсатора m , г	Удельная энергоемкость конденсатора без ХАМ $E_{уд}$, Втч/кг	Теоретическая удельная энергоемкость гибридного конденсатора при $E_{гибр}$, Втч/кг		
			масса ХАМ 15% от массы образца	масса ХАМ 35% от массы образца	масса ХАМ 50% от массы образца
Ячейки с водным электролитом $\epsilon_{\text{водн}} \sim 10^3$, $d_{\text{ср.водн}} \sim 13,8$ нм					
Образец 1	18	53	1192	2735	3891
Образец 2	25	52	1192	2735	3891
Образец 3	100	65	1200	2743	3899
Ячейки с полимерным электролитом $\epsilon_{\text{полимер}} \sim 10^2$, $d_{\text{ср.полимер}} \sim 1,0$ нм					
Образец 1	20	212	1763	3925	5547
Образец 2	46	299	1821	3983	5605
Образец 3	80	182	1743	3905	5527

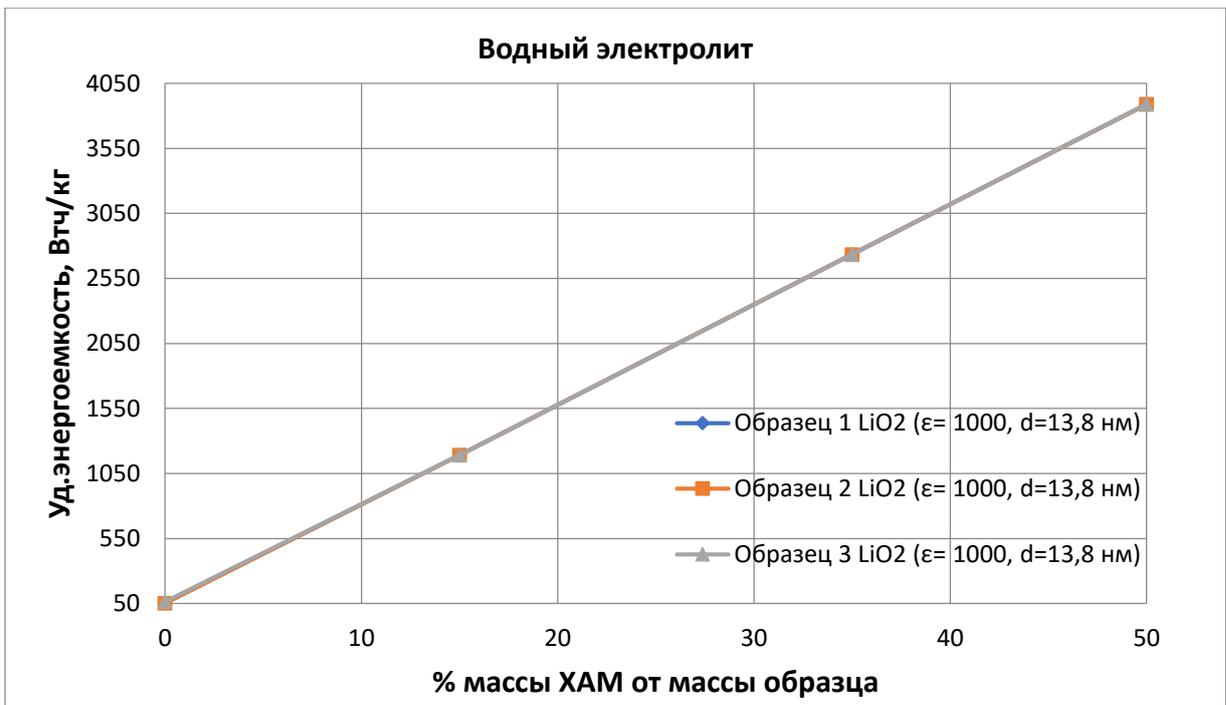


Рисунок 3.18 – Зависимости теоретических удельных энергоёмкостей гибридных конденсаторов на водном электролите с металл-воздушной системой LiO2

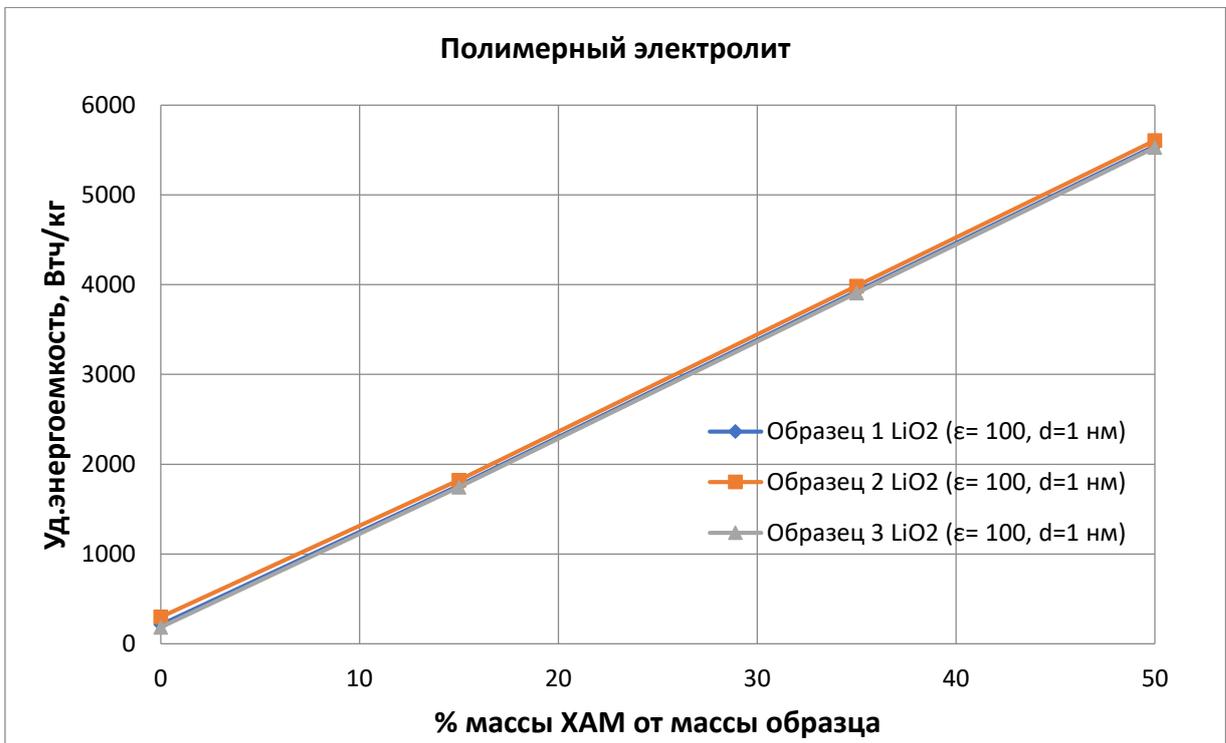


Рисунок 3.19 – Зависимости теоретических удельных энергоёмкостей гибридных конденсаторов на полимерном электролите с металл-воздушной системой LiO2

Из приведённых расчётов следует, что даже при использовании туннельно-тонкого диэлектрика с относительно низкой диэлектрической проницаемостью при использовании традиционной химически активной массы уже возможно получить ХИТ с удельной энергоёмкостью на уровне 400-500 Вт*ч/кг, а если использовать конструкцию литий воздушного ХИТ удельная энергоёмкость резко возрастает.

3.5. Определение влияния роста рабочего напряжения от 15В за счет роста толщины диэлектрика

Был произведен расчет удельной энергоёмкости конденсаторных и гибридных ячеек с водным и полимерным электролитом при увеличении напряжения до 15В при условии, что каждые 3 нм дают увеличение рабочего напряжения на 1В (Таблица 3.11).

Для исследования зависимости удельных энергоёмкостей гибридных конденсаторов с водным и полимерным электролитами от напряжения был рассчитан параметр i исходя из формулы 3.1 (Таблица 3.12, Рисунок 3.22-3.23). Расчеты проводились для гибридных конденсаторов с диэлектрической проницаемостью $\epsilon_{\text{водн}} \sim 10^3$ на водном электролите и гибридных конденсаторов с диэлектрической проницаемостью $\epsilon_{\text{полимер}} \sim 10^2$ на полимерном электролите с добавлением химически активного материала (ХАМ) $\text{LiNi}_{0,8}\text{Co}_{0,15}\text{Al}_{0,05}\text{O}_2$, масса которого составляет 50% от массы образца.

Таблица 3.12 – Значения теоретических удельных энергоемкостей гибридных конденсаторов с водным и полимерным электролитом при увеличении напряжения до 15В

Гибридные конденсаторы с водным электролитом $\epsilon_{\text{водн}} \sim 10^3$															
Напряжение, В		2,5	3,0	4,0	5,0	6,0	7,0	8,0	9,0	10,0	11,0	12,0	13,0	14,0	15,0
Энерго- ем- кость, Втч/кг	Образец 1 $i=0,0026$	200	255	374	510	663	833	1020	1224	1445	168 3	193 7	220 9	249 8	2804
	Образец 2 $i=0,0012$	200	260	379	515	668	837	1022	1224	1443	167 8	192 9	219 7	248 2	2783
	Образец 3 $i=0,0003$	208	281	416	572	748	945	1162	1401	1660	194 0	224 0	256 1	290 2	3264
Гибридные конденсаторы с полимерным электролитом $\epsilon_{\text{полимер}} \sim 10^2$															
Напряжение, В				4,0	5,0	6,0	7,0	8,0	9,0	10,0	11,0	12,0	13,0	14,0	15,0
Энерго- ем- кость, Втч/кг	Образец 1			521	695	887	1097	1324	1570	1833	2113	2412	2728	3061	3413
	Образец 2			500	674	868	1081	1315	1568	1841	2133	2445	2777	3129	3500
	Образец 3			591	789	1006	1244	1501	1778	2076	2393	2730	3087	3463	3860
	Образец 3			591	789	1006	1244	1501	1778	2076	2393	2730	3087	3463	3860

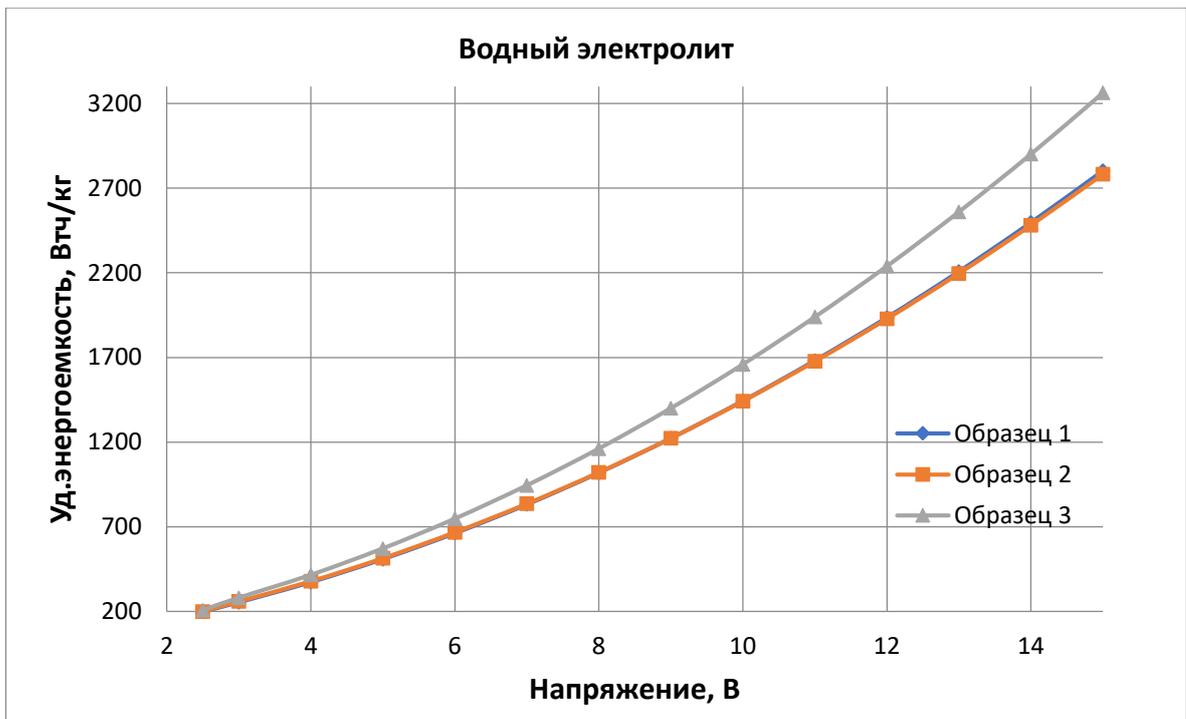


Рисунок 3.22 – Зависимости теоретических удельной энергоемкости гибридных конденсаторов с водным электролитом при увеличении напряжения до 15В

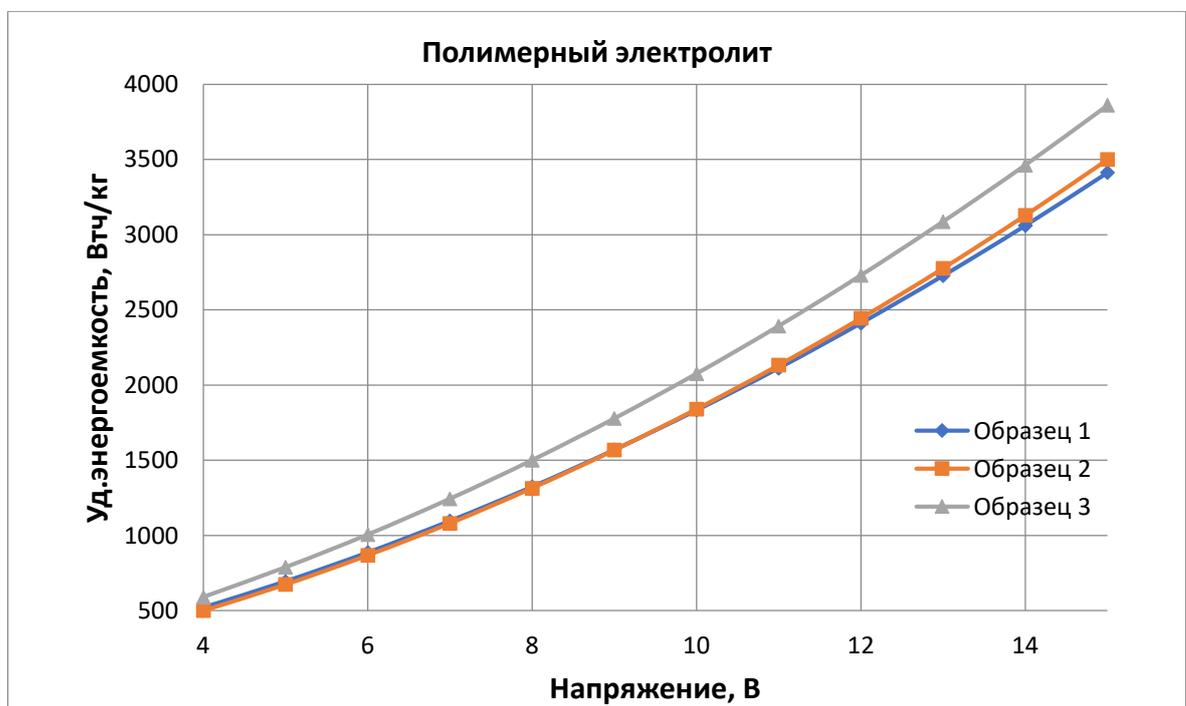


Рисунок 3.23а – Зависимости теоретических удельной энергоемкости гибридных конденсаторов с полимерным электролитом при увеличении напряжения до 15В

3.6. Выводы

1. Рассмотрены перспективные конструкции электролитических ячеек для накопления электрической энергии, такие как 1) гибридные конденсаторы, у которых удельная емкость, в первую очередь, определяется удельной поверхностью электродных материалов; 2) гибридные конденсаторы с туннельно-тонким диэлектриком в двойном электрическом слое (ДЭС), у которого в широком диапазоне варьируется диэлектрическая проницаемость; 3) гибридный конденсатор с химически активным материалом; 4) гибридный конденсатор с химически активным материалом и с туннельно-тонким диэлектриком в двойном электрическом слое (ДЭС), у которого в широком диапазоне варьируется диэлектрическая проницаемость.

2. Показано, что существенное увеличение удельной энергоёмкости возможно в гибридных конденсаторах с туннельно-тонким диэлектриком в двойном электрическом слое и в гибридных конденсаторах с химически активным материалом, в которых в ДЭС входит туннельно-тонкий диэлектрик.

3. Для создания таких гибридных конденсаторов и конденсаторов с туннельно-тонким диэлектриком необходим тонкоплёночный технологический комплекс формирования наноструктурированных материалов на углеродной матрице с развитой удельной поверхностью, который имеет возможность изготавливать такие электролитические ячейки и обеспечивать необходимую динамику роста их удельной энергоёмкости.

Глава 4. Разработка конструкций и технологии изготовления электролитических ячеек, являющихся основой для создания гибридных конденсаторов с высокой удельной энергоемкостью

В предыдущих главах показано, что для создания электродных материалов перспективных накопителей энергии, необходим технологический комплекс, который обеспечивает формирование матрицы с высокой удельной поверхностью и возможностью сформирования туннельно-тонкого диэлектрика и химически активного материала. Разработка такого электродного материала может быть осуществлена по тонкопленочной технологии. Тонкопленочная технология перспективна тем, что при нанесении активного слоя на высокоразвитую поверхность углеродной матрицы она позволяет на порядки снизить внутреннее сопротивление электролитических ячеек и соответственно повышается безопасность их эксплуатации. Поэтому задачей данной главы являлась разработка технологии и конструкции электролитических ячеек на основе пористого углеродного волокна по тонкопленочной технологии, являющихся основой для создания гибридных конденсаторов с высокой удельной энергоемкостью.

4.1. Тонкопленочная металлизация электродных материалов

В качестве материалов для электродов применялось пористое волокнистое углеродное полотно типа «Бусофит», производства «Химволокно» (Белоруссия) (рисунок 4.1).



Рисунок 4.1 – Углеродный материал Бусофит

Металлизация углеродной матрицы происходила в два этапа:

1. На первом этапе нанесение слоя титана происходит в вакууме по магнетронной технологии на рулонной установке типа УМРМ-1.

Титан выбран как материал, имеющий низкие весовые характеристики и обеспечивающий, в дальнейшем, формирование на его основе полититанатов натрия и калия. Эти материалы, при соответствующей обработке, позволяют получить покрытие с высокой диэлектрической проницаемостью (более 10^6).

2. На втором этапе для проработки более глубоких слоев и формирования нужной наноструктуры, используется электроимпульсная технология.

Вакуумная технология металлизации электродного материала

Первичная металлизация титаном углеродного материала типа «Бусофит» осуществлялась на вакуумной технологической установке металлизации УМРМ-1 (рисунок 4.2).



Рисунок 4.2 – Установка вакуумной металлизации Бусофита

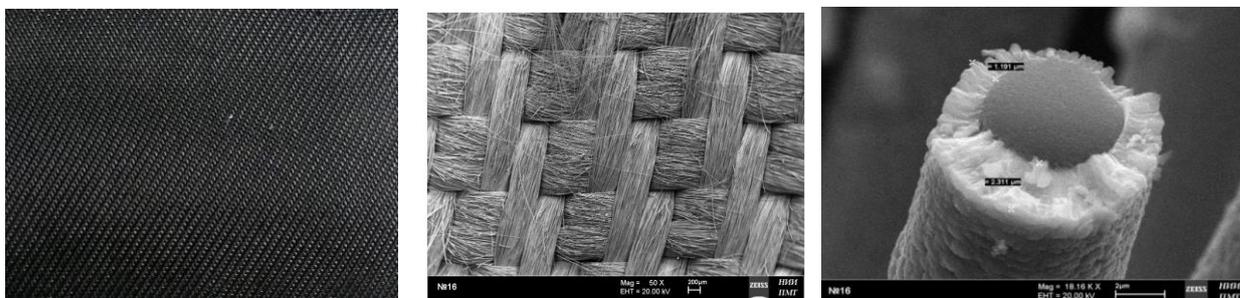


Рисунок 4.3 – Устройство перемотки рулонного материала

Магнетронное распыление обеспечивает хорошую адгезию осаждаемых слоев, возможность осаждения многослойных покрытий, большие размеры обрабатываемых образцов, отсутствие высоких температур на обрабатываемой поверхности, капельной составляющей и невысокую скорость распыления материала, что позволяет контролировать процесс роста пленки и получать широкий спектр толщин покрытия – от долей до единиц микрометра.

Толщина покрытия составила 2 мкм с одной стороны углеродного материала и 8 мкм с другой.

На рисунке 4.4а представлены фотографии поверхности исходного углеродного материала типа «Бусофит» без покрытия, а на рисунке 4.4б – с нанесённым слоем титана на поверхность материала типа «Бусофит».



а)

б)

в)

Рисунок 4.4 – Фотография исходной ткани типа «Бусофит»

а – исходный углеродный материал Бусофит; б - углеродный материал Бусофит с покрытием титаном; в – отдельно взятая нить ткани углеродного материал Бусофит, покрытого титаном (2,311 мкм).

Электроимпульсная технология осаждения наночастиц металлов на электродный материал

Данная технология заключается в одновременном получении наночастиц металлов и осаждении полученных наночастиц металлов на электродный материал в одной электроимпульсной установке. На рисунке 4.5 представлена электроимпульсная установка получения наночастиц металлов. В основе механизма получения наночастиц лежит электрогидравлический удар, заключающийся в образовании пузырька газа при приложении импульсного напряжения ($4 \div 10$ кВ) между электродами, изготовленными из необходимого для получения наночастиц материала, электроимпульсного разряда с выделением наночастиц металла в жидкость (дистиллированная вода) и последующим схлопыванием пузырька газа. В результате получается раствор, содержащий наночастицы соответствующего металла в дистиллированной воде.



Рисунок 4.5 – Электроимпульсная установка получения наночастиц металлов

Принцип действия установки для генерации разрядов в жидкой среде поясняет рисунок 4.6. При достижении заданного на высоковольтном коммутаторе P пробивного напряжения 4-10 кВ, между электродами возникает искровой разряд и происходит эрозия. Полученные наночастицы (рисунок 4.7) имеют сферическую форму и размер 20-45 нм.

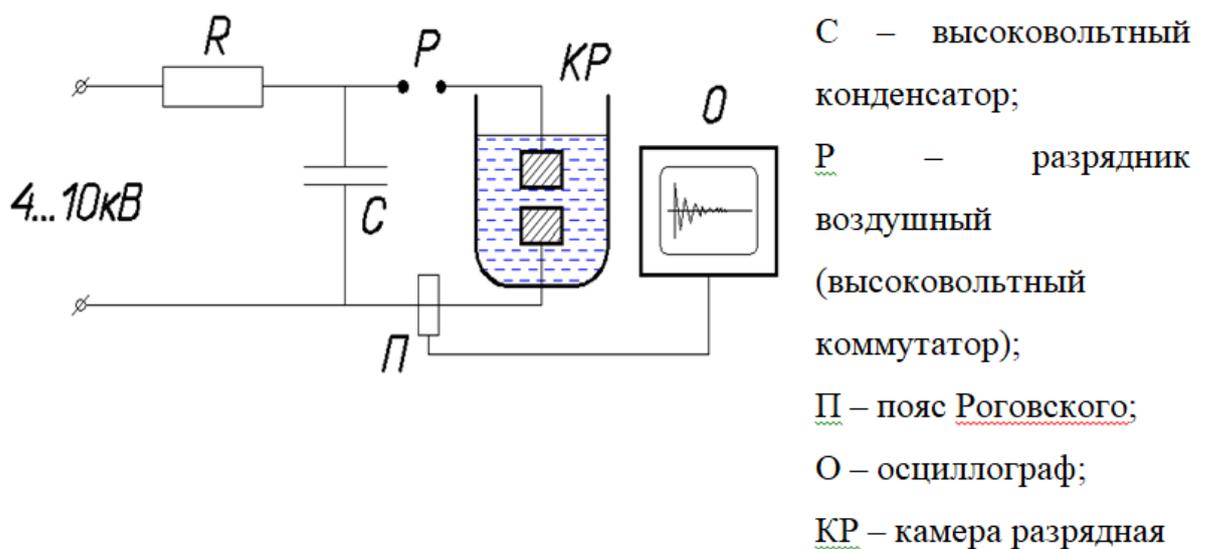
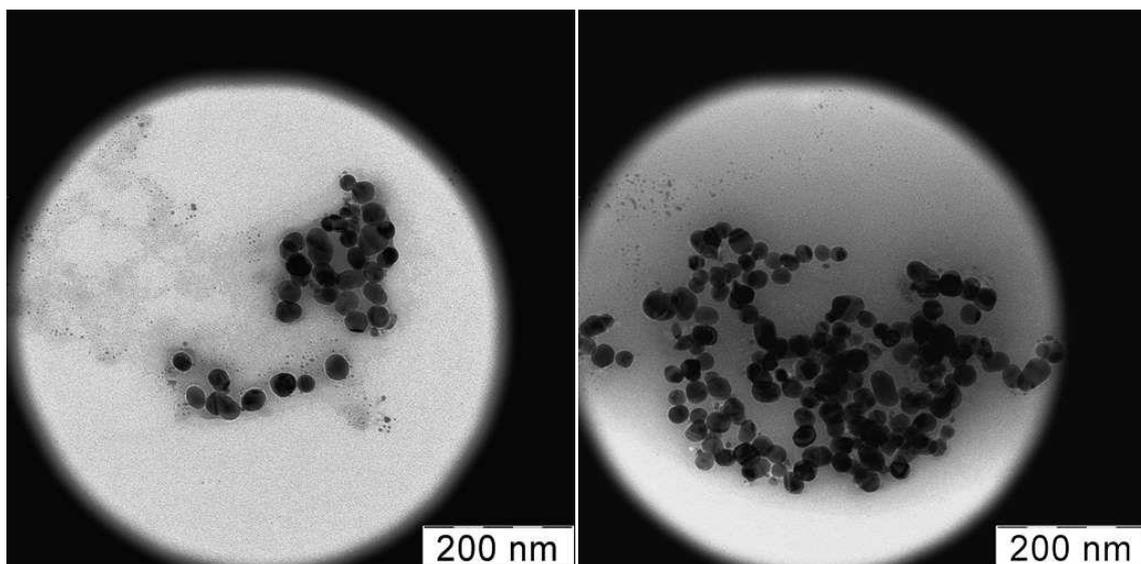


Рисунок 4.6 – Принципиальная схема экспериментальной установки



Рисунке 4.7 – Снимки полученных наночастиц серебра на электронном микроскопе

Полученные наночастицы использовались для позиционирования их в поровое пространство. Для этого использовалась та же электроимпульсная установка (рисунок 4.8). На оснастку крепится обрабатываемый материал, в хожу работы установки происходит как получение наночастиц так и их одновременное позиционирование на материал, создавая тонкопленочное покрытие.



Рисунок 4.8 – Оснастка для крепления обрабатываемого материала Бусофит в электроимпульсной установке

На рисунке 4.9 представлена фотография с электронного микроскопа Бусофита с нанесенными наночастицами металлов по электроимпульсной технологии.

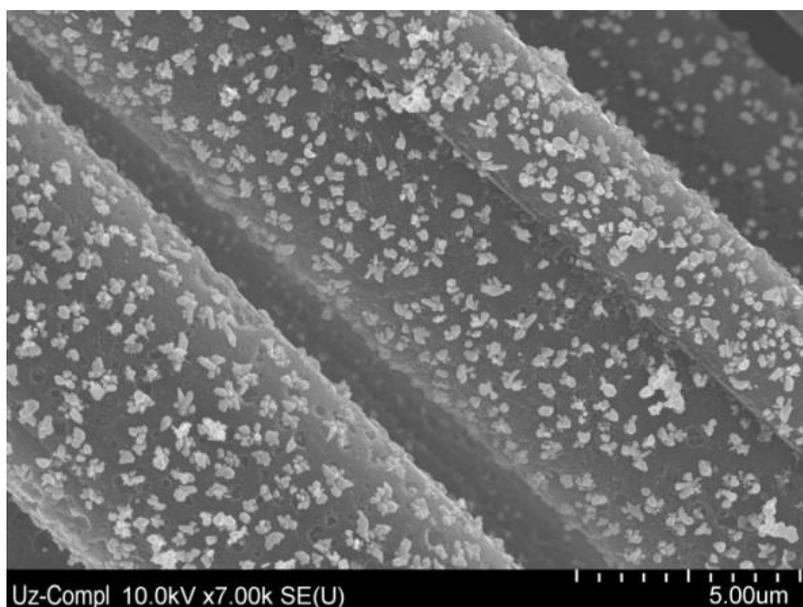


Рисунок 4.9 – Углеродный материал Бусофит с покрытием серебра по электроимпульсной технологии

С помощью электроимпульсной технологии получилось нанести тонкопленочное покрытие на пористый углеродный материал Бусофит, а также получить покрытие с высокой удельной поверхностью. По данной технологии также возможно осаждение других наночастиц металлов, таких как цинк, магний, титан. Осаждение наночастиц цинка на углеродное волокно Бусофит позволило получить покрытие с высокой удельной поверхностью (рисунок 4.10)

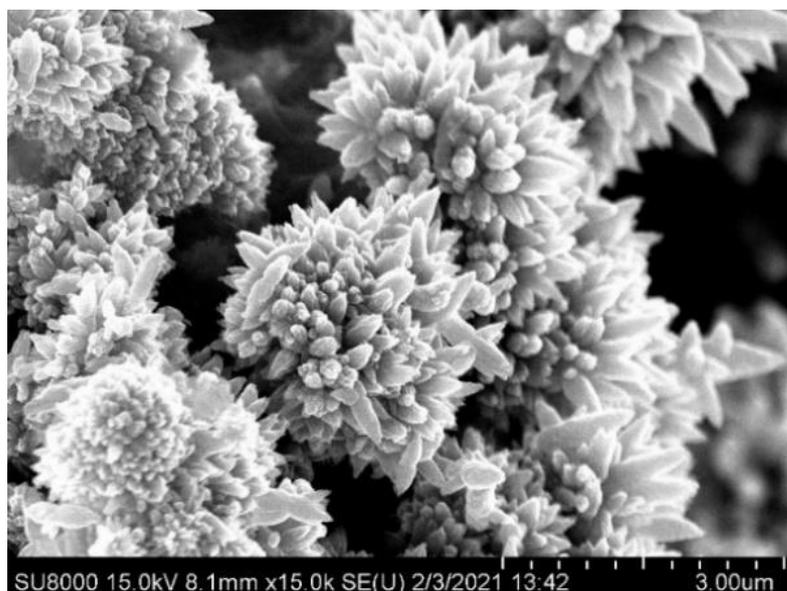


Рисунок 4.10 - Металлизация Бусофита на электроимпульсной установке наночастицами цинка

При осаждении данным методом наночастиц магния на поверхность материала Бусофит удалось получить тонкую пленку (Рисунок 4.11).

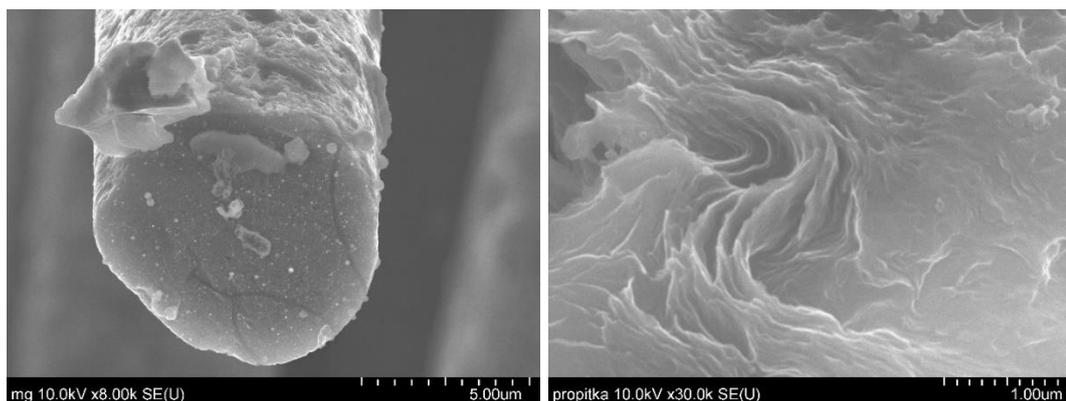


Рисунок 4.11 - Металлизация Бусофита на электроимпульсной установке наночастицами магния

На рисунке 4.12 представлен рентгеноспектральный микроанализ углеродной ткани Бусофит с наночастицами серебра по электроимпульсной технологии, который позволяет сделать вывод об отсутствии посторонних примесей в процессе формирования покрытия.

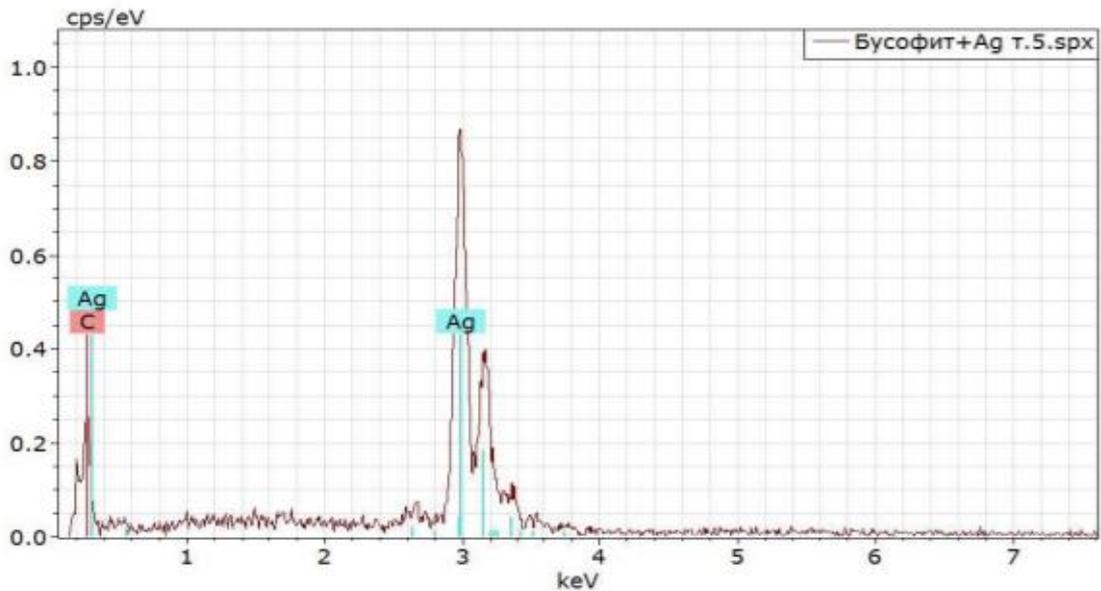


Рисунок 4.12 - Рентгеноспектральный микроанализ углеродной ткани Бусофит с наночастицами серебра по электроимпульсной технологии

4.2. Конструкции и технология сборки гибридных конденсаторов

Элементарная конструкция ячейки состоит из следующих элементов (Рисунок 4.13):

1. Электродные материалы – металлизированный углеродный материал Бусофит;
2. Токосъемники из титановой фольги Вт1-0, толщиной 50 мкм;
3. Сепаратор из тефлоновой мембраны/конденсаторной бумаги;
4. Оболочка из алюминиевой ламинированной фольги EQ-alf-200-15М.

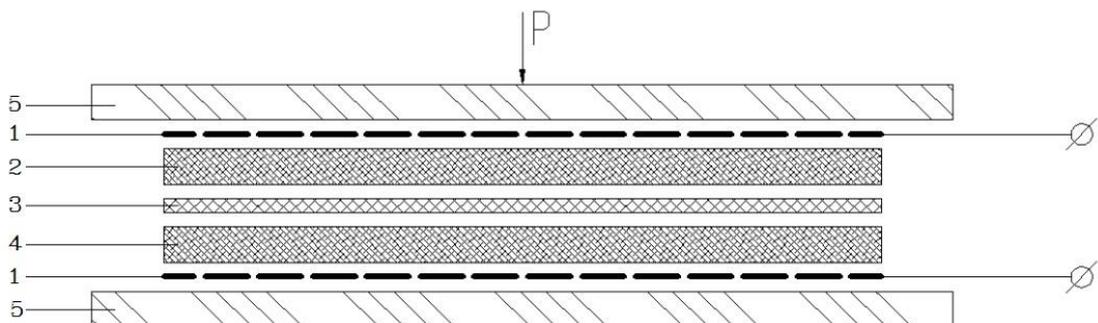


Рисунок 4.13 – Принципиальная схема ячейки

В качестве токосъемников применялась титановая фольга ВТ1-0 (НПП «Кварто») (Рисунок 4.14). Выводы являются частью токосъемников из титановой фольги. Готовые токосъемники показаны на рисунке 4.15.

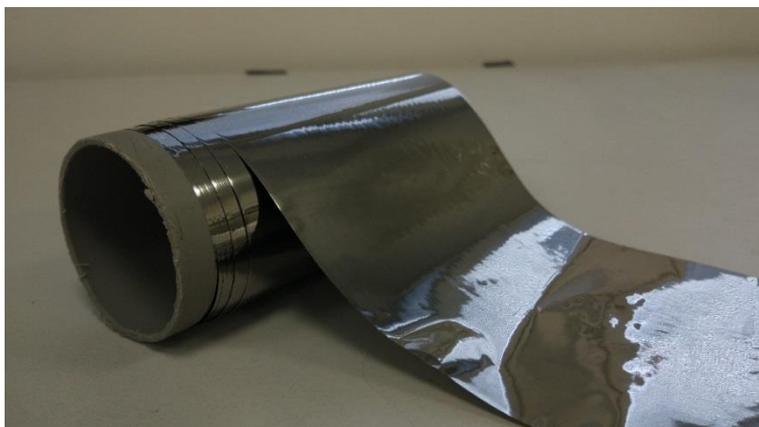


Рисунок 4.14 – Титановая фольга ВТ1-0 для изготовления токосъемников



Рисунок 4.15 – Готовые токосъемники из титановой фольги

Между двумя электродами на основе металлизированного Бусофита располагается сепаратор. Для ячеек с полимерным электролитом использовалась мембрана из фторопласта-4Д (производство г. Саратов) (рисунок 4.16), для ячеек с водным электролитом применялась конденсаторная бумага.



Рисунок 4.16 - Мембрана из фторопласта-4Д на бумажной подложке
(производство г. Саратов)

В качестве корпуса использовалась алюминиевая ламинированная фольга EQ-alf-200-15M производства MPT Corporation (Рисунок 4.17), Ячейка сваривается с трех сторон с помощью вакуумного упаковщика BossVacuum Z3000 (рисунок 4.18).



Рисунок 4.17 – Алюминиевая ламинированная фольга EQ-alf-200-15M
США (справа) и Китай (слева)



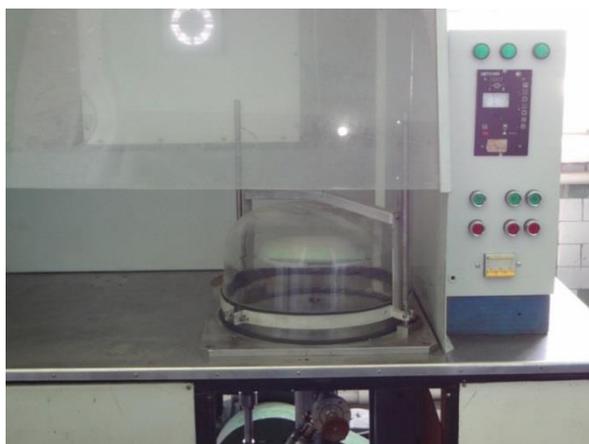
Рисунок 4.18 – Вакуумный упаковщик BossVacuum Z3000

Было использовано два вида электролитов: полимерный и водный. Полимерный электролит состоял из перхлората лития LiClO_4 и пропилен карбоната (ПК). Водный электролит изготавливался из дистиллированной воды и натрия хлорида NaCl . Концентрация NaCl составляла 10% от объема дистиллированной воды. Натрия хлорид смешивался с дистиллированной

водой в магнитной мешалке при температуре 100 С на оборотах до растворения.

Пропитка электролитом производилась в вакуумной установке для пропитки УВС 33.079.001 (Рисунок 4.19). В данной установке пропитка осуществлялась как полимерным электролитом, так и водным.

Электродный материал Бусофит необходимого размера укладывается в металлическую ванночку с подъемным механизмом (Рисунок 4.20) на металлическую пластину с отверстиями и прижимается другой металлической пластиной. Сначала происходит сушка электродного материала, далее в ванночку заливается электролит и происходит пропитка материала под колпаком вакуумной установки.



а)



б)

Рисунок 4.19 - Вакуумная установка для пропитки УВС 33.079.001 (а) и заполнение электролитом элементов под колпаком вакуумной установки(б)



Рисунок 4.20 – Ванночка с подъемным механизмом в вакуумной установке пропитки

Было разработано три конструкции для ячеек с разным размером электродного материала: однослойная, гармошка, сэндвич.

Однослойная конструкция применялась для ячеек с небольшой площадью соприкосновения электродных материалов ($\sim 100 \text{ см}^2$) из-за своей простоты и удобства изготовления. Последовательный процесс сборки и укладки элементов ячейки «однослойной» конструкции представлен на рисунке 4.21.

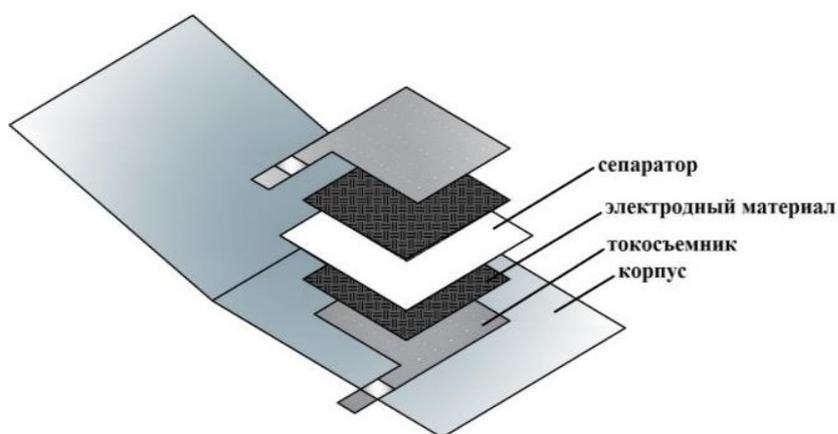


Рисунок 4.21 – Конструкция ячейки «однослойная»

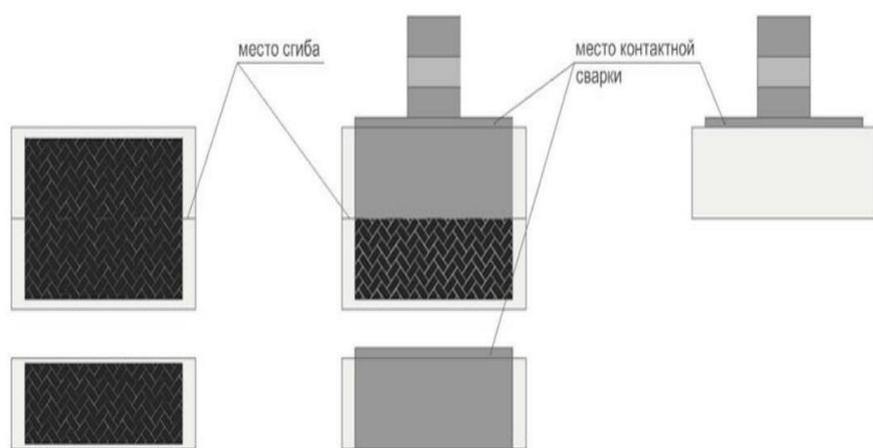
Для изготовления ячеек с большими площадями соприкосновения использовалась конструкция «гармошка» из цельных материалов электродов, сепаратора и токосъемников (рисунок 4.22). Заготовки из цельных материалов укладываются как для «однослойной» конструкции и далее сгибаются в нескольких местах в зависимости от размеров заготовок и необходимого размера готовой ячейки. Данная конструкция является простой, не требует дополнительных операций по изготовлению дополнительных заготовок, обработок, оборудований, однако является не удобной для изготовления образцов с площадью соприкосновения более $\sim 300 \text{ см}^2$.



Рисунок 4.22 – Конструкция ячейки «гармошка»:

а) схематичное изображение слоев; б) заготовка ячейки; в) готовый образец

Третьим вариантом конструкции ячейки с большими площадями соприкосновения электродных материалов была конструкция «сэндвич» (рисунок 4.23). Данная конструкция является более удобной, в отличие от конструкции «гармошка», но требует дополнительных операций. Дополнительные операции заключались в изготовлении двух видов токосъемников, двух видов электродов и двух видов сепараторов (рисунок 4.23а) и точечной сварки всех токосъемников между собой после укладки. Укладка элементов ячейки осуществлялась согласно рисунку 34б и затем заключалась в корпус из ламинированной фольги. Последовательность сборки такой конструкции представлен на рисунке 4.24.



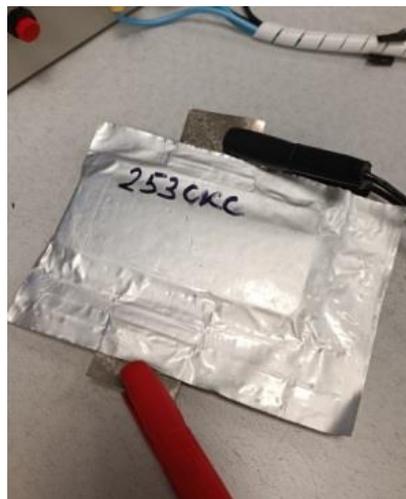
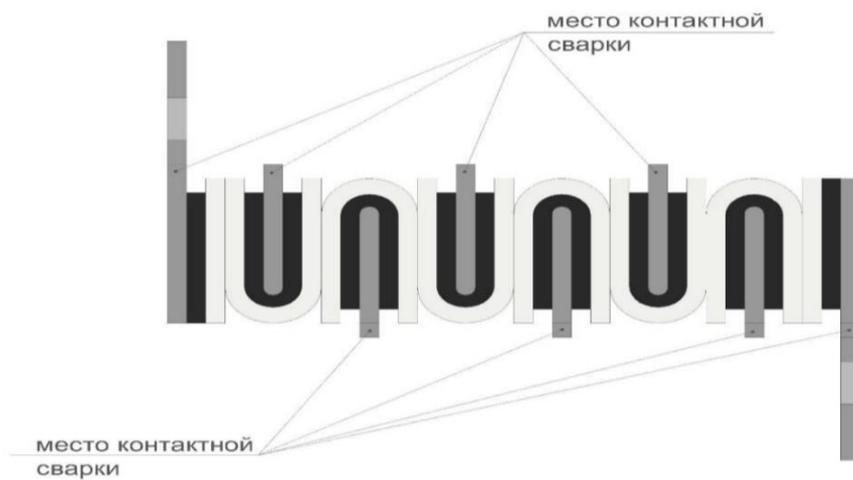


Рисунок 4.23 – Конструкция ячейки «сэндвич»:

а) схематичное изображение заготовок; б) схематичное изображение слоев; в)

готовый образец

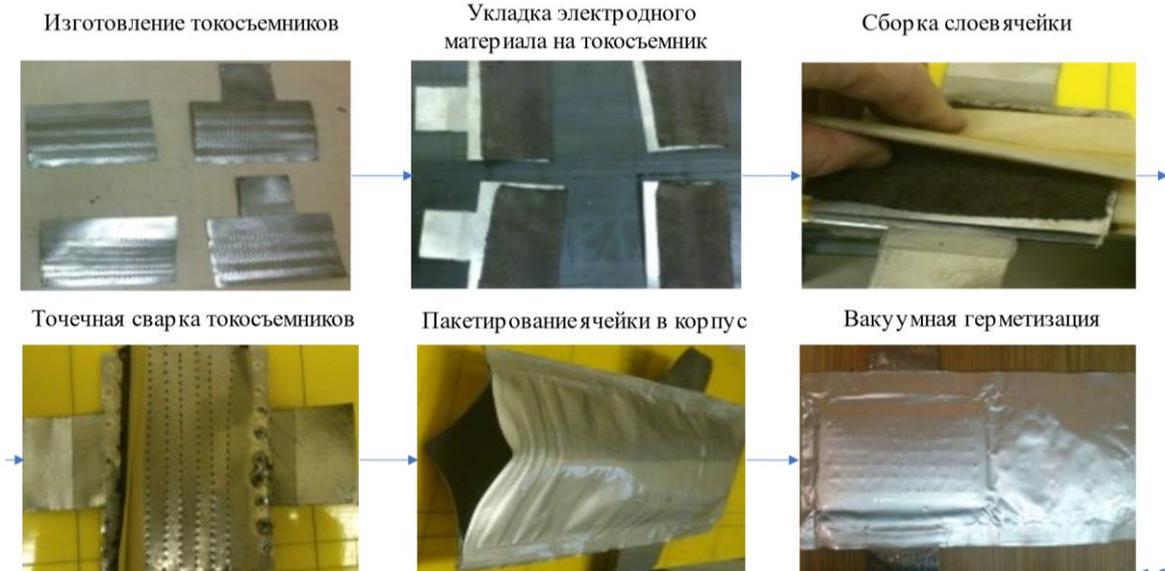


Рисунок 4.24 – Последовательность сборки такой конструкции

Технологический процесс сборки гибридных конденсаторов содержит ряд технологических операций:

1. Подготовка материалов

1.1. Подготовка заготовок материалов

Рулон материала распаковывают и контролируют на забоины, замятины, загрязнения. Далее для изготовления одного образца материалы нарезают на листы, соответствующих размеров:

- Оболочка ячейки из ламинированной алюминиевой фольги;
- Углеродная металлизированная ткань Бусофит;
- Сепаратор из тефлоновой мембраны/конденсаторной бумаги;
- Токосъемник из титановой фольги. На вывод токосъемника в обеих сторон и торцов наносится слой герметика.

Далее заготовленные листы материалов проходят на соответствие заданным размерам, кромки листов должны быть гладкими, не иметь складок и неровностей.

Готовые листы соответствующих материалов складываются в контейнеры.

1.2. Металлизация углеродной ткани

Углеродная ткань поступает на операцию металлизации с помощью вакуумной технологии, где на нее напыляется слой титана. Затем металлизированная титаном ткань Бусофита проходит электроимпульсное осаждение металла. После стадий металлизации материалы помещаются в вакуумные контейнеры.

1.3. Пропитка материалов электролитом

Электроды и сепаратор пропитываются электролитом на вакуумной установке для пропитки УВС 33.079.001. После пропитки электролитом материалы помещаются в вакуумные контейнеры.

2. Сборка электролитической ячейки

Проверяется наличие комплектации материалов. Сборка происходит в соответствии с необходимой конструкцией.

Далее проверяют правильность укладки слоев ячейки. После чего ячейку устанавливают в вакуумный упаковщик для сварки краев корпуса и герметизации. Упакованную ячейку вытаскивают из вакуумного упаковщика, визуально проверяют качество швов и складывают в технологическую тару.

3. Контроль на функционирование

Контроль на функционирование проводят тестером или на стенде исследовательских испытаний параметров изготовленных экспериментальных образцов для определения отсутствия пробоя.

Далее ячейка проходит первичные измерения и тестирования.



Рисунок 4.25 – Изготовленные ячейки

Технологический процесс сборки гибридных конденсаторов содержит ряд технологических операций (рисунок 4.26):

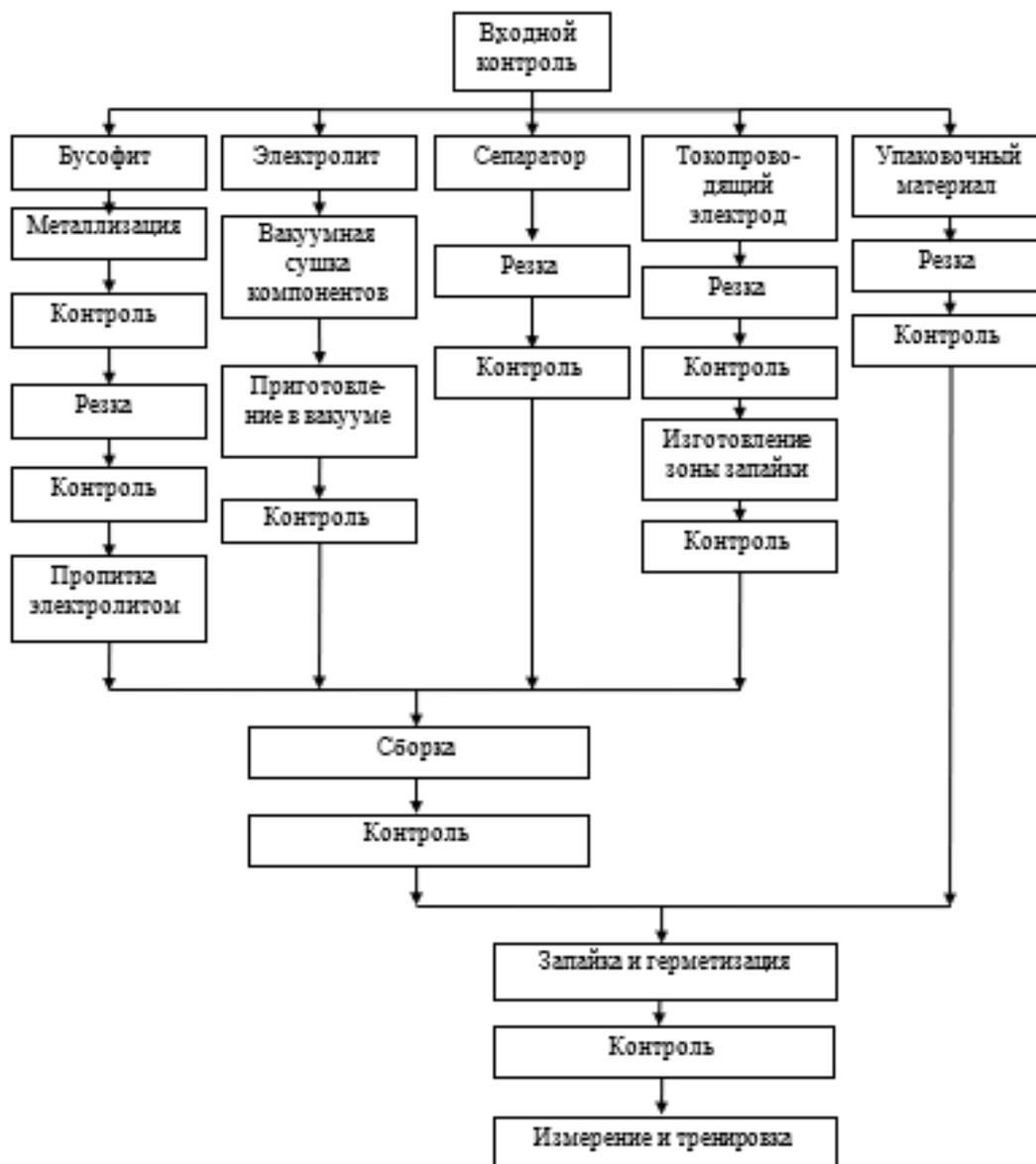


Рисунок 4.26 – Технологическая схема изготовления ячейки

4.3. Методология исследования электрических характеристик конденсаторов

Исследования электрических характеристик ячеек проводились на лабораторных стендах для исследовательских многоциклических испытаний параметров изготовленных экспериментальных образцов ЭСК-2.21 (Рисунок 4.27).



Рисунок 4.27 – Лабораторный стенд для исследовательских многоциклических испытаний параметров изготовленных экспериментальных образцов ЭСК-2.21

Стенд позволяет измерить емкость при заряде/разряде, напряжение заряда/разряда, время заряда/разряда, время цикла, количество циклов заряда/разряда и выводить кривые заряда/разряда через окно программы на ПК.

Структурная схема лабораторного стенда ЭСК-2.21 и характерные осциллограммы тока и напряжения ячеек представлены на рисунках 4.28 и 4.29 соответственно.

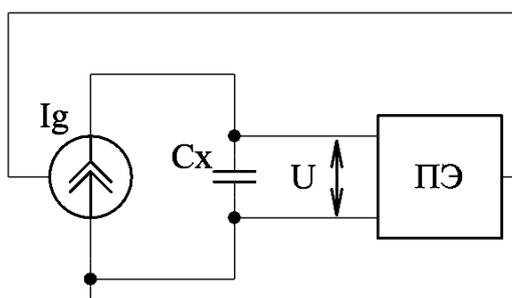


Рисунок 4.28 – Структурная схема лабораторного стенда ЭСК-2.21

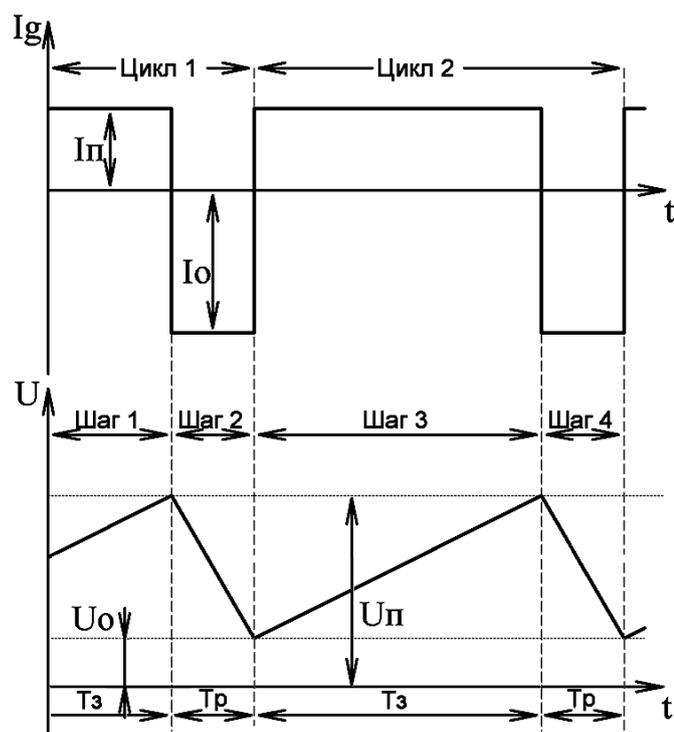


Рисунок 4.29 – Характерные осциллограммы тока и напряжения экспериментальных ячеек на стене ЭСК-2.21

В начале каждого цикла нагружения ячейка заряжается от источника тока I_g (Рисунок 4.28), значение которого положительно и равно I_p (Рисунок 4.29), до достижения напряжения на ячейке $U = U_p$, после чего пороговый элемент (ПЭ) изменяет ток источника I_g до $-I_o$. Тем самым, начинается перезаряд конденсатора до начального значения напряжение на СКС $U = U_o$. Затем, ПЭ вновь изменяет ток источника I_g до положительного значения I_p начиная новый цикл нагружения конденсатора. Таким образом, каждый цикл нагружения конденсаторов состоит из двух шагов: в течение четного шага цикла происходит заряд ячейки, а нечетного – разряд.

При нагружении конденсаторов в стенде осуществляется измерение тока, напряжения и температуры конденсатора, температуры радиаторов усилителей стенда, а также фиксируются временные параметры процесса. Завершается процесс многоциклического нагружения конденсатора по достижению установки контролируемого параметра (количество шагов, достигнутая емкость, предельные длительности шага и процесса в целом). Полученные результаты отображаются на панели экспериментального стенда

и сохраняются в ее архивах, а также в специальной программе на персональном компьютере.

Исследуемые образцы подвергаются многоциклическому нагружению в экспериментальном стенде ЭСК-2.21 установленным количеством циклов заряд/разряд, заданным током и напряжением. В стенде регистрируются циклы заряд/разряд и проводятся автоматизированные измерения параметров экспериментальных образцов (емкости, рабочего напряжения, токов заряда и разряда, токов утечки). Погрешность измерений не превышает $\pm 2 \%$ согласно ЭСК-2.21 ИЭ.

При тестировании ячеек в ЭС осуществляется измерение тока, напряжения и температуры ячейки, температуры радиаторов усилителей стенда, а также фиксируются временные параметры. Кроме того, для измерения внутреннего сопротивления ячейки, на постоянный ток, протекающий через ячейку, периодически накладывается переменная составляющая тока, и при этом измеряются значения переменных составляющих тока и напряжения на ячейке. По результатам измерений тока и напряжения в ходе тестирования рассчитывается емкость ячейки, ее внутреннее сопротивление и сопротивление утечки диэлектрика.

Лабораторный стенд завершает процесс тестирования ячейки по достижению установки одного из следующих параметров или любой их комбинации:

- 1) Количество шагов тестирования;
- 2) Требуемая емкость конденсатора;
- 3) Предельная температура конденсатора;
- 4) Предельная длительность шага цикла;
- 5) Предельная длительность тестирования.

В стенде регистрируются циклы заряд/разряд и проводятся автоматизированные измерения параметров экспериментальных образцов (емкости, рабочего напряжения, токов заряда и разряда, токов утечки). Погрешность измерений не превышает $\pm 2 \%$ согласно ЭСК-2.21 ИЭ.

Определяемые показатели приведены в таблице 4.2.

Таблица 4.1 – Наименования исследований и их пункт методики

№ п/п	Наименование исследования	Ед. изм.	Пункт методики
1	Исследование номинальной емкости, рабочего напряжения, токов утечки	Ф	п.1
2	Исследование рабочего напряжения	В	п.1
3	Исследование токов утечки	А	п.1
4	Исследование удельной энергоемкости	Вт·час/кг	п.2
5	Исследование удельной мощности	Вт/кг	п.3
6	Исследование величины пульсаций напряжения и тока	%	п.4
7	Исследование времени цикла полной зарядки	мин	п.5
8	Исследование количества циклов заряд/разряд		п.6

4.1.1. Исследование номинальной емкости, рабочего напряжения, токов утечки

Исследование номинальной емкости, рабочего напряжения, токов утечки выполняется следующим образом. Исследуемые образцы подвергаются нагружению в экспериментальном стенде ЭСК-2.21 установленным количеством циклов заряд/разряд, заданным током заряда и разряда, напряжением заряда и разряда. В стенде регистрируются циклы заряд/разряд и проводятся автоматизированные измерения параметров экспериментальных образцов (емкости, рабочего напряжения, токов утечки). Погрешность измерений не превышает $\pm 2\%$ согласно ЭСК-2.21 ИЭ.

4.1.2. Исследование удельной энергоемкости ячеек

Исследование удельной энергоемкости выполняется следующим образом. Удельная энергоемкость (Вт·час/кг) рассчитывается на основании полученных по п.1 параметров ячейки согласно выражению (4.1):

$$E = \frac{KCU}{2m}, \quad (4.1)$$

где

E – удельная энергия (Вт·час/кг),

$K=0,000278$,

C – емкость ЭО СКС (Ф),

U – рабочее напряжение ячейки (В),

m – масса ячейки (кг).

Вес ячейки измеряется на лабораторных весах.

4.1.3. Исследование удельной мощности выполняется следующим образом

Удельная мощность (Вт/кг) рассчитывается на основании полученных по п.1 параметров ячейки согласно выражению (4.2):

$$Q=UI/m, \quad (4.2)$$

где

Q – удельная мощность (Вт/кг),

I – рабочий ток (А),

U – рабочее напряжение ячейки (В),

m – масса ячейки (кг).

Вес ячейки измеряется на лабораторных весах.

4.1.4. Исследование величины пульсаций напряжения и тока

Исследование величины пульсаций напряжения и тока выполняется следующим образом. Контроль напряжения пульсации на ячейке при скачке тока проводится в стенде ЭСК-2.21. Контроль осуществляется в нескольких циклах заряд/разряд нормальным рабочим током до определенного напряжения заряда и разряда. В начале и конце каждого заряда и разряда измеряется изменение напряжения на ячейке в моменты начала протекания и

прекращения тока. Эти изменения напряжения усредняются по результатам измерений в заданных циклах заряд/разряд и рассчитывается относительная величина полученных пульсаций согласно выражению (4.3):

$$\delta_U = (\Delta U / 2,7) \cdot 100\%, \quad (4.3)$$

где

δ_U – относительная пульсация, %;

ΔU – усредненное за заданное количество циклов изменение напряжения на ячейке в моменты начала протекания и прекращения тока.

4.1.5. Исследование времени цикла полной зарядки

Исследование времени цикла полной зарядки выполняется следующим образом. Время цикла полной зарядки определяется по зарегистрированным циклам заряд/разряд образцов, заряженных до рабочего напряжения нормальным рабочим током. Стенд автоматически регистрирует время заряда и разряд и выводит их на дисплей или в программу.

4.1.6. Исследование количества циклов заряд/разряд

Исследование количества циклов заряд/разряд выполняется следующим образом. Исследуемые ячейки подвергаются необходимому количеству циклов заряд/разряд при заданных рабочих параметрах (рабочее напряжение, ток). Перед исследованиями и в перерывах через каждые несколько циклов заряд/разряд проводят контроль параметров по п.1. Перерывы для контроля параметров не должны превышать 10 мин. Считают количество циклов заряд/разряд, при которых ячейка выдержала заданные рабочие параметры (рабочее напряжение, нормальный выходной ток).

На рисунке 4.30 представлена схема замещения исследуемого конденсатора. В этой схеме кроме «идеальной» емкости C_x конденсатора учтено сопротивление его электродов и сопротивление потерь в диэлектрике.

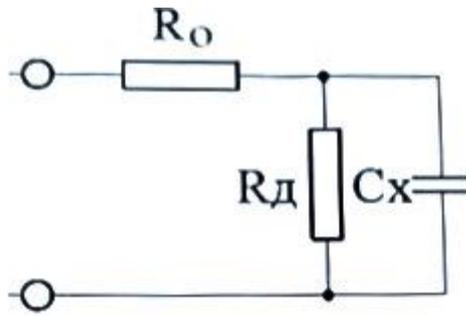


Рисунок 4.30 – Схема замещения исследуемого конденсатора

Стенд обеспечивает циклический перезаряд тестируемого конденсатора C_x от стабильного тока I_g до заданных предельных (пороговых) значений напряжений на конденсаторе U . При достижении пороговых значений напряжения процесс заряда-разряда прерывается на время нормализации t_n .

По скачку напряжения (ΔU_c) в момент подачи тока на тестируемый конденсатор рассчитывается R_0 (ESR):

$$R_i = \frac{\Delta U_c}{I_g}$$

В процессе заряда или разряда конденсатора текущее рассчитывается количество электричества (Q_x) и измеряется напряжение на конденсаторе U_x .

По данным осуществляется расчет текущей емкости конденсатора:

$$C_x = \frac{Q_x}{U_x - U_0}$$

U_0 – напряжение на конденсаторе в начале процесса заряда или разряда, В.

В стенде также предусмотрен расчет емкости конденсатора в конце процесса заряда (C_3) и разряда (C_p) конденсатора, а также их среднего значения C :

$$C_3 = \frac{Q_3}{U_{зк} - U_{30}}$$

$$C_p = \frac{Q_3}{U_{рк} - U_{p0}}$$

$$C = \frac{C_3 + C_p}{2}$$

где U_{30} , $U_{зк}$ – напряжение на конденсаторе в начале и в конце процесса заряда,

U_{p0} , U_{pk} – напряжение на конденсаторе в начале и в конце процесса разряда.

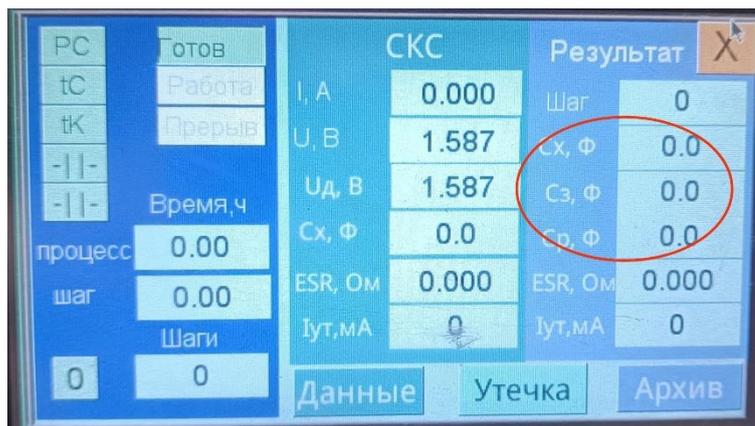


Рисунок 4.31 – Главное меню лабораторного стенда ЭСК-2.21

Параметры исследуемого образца высвечиваются на главном экране стенда (Рисунок 4.31). С помощью стенда можно измерить ток утечки конденсатора. На экране «Измерение тока утечки» (Рисунок 4.32) осуществляется включение/отключение режима измерения тока утечки (1), выбор условий измерения (2) и задание параметров измерения тока утечки (3)-(7).

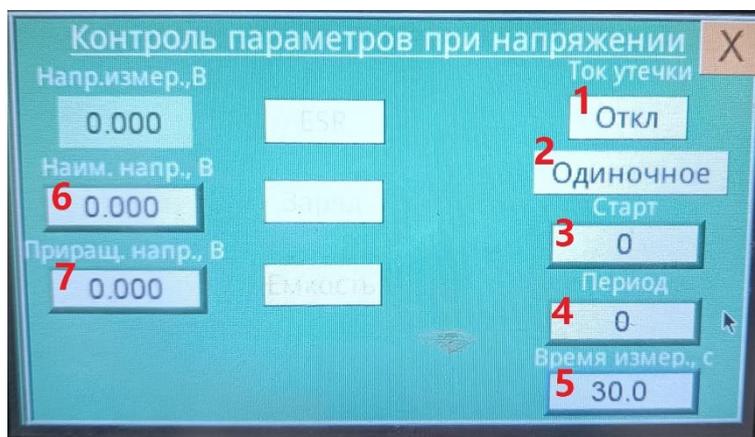


Рисунок 4.32 – Окно лабораторного стенда ЭСК-2.21 для исследования токов утечек

Измерение тока утечки производится только при включенном режиме (1). Измерение может выполняться одиночно (2) – в конце каждого шага тестирования (заряда или разряда конденсатора). Как показано на осциллограмме Рисунок 4.33.

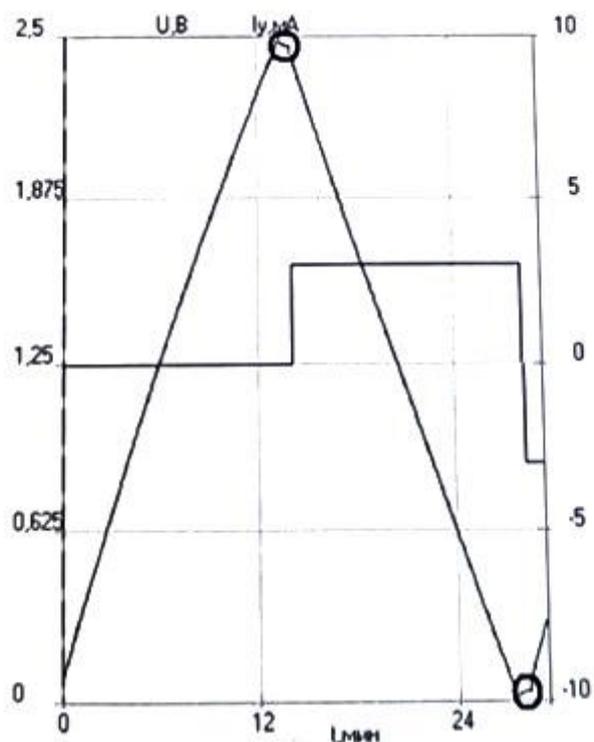


Рисунок 4.33 – Осциллограмма тока утечки

Предусмотрена возможность циклического (2) в течение шага тестирования измерения тока утечки, начиная с заданного шага (3) и периодически повторяясь через заданное количество шагов (4). Этот режим измерения пояснен осциллограммой (старт – 2, период 2) на рисунке 4.34.

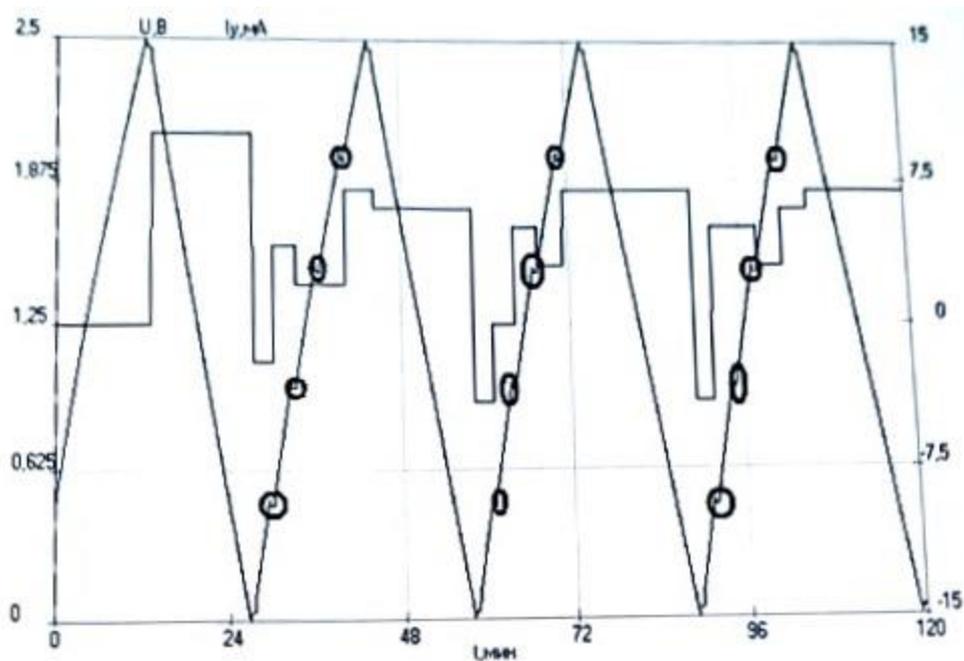


Рисунок 4.34 – Осциллограмма циклического тестирования тока утечки

Циклическое измерение тока утечки в пределах шага выполняется если напряжение на тестируемом конденсаторе равно заданному значению (6) и превышение над ним кратно значению (7). Пример циклического измерения в пределах одного шага тестирования приведен на осциллограмме Рисунок 4.35.

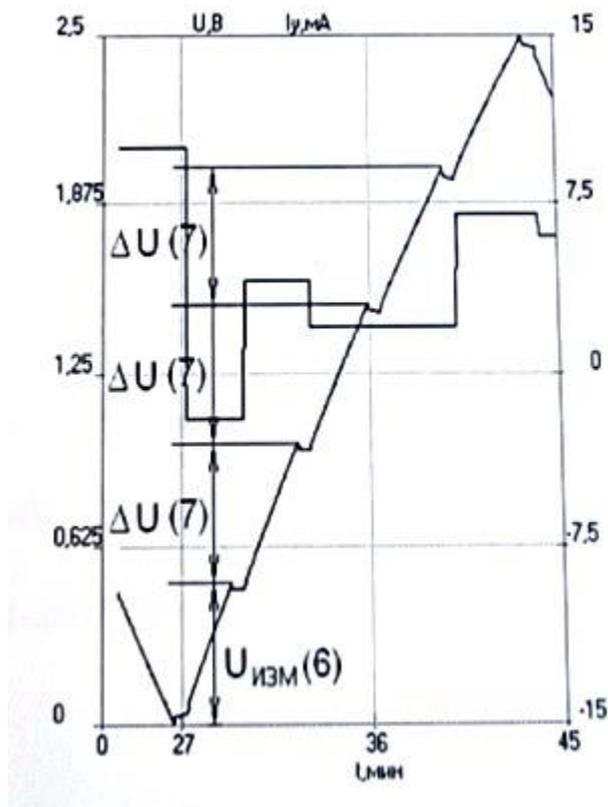


Рисунок 4.35 – Осциллограмма циклического измерения тока утечки в пределах шага

Каждое измерение тока утечки выполняется следующим образом (рисунок 4.36). Вначале измерения выходной ток стенда задается равным нулю, через интервал T_0 выполняется процедура точной установки нулевого тока на выходе стенда. Предельное время выполнения этой процедуры ограничено интервалом (T_k (6 с)), затем стабилизируется напряжение на конденсаторе в течение интервала $T_{изм}$ (поз. 5 на экране «Измерение тока утечки») и по истечению этого интервала измеряется ток и напряжение утечки.

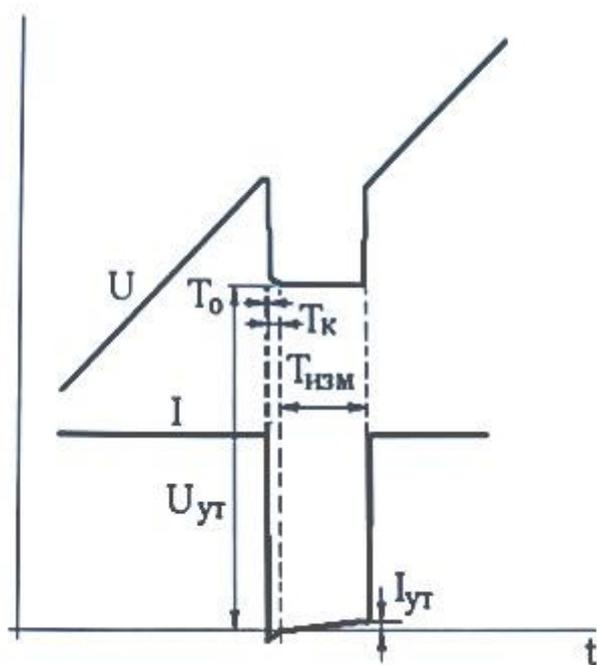


Рисунок 4.36 – Осциллограмма измерения тока утечки в пределах временного интервала

Результаты одиночного измерения тока утечки на стенде можно наблюдать на экране «Процесс» панели оператора. Результаты циклического измерения тока утечки на экране «Утечка». Результат представлен в виде вольтамперных кривых.

4.2. Исследование электрических характеристик изготовленных гибридных конденсаторов

Были исследованы гибридные конденсаторы с тремя конструкциями на водном и полимерном электролите и конденсаторы с серебром на водном электролите. В Таблице 4.2 представлены параметры исследуемых гибридных конденсаторов, разделенных по типу конструкции: однослойной, гармошка, сэндвич, и по типу электролита: водный и полимерный. На рисунках 37-42 показаны кривые заряда/разряда и циклирования гибридных конденсаторов.

Таблица 4.2 – Параметры гибридных конденсаторов на водном и полимерном электролите

Номер образца	Тип конструкции	Геометрическая площадь ткани типа Бусофит, см ²	Напряжение заряда/разряда, В	Ток заряда/разряда, А	Время цикла, с	Емкость, Ф	Энергоемкость, Вт·ч/кг	ESR, Ом	Масса, г
Ячейки с водным электролитом									
1	однослойная	60	2,5	0,15	865	87	4,2	1,47	18
2	гармошка	81	2,5	0,15	2000	141	4,9	0,315	25
3	сендвич	400	2,5	0,15	6496	521	4,5	0,457	100
Ag	однослойная	70	2,6	0,15	10800	148	5,56	0,435	25
Ячейки с полимерным электролитом									
1	однослойная	75	4	0,5	460	151	16	1,0	20
2	гармошка	192	4,5	0,5	1200	355	21	1,5	46
3	сендвич	340	3,5	0,5	2400	570	12	0,3	80

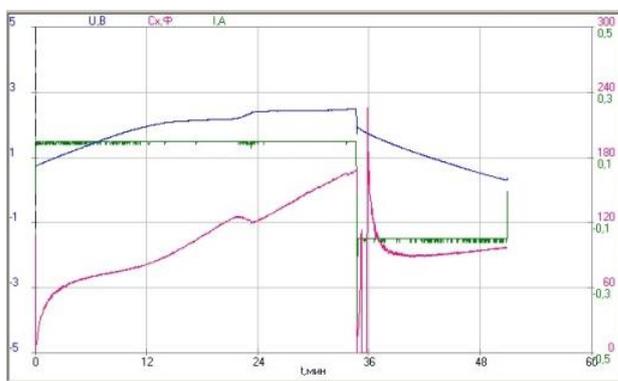


Рисунок 37 – Кривые заряда/разряда гибридных конденсаторов на водном электролите с однослойной конструкцией

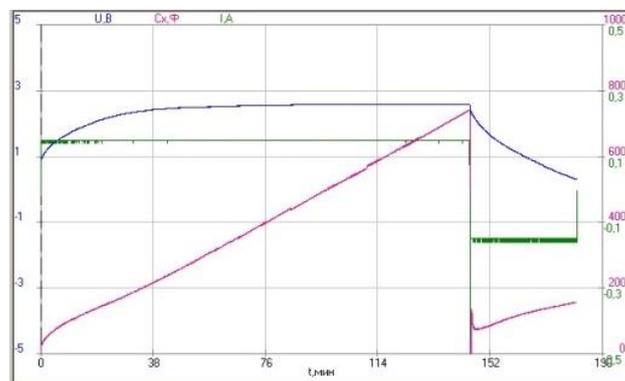


Рисунок 38 – Кривые заряда/разряда гибридных конденсаторов, модифицированного серебром, на водном электролите с однослойной конструкцией

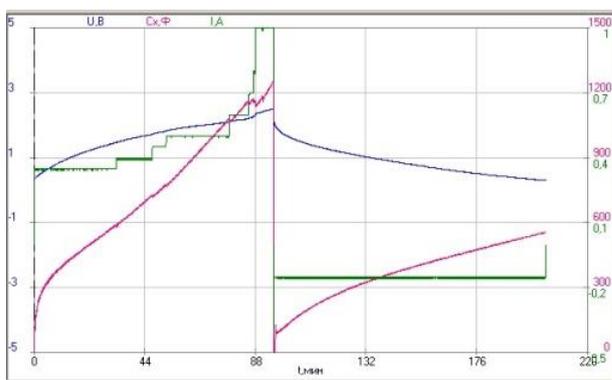


Рисунок 39 – Кривые заряда/разряда гибридных конденсаторов на водном электролите с многослойной конструкцией

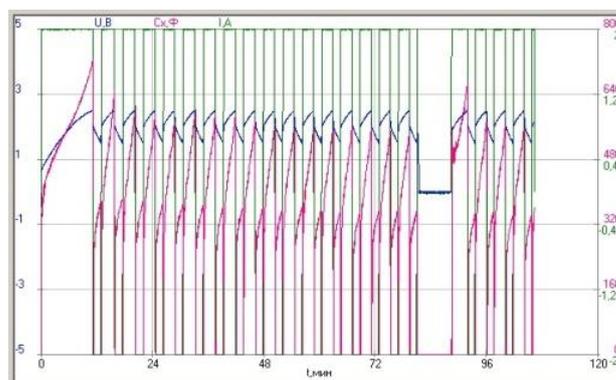


Рисунок 40 – Кривые циклирования гибридных конденсаторов на полимерном электролите с однослойной конструкцией

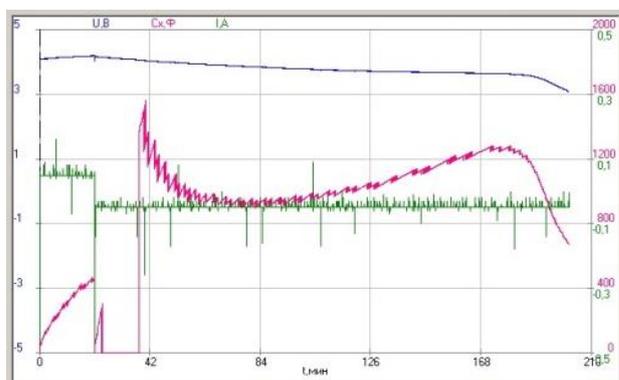


Рисунок 41 – Кривые заряда/разряда гибридных конденсаторов на полимерном электролите с многослойной конструкцией

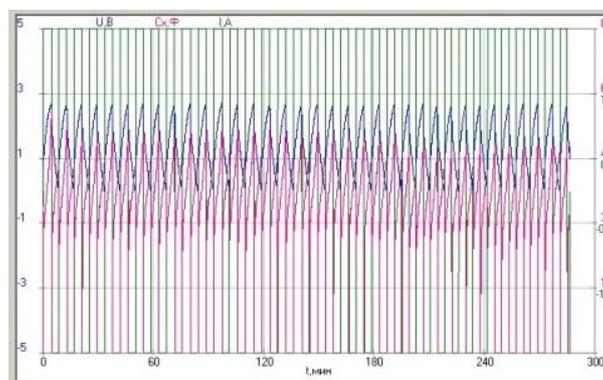


Рисунок 42 – Кривые циклирования гибридных конденсаторов на полимерном электролите с многослойной конструкцией

Изготовленные гибридные конденсаторы на полимерном электролите выдержали напряжение 4,5В и имеют удельную энергоёмкость 12-21 Вт·ч/кг в зависимости от конструкции. Конденсаторы с водным электролитом выдержали напряжение 2,6В и имеют удельную энергоёмкость 4,2-4,5 Вт·ч/кг. Нанесение наночастиц серебра электроимпульсной технологией на поверхность металлизированного титаном электродного материала позволяет снизить ESR на 70% и увеличить удельную энергоёмкость на 32%. Циклирование конденсаторов с дополнительной обработкой электродных

материалов в кислотных и щелочных растворах показало их устойчивую работу при 6В. Такой конденсатор является гибридным конденсатором. Факт увеличения его рабочего напряжения и удельной энергоемкости является экспериментальным доказательством положений, которые сформулированы в разделе 1, что рост удельной энергоемкости возможен за счёт увеличения рабочего напряжения и протекания электрохимического процесса.

4.3. Выводы

1. Разработана электроимпульсная технология осаждения наночастиц металлов на электродный материал, позволяющая реализовывать перспективную тонкоплёночную нанотехнологию создания нового поколения электродных материалов на основе высокопористой углеродной матрицы.

2. Разработаны конструкции и технология изготовления гибридных конденсаторов на основе токопроводящей высокопористой углеродной матрицы, являющихся основой для создания гибридных конденсаторов с высокой удельной энергоемкостью. Исследованы их электрические характеристики, такие как удельная энергоемкость, рабочее напряжение, внутреннее сопротивление и т.д. Для конденсаторов на полимерном электролите удельная энергоемкость составила 21 Вт·ч/кг и напряжение 4,5-6В, а для конденсаторов на водном электролите ~5,5 Вт·ч/кг и напряжение 2,6В.

3. Осаждение наночастиц серебра на электродный материал в виде высокопористого углеродного волокна по электроимпульсной технологии позволил снизить внутреннее сопротивление ячеек на 70% и увеличить удельную энергоемкость на 30%.

Заключение

Разработаны базовые принципы создания конструкции и тонкопленочной нанотехнологии изготовления электролитических ячеек, обеспечивающих принципиальную возможность накопления электрической энергии с удельной энергоемкостью для многоразовых ячеек – 350-500 Вт·час/кг на первом этапе и затем 1 000 Вт·час/кг на втором этапе.

Принципиально новым направлением развития накопителей электрической энергии являются гибридные конденсаторы, в которых накопление электрической энергии происходит в ДЭС и за счёт протекания электрохимических процессов.

Исходя из разработанной модели следует сделать вывод о том, что основные параметры электролитической ячейки определяются свойствами ДЭС, который определяет диапазон рабочих токов и напряжений. Электрическое сопротивление можно снизить за счёт роста площади соприкосновения, а рабочее напряжение электролитической ячейки можно регулировать за счёт варьирования параметров тонкого слоя диэлектрика в ДЭС.

Кардинальное увеличение удельной емкости конденсаторной структуры может быть достигнуто за счёт внедрения новых перспективных наноструктурированных электродных материалов, представляющих из себя матрицу с высокой удельной поверхностью (более 1 000 м²/г), в которой располагается химически активный материал и наноструктурированный ДЭС с туннельно-тонким диэлектриком с высокой диэлектрической проницаемостью и высоким пробивным напряжением.

Список использованных источников

1. Чуриков, А.В. и Казаринов, И.А. Современные химические источники тока. Саратов : 49 стр., 2008.
2. Коровин, Н.Г. и Скундин, А.М. Химические источники тока (справочник). Москва : МЭИ, 2003.
3. В.Н. Варыпаев, М.А. Дасоян, В.А. Никольский. Химические источники тока. Учебное пособие для хим.-технол. спец. вузов. Под ред. В.Н. Варыпаева. Москва : Высшая школа, 1990. ISBN 5-06-001557-02.
4. Козадеров, О. А. Современные химические источники тока: Уч. пособие – 2-е изд., стер. Санкт-Петербург: Лань, 2017. ISBN 978-5-8114-2121-3
5. Кицюк Е.П. Исследование и разработка процессов формирования наноструктурированных электродов электрохимических устройств накопления энергии : диссертация кандидата технических наук : 05.27.06. Москва. 2017. <http://dlib.rsl.ru>
6. Онищенко Д.В. Технология получения анодных материалов для литий-ионных (полимерных) аккумуляторов из возобновляемого растительного сырья и отходов сельскохозяйственных культур : диссертация кандидата технических наук : 05.27.06 Владивосток 2008 05.02 01 - Материаловедение (машиностроение) <http://dslib.net>
7. Ji Ung Choi, Natalia Voronina. Recent Progress and Perspective of Advanced High-Energy Co-Less Ni-Rich Cathodes for Li-Ion Batteries: Yesterday, Today, and Tomorrow. Adv. Energy Mater. 10, 2002027. 2020
8. Отчёт по теме «Исследование и разработка конструктивно-технологических решений, обеспечивающих создание систем накопления электрической энергии с удельной энергоёмкостью 220-500 Вт. час/кг и выше для трубопроводного транспорта» № госрегистрации АААА-А17117112240039-5 часть1 2017г, МАИ Инв. 275/2/Т1/РТН
9. Алексеев А.В., Лебедев Е.А., Гаврилин И.М., Кицюк Е.П., Рязанов Р.М., Дудин А.А., Полохин А.А., Громов Д.Г. Влияние функционализации

углеродных нанотрубок в плазме на процесс формирования электродного композитного материала УНТ - оксид никеля. М., 2017: Известия высших учебных заведений. Электроника. №22(2)

10. Conway B.E. Electrochemical supercapacitors: scientific fundamentals and technological applications. New York: Springer, 1999. 698 p.

11. The Rechargeable Battery Market and Main Trends 2016-2025. Pilot, C. Fort Lauderdale, FL. : б.н., 2017.

12. BU-106: Advantages of Primary Batteries. Appreciate the importance of non-rechargeable (primary) batteries. 2017 г.
http://batteryuniversity.com/learn/article/primary_batteries.

13. C. Julien et. Lithium Batteries. б.м. : Springer International Publishing Switzerland, 2015. DOI 10.1007/978-3-319-19108-9_2. 1. Industry EV battery makers. Deutsche Bank Markets Research. F.I.T.T. for investor. 2016 г.
<http://rocktechlithium.com/wp-content/uploads/2016/11/Deutsche-Bank-Lithium-Research.pdf>.

14. Александра Синица, Георгий Ефименко, Денис Гнездилов, Алексей Почечуев. Литиевые элементы питания фирмы Forte. Журнал «Компоненты и технологии». 2017 г., 8.

15. Richard Silbergliitt, James T. Bartis, and Kyle Brad. Soldier-Portable Battery Supply. Foreign Dependence and Policy Option. The RAND Corporation is a nonprofit institution that helps improve policy and decisionmaking through research and analysis. 2017
https://www.rand.org/content/dam/rand/pubs/research_reports/RR500/RR500/RAND_RR500.pdf.

16. Developments in Lithium-Ion Battery Technology in The Peoples Republic of China. nergy Systems Division. Argonne is a U.S. Department of Energy laboratory managed by UChicago Argonne, LLC. 2008 г.
<http://www.ipd.anl.gov/anlpubs/2008/02/60978.pdf>.

17. C. Reitz, B. Breitung, A. Schneider, D. Wang, d.L.M. Von, T. Leichtweiß, J. Janek, H. Hahn, T. Brezesinski. Hierarchical carbon with high nitrogen doping

level: a versatile anode and cathode host material for long-life lithium-ion and lithium-sulfur batteries. ACS Appl. Mater. Interfaces. 2016 г.

18. Итоговый научно-технический отчёт по ОКР, шифр «ТОК», Москва, ФГУП «НИЧ «МАТИ», 2017 г.

19. Корнилов Д. Ю. «Оксид графена – новый электродный наноматериал для химических источников тока» 05.16.08 – Нанотехнологии и наноматериалы диссертации на соискание ученой степени доктора технических наук, Москва 2020 г.

19. А.Е. Бердников, В.Н. Геращенко, В.Н. Гусев, Т.Л. Кулова, А.В. Метлицкая, А.А. Мироненко, А.С. Рудый, А.М. Скундин. Кремнийсодержащий нанокompозит для тонкопленочного литий-ионного аккумулятора. М., 2013: Письма в ЖТФ 39(7)

20. Белова М.Ю. Графит, ИГ и ТРГ (краткий обзор). 2017, <http://www.sealur.ru/pdf/useful/reports/grafit.pdf>

21. Слепцов В.В., Кукушкин Д.Ю., Дителева А.О., Цырков Р.А. Исследование и развитие вакуумных тонкопленочных нанотехнологий для создания электродных материалов для источников тока. Нанотехнологии: разработка, применение - XXI Век. Т. 12, №3 2020.

22. Taehoon Kim, Wentao Song, Dae-Yong Son, Luis K. and Yabing Q. Lithium-ion batteries: outlook on present, future, and hybridized technologies. J. Mater. Chem. A, 2019, 7, 2942-2964. DOI: 10.1039/c8ta10513h. <https://pubs.rsc.org/en/content/articlelanding/2019/TA/C8TA10513H>

23. Лебедев Е.А.: «Разработка процессов формирования и исследование свойств элементов выделения тепла и накопления энергии для термоэлектрических батарей». Диссертация к.т.н. по специальности 05.27.06, защищена 30.11.2017г., Московский институт электронной техники, Москва, 2017-184с.

24. Громов, Д.Г., Галперин, В.А., Лебедев, Е.А., Кицюк, Е.П. Развитие электрохимических накопителей электрической энергии на основе наноструктур // Нанотехнологии в электронике. Москва : Техносфера, 2015.

25. Кицюк Е.П. Исследование и разработка процессов формирования наноструктурированных электродов электрохимических устройств накопления энергии. Дисс.канд. техн. наук. М., 2017.
26. Blomgren, G. E. The Development and Future of Lithium Ion Batteries. Journal of the Electrochemical Society. 2017 г., Т. 164, 1.
27. <https://enterparts.ru/master-prof/samaya-bolshaya-emkost-kondensatora.html>
28. Hui Shao, Yih-Chyng Wu, Nanoporous carbon for electrochemical capacitive energy storage, Chemical Society Reviews, Issue 10, 2020 <https://pubs.rsc.org/en/content/articlelanding/2020/cs/d0cs00059k#!divAbstract>
29. Т.А. Писарева//Физические основы накопления энергии и электродные материалы электрохимических конденсаторов/Физика и химия – 2014. Вып. 3.
30. Sumaiyah Najib and Emre Erdem. Current progress achieved in novel materials for supercapacitor electrodes: mini review. Nanoscale Advances. Issue 8, 2019. **Nanoscale Adv.**, 2019, **1**, 2817-2827 DOI. <https://doi.org/10.1039/C9NA00345B>
31. Hui Shao, Yih-Chyng Wu, Nanoporous carbon for electrochemical capacitive energy storage. **Chem. Soc. Rev.** 2020,**49**, 3005-3039
32. Физические основы накопления энергии и электродные материалы электрохимических конденсаторов <http://cyberleninka.ru>
33. Conway B.E. Electrochemical supercapacitors: scientific fundamentals and technological applications. New York: Springer, 1999. 698 p.
34. Burke A. Ultracapacitors: why, how, and where is the technology // Journal of Power Sources. 2000. Vol. 91. P. 37-50.
35. Rolison D.R., Nazar L.F. High performance electrochemical capacitors from aligned carbon nanotube electrodes and ionic liquid electrolytes // MRS Bulletin. 2011. Vol. 36. P. 486-493.
36. Kotz R., Carlen M. Principles and applications of electrochemical capacitors // Electrochimica Acta. 2000. Vol. 45, N 15-16, P. 2483-2498.

37. Nesscap Ultracapacitors, Supercapacitors & Modules. Available: http://www.nesscap.com/ultracapacitor/EDLC/Supercapacitor/Small_cell_supercapacitor_family/Lead_wired_capacitor.jsp. 2016
38. Д. Д. Аманбае // Анализ гибридного источника энергии на основе суперконденсаторов и топливных элементов / Отчет на предприятии ООО «Тайтэн Пауэр Солюшн» - 2016
39. K. Naoi, P. Simon, New Materials and New Configurations for Advanced Electrochemical Capacitors. *Journal of the Electrochemical Society Interfaces*, 2008. 17: p. 4.
40. Anthony J. Stevenson, Denys G. Gromadskyi, Di Hu, Junghoon Chae, Li Guan, Linpo Yu, and George Z. Chen// Supercapatteries with Hybrids of Redox Active Polymers and Nanostructured Carbons/ 2015 Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Boschstr. 12, 69469 Weinheim, Germany
41. Онищенко Д.В. Современное состояние вопроса использования, развития и совершенствования химических источников тока. *Электронный научный журнал «Исследовано в России»*. 2007
42. Pritam Kumar Panda, Anton Grigoriev. Progress in supercapacitors: roles of two dimensional nanotubular materials. *Nanoscale advances*. 2, p.70-108. 2019
43. Haijian Huang and Markus Niederberger. Towards fast-charging technologies in Li⁺/Na⁺ storage: from the perspectives of pseudocapacitive materials and non-aqueous hybrid capacitors. **Nanoscale**. **11**, p.19225-19240. 2019
44. Zhu Y, Murali S and Stoller MD et al.//Carbon-based supercapacitors produced by activation of graphene./ *Science* 2011; 332: 1537–41.
45. Mingjia Zhi, Chengcheng Xiang. Nanostructured carbon–metal oxide composite electrodes for supercapacitors. **Nanoscale**. **5**. 72. 2013
46. Giri S, Ghosh D and Das CK.// In situ synthesis of cobalt doped polyaniline modified graphene composites for high performance supercapacitor electrode material./ *J Electroanal Chem* 2013; 697: 32–45.

47. Wu S, Chen W and Yan L// Fabrication of a 3D MnO₂/graphene hydrogel for high-performance asymmetric supercapacitors./ J Mater Chem A 2014; 2: 2765–72
48. Cuihua An, Yan Zhang. Metal oxide-based supercapacitors: progress and prospectives. Nanoscale Adv., 1, p.4644-4658. 2019
49. Kai LengFan ZhangLong ZhangTengfei ZhangYingpeng WuYanhong LuYi HuangYongsheng Chen.// Graphene-based Li-ion hybrid supercapacitors with ultrahigh performance./ Nano Research, August 2013, Volume 6, Issue 8, pp 581–592
50. Jon Ajuria, Maria Arnaiz, Cristina Botas, Daniel Carriazo, Roman Mysyk, Teofilo Rojo, Alexandr V.Talyzin, Eider Goikolea. //Graphene-based lithium ion capacitor with high gravimetric energy and power densities./ Journal of Power Source Volume 363, 30 September 2017, Pages 422-427
51. Lee S.-W., Kim J., Chem S. and etc. Carbon nanotube/manganese oxide ultrathin film electrodes for electrochemical capacitors // ACS Nano. 2010. Vol. 4, N 7. P. 3889-3896.
52. Ghosh A., Ra E.J., Jin M. and etc. High pseudocapacitance from ultrathin V₂O₅ films electrodeposited on self-standing carbon-nanofiber paper // Advanced Functional Materials. 2011. Vol. 21, N 13. P. 2541-2547.
53. Fang W.C. Synthesis and electrochemical characterization of vanadium oxide/carbon nanotube composites for supercapacitors // Advanced Functional Materials. 2008. Vol. 112, N 30. P. 11552-11555.
54. Wang W.-C., Casalongue H.S., Liang Y., Dai H. Ni(OH)₂ nanoplates grown on graphene as advanced electrochemical pseudocapacitor materials // Journal of the American Chemical Society. 2010. Vol. 132, N 21. P. 7472-7477.
55. Харанжевский Е.В., Писарева Т.А. Дисперсность материалов электрохимических конденсаторов, полученных маханоактивацией и лазерным спеканием систем Al–C // Коллоидный журнал. 2012. Т. 74, No 3. С. 400-407.

56. Hou Y., Cheng Y., Hobson T., Liu J. Design and synthesis of hierarchical MnO₂ nanospheres/carbon nano- tubes/conducting polymer ternary composite for high performance electrochemical electrodes // Nano Letters. 2010.
57. Andres Velasco, Yu Kyoung Ryu. Recent trends in graphene supercapacitors: from large area to microsupercapacitors. Sustainable Energy Fuels, 5, p.1235-1254. 2021
58. Слепцов В.В., Зинин Ю.В., Дителева А.О.: «Перспективы развития мобильной энергетики» // Успехи в химии и химической технологии. 2019г., т. XXXIII, № 1, с.28-30.
59. Чжо Зо Лвин: «Исследование и разработка элементов и систем накопления электрической энергии, интегрирующих два механизма накопления в двойном электрическом слое и за счёт протекания химических процессов». Диссертация к.т.н. по специальности 05.27.06, МАИ 2020г.
60. Кукушкин Д.Ю.: «Разработка физико-технических основ электроимпульсного метода синтеза наночастиц металлов и сплавов в жидкой диэлектрической среде». Диссертация к.т.н. по специальности 05.27.06, МАИ 2019 г.
61. Lebedeva N.: «Lithium-Ion Battery Value Chain and Related Opportunities for Europe», JRC Science for Police Report / N. Lebedeva, F. Di Persio, L. Boon-Brett // European Commission's Joint Research Centre (JRC) – 2016. Publication No JRC105010. P.25.
<http://publications.jrc.ec.europa.eu/repository/bitstream/JRC105010/kj1a28534enn.pdf>
62. Xiaoyang Deng, Jiajun Li, Liying Ma, Junwei Sha and Naiqin Zhao: «Three-dimensional porous carbon materials and their composites as electrodes for electrochemical energy storage systems». Mater. Chem. Front., 2019, 3, 2221-2245.
63. Taehoon Kim, Wentao Song, Yong So, Yabing Qi: «Lithium-ion batteries: outlook and hybridized technologies», Cite J.Mater. Chem. A. 2019, 7, 292.

64. Склезнёв А.А.: «Анализ основных тенденций развития химических источников тока и других накопителей энергии». Отчёт, шифр «ТОК».
65. Chernysheva M.N., Rychagov A.Yu., Kornilov D.Yu., Tkachev S.V., Gubin S.P.: «Investigation of sulfuric acid intercalation into thermally expanded graphite in order to optimize the synthesis of electrochemical graphene oxide» // *Journal of Electroanalytical Chemistry*. 2020. V. 858. <https://doi.org/10.1016/j.jelechem.2019.113774>.
66. Корнилов Д.Ю.: «Высоко энергоёмкий тонкоплёночный анод химического источника тока» // *Электроника и электрооборудование транспорта*. 2019г. № 4. С. 25-28.
67. J. Dahn, G.M. Ehrlich: «Lithium-Ion Batteries. Linden's Handbook of Batteries»; 4-th edition. McGraw-Hill Companies, x11 г.
68. Козьменкова А.Я.: «Положительные электроды литий-кислородных аккумуляторов на основе бинарных соединений титана». Диссертация к.т.н, МГУ им. М.В. Ломоносова, Москва 2018г.
69. Wenxu Shang, Wentao Yu, Peng Tan, Bin Chen, Zhen Wu, Haoran Xud and Meng Ni: «Achieving high energy density and efficiency through integration: progress in hybrid zinc batteries». *J. Mater. Chem. A*, 2019, 7, 15564–15574.
70. Miller JR and Simon P.: «Materials science: electrochemical capacitors for energy management» // *Science* 2008, 321: 651–2.
71. Xuli Chen, Rajib Paul, Liming Dai: «Carbon-based supercapacitors for efficient energy storage». *National Science Review*, Volume 4, Issue 3, May 2017, Pages 453–489. DOI: 10.1093/nsr/nwx009.
72. Л.И. Андропов: «Теоретическая электрохимия», «Высшая школа», Москва, 1975г, стр.302.
73. V.V. Sleptsov, L.V. Kozhitov, D.G. Muratov, A.V. Popkova, A.V. Savkin, A.O. Diteleva, A.P. Kozlov: «Thin film vacuum technologies for a production of highly capacitive electrolytic capacitors». *Journal of Physics Conference Series* 1313 (26th International Conference on Vacuum Technique and Technology 18–20 June 2019, Saint Petersburg, Russian Federation), September 2019.

74. Салем Р.Р.: «Физическая химия, начала теоретической электрохимии», Москва, КомКнига, 2010г.
75. «Theory of the inhomogeneous electron gas»/Ed/S/ Lundqvist and N.H.March. New York; London; Plenum Press, 1983.
76. Слепцов В.В.: «Физико-химические основы наноматериалов и нанотехнологий». ООО «Сам Полиграфист», Москва, 2015г.
77. Фейнман Р., Лейтон М. Сэндс: «Фейнмановские лекции по физике», т.5, электричество. Из-во «МИР» М. 1966г., стр. 145-147.
78. Б.А.Беляев, Н.А.Дрокин: «Спектры импеданса тонких пермаллоевых плёнок с nanoостровковой структурой». Физика твёрдого тела, 2012, том 52, вып.2, стр. 2, 13, 15, 340-346.
79. Седунов Б.И., Франк-Каменецкий Д.А.: «Диэлектрическая проницаемость биологических объектов». Успехи физических наук, апрель 1963г. т. LXXIX, вып. 4 стр. 617-639.
80. Салем Р.Р.: «Теория двойного электрического слоя», М. ФИЗМАТЛИТ, 2003г.
81. Слепцов В.В, Кукушкин Д.Ю., Куликов С.Н., Дителева А.О. «Тонкопленочные нанотехнологии в создании источников энергоснабжения. Научно-технический и производственный журнал «Вестник машиностроения», 02/2021.
82. В.Г. Гоффман, В.В. Слепцов, А.В. Гороховский, Н.В. Горшков, Н.Н. Ковынёва, А.В. Севрюгин, М.А. Викулова, А.М. Байняшев, А.Д. Макарова, Ч. Зо Лвин. Накопители энергии с бусофитовыми электродами, модифицированными титаном // Электрохимическая энергетика, 2020. Т.20, №1, С.20-32. DOI: 10.18500/1608-4039-2020-20-1-20-32

УТВЕРЖДАЮ

Проректор по учебной работе МАИ

Козорез Д.А.

2023 г.



АКТ

об использовании в учебном процессе «Московского авиационного института (национальный исследовательский университет)» результатов диссертационной работы Дителевой А.О. «Разработка конструкции и технологии изготовления гибридных конденсаторных структур».

Настоящим подтверждается, что результаты диссертационной работы Дителевой А.О. «Разработка конструкции и технологии изготовления гибридных конденсаторных структур» используются в учебном процессе МАИ в лекционных материалах по курсам «Наноматериалы и нанотехнологии в производстве изделий электронной техники» и «Основы конструирования электронных средств», а также при выполнении бакалаврских и магистерских выпускных работ студентами, обучающимися по направлениям подготовки 11.03.03 и 11.04.03 (Конструирование и технология электронных средств).

Заведующий кафедрой 1204
д.т.н., профессор


(подпись)

Слепцов В.В.



