МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ

РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ

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

Ву Дык Хоан

ИССЛЕДОВАНИЕ И РАЗРАБОТКА ТОНКОПЛЁНОЧНЫХ МНОГОСЛОЙНЫХ ЭЛЕКТРОЛИТИЧЕСКИХ ЯЧЕЕК

Специальность 05.27.06 – Технология и оборудование для производства полупроводников, материалов и приборов электронной техники

Диссертация на соискание учёной

степени кандидата технических наук

Научный руководитель:

д.т.н., профессор, зав. каф. РТН - МАИ

Слепцов Владимир Владимирович

Москва – 2017

СОДЕРЖАНИЕ

ВВЕДЕНИЕ……..4

ГЛАВА 1. Анализ состояния разработок в области создания перспективных источников автономного питания на основе сверхъёмких тонкопленочных конденсаторных ячеек

1.1. Области применения тонкопленочных источников питания.....11

1.2. Автономные источники питания и их особенности.....12

1.3. Тонкопленочные электролитические ячейки в БСМ для мониторинга окружающей среды.....15

1.4. Тонкопленочные электролитические ячейки для «умной одежды»……18

1.5. Электролитические ячейки для электронных приложений.....20

1.6. Тонкопленочные батареи для гибридных источников питания.....22

1.7. 3D-MID Технологии изготовления и углеродные материалы.....23

1.8. Вывод.....35

ГЛАВА 2. Теоретические исследования, разработка методик измерения и выбор основных материалов.

2.1. Теоретические основы.....36

2.1.1 Теоретическая оценка удельной ёмкости электролитической ячейки……36

2.1.2 Расчет конструктивных элементов электролитической ячейки 50

2.2. Обоснование и выбор суперпористой основы для создания электродных материалов.....51

2.3. Разработка и выбор электролита.....59

2.4.Разработка методики исследования свойств электролитической ячейки.....67

2.5. Выводы.....73

ГЛАВА 3. Разработка технологии получения электродных материалов.

3.1. Обоснование конструкции электродных материалов.....74

3.2. Разработка вакуумной рулонной технологии нанесения покрытий на сверхпористый материал на основе углерода.....75

3.2.1. Постановка задачи.....75

3.2.2. Установка металлизации рулонных материалов УМРМ-1.....76

3.2.3. Разработка системы перемотки.....85

3.2.4. Разработка магнетронных и дуговых источников.....92

3.2.5. Разработка вакуумной технологии металлизации на Бусофита…...103

3.2.6.Технические характеристики основных материалов для электролитической ячейки.....107

3.3. Выводы.....109

ГЛАВА 4. Разработка технологии изготовления и исследование параметров экспериментального образца электролитической ячейки с электролитом на основе поливинилового спирта и фосфорновольфрамовой кислоты.

4.1. Экспериментальная вакуумная установка пропитки оболочек СИИТ..110

4.2. Исследования лабораторной технологии процесса пропитки собранных элементов СИИТ композиционным электролитом.....112

4.3. Характеристика и сборка элемента СИИТ.....115

4.4. Обоснование выбора и разработка корпуса СИИТ и вспомогательных материалов.....118

4.5. Исследование технологии сборки и разработка лабораторной технологии……119

4.6. Результаты тренировки электролитических ячеек……..…123

4.7. Выводы…….131

Заключение и выводы…….……132

ВВЕДЕНИЕ

В настоящие время большое внимание уделяется так называемым возобновляемым источникам энергии, таким как энергия ветра, солнца, прилива и т.д. Полное количество солнечной энергии, поступающей на поверхность земли за неделю, превышает энергию всех мировых запасов нефти, газа, угля и урана. Для районов, не обеспеченных электричеством от централизованной энергосистемы, так и мобильные источники энергии находят широкое применение в электронике, приборостроении, медицине и .т.д., привлекательны стационарные источники электричества, например, солнечные фотоэлектрические станции. По сравнению с темпами миниатюризации электронных устройств и ростом их вычислительных мощностей источники энергии развиваются очень медленно. Так, вычислительная мощность электронных устройств удваивается примерно каждые два года. [1,2].

Микроминиатюризация электроники привела к тому, что основной объем и вес устройства занимает источник питания, к которому предъявляются все возрастающие требования по длительности автономной работы, величине запасенной энергии, числу циклов перезарядки и, наконец, сроку службы, который должен равняться сроку службы самого электронного устройства. Таким образом, сегодня возникла необходимость повышения энергетических характеристик источников тока. Приоритетных направлений, связанным с обеспечением электроэнергией мобильной радиоэлектронной аппаратуры, является создание сверхъемких интеллектуальных источников тока (СИИТ), состоящих из химических источников тока(ХИТ), электролитических ячеек(ЭЯ) и систем управления. Важнейшим элементом СИИТ являются сверхъемкие конденсаторы на основе электролитических ячеек.

Одним из приоритетных направлений, связанным с обеспечением электроэнергией радиоэлектронной аппаратуры, является создание

сверхъёмких интеллектуальных источников тока (СИИТ), в состав которых входят накопители энергии, например, литиевые батареи, электролитической ячейки и программируемая микропроцессорная система управления. Такие СИИТ позволяют удовлетворять практически любым требованиям, предъявляемым радиоэлектронным оборудованием к источникам питания. Важнейшим элементом СИИТ являются электролитические ячейки.

По данным экспертной компании Lux Research, рынок суперконденсаторов в ближайшие пять лет увеличится более чем в два раза – с 466 млн. долларов США в 2013 г. До 836 млн. долларов в 2018 г. Чтобы достичь полного коммерческого потенциала необходимо снизить стоимость одной фарады на 15% - от 0,0096 долларов США сегодня до 0,0082 к 2018 году и улучшить энергоемкость, за счет совершенствования технологии производства, которая должна позволить увеличить напряжение на конденсаторной структуре от 2,7 до 3,5 В, что снизит цены еще на 40%. Снижение стоимости обеспечивается в работе использованием высокопроизводительных рулонных технологии. Повышение рабочего напряжения до 3÷3,5В достигается за счет использования полимерного электролита. Уступая химическим источникам тока по удельной энергии, суперконденсаторы значительно превосходят их по удельной мощности и стабильности зарядно-разрядных характеристик в широком температурном диапазоне. Кроме того, по количеству циклов заряд-разряд ионисторы уже сегодня более чем на порядок превосходят химические источники тока. Поэтому в это направление науки и техники было вложено существенно меньше средств и, естественно, получены более скромные результаты по удельной запасенной энергии в сравнении с химическими источниками тока (ХИТ). Однако по удельной мощности и по количеству циклов заряд-разряд

накопители энергии, использующие физические принципы разделения заряда (ионисторы, электролитические ячейки) уже сегодня более чем на порядок превосходят ХИТ. С учетом того, что принципиально электролитические ячейки структуры могут накапливать и преобразовывать энергию с удельными характеристиками не меньше чем ХИТ, становится очевидным перспективность и актуальность этого направления при создании СИИТ.

Таким образом, разработка конструкции и технологии создания источников электропитания на основе сверхъёмких электролитических ячеек и конденсаторных структур, на их основе, обеспечивающих получение конденсаторов с удельной энергоемкостью 15÷20Вт*час/кг и выше является актуальной и своевременной задачей.

Источники энергии и мощности необходимы для развития телекоммуникационных технологий, бытовой и промышленной электроники, микросистемной техники и др. Однако темпы развития этого важного направления не соответствуют настоящим, а тем более прогнозируемым потребностям. Высокие удельные характеристики (Ф/г, Дж/г, Вт/г) энергии источников не могут быть достигнуты посредством традиционных подходов, опирающихся на рациональное использование объема, поскольку в микроприборах отношение поверхность/объем в 10^3-10^5 раз больше, чем у объемных аналогов. Поэтому поиск концептуально новых решений необходимо вести на основе новых подходов. [3-5].

Для достижения поставленной в диссертации цели работы необходимо решить задачу повышения по энергоэффективности пересоздания электролитических ячеек. В диссертации будут использованы современные вакуумные рулонные технологии получения электродных материалов, полимерные электролиты на основе поливиниловых кислот, обеспечивающие высокие рабочие напряжения до 3В в сравнении с водными электролитами.

В качестве материала для электродов электролитической ячейки в работе использована ткань типа «Бусофит» на основе углеродных волокон. С целью снижения электрического сопротивления волокно металлизируются в вакууме методом магнетронного распыления исходной монолитной мишени. В качестве металла, осаждаемого на углеродное волокно, используется титан, который при дальнейшей обработке может окисляться до двуокиси титана (TiO2). [6-11].

Такой подход обеспечивает в дальнейшем увеличение роста удельной энергии за счет увеличения рабочего напряжения электролитической ячейки не только за счет применения полимерного электролита, но и за счет формирования диэлектрической прослойки в межэлектродном пространстве. Такой путь позволяет поэтапно, совершенствуя базовые технологии изготовления электролитических ячеек, иметь перспективу роста удельной энергоемкости и мощности.

Целью работы является исследование и разработка технологии изготовления и конструкции электролитических ячеек на основе углеродных рулонных материалов для сверхъемких конденсаторных структур.

Для достижения указанной цели необходимо решение следующих **задач:**

1. Разработать конструкцию и технологию изготовления электролитических ячеек для создания сверхъемких конденсаторных структур с удельной энергоемкостью 15-20Вт*ч/кг.

2. Создать комплекс методик измерения электрических параметров и тренировки электролитических ячеек и конденсаторных структур высокой энергоемкости(C-емкость, ESR –внутреннее сопротивления, I –ток утечки, U-напряжения).

3. Изготовить экспериментальные образцы и исследовать основные характеристики электролитических ячеек и конденсаторных структур на их основе.

Научная новизна результатов работы:

1. Впервые по рулонной тонкоплёночной вакуумной технологии разработана конструкция электродных материалов на основе углерода для электролитических ячеек с удельной ёмкостью 200-250 Ф/г.

2. Определены основные технологические факторы, влияющие на характеристики электролитической ячейки и исследованы масштабы их влияния.

3. Исследованы режимы тренировки электролитических ячеек, обеспечивающих формирование рабочего напряжения 3-3,5 В на ячейке.

4. Показана возможность создания СИИТ на основе литиевого источника тока (ХИТ) и электролитической ячейки с энергоемкостью 100 Вт*час/кг.

Практическая значимость

1. Разработана конструкция и технология создания ЭЯ, на основе которой изготовлены конденсаторные структуры с удельной энергоемкостью 15-20 Вт*ч/кг, обладают функцией накопления электрической энергии на высокоразвитой поверхности в двойном электрическом слоев.

2. Создано вакуумное рулонное оборудование нанесения слоя титана на высокопористую углеродную ткань (типа «Бусофит»).

3. Разработана и изготовлен стенд измерения и тренировки электрических параметров электролитических ячеек.

4. Разработанные, в рамках диссертационных работы электродные материалы на основе углеродное ткани типа «Бусофит» использованы при создании конденсаторов высокой емкости в рамках ОКР «Мобильность» на предприятии ФГУП «Научно-исследовательская часть МАТИ».

5. Результаты исследований диссертационной работы по технологии получения наноструктурированных электродных материалов внедрены в учебный процесс в курсе лекций «Нанотехнологии и наноматериалы в производстве РЭС» в МАИ на кафедре «Радиоэлектроника,

телекоммуникации и нанотехнологии».

Положения, выносимые на защиту:

1. Проектирование и создание вакуумной рулонной установки нанесения слоя титана на пористый рулонный материал на основе углерода типа «Бусофит».

2. Исследование и разработка технологии металлизации Бусофита с целью изготовления на его основе электродного материала для электролитической конденсаторной ячейки с удельной емкостью 200-250Ф/г.

3. Конструкция и технология сборки электролитических ячеек, обеспечивающих получение конденсаторов с Еуд =15-20Вт*ч/кг.

4. Разработка методики измерения и тренировки электролитических ячеек высокой энергоемкости, обеспечивающая формирование рабочего напряжения 3÷5В.

5. Конструкция гибридного источника питания с удельной мощностью 8000 Вт*ч/кг.

Личный вклад автора

Поиск и критический анализ литературы по теме диссертационной работы; формулировка задач и плана исследований; проведении исследований процессов, протекающих в при осаждении плёнок метана на пористую основу, а также в интерпретации выявленных закономерностей протекания процесса металлизации; подготовка образцов электролитических ячеек на основе разработанных электродных материалов и проведение экспериментальной работы по исследованию их свойств до процесса тренировки и после процесса тренировки. Обработка и обобщение полученных результатов.

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

Основные результаты работы были доложены на IX, X международной научно-технической конференции (Москва, «Вакуумная техника, материалы и технология», 2014, 2015); доложены на международной молодежной научной конференции« Гагаринские чтения», научные труды XL(Том 3) (Москва, 2014); «Физико-химические проблемы возобновляемой энергетики», сборник трудов российской конференции, (21-23 ноября 2016 года Санкт-Петербург).

Публикации

Основные материалы диссертации опубликованы в 9 работах, в том числе в 4 статьях, представленных в научных журналах перечня ВАК и оформлена заявка на патент Р.Ф.

Структура и объем диссертации

Диссертационная работа состоит из 4 глав, общих выводов, списка использованных источников из 94 наименований. Диссертация изложена на 143 страницах, содержит 12 таблиц, 96 рисунков.

ГЛАВА 1. АНАЛИЗ СОСТОЯНИЯ РАЗРАБОТОК В ОБЛАСТИ СОЗДАНИЯ ПЕРСПЕКТИВНЫХ ИСТОЧНИКОВ АВТОНОМНОГО ПИТАНИЯ НА ОСНОВЕ СВЕРХЪЁМКИХ ТОНКОПЛЕНОЧНЫХ КОНДЕНСАТОРНЫХ ЯЧЕЕК(ТКЯ).

1.1. Области применения тонкопленочных источников питания.

Тонкопленочные источники питания могут использоваться в активных радиометках, например, в устройствах GPS-контроля за перемещениями детей и домашних животных, за передвижением автомобилей, за передвижением товаров от производителя до покупателя. С помощью таких радиометок можно оплачивать пользование дорогами без остановки автомобиля. Тонкопленочные гибкие источники питания могут использоваться в разнообразных медицинских приборах, в частности в приборах непрерывного дистанционного мониторинга состояния пациента. Они могут использоваться также в таких устройствах, как мобильные телефоны-браслеты, не говоря уже о разнообразном специальном оборудовании. Тонкопленочные аккумуляторы могут найти широкое применение в качестве резервных источников питания в микроэлектро механических системах и в блоках памяти компьютеров. Наконец, именно тонкопленочные источники питания могут найти широкое применение в электронике, выполненной по 3D-MID технологии (трехмерные электронные схемы на пластиках) [1-12].

Исследования по разработке сверхъёмких тонкопленочных электролитических ячеек начались сравнительно давно. Однако, начиная с 2005 года эта область исследований стала развиваться очень быстро: стали появляться отдельные тематические выставки и конференции, консалтинговые компании [13-14], и электронные устройства, включающие в свой состав тонкопленочные электролитические ячейки в качестве перезаряжаемого источника питания [15-16].

Портативная электроника является основным потребителем малогабаритных электролитических ячеек. Новые электронные устройства и их дополнительные функции требуют качественный источник энергии. Электролитические ячейки являются незаменимыми элементами питания не только по причине высокой плотности мощности, но и из-за практически бесконечного числа циклов заряд-разряд без изменения структуры [17].

Сегодня современная аппаратура в основном использует литиевые источники тока. Предупредительный сигнал и принудительное отключение аппаратуры срабатывает при постепенном падении напряжения, тем самым не позволяя использовать полную мощность батареи. При совместном использовании электролитических ячеек и батареи, электролитическая ячейка поддерживает недостающее напряжение батареи, когда это необходимо, позволяет использовать ее полную емкость, предотвращает перепады напряжения. Электролитические ячейки могут выступать в роли резервных источников питания для запоминающих устройств, таймеров, различных программ, а также выполнять функции сглаживания скачков напряжения. [17-18].

1.2. Автономные источники питания и их особенности.

Выделить основные достоинства и недостатки существующих решений автономных источников питания. На сегодняшний день в качестве источников питания для автономных устройств используются два типа питающих элементов: батареи (перезаряжаемые аккумуляторы и «одноразовые» батареи) или электролитические ячейки, называемые также ионисторами, выполненные по разным технологиям, включая тонкопленочными. Во многих автономных системах и устройствах, например, Беспроводных Сенсорных Модулях (БСМ), комбинируют оба источника питания. При этом электролитические ячейки называют «первичным буфером» энергии, а батареи – «вторичным». Таким образом, автономное устройство может иметь три комбинации из двух технологий:

только электролитических ячеек, только батареи и совмещение обеих технологий. Обе технологии имеют свои достоинства и недостатки. [1,2,19]

Перезаряжаемые батареи или *вторичный* буфер энергии – это, как правило, химические источники тока, которые выпускаются по следующим технологиям: литиевые (Li), никель кадмиевые (NiCd), никель металлогидридные (NiMH). Литиевая батарея имеет номинальное рабочее напряжение 3.7 В, никель металлогидридный и никель кадмиевый аналог 1.5 В. Для заряда литиевых батарей требуется специальный контроллер заряда батареи – это микросхема, которая генерирует пилообразные импульсы заряда. При неправильном подборе контроллера или при его отсутствии литиевая батарея может взорваться во время подзарядки. Никель металлогидридные батареи обычно заряжаются постоянным током – дополнительная схема зарядки либо совсем простая, либо вовсе не требуется. Основные характеристики перезаряжаемых батарей следующие:

- *рабочее напряжение* (1.5 В для NiMH батарей и 3.7 В для Li батарей);

- *емкость* в миллиампер часах;

- *количество полных циклов заряда/разряда*: 300-500.

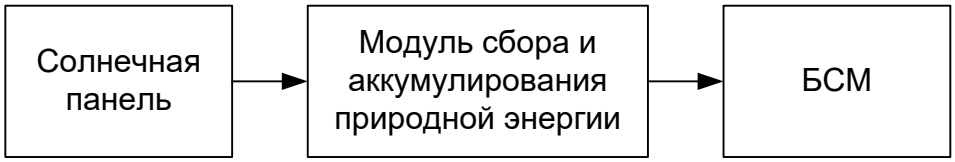
Выше приведен пример только двух самых популярных технологий источников питания для автономных устройств. С другой стороны, эти технологии могут быть разбиты на подгруппы, как было упомянуто при описании перезаряжаемых батарей. В Таблице 1.1 приведен обзор наиболее популярных технологий элементов питания, используемых в автономных устройствах. Для удобства сравнения, мы выбрали перезаряжаемые батареи одного производителя. Все данные взяты из технических спецификаций на изделия на сайтах изготовителей (Sanyo, Cymbet, Aerogel).

Таблица 1.1. Источники питания для автономных устройств. Сравнительная таблица.

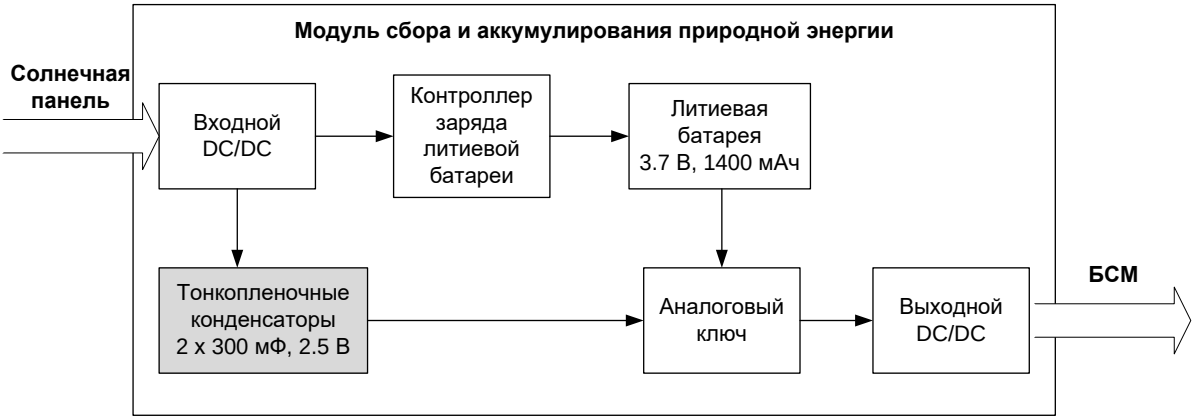
Тип источника питания	**Изготовитель, модель**	**Раб. напряжение, В/ емкость, мАч**	**Циклы перезарядки**	**Саморазряд, %/месяц**	**Энергетическая плотность**	**Эффект памяти/ ток заряда**
NiCd	Sanyo KR-1100AAU	1.2 / 1100	>500	25-30	55	да / непрерывная подзарядка малым током
NiMH	Sanyo HR-AAU	1.2 / 1500	>500	30-35	64	нет / непрерывная подзарядка малым током
Li	Sanyo UR18500H	3.7 / 1450	300-500	<10	160	нет / импульсный
Li-полимер	Sanyo UPF386369	3.7 / 1500	300-500	<10	163	нет / импульсный
Твердотельная тонкопленочная батарея	Cymbet CBC-050	3.8 / 50 мкАч	>5000	Не указано	Не указано	Не указано / непрерывная подзарядка малым током
электролитических ячеек	Aerogel B-Series	1.5 / 22Ф	>10000	25/день	1.73	нет / непрерывная подзарядка малым током
Печатаемый электролитической ячейки	Университет Беркли, США Экспериментальный образец	1.5 / 40 мФ	>120000	Не указано	10 мкВт/см^2	нет / непрерывная подзарядка малым током

1.3. Тонкопленочные электролитические ячейки в БСМ для мониторинга окружающей среды.

Представленный научно-исследовательский прототип состоит из трех основных частей (рис. 1.1) и предназначен для мониторинга окружающей температуры, влажности и уровня освещения. [16,20].



(а)



(б)

Рис. 1.1. Блок-схема беспроводной системы мониторинга окружающей среды: (а) основные модули системы, (б) детальная блок-схема модуля сбора и аккумулирования природной энергии.

В качестве БСМ система использует коммерческий модуль Telos B. ТКЯ разработаны Калифорнийским Университетом в городе Беркли (США) и компанией Imprint Energy (США) [14]. Модуль Сбора и Аккумулирования Природной Энергии (САПЭ) был разработан в Университете города Тренто (Италия). САПЭ способен аккумулировать энергию переменного сигнала, но в

настоящем документе на этом не будет акцентировано внимание читателя по причине отсутствия релевантности теме обзора. [10].

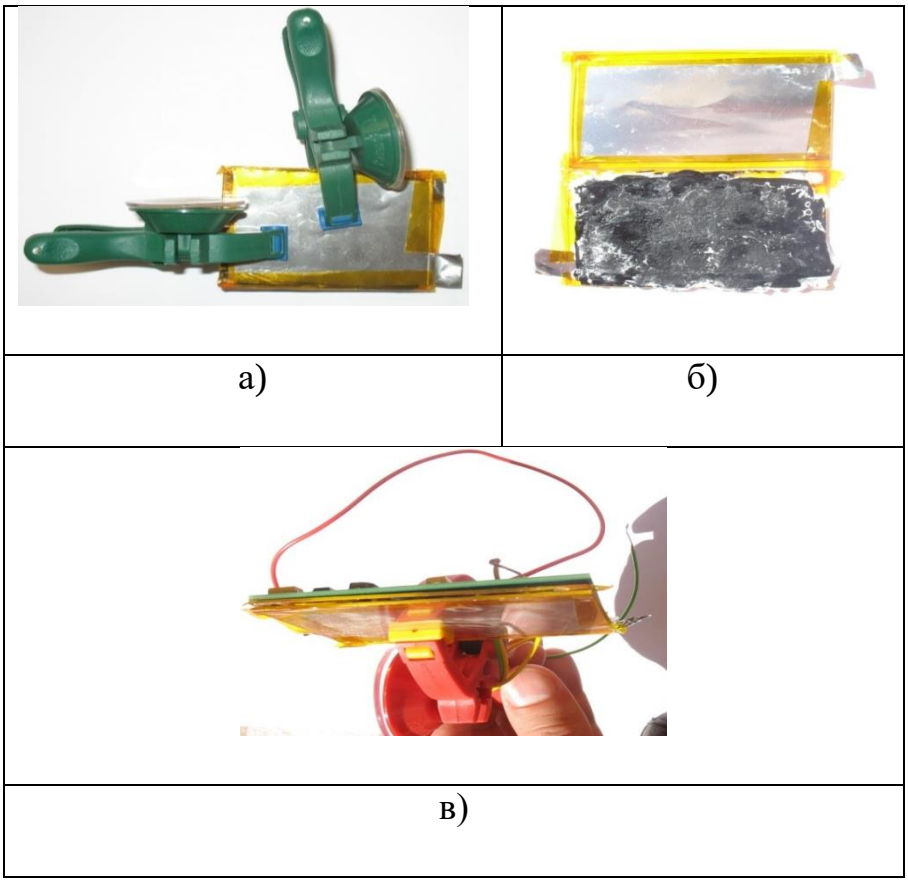


Рис. 1.2. Фото ТКЯ (а) пример прототипа одной ИКЯ 5 х 7.5 см и (б) КЯ в открытом виде – внутренняя структура электролита, (в) два прототипа ТКЯ и БСМ, соединенные прищепкой для улучшения рабочих характеристик электролитических ячеек.

Рис. 1.2 показывает прототип ТКЯ используемого в работе. ТКЯ состоит из двух электролитических ячеек. Авторы отмечают, что данная работа – это первые эксперименты по интеграции разработанных ТКЯ в БСМ. Основная проблема заключалась в том, что поверхность печатной платы БСМ является слишком «скользкой» для осаждения пленки электролитической ячейки. Поэтому пришлось сделать две пробных ячейки ТКЯ и соединить их с БСМ прищепкой. [21]

Таблица 1.2. Технические характеристики ТКЯ, использованных в работе.

Параметр	**Значение**
Емкость, мФ/см^2	10-40
Плотность мощности, мкВт/см^2	575
Максимальное напряжение, В	2.5
Максимальный ток заряда/разряда, мА	2
Число циклов перезаряда	>120000
Размер, см	5 x 7.5

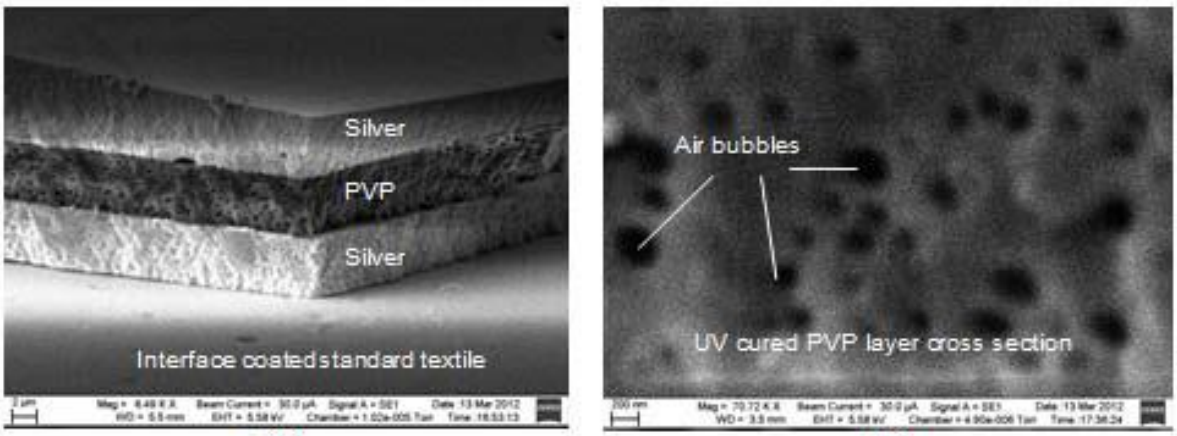
Прототипы ТКЯ представленные в этой главе имеют ряд недостатков[23,24]:

- *Емкость* электролитической ячейки стабилизируется после примерно 1000 циклов заряда/разряда [22].
- *Максимальный ток* работы не может превышать 2 мА.
- *Высокая температура (>50 °C)* может вывести ТКЯ из строя.
- *Гибкость технологии* – электролитические ячейки могут быть «напечатаны» практически на любой поверхности и любой формы.
- *Простота технологии* – при печати используется так называемая «direct write technology», то есть технология печати напрямую.
- *Изготовление электролитической ячейки любой емкости* – это позволяет избежать дополнительных схем питания (понижение, повышение уровня напряжения), что уменьшает электрические потери в цепи и сложных схем соединения емкостей для получения необходимого номинала.

1.4. Тонкопленочные электролитические ячейки для «умной одежды».

Помимо беспроводных сенсорных сетей тонкопленочные электролитические ячейки находят свое применение и в текстильной промышленности: интеграция текстиля, микроэлектроники и информационных технологий привела к появлению новых коммерческих и исследовательских направлений таких как «умная» одежда и носимая электроника. Умная одежда, в данном случае, может сравниться с встроенной автономной системой, требующей автономное электрическое питание.

Чтобы решить эту задачу, в последнее время, основное направление, которое получает развитие в этой области – это абсолютная (невидимая и неощущаемая) интеграция некоторых электронных компонентов, таких как сенсоры, электролитические ячейки, солнечные батареи. Сенсоры и солнечные батареи могут интегрироваться в волокна текстиля, в виде активных волокон, гибких частей пластика [25,28,87].



а) б)

Рис. 1.3. Фото с электронного микроскопа: (а) трехслойная электролитическая ячейка, напыленная на ткань, (б) увеличение слоя диэлектрика с демонстрированием воздушных пузырьков в нанометровом размере.

На рис. 1.3 показаны прототип электролитической ячейки, напыленной на ткань, и дефекты в виде нанометровых воздушных пузырьков, которые могут возникнуть при напылении диэлектрика. Нижний напыленный слой, показанный на рисунке, это проводящий электрод, изготовленный из термически затвердевающего раствора на основе серебра (U5714, SunChemicalLtd.). Средний слой — это диэлектрик, изготовленный на основе PVP раствора. Верхний слой – это второй проводящий электрод, ныпыленный по аналогичной технологии и из аналогичного раствора, что и нижний электрод [23,29].

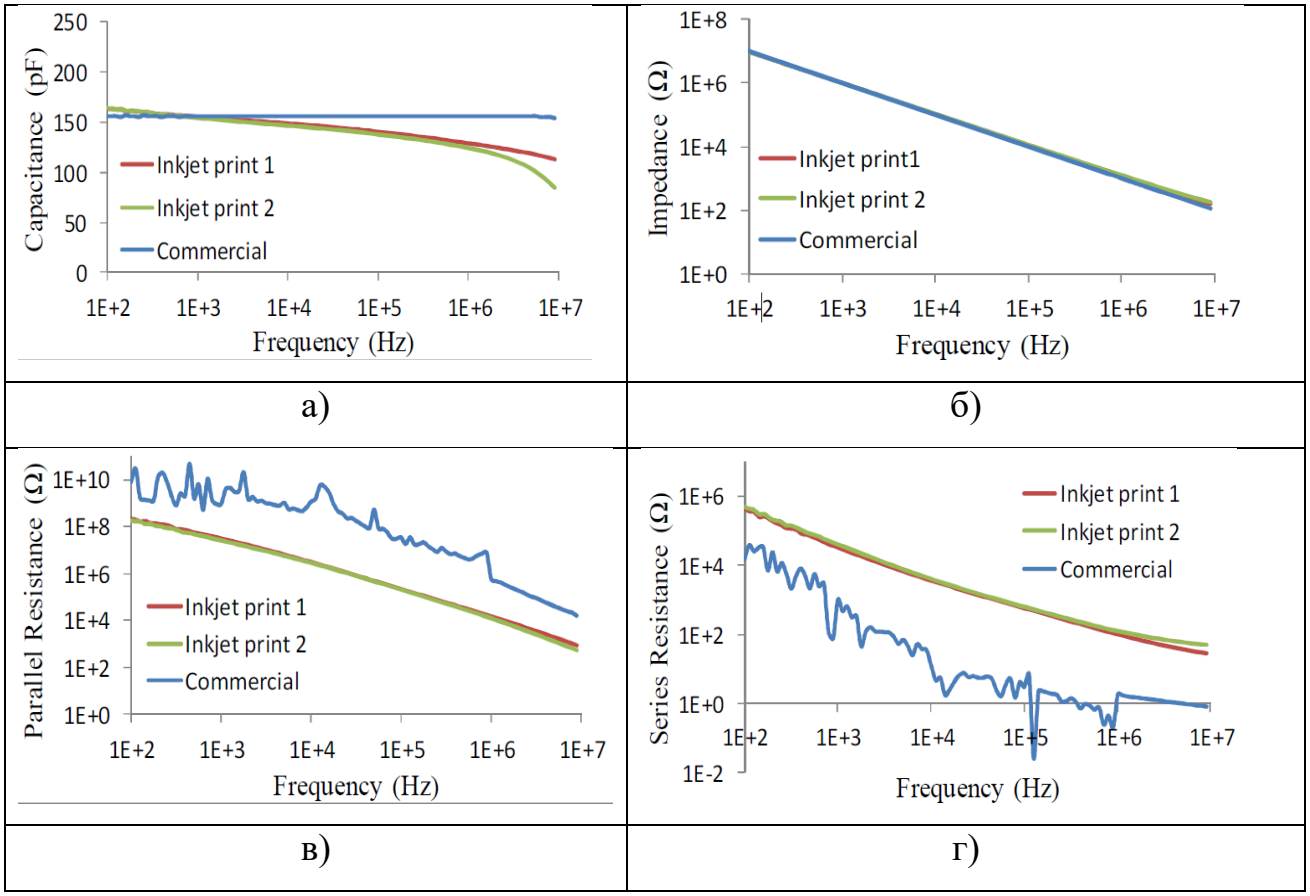


Рис. 1.4. Экспериментальные данные для оценки: (а) емкости, пФ (capacitance), (б) импеданса, Ом (impedance), (в) параллельного сопротивления, Ом (parallel resistance), (г) последовательного сопротивления, Ом (series resistance), как функции от частоты для двух прототипов (inkjet print 1 и inkjet print 2) и коммерческого дискретного компонента (commercial) емкостью 150 пФ.

На рис. 1.4 показаны экспериментальные данные оценки двух образцов электролитической ячейки, напыленных по технологии «all-inkjet», и коммерческого дискретного компонента емкостью 150 пФ. Напыленные образцы размером 7 мм^2 обладают немного большей ёмкостью, а именно 163 пФ, на 100 Гц, но при увеличении частоты теряют в ёмкости (рис. 1.4а). Рис 1.4б показывает оценки импеданса трех электролитических ячеек. На рис 1.4в показано исследование параллельного сопротивления как функции от частоты. Две тонкопленочные электролитические ячейки показывают одинаковый результат, в то время как сопротивление покупной электролитической ячейки примерно на один-два порядка выше. На рис 1.4г, наоборот, последовательное сопротивление прототипов на один-два порядка ниже, чем у дискретного компонента. [30].

1.5. Суперконденсаторы для электронных приложений.

Суперконденсаторы (СК) превосходят конденсаторы других типов по плотности ёмкости ρ_C, заряда ρ_Q и энергии ρ_E.[13,31]. В обычном плоском конденсаторе заряд концентрируется на обращённых друг к другу поверхностях электродов, а энергия электрического поля сконцентрирована в объёме межэлектродного промежутка. У СК с двумя одинаковыми электродами, разделёнными жидким электролитом, при заряде на гетеропереходах электролит/электрод формируются двойные электрические слои (ДЭС), т.е. слои пространственно разделённых зарядов разного знака. Принцип радикального уменьшения массы химического источника тока за счёт использования дополнительного СК продемонстрирован на рис 1.5. [18,32].

В последнее время в мире отмечается тенденция замещения в электронике танталовых и алюминиевых конденсаторов на СК, которые имеют более высокие значения ρ_C, ρ_E и ρ_W. СК могут обеспечить работу различных систем

при повышенных импульсных токовых нагрузках, поэтому они заменяют в ряде случаев химические источники тока. СК обладают уникальной комбинацией важных характеристик. По сравнению с литиевыми элементами, к преимуществам СК относятся на порядок большая плотность мощности ρ_W, длительные сроки хранения (~10 лет), отсутствие токсичных и представляющих опасность компонентов, огромное число циклов перезарядки без изменения ёмкости (до 10 000 000 циклов) [33-36].

Рис. 1.5. Преимущество гибридных источников энергии и мощности

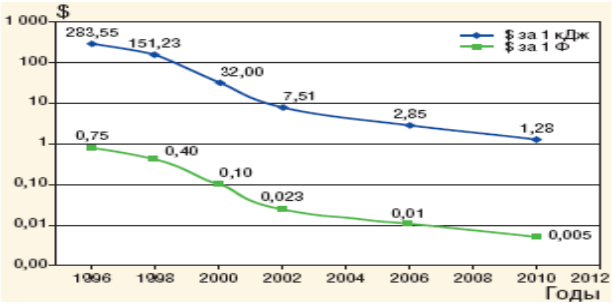


Рис. 1.6. Снижение стоимости фарады и джоуля для СК в период 1994–2012 гг.

Число приложений СК по мере осознания потенциала этих приборов всё время возрастает. СК миниатюрных размеров с плотностью ёмкости ρ_C более 10 мкФ/мм^3 могут занять новую рыночную нишу.

Полимерные электролиты представляют собой растворы солей в полимере. На макроскопическом уровне такие вещества ведут себя как твёрдые тела, что обеспечивается контактными взаимодействиями макромолекул полимера, а на микроскопическом уровне они демонстрируют черты поведения жидкостей. В настоящее время наиболее часто используются полимерные твёрдые электролиты, образующиеся при смешивании окиси полиэтилена и таких солей, как $LiClO_4$, $LiAsF_6$, $LiCF_3SO_3$ и др. [24,36-42].

1.6. Тонкопленочные батареи для гибридных источников питания.

Компания Infinite Power Solutions, США, объявила о выпуске новых тонкопленочных перезаряжаемых батареях, которые могут выдержать до 75 000 циклов перезарядки. Большая часть ныне существующих батарей выдерживают от 300 до 1000 циклов перезарядки. Этот прорыв может привести к тому, что время жизни батарей сравняется со временем жизни устройств, для которых они предназначены [9,43].

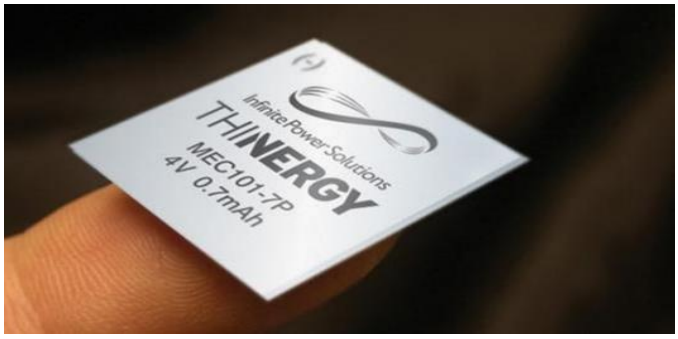


Рис.1.7. Тонкопленочная батарея.

Для этого был создан гибкий материал для электродов, из нанопористого фторида никеля, который располагается слоями вокруг твердого электролита (рис. 1.8). Такая безлитиевая технология позволяет сочетать в себе лучшие качества мощного конденсатора и энергоемкой батареи. Тонкопленочные батареи имеют толщину всего сотые доли сантиметра (рис. 1.9) [3,44-50].

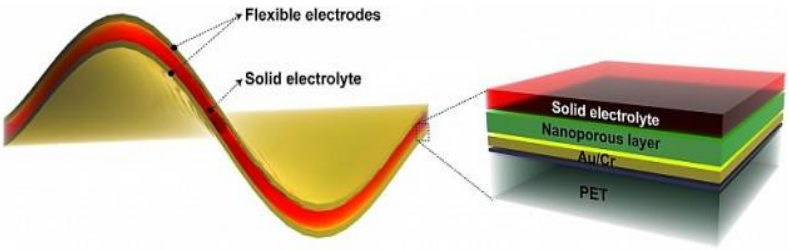
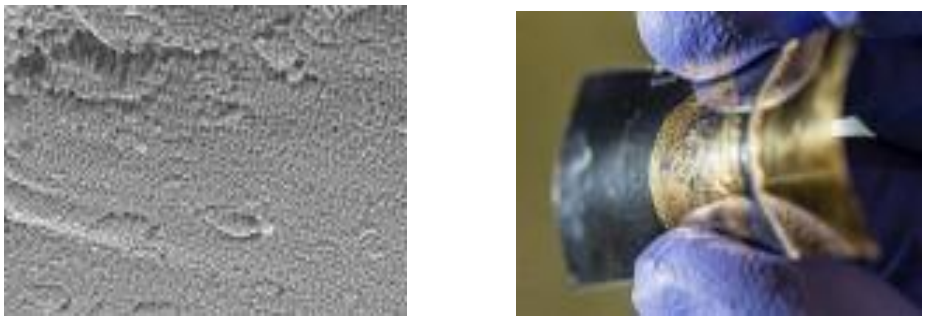


Рис. 1.8. Структура тонкопленочной батареи



а б

Рис.1.9. Гибкий материал для электродов из нанопористого фторида никеля (а) и тонкопленочная батарея (б).

1.7. 3D-MID Технологии изготовления и углеродные материалы.

3D-MID технологии – это технология создания трехмерных электронных схем на пластиках (полимерных материалах). В настоящее время она рассматривается как одна из перспективных технологий электроники. 3D-MID технология обеспечивает очень высокую гибкость проектирования за счет возможности интеграции электронных, механических и оптических элементов, широких возможностей относительно формы устройства и миниатюризации. Среди других преимуществ данной технологии необходимо отметить меньшее число входящих в состав элементов, повышенную надежность, меньшую материалоемкость. Основные области применения 3D -MID технологии – это устройства и системы телекоммуникаций, изделия медицинской, компьютерной и бытовой электроники [51-53].

На рис. 1.10 показаны два варианта реализации трёхосевого датчика перемещения: традиционного, на основе печатных плат и нового, реализованного по технологии 3D-MID. Для устройств данного типа очень важно взаимное пространственное расположение датчиков, это отдельная процедура сборки. По 3D-MID технологии сама форма основания устройства

задает положение сенсоров, тем самым сокращая и упрощая процедуру сборки и настройки прибора.

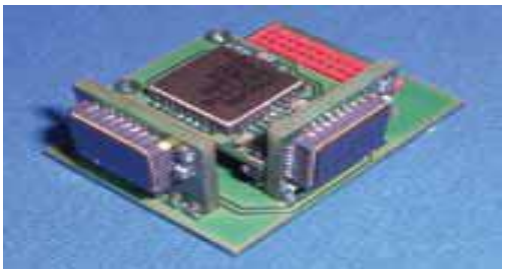


Рис. 1.10. Вариант реализации трехосевого датчика перемещения на основе традиционной печатной платы (а) и выполненной по 3D-MID технологии.

* *Изготовление тонкопленочных электролитических ячеек на бумаге*. Основными достоинствами изготовления электроники на бумаге являются их малая стоимость и простота утилизации отходов. Основное же препятствие при использовании бумаги для электроники – это ее шероховатая поверхность [7,8].

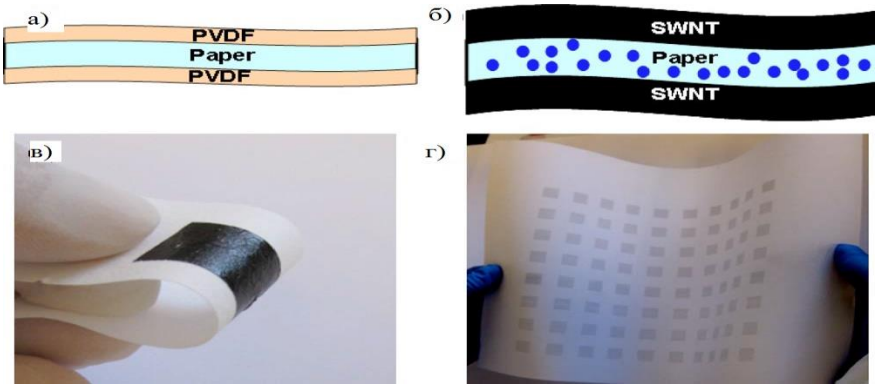


Рис. 1.11. (а) Схематическое изображение фирменного листа бумаги Xerox (paper) обработанного раствором ПВДФ (PVDF) с обоих сторон; (б) схематическое изображение бумажной электролитической ячейки (paper), покрытого ОСУНТ (SWNT) пленкой при помощи стержня Мейера или напечатанной на принтере с распылением; (в) фото изготовленного прототипа электролитических ячеек на бумаге используя метод Мейкра; (г) фото прототипа электролитических ячеек напечатанного на принтере [11].

* *Экспериментальные результаты*. Во время экспериментов ОСУНТ ТКЯ были нанесены на разные виды бумажной продукции (с предварительной ПВДФ обработкой) включая фотобумагу Kodak, газету, рекламные продуктовые листовки. Было обнаружено, что электрическая проводимость одинаковая у всех бумажных основ при нанесении раствора ОСУНТ концентрации 2.0 мг/мл, хотя шероховатость поверхности сильно разнится у всех бумажных основ для электролитической ячейки [58-65].

Многообразие аллотропных модификаций и морфологических типов делают углерод весьма перспективным материалом для электрохимических областей применения: углеродные электроды хорошо поляризуются, являются химически инертными, устойчивы в широком диапазоне температур, амфотерный характер углерода позволяет ему выступать, как катодом, так и анодом. Дополнительным преимуществом углеродных материалов с конструкторской точки зрения является возможность использования активированных форм углерода в виде тканей или войлока без добавления связующих компонентов.

Таким образом, не вызывает сомнения тот факт, что углеродные материалы играют важную роль в развитии современной энергетики, а электролитические ячейки имеют значительный потенциал в качестве аккумуляторов энергии. Настоящее пособие ставит перед собой цель дать общие представления об электролитических ячейках с углеродными электродами и влиянии морфологических особенностей углерода на основные характеристики конденсаторов.

1.7.1 Углеродные материалы для электродов электрохимических ячеек [66-75].

Электролитические ячейки являются относительно новыми системами для хранения энергии и получили развитие в последние годы. Они обеспечивают более высокие плотности энергии, чем диэлектрические электролитические ячейки, и более высокую плотность мощности, чем батареи. Интерес к ним обусловлен уникальной способностью аккумулировать или отдавать энергию высокой мощности за очень краткое время, секунды или десятые доли секунды. Электролитические ячейки могут найти применение в автомобилях, трамваях, автобусах, кранах и т.д. Существующий промышленный спрос на электролитические ячейки можно удовлетворить, осуществляя новые подходы и решения, в частности, разрабатывая новые электродные материалы, наиболее перспективными среди которых, являются углеродные материалы ввиду низкой стоимости, многообразии нанотекстур и структурных свойств, высокой электропроводности и т.д. Возвращаясь к классификации электролитических ячеек, их можно классифицировать и по типу электродных материалов, среди которых можно выделить три основных типа: углеродные, оксиды переходных металлов и проводящие полимеры. Привлекательность углеродных материалов в качестве электродов обусловлена уникальным сочетанием химических и физических свойств углерода, а именно: высокой проводимостью; развитой удельной поверхностью; коррозионной стойкостью; термической устойчивостью; контролируемой пористой структурой; эксплуатационными характеристиками и возможностью использования в составе композиционных материалов; относительно низкой стоимостью.

Первые две характеристики являются достаточными критериями, делающими углеродные материалы пригодными для изготовления электродов

для электролитической ячейки. Как мы увидим дальше, физико-химические особенности углерода позволяют создавать материалы на его основе с варьируемыми значениями электропроводности и удельной поверхности. Однако для лучшего понимания роли углерода для будущего электролитической ячейки, прежде всего, следует вспомнить его свойства структуры и некоторые свойства.

Электрические свойства углеродных материалов напрямую зависят от их структуры. Ранее уже говорилось, что важнейшим критерием отбора электродных материалов является их электропроводность, причем во внимание принимается как характеристика самого по себе электродного материала, так и электрода в целом, когда речь идет о композиционных электродах, состоящих из нескольких форм углерода. Практически все виды органического углеродного сырья являются хорошими изоляторами с сопротивлением $>10^{12}$ Ом, обусловленным преимущественно связями между атомами углерода.

Одной из характеристик углерода, делающая его весьма привлекательным для использования в качестве электродного материала, является его развитая удельная поверхность. Процессы, направленные на развитие пористой структуры углеродных материалов, носят название активации, а полученные таким образом углеродные материалы носят название активированных углеродных материалов. Древесные угли характеризуются низкой пористостью, в то время как их структура представлена элементарными кристаллитами, разделенными многочисленными щелевидными порами.

В электролитических ячейках с электродами, выполненными из пористого углерода, неизбежно распределение сопротивления электролита за счет распространения глубоко в поры. Это сопротивление (R) связано с распределенной межфазной емкостью (C) элементов и приводит к неравномерному распределению эффективного сопротивления и емкости в

электроде. В этом случае возникает цепь распределенных сопротивления и емкости, что ограничивает скорость зарядки и разрядки. Силовая емкость таких систем ограничена «эффектом проникновения». При низких скоростях зарядки или росте частоты, проникновение электролита затруднено и доступна меньшая часть удельной поверхности. Увеличение размера пор приводит к снижению распределенного сопротивления электролита и его более глубокому проникновению в электрод, и, следовательно, увеличению емкости. Электрическое сопротивление индивидуальных частиц углеродных материалов зависит только от их химической и структурной природы, в то время как сопротивление уплотненного слоя углеродных частиц является функцией от внутреннего и мездрённого сопротивления. Кроме того, для пористых углеродных материалов характерно сопротивление, связанное с длиной токоведущего пути на поверхности углерод/углеродных, углерод/металлических и металлических коллекторов. В любой выбранной точке существует множество эквивалентных путей передачи тока, и сопротивление пути является функцией от положения точки в слое, параметров уплотнения (силы прессования и плотности) и электрического сопротивления самого углеродного материала.

Важным фактором в определении эквивалентного последовательного сопротивления электролитической ячейки является присоединение углеродного электрода к металлическому токоприемнику. Межфазное электрическое сопротивление между углеродом и токоприемником может вносить существенный вклад в эквивалентное последовательное сопротивление электролитической ячейки и влиять на стабильность его работы. Значение межфазного сопротивления зависит от морфологических особенностей углеродного материала, фракционного состава, чистоты металлического субстрата, наличия связующего, формы электрода, типа электролита и дизайна

ячейки. Даже если используется связующее, существует вероятность того, что адгезия углерода к металлическому токоприемнику лишь незначительно повлияет на эквивалентное последовательное сопротивление и обеспечит стабильность в работе электролитической ячейки. Различные виды физической и химической обработки металлического субстрата используются для улучшения адгезии углеродного электрода и металлического токоприемника и стабилизации поверхности раздела фаз. В частности, этому способствует использование пористых металлических субстратов, обеспечивающее увеличение площади соприкосновения электрода с токоприемником. [75].

1.7.2 Краткий анализ состояния разработок в области электронакопительных устройств[76-85]

Наступающий новый технологический предел основывается в первую очередь на когнитивных и энергоэффективных экологически чистых технологиях. Когнитивные технологии предполагают, в первую очередь, доминанту интеллекта и морали. С точки зрения энергетики - это означает резкое повышение эффективности использования генерируемой энергии.

Создание и развитие перечисленных технологий требует мобильных источников электрической энергии нового поколения с высокой плотностью энергии (не менее 550 Вт*час/кг) и доступным ценовым диапазоном. Цифра 550-600 Вт*час/кг уже обеспечивает создание нового высокоэффективного транспорта, который по всем параметрам будет существенно превосходить существующий транспорт на основе двигателей внутреннего сгорания.

Поэтому в дальнейшем будем называть их *сверхъёмкими интеллектуальными источниками тока* (СИИТ). В настоящее время лидером по энергоёмкости являются литиевые батареи, которые в производстве имеют 120-200 Вт*час/кг, а в лаборатории до 300 Вт*час/кг. Лидером продаж являются

свинцовые аккумуляторы с удельной ёмкостью ~ 40 Вт*час/кг, как наиболее дешёвые, и литиевые батареи с удельной ёмкостью 120-200 Вт*час/кг, которые существенно дороже, но имеющие максимальную энергоёмкость. При этом *химические источники тока* (ХИТ) имеют ограничения по удельной мощности и количеству циклов заряд-разряд (~10^3). В последнее время на рынке появляются источники тока на основе электролитических ячеек МДМ структур (*металл-диэлектрик-металл*). Эти источники тока имеют удельную емкость 5-10 Вт*час/кг в производстве и 20-40 Вт*час/кг в лабораторных условиях. Они создаются по принципу сверхъёмких электролитических ячеек, имеют более высокие характеристики по удельной мощности и количеству циклов заряд-разряд (более 10^5) и теоретически существенно могут превосходить ХИТ по энергоемкости.

Традиционно перспективными называют топливные элементы, которые широко не используются в связи с высокой стоимостью. Появились публикации о возможности создания источников тока, преобразующих ядерную энергию в электрическую в МДМ структурах. Краткий анализ существующего положения дел показывает, что технологии, претендующие на создание СИИТ нового поколения, в традиционной области науки и техники не просматриваются, хотя необходимость создания таких источников тока проявляется все более отчетливо. С другой стороны, существует стремительно развивающаяся область науки и техники, для которой самая большая проблема - локальное накопление и выделение энергии. Анализ причин данной проблемы показывает, что в электронике идет постоянный рост числа рабочих элементов (транзисторов, диодов, резисторов, конденсаторов и изоляций) на единице поверхности *ультра большой интегральной схемы* (УБИС).

Эффективность преобразования энергии в электронике достигается за счёт резкого снижения размеров активных и пассивных элементов и повышения

их плотности на единице поверхности. В производстве электролитических ячеек широко применяются методы искусственного увеличения поверхности алюминиевых электродов. Наиболее простыми методами являются различные виды механической обработки:

- обработка поверхности алюминиевой фольги пескоструек;

- прокатка фольги на вальцах с подсыпкой мелких твёрдых частиц;

-разевание алюминиевой фольги (обработка поверхности фольги металлическими щетками-игл фрезами) и др.

Наиболее широкое применение в современные электролитические ячейки о строении нашли электрохимические методы обработки алюминиевой фольги с целью увеличения её поверхности путем электролитического травления в ванне с травильным раствором (солянокислым или раствором поваренной соли) анода в виде алюминиевой фольги. Происходящие при электрохимическом травлении процессы, их основные закономерности в основном аналогичны процессам при химическом травлении. Однако электрохимическое травление позволяет регулировать подвод ионов хлора к поверхности алюминия изменением электропараметров в травильной ванне и, тем самым, обеспечивать легкое управление процессом травления. Поскольку травление алюминиевой фольги производится в растворах, содержащих ионы хлора, фольга после травления должна быть тщательно очищена от ионов хлора.

В настоящее время используется три основных технологии травления фольги: на переменном токе; на постоянном токе; комбинированная, на постоянном и переменном токах.

Указанные недостатки электрохимического метода, в совокупности с тем, что возможности травления в части дальнейшего увеличения удельной ёмкости

электродов почти полностью исчерпаны, определяют интерес производителей электролитической ячейки фольги к альтернативным технологиям создания губчатого слоя на поверхности гладкой алюминиевой фольги, а именно изготовлению фольги путем не травления основы, а наоборот, нанесения на гладкую фольгу высокопористых покрытий из вентильных металлов.

К возможным способам нанесения металлических покрытий на ленточный материал (алюминиевую фольгу) можно отнести:

- газотермическое нанесение покрытий;

- кристаллизация из газовой фазы (газофазная эпитаксия);

- вакуумное осаждение.

Газотермическое нанесение покрытий применимо для толщин слоев от 100 до 500 мкм, что не приемлемо для электролитической ячейки фольги.

Химическое осаждение покрытия из газовой фазы чрезвычайно малопроизводительно и используется, как правило, для выращивания гетероструктур толщиной до 500 нм. Вакуумное осаждение пленок - широко распространенный процесс и наиболее универсальный метод осаждения плёночных структур самого широкого использования. По характеристикам потока испаряемого вещества способы вакуумного осаждения можно разделить на четыре группы: термический, катодный, взрывной и термоионный. По совокупности характеристик и конструктивных особенностей известных способов вакуумного осаждения наиболее применим для нанесения металлических покрытий на непрерывно перемещающуюся ленту термический метод испарения с последующей конденсацией из паровой фазы.

В результате на алюминиевой фольги толщиной 30 или 50 мкм получали слой алюминиевой черни толщиной с каждой стороны 0,9-1 мкм и размером

частиц 5-10 нм. Удельная ёмкость полученной фольги составляла 3000 мкФ/см^2, снижалась через 10 суток до 1200 мкФ/см^2 и далее постепенно падала до 400 мкФ/см^2. Для улучшения стабильности параметров фольги были проведены работы, связанные с окислением поверхности элементов структуры электролитической ячейки с образованием тугоплавких окисных оболочек, способствующих повышению термической стойкости напылённого слоя.

Научная и техническая новизна диссертации состоит в формировании концепции создания СИИТ на основе конечного числа базовых элементов (базовая ячейка керамического конденсатора, электролитической ячейки, ХИТ и ряда других элементов) и конечного числа базовых технологий. Такой принцип конструирования заложен в микроэлектронике, которая динамично создает в кратчайшие сроки новый продукт с существенно более высокими параметрами и с более низким ценовым диапазоном. Кроме того, создание соответствующей слоистой наноструктуры позволяет увеличивать в несколько раз локализацию энергии на границе раздела в сравнении с объёмными материалами.

В связи с тем, что ёмкость электролитической ячейки в соответствии с формулой:

$$C = \frac{\varepsilon\varepsilon_0 S}{d}$$

Прямо пропорциональна площади поверхности электродных материалов, которая экспоненциально растёт на наноразмерном уровне, возникает возможность за счёт наноструктурирования увеличить запасаемую энергию электролитической ячейки структуры в несколько раз. Экспериментальные результаты показывают, что теплоёмкость нанокластеров, например, серы и фосфора, возрастает более чем в 2÷5 раз, в сравнении с массивным материалом. Примером эффективного преобразования энергии за счёт увеличения

количества границ раздела сред (поверхности) служит микроэлектроника. На сегодняшний день УБИС преобразует электрическую энергию в тепловую на уровне 140 $\frac{\text{Вт}}{\text{см}^2}$. Если считать, что толщина УБИС составляет порядка 25 мкм, то удельная выделяемая величина энергии составит около 15 $\frac{\text{Вт·час}}{\text{литр}}$, что существенно превышает уровень преобразования химической энергии в тепловую при сжигании бензина или дизельного топлива.

Если учесть, что в микроэлектронике минимизируют тепловыделения за счёт снижения рабочих напряжений и целого ряда других факторов, можно считать, что теоретическая возможность преобразования энергии в наноструктурированных материалах существенно выше, чем в объёмных.

Для накопителя энергии важно не только преобразование энергии, но и сохранение её в заданном объёме в течение определенного времени. Эту задачу успешно решают электролитические ячейки МДМ структуры и химические источники тока, изготовленные по тонкопленочной технологии. Поэтому исходной задачей диссертации является создание тонкопленочной рулонной технологии формирования электродных материалов. Конструкция электродного материала представляет из себя сверхлёгкий материал на основе углерода (например, углеродная нить или волокно), покрытый пористым слоем металла (Ti или Al), который является инертным к полимерному электролиту.

Впервые для создания суперпористых электродных материалов используется комплексная рулонная вакуумная и электроимпульсная технологии. Вакуумные технологии принципиально позволят получать поры размером 100 нм, 10 нм и менее, тем самым, обеспечивая соответствующий фактор увеличения поверхности, а значит и роста ёмкости электролитических ячеек до 100 раз.

1.8. Вывод

1. В главе проведен анализ разработок перспективных электролитических ячеек для источников питания.

2. Углерод в своих многочисленных формах является наиболее исследуемым объектом и широко используется для изготовления электродных материалов для электролитических ячеек. Основной задачей является достижение высоких значений удельной поверхности и малого сопротивления матриц при сохранении низкой стоимости. Углеродные материалы с удельной поверхностью до 2000 $м^2/г$ доступны в виде порошков, волокон, тканей, жгутов, аэрогелей и нанотрубок. Существенное влияние на эксплуатационные характеристики электродов оказывает и ряд других факторов: структура, размер пор, размер частиц, электропроводность (ESR). Углеродные материалы, сочетающие развитую удельную поверхность с электрохимической доступностью (определенное распределение пор по размерам), могут обеспечить эффективное хранение и передачу заряда.

3. Наиболее перспективными материалами на основе углерода являются ткани, которые могут обрабатываться по рулонной технологии и позволяют в дальнейшем увеличивать рабочее напряжение ячейки за счет формирования на поверхности волокна диэлектрика.

4. В последнее время активно исследуются полимерные электролиты, которые обеспечивают более высокое электрическое напряжение в электролитических ячейках.

ГЛАВА 2. ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ИССЛЕДОВАНИЯ, РАЗРАБОТКА МЕТОДИК ИЗМЕРЕНИЯ И ВЫБОР ОСНОВНЫХ МАТЕРИАЛОВ

2.1. Теоретические основы

2.1.1 Теоретическая оценка удельной ёмкости электролитической ячейки[54]

Известно, что технические и эксплуатационные характеристики автономных объектов во многих случаях определяются характеристиками автономных источников энергопитания, в качестве которых, сегодня наиболее широко используются химические источники тока (ХИТ). В то же время в связи с увеличением и усложнением функций, возлагаемых на современные и перспективные объекты, и ужесточением требований к массогабаритным характеристикам автономных источников энергопитания обозначилась объективная необходимость резкого в 5-10 раз повышения энергетических характеристик таких источников. Это может быть достигнуто созданием автономных источников тока с удельными характеристиками 5,5 Вт*ч/см^3 и выше**,** что является определяющим для новых перспективных образцов техники (военной, космической и специальной). При этом создание буферных накопителей электрической энергии большой мощности (порядка 55 000 кВт*ч) имеет стратегическое значение.

Решить эти задачи только путем дальнейшего совершенствования ХИТ не представляется возможным, что, прежде всего, обусловлено имеющимися физическими ограничениями механизмов накопления электрической энергии за счет электрохимических процессов. В связи с этим в последнее время больше внимания уделяется созданию принципиально новых автономных «физических» источников тока с накопителями энергии в двойном электрическом слое. Это ионисторы (молекулярные электролитические ячейки без диэлектрического

слоя между электродами) и сверхъёмкие электролитические ячейки (СЭЯ) с диэлектрическим слоем между электродами.

Для того чтобы более правильно и обоснованно оценить перспективы «физических» источников тока, сравним возможности накопления энергии в химических источниках тока с накопителями энергии в двойном электрическом слое. Задача состоит в проведении анализа накопления электрической энергии на основе химических источников (литиевые элементы, аккумуляторы и т.д.) и за счет накопления энергии в двойном электрическом слое (ионисторы, суперконденсаторы, СЭЯ).

Если рассматривать запасаемую энергию в виде химического взаимодействия - это потенциальная яма, в которую попадают валентные электроны на расстоянии менее ангстрема, т.е. можно сказать, что в этом случае электронейтральность материи нарушается на уровне атома и меньше (пикоразмерный уровень). Если рассмотреть запасенную энергию в двойном электрическом слое, то нарушение электронейтральности в зависимости от плотности заряженных частиц колеблется от 0.5–1 нм (металлы) до 100 нм (диэлектрики). Это нарушение электронейтральности материи рассчитывается по уравнению Дебая [67] (наноразмерный уровень).

Поэтому с физической точки зрения задача заключается в том, чтобы оценить количественно удельные электрические энергоемкости материалов и наноразмерные потенциальные ямы (двойной электрический слой в электролитической ячейке)[67]. Фейнман посчитал сумму потенциальной энергии взаимодействия всех ионов в ионном кристалле NaCl, состоящем из положительных и отрицательных ионов, которые можно рассматривать как потенциальную яму. Энергия, запасенная в этой единичной потенциальной яме, хорошо известна. Это энергия диссоциации NaCl на ионы и, как следует из

химических опытов, она составляет 7.92 эВ/молекула. Кристаллографическая решетка NaCl представляет из себя куб с постоянной решетки $d = 2.81\,\mathring{A}$ ($2.81 \bullet 10^{-1}\,нм$)[54,68].

Суммируя энергии взаимодействующих ионов, Фейнман рассчитал энергию диссоциации NaCl и показал, что она с хорошей степенью точности (более 99%) совпадает с экспериментальными результатами, полученными в химических опытах. Проведенные Фейнманом теоретические расчеты энергии ионного кристалла, как системы взаимодействующих зарядов, совпали с хорошей точностью с результатами термодинамических исследований [54,69]. Это значит, что главный вклад в энергию ионных кристаллов вносят электростатические силы.

Полученные результаты позволяют сделать два вывода.

1. Потенциальная яма, в которой накапливается энергия на пикоуровне, является стабильной и обеспечивает долговременное хранение энергии.

Это следует из того, что NaCl и подобные материалы имеют стабильные соединения, хотя их электрическая энергия существенно отличается от энергии окружающей среды.

2. Полная энергия разделения NaCl на ионы равна 7.92 эВ на одну молекулу [67].

Если оценить температуру такой молекулы по формуле $E = kT$, то $T \approx 9.18 \cdot 10^4 K$. То есть потенциальная яма не находится в термодинамическом равновесии с окружающей средой, но является очень устойчивой системой.

В связи с тем, что химическая энергия в данном случае практически полностью соответствует электрической энергии, оценка максимально

возможной энергии химического источника тока может быть проведена традиционными термодинамическими методами с использованием стандартного потенциала Гиббса [69]. Поэтому, имея данные по характеристикам современных химических источников тока и стандартный потенциал Гиббса образования соединения, можно оценить КПД этих источников. Значения теоретической (максимально возможной) удельной энергоплотности для соединений NaCl и LiCl, имеющие максимальную величину потенциала Гиббса, вычисленные на основе термодинамических потенциалов Гиббса по справочникам [70-72] составляют соответственно $E^{T}_{уд.макс.NaCl}$ = 7,8 Вт ч/см^3 и $E^{T}_{уд.макс.LiCl}$ = 11,42 Вт ч/см^3. Сравнение полученных теоретических характеристик с практическими характеристиками самых современных литиевых элементов различных электрохимических систем (таблица 1) позволяет сказать, что коэффициент преобразования энергии ($К_{ПЭ}$) этих элементов составляет не более 10 %.

$$K_{ПЭ} = \frac{E_{уд.Li.б}}{E^{T}_{уд.\max LiCl}} = \frac{1.1}{11{,}42} \cdot 100 \approx 10\% \ . \qquad (2.1)$$

Таблица 2.1. Литиевые элементы различных электрохимических систем

Характеристики	Li/MnO_2	Li/SO_2	$Li/SOCl_2$	Li/CF_X	Li/CuO	Li/I_2
Удельная электроемкость, Вт*ч/кг	до 250	300-400	до 600	250	300	-
Удельная энергоплотности, Вт*ч/см³	0,5	0,5-0,6	до 1,1	0,6	0,6	до 1,0

Следовательно, на существенное увеличение энергоёмкости литиевых элементов более чем в 3-5 раз рассчитывать не приходится. Аналогичные результаты показывают и другие широко применяемые на практике ХИТ, физические характеристики которых приведены в таблице 2.2. Там же приведены рассчитанные для этих источников значения коэффициентов преобразования энергии.

Таблица 2.2. Характеристики электрохимических источников тока

Характеристики	Свинцово-кислотный	Серебряно-цинковый	Никель-кадмиевый	Никель-металл-гидроидный	Литий-железо-сульфидный
Теоретическая удельная электроемкость, Вт*ч/кг	около 130	до 450	235	300	560
Практическая удельная электроемкость, Вт*ч/кг	30-60	до 150	45-65	60-72	120
Теоретическая удельная энергоплотность, Вт*ч/с³	0.65	1,7	0,26-0,55	0,63	1,17
Удельная энергоплотность, Вт*ч/с³	0,15-0,3	до 0,65	0,05-0,15	0,15	около 0,25
Коэффициент преобразования энергии, %	35	33	19…27	20…24	21

Мы определили энергоёмкость одноразовых источников тока. Для многоразовых ХИТ (аккумуляторные батареи) удельная энергоёмкость в 2-3 раза меньше в связи с их конструкцией. Суть состоит в том, что для аккумуляторов требуется предусмотреть независимый объём для исходного вещества продуктов реакции и реакционный объём. Для наноразмерных потенциальных ям (физические источники тока) при анализе количества энергии, запасаемой в двойном электрическом слое, необходимо рассмотреть две модели, которые имеют практическую реализацию:

1. Накопление энергии в системах, которые можно аппроксимировать моделью взаимно проникающих фаз с диаметром частиц на уровне нанометров (практический пример ионисторы, суперконденсаторы, изготовленные по порошковой технологии).

2. Накопление энергии на двух параллельно расположенных поверхностях (практический пример СЭЯ).

Основное отличие этих двух моделей состоит в том, что в ионисторе между положительными и отрицательными зарядами нельзя разместить слой диэлектрика, а в модели двух разноименно заряженных параллельных поверхностей такая возможность существует. Рассмотрим модель уединенного шарообразного проводника. Электрической емкостью называется коэффициент пропорциональности в уравнении, связывающем количество заряда Q и напряжение U [73]

$$Q = C \cdot U \qquad (2.2)$$

Электрическая емкость (C) уединенного проводника, т.е. проводника бесконечно удаленного от всех остальных проводников, называется величина

заряда, необходимого для сообщения этому проводнику потенциала равного единице [73]

$$C = \frac{Q}{\varphi};\ Q = C \cdot \varphi\ , \qquad (2.3)$$

где φ - электрический потенциал, а =Q - заряд.

Емкость сферы радиусом a, находящейся в вакууме, выражается следующей зависимостью [74]

$$C = 4\pi\varepsilon_0 a\ . \qquad (2.4)$$

При этом подразумевается, что вторым полюсом является сфера бесконечного радиуса, т.е. если на сфере помещен заряд +Q, то противоположным зарядом -Q обладает бесконечно большая сфера.

$\varepsilon_0 = \frac{1}{36\pi \cdot 10^9} \frac{Ф}{м} = 8.85 \cdot 10^{-12}\, Кл^2 (н \cdot м^2)$ - диэлектрическая постоянная.

Из определения емкости (С) мы получаем, что единица емкости есть $\frac{кулон}{вольт}$. Эту единицу называют фарадой.

Формула ($v = m_1 \frac{\partial v}{\partial m_1} + m_2 \frac{\partial v}{\partial m_2}$) получается из закона Гаусса $\nabla E = \frac{\rho}{\varepsilon_0}$ для сферы диаметром a:

$$E = \frac{1}{4\pi\varepsilon_0} \cdot \frac{Q}{a^2}\ . \qquad (2.5)$$

Электрический потенциал φ связан с полем следующим соотношением:

$$\varphi(a) = -\int_{a_0}^{a} E da\ . \qquad (2.6)$$

Тогда при $a = \infty$

$$\varphi = \frac{1}{4\pi\varepsilon_0} \cdot \frac{Q}{a} \quad . \qquad (2.7)$$

В соответствии с формулой $C_{шара} = 4\pi\varepsilon_0 a$.

Рассчитаем электрическую емкость кубика размером 1 см^3, состоящего из шариков с диаметром 1 нм (а = 0.25 нм). Вначале рассчитаем ёмкость шарика с диаметром 1 нм. Размер 1 нм определяется минимальным размером металлической нано частицы, который можно получить современными технологиями.

$$\text{C} = \frac{4\pi.1.10^{-9}\ \text{мф/м}}{36\pi.10^{9}} = \frac{4.10^{-18}}{36} = 1{,}25.10^{-19}$$

В одном таком кубике можно разместить 10^{21} таких шаров. Тогда емкость отрицательного заряда будет равна емкости положительного заряда и составит:

$$\text{C}_{\text{е}}=\text{C}_d = 1.10^{21}.1{,}25.10^{-19} = 125\ \frac{\text{ф}}{\text{см}^3}$$

Емкость электролитической ячейки, состоящей из двух последовательно соединенных электролитических ячеек, равна:

$$C = \frac{Ce \cdot Cd}{Ce + Cd} = \frac{1}{2} Ce = 62{,}5 \frac{Ф}{см^3} \qquad (2.8)$$

Максимально возможную величину энергии мы получим, если в уравнение (2.8) подставить максимально возможное напряжение. Исходя из таблицы стандартных окислительно-восстановительных потенциалов, максимальная разница потенциалов может быть на границе Li-F и составляет 5.65 В, на границе раздела Li-Ag = 4,85 В. Для расчета мы примем величину 4 В,

максимальную величину, встречающуюся в справочной литературе по ионисторам. [75,76] .

Тогда получаем, что теоретически возможная величина накопления энергии для данной модели составит:

$$E = \frac{CU^2}{2} = \frac{62{,}5 \cdot 16}{2} = 500 \ \frac{Дж}{см^3} \qquad (2.9)$$

Мы рассмотрели ситуацию, когда относительная диэлектрическая проницаемость равна 1.

Электролитическая ячейка состоит из пористого металлического анода (например, алюминий), на котором сформирован слой оксида (Al_2O_3), на котором сформирован катод из жидкого или твердого электролита. Физико-математическая модель такой электролитической ячейки аппроксимируется плоскопараллельными, проводящими пластинами, разделенными между собой узким (по сравнению с размерами пластин) промежутком[77,78]. Если между пластинами вакуум, то емкость такой электролитической ячейки оценивается по формуле [67].

$$C = \frac{\varepsilon_0 \cdot A}{d}, \qquad (2.10)$$

где ε_0 - диэлектрическая постоянная (по старой терминологии диэлектрическая проницаемость вакуума, равная $8.854 \cdot 10^{-12} \frac{Ф}{м}$);

A - площадь обкладок; а *d* - расстояние между пластинами.

Рассчитаем емкость электролитической ячейки при значениях $A = 1см^2$ и d ≈ 3.10^{-8} см. Это минимально возможное расстояние между двумя идеально

гладкими поверхностями, состоящими из атомов [63]. Будем считать, что между пластинами ничего не расположено. Вакуум – низшее энергетическое состояние квантового поля, среднее число частиц – квантов поля в веществе равно нулю [79].

Тогда мы получим максимально возможную величину емкости равной:

$$C^{T}_{\max 1} = \frac{8.854 \cdot 10^{-14} \frac{\Phi}{см} \cdot 1}{3 \cdot 10^{-8} см} = 2.95 \cdot 10^{-6} \frac{\Phi}{см^2}.$$

Рассчитаем теперь эту же величину через сумму потенциала φ_e, возбуждаемого свободными зарядами и потенциала φ_d, возбуждаемого связанными зарядами [79].

$$\varphi = \varphi_e + \varphi_d \quad . \qquad (2.11)$$

Дифференцируя (δW = δ(φ·e)) по поверхностной плотности свободного заряда $\delta^{своб}$ (в качестве независимой переменной здесь выступает свободный заряд поверхности металла, определяемый электронами проводимости), получаем формулу для обратной величины дифференциальной емкости C^{-1} двойного электрического слоя межфазной границы, состоящей из электронов и диполей:

$$\frac{d\varphi}{d\delta^{своб}} = \frac{d\varphi_e}{d\delta^{своб}} + \frac{d\varphi d}{d\delta^{своб}} \quad , \qquad (2.12)$$

или

$$C^{-1} = C_e^{-1} + C_d^{-1} \quad . \qquad (2.13)$$

Выражение для емкости электронной части двойного электрического слоя ДЭС можно записать в следующем виде[3].

$$C_e = \frac{d\delta_e^н}{d\Delta x} = \frac{\rho_e^н}{\delta_e} \cdot \frac{\varepsilon_s}{4\pi} \ , \qquad (2.14)$$

где $\rho_e^н$ и $\delta_e^н$ - соответственно объемная и поверхностная плотности свободного заряда, Δx -скачок потенциала на межфазной границе, ε_s- абсолютная диэлектрическая проницаемость межфазной границы. Она есть произведение ε_2 - относительной диэлектрической проницаемости на ε_r- электрической постоянной $\varepsilon_s = \varepsilon_r \cdot \varepsilon_0$. Расстояние между двумя поверхностями не может быть меньше параметра кристаллической решетки ($d \approx 3 \cdot 10^{-8} см$), а электронная плотность металла составляет величину порядка $\rho_e^н = 10^{22} см^3$ ($5 \cdot 10^{14}$ атомов на $см^3$). [80]. Поверхностную плотность металла оценим исходя из того, что каждый атом на поверхности отдает во внешнюю среду один электрон и создает потенциальный барьер в 1 вольт. Тогда получим $\delta_e \approx 2 \cdot 10^{13} см^2$ [80] .

В соответствии с (2.14) вычисляем:

$$C_{\max 2}^T = \frac{10^{22} \cdot 8.85 \cdot 10^{-14}}{2 \cdot 10^{13} \cdot 4 \cdot 3.14} = 3.5 \cdot 10^{-6} \frac{Ф}{см^2} \ . \qquad (2.15)$$

Полученные двумя различными методами численные оценки дают достаточно хорошее совпадение

$$(C_{\max 1}^T = 2.95 \cdot 10^{-6} \frac{Ф}{см^2}, C_{\max 2}^T = 3.5 \cdot 10^{-6} \frac{Ф}{см^2}).$$

Для расчета максимально возможной теоретической емкости на 1 см^3 толщину электролитической ячейки структуры примем равной 1 нм. Эту величину мы берем исходя из того, так как считается, что в металлах размер слоя, в котором резко убывает электронная плотность, имеет порядок атомной единицы длины постоянной решетки [80]. То есть в принципе, общая минимальная толщина двойного электрического слоя может составлять 1 нм.

Поэтому примем ее для теоретического расчета равной 1 нм, с учетом разного рода возможных погрешностей.

Тогда можно записать максимальную емкость в одном см^3 как:

$$C_{\max 1}^{см^3} = \frac{2.95 \cdot 10^{-6}}{1 \cdot 10^{-7}} = 29.5 \frac{Ф}{см^3} \quad ; \qquad (2.16)$$

$$C_{\max 2}^{см^3} = \frac{3.5 \cdot 10^{-6}}{1 \cdot 10^{-7}} = 35. \frac{Ф}{см^3} \qquad (2.17)$$

$C_{\max 2}^{см^3}$ - это емкость электронной части двойного электрического слоя.

Видно, что полученные данные разумно коррелируют с уравнением (2.8). Значения емкости позволяют рассчитать теоретическую максимальную запасенную электрическую энергию (2.9). Проведем расчет теоретически максимальной энергоемкости при значениях U равных 4 В.

В качестве емкости возьмем среднюю величину

$$C_{\max 1}^{см^3} = 32 \frac{Ф}{см^3} \ . \qquad (2.18)$$

$$E_{\max}^{T} = \frac{C \cdot U^2}{2} = \frac{32 \cdot 4^2}{2} = 256 \frac{Дж}{См^3} \ , \qquad (2.19)$$

Где C - емкость, U - это напряжение или скачок потенциала на границе раздела фаз. Без диэлектрического промежутка между катодом и анодом, как правило, эта величина составляет 4 В.

Результат 256 $\frac{Дж}{См^3}$ получается без учета эффектов поляризации. С учетом поляризации величину емкости необходимо умножить на величину

относительной диэлектрической проницаемости -ε. Экспериментально установлено, что для водных электролитов она составляет 80, а для пьез керамики 10^5 и более. Следует обратить внимание, что все три метода расчета ёмкости и энергоёмкости конденсаторных структур без учета поляризации приводят к сопоставимым результатам (ур..2.7,2.9,2.16,2.17,2.19)

- модель шариков:

$C_{мах} = 62{,}5 * 10 \approx 625 \frac{ф}{см^3}$ и $E_{мах} = \frac{625 .4^2}{2} = 5000 \frac{дж}{см^3} = 1{,}38 \frac{Вт.ч}{см^3}$ при $\varepsilon = 10$. (2.20)

Оценочный расчет показывает, что теоретическая энергоемкость емкость ионистора не превышает емкости литиевых элементов и имеет с ним соразмерную величину. Такой эффект соответствует физике процесса, т.к. и в том и в другом случае разделяются равные электрические заряды, с примерно равной плотностью и равными электрическими барьерами.

При расчете $E^T_{\max}$ при U более чем 4 В необходимо учесть изменение конструкции электролитической ячейки структуры. Изменение конструкции связано с увеличением расстояния между катодом и анодом за счет увеличения диэлектрического промежутка. Экспериментально установлено, что если в качестве диэлектрической среды используют Al_2O_3, то на каждый вольт напряжения толщина диэлектрического промежутка увеличивается на 1,4 нм. Поэтому необходимо уточнить, в данном случае, удельную емкость на 1 $см^3$ с точки зрения толщины элементарной электролитической ячейки структуры. Толщина диэлектрического промежутка в этом случае равна $4 \cdot 1.4 нм = 5.6 нм$. Тогда с хорошим приближением толщина электролитической ячейки структуры на 4 В составит $\sim$ 10нм. Эта величина складывается из минимальной толщины электродных материалов, которые составляют 4 нм, и толщины диэлектрика.

$\varepsilon_{см}$ предположить, что $\varepsilon_{диэлектрика}$ равно 10, то в этом варианте $C_{мах}$ не изменяется

В этом варианте:

$$C_{\max 2}^{см^3} = \frac{28 \cdot 10^{-4}}{8 \cdot 10^{-7}} = 32 \frac{Ф}{см^3}; \qquad (2.21)$$

Рассчитаем величину максимально возможную теоретически энергоемкости для диэлектрика Al_2O_3 и напряжении 4 В.

$$E^{T}_{\text{мах,при.}U\approx 4\text{в}} = \frac{32.16}{2} = 256 \frac{\text{Дж}}{\text{см}^3} = 7.10^{-2} \frac{\text{вт*час}}{\text{кг}} \qquad (2.22)$$

Рассчитаем энергоемкость, если вместо диэлектрика с $\varepsilon \approx 10$,использовать керамику с $\varepsilon \sim 10^3$

$$\text{E}= 10^2.7^{-2} = 7.0 \frac{\text{вт*час}}{\text{см}^3} \qquad (2.23)$$

Если учесть, что напряжение в электролитических ячейках структуры может составлять 10 В и более, а ε_r- относительная диэлектрическая, а сегнетокерамики до 10^5 и выше, то наши расчеты следует считать очень приближенными. Причем приближенными в сторону сильного занижения результатов по удельной запасаемой электрической емкости. Кардинальное увеличение удельной емкости конденсаторной структуры уже сегодня может быть достигнуто за счет внедрения новых конструктивно-технологических решений, прошедших экспериментальную апробацию на макетных лабораторных образцах и стендах:

1) За счёт использования нано структурированного анода, полученного с помощью вакуумной рулонной технологии.

2) За счёт применения перспективных твёрдых полимерных электролитов с проводимостью в 10^4 раз выше, чем у жидких электролитов.

3) За счёт создания нано структурированного диэлектрика с высокой диэлектрической проницаемостью и пробивным напряжением.

4) За счёт применения новых вакуумных технологий.

2.1.2. Расчет конструктивных элементов электролитической ячейки

Для расчета конструктивных элементов электролитической ячейки необходимо рассмотреть её принципиальную электрическую схему (Рис. 2.1)

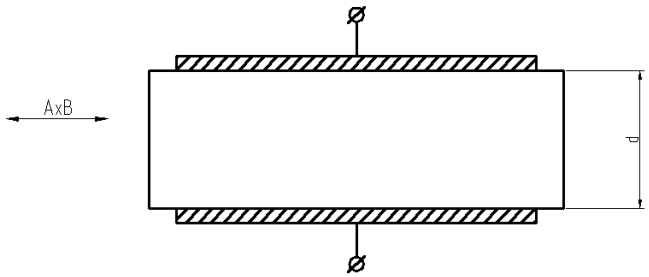


Рис. 2.1. Принципиальная схема электролитической ячейки

$A \times B = S -$ площадь токосъемников и высокопористого электродного материала

$\mathrm{n} -$ толщина высокопористого слоя с электролитом

$$S \times d = V - \text{объем}$$

Энергия, запасаемая в электролитических ячейках

$$\mathrm{Q} = \frac{\mathrm{CU_p^2}}{2} \qquad (2.24)$$

, где Q – электрический заряд

где $U_р$ – рабочее напряжение электролитических ячеек,

$$\mathrm{U_p} = \frac{\mathrm{U_{пр}} \cdot \mathrm{d}}{\mathrm{к_з}} \qquad (2.25)$$

где $U_{пр}$ – напряжение пробоя диэлектрика [В/см],

$К_з$ – коэффициент запаса,

$К_з>1$, $К_з\approx1{,}1\div2{,}0$,

$C = \frac{\varepsilon\varepsilon_0 S}{d}$ – емкость электролитической ячейки, (2.26)

C – электрическая емкость, d – толщина двойного электрического слоя, фарады

$\varepsilon_0 \varepsilon$ – диэлектрическая постоянная и диэлектрическая проницаемость

тогда

$$Q = \frac{\varepsilon\varepsilon_0 S}{d} \cdot \frac{U_{пр}^2 \cdot d^2}{K_з^2} = \frac{\varepsilon\varepsilon_0 \cdot U_{пр}^2}{K_з^2} S \cdot d \qquad (2.27)$$

$S \cdot d = V$(объем диэлектрика)

$\frac{\varepsilon\varepsilon_0 \cdot U_{пр}^2}{K_з^2} = A$ – константа материала диэлектрика по критерию-энергонакопление

$$Q = A \cdot V\ [cm^3]$$

Таким образом, электрическая емкость и рабочее напряжение определяют энергонакопительные возможности электролитической ячейки, которые в первую очередь, определяются конструкцией электродных материалов и свойствами электролита. Электродные материалы должны удовлетворять нескольким критериям: развитая удельная поверхность, высокая электропроводность, доступность пористой структуры к смачиванию, химическая инертность к конструктивным материалам и др.

2.2. Обоснование и выбор суперпористой основы для создания электродных материалов

Наиболее изученный и имеющий промышленный выпуск является материал типа – « Бусофит ».

Бусофит – это высокопористое углеродное волокно, состоящее из тонких нитей диаметром от 5 до 15 микрон, образованных преимущественно атомами углерода. Атомы углерода объединены в микроскопические кристаллы, выровненные параллельно друг другу. Выравнивание кристаллов

придает волокну большую прочность на растяжение. Углеродные волокна характеризуются высокой силой натяжения, низким удельным весом, низким коэффициентом температурного расширения и химической инертностью. [72].

Рис. 2.2. Бусофит в виде ткани.

Отличительные особенности:

- сделан на основе ткани из вискозной технической нити;
- гораздо более высокая динамика сорбции по сравнению с активированными углями;
- эффективно работает в области низких концентраций улавливаемых веществ;
-внешний вид: текстильный материал в виде ленты, ткани (рис. 2.2);
- удобен в эксплуатации;
-удельная поверхность по BET 500-1500 $м^2$ /г;
- объем пор 0,3-0,8 см3/г.

В опытах, в качестве углеродного волокна, использовался бусофит – Т – 040.

Таблица 2.3 Бусофит – Т – 040

Спецификация материала БУСОФИТ – Т – 040	
Поверхностная плотность, г/м2	– 110 ± 20
Содержание золы, %, не более	0,5
Разрывная нагрузка по основе, Н, не менее	150
Ширина, мм	480± 30
Адсорбционная активность по метиленовому голубому, мг/г, не менее	400
Адсорбционная активность по йоду, %, не менее	130
Предельный объем сорбционного пространства по парам бензола, см3/г, не менее	0,55

Также использовался Бусофит с напылением на него слоя титана. Бусофит с развитой поверхностью получали двумя способами:

- дуговым разрядом с накаленным катодом;
- в вакуумной установке рулонного напыления ЭЛНА 3М.

Емкость С, в соответствии с формулой (2.31), зависит в первую очередь от величины поверхности, которая может изменяться в сравнении с геометрической поверхностью в диапазоне от 10^3 до10^5 раз. Наиболее высокоразвитой поверхностью обладают углеродные материалы, которые в силу своей химической природы могут создавать высокоразвитую собственную поверхность. Таким образом, максимальная вариация электрической емкости будет определяться конструкцией электродного материала. В диссертации предлагается использовать углеволокно бусофит Т-40, который серийно выпускается отечественной промышленностью и объединением «Химволокно», Беларусь.

Кроме высокоразвитой поверхности, электродные материалы должны иметь низкое электрическое сопротивление, как вдоль слоя, так и поперек. Одно из основных требований к электродному материалу – высокая проводимость, которая определяет параметр энергонакопительного элемента–R:(внутреннее сопротивление источника, ограничивающее его токоотдачу ESR). Кроме того, концентрация носителей заряда связана с плотностью поверхностного заряда, определяющего электроемкость накопителя.

Измерения сопротивления (проводимости) производили по образцам, приготовленным из «Бусофит ТМ-4».

$R_{нити} = 160 \div 170\ \Omega$ $\qquad$ $R_{уд} = 66\ {}^{Ом}/_{см}$

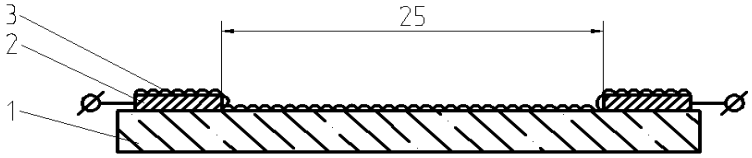


Рис. 2. 3. Измерение сопротивления одной нити из ткани

1. Стекло d = 3 ÷ 4 мм
2. Контакты из Al-фольги
3. Нить Бусофита (1000 элементарных нитей, диаметром 6 мкм)

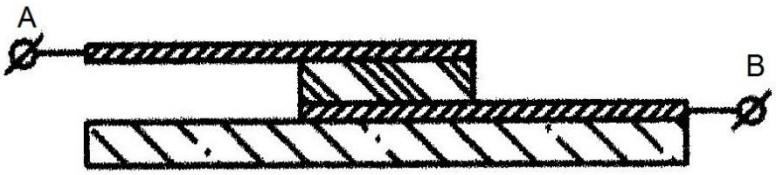


Рис. 2.4. Сопротивление ткани по толщине

Контакты из:

1. Al-фольга
2. Сетка нержавеющая
3. Фольга Al+TiN (черная фольга)

Размер ткани 1x1 см. Образец зажат струбциной.

Сопротивление от А к В:

1. 30 ÷ 50 кОм – Al-фольга
2. 100 Ом – сетка нержавеющая
3. 3,5 Ом – Al+TiN-фольга
4. 0.5 – 1 Ом – напыленный титан

Влияние электрического сопротивления бусофита на параметры электролитической ячейки хорошо видны при анализе эквивалентной электрической схемы (рис. 2.5.)

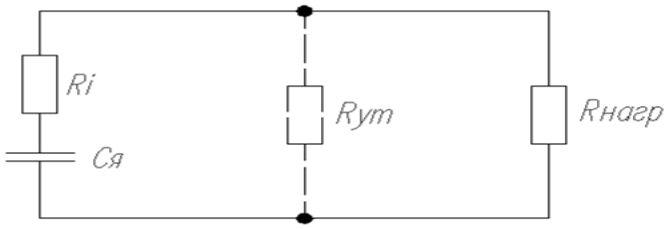


Рис. 2.5. Эквивалентная электрическая схема электролитической ячейки.

R_i в данном случае есть сумма сопротивлений в цепи разряда накопительного элемента

$R_i = R_э + R_к + R_т + R_б$, в литературе это сопротивление обозначается *ESR*,

где $R_б -$ сопротивление, определяемое проводимостью бусофита,

$R_э -$ сопротивление электролита,

$R_к -$сопротивление контакта токоотвод-бусофит,

$R_т -$ сопртивление токоотводов.

Наибольший вклад в этой цепи имеет сопротивление бусофита. Это следует из проведенных исследований, что более подробно будет обсуждаться в

разделе конструирования электродных материалов. На рис. 2.5. показано, что чем больше R_i, тем меньше энергии идет на нагрузку. Данный пример соотношения R_H и R_i показывает, что 25% энергии, накопленной в ячейке, есть потери. Отсюда следует, очевидная необходимость металлизации углеродного материала тем или иным способом.

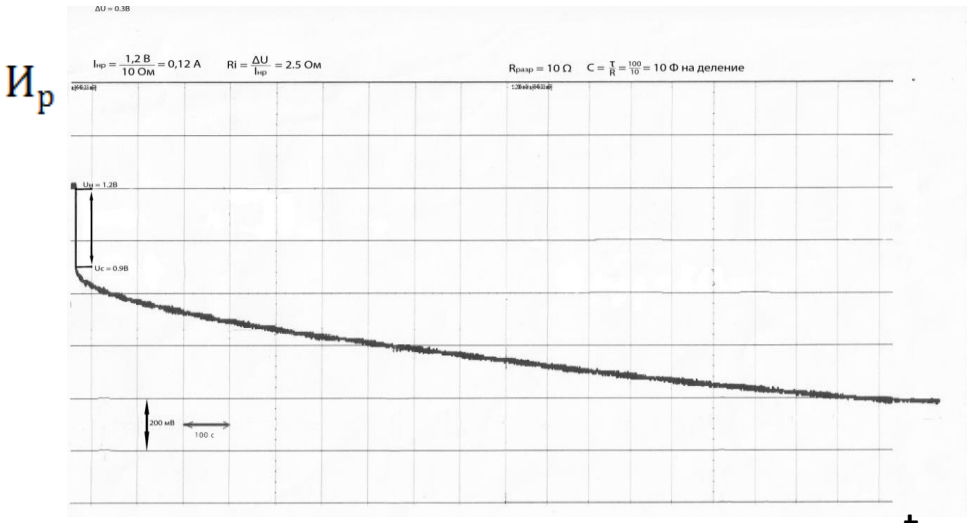


Рис.2.6. Типовая разрядная характеристика электролитической ячейки

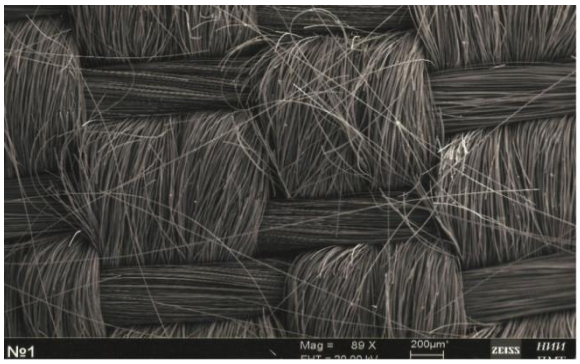
Для снижения электрического сопротивления бусофита и создания конструкции электродного материала на его основе необходимо решить две задачи:

1 – нанести сплошной слой металла на поверхность бусофита, который будет являться токосъемником и снизит внутреннее сопротивление ячейки (R_i) за счет снижения величины R_T (Рис. 2.6.)

2 – нанести слой металла на каждую ниточку бусофита, который с одной стороны понизит его электрическое сопротивление (за счет снижения $R_б$, рис. 2.6.), а с другой стороны увеличит (в крайнем случае, не уменьшит) удельную поверхность.

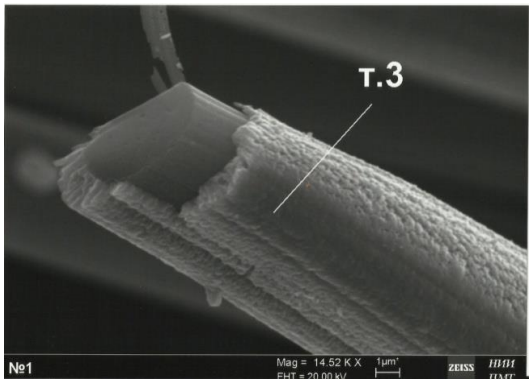
На рис. 2.7. представлены фотосъемки исходного бусофита без покрытия. На рис 2.8. представлены фотографии и электронные снимки с нанесенным

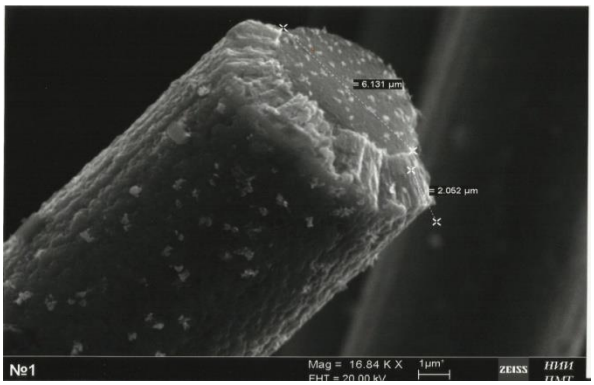
слоем металла на поверхность Бусофита. Слой металла выполняет функцию токосъемника.



а) обычное фото *б) электронный микроскоп*

Рис. 2.7. Фотография исходного бусофита без покрытия





а)Полностью покрытая нить б) снимок на электронном микроскопе

Рис. 2.8. Фотография бусофита с нанесенным слоем металла

На снимке рис. 2.8. показана отдельно взятая нить бусофита с нанесенным слоем титана. На снимке указаны толщины нити и слоя металла. Нанесение слоя металла на бусофит приводит к снижению внутреннего сопротивления R_i(ESR) и увеличению емкости электролитической ячейки. Конкретные зависимости влияния нанесения слоя металла в виде токосъемников на бусофит будут приведены ниже. Вторая, существенно более сложная технологическая задача- нанесение слоя металла на каждую ниточку, которая решается за счет

интеграции вакуумных технологий металлизации с электроимпульсными технологиями формирования нанокластеров в жидкой среде.

Такое значение ёмкости могло быть получено при идеальном смачивании всей поверхности углеродного электрода, что в реальности труднодостижимо. Наши измерения, которые будут приведены ниже

$$C_{уд} \approx 60 \div 80\ {}^{Ф}/_{г}.$$

Видна столбчатая структура пленки Ti. Толщина покрытия 1 ÷ 5 мкм. Удельная емкость накопителей с напыленной пленкой Ti, TiN возрастала с 2 ${}^{Ф}/_{см^2}$ до $4 - 4{,}5\ {}^{Ф}/_{см^2}$. А внутреннее сопротивление R снижалось с 2 Ом до 0,2 Ом.

Площадь поверхности всех элементарных нитей (вес образца P=1г) с учетом поверхности пор (диаметр пор ≈ 5 нм).

$$S_{пов} = 1200\ {}^{м^2}/_{г}$$

С учетом емкости ДЭС ($C_{ДЭС} \approx 20\ {}^{мкФ}/_{см^2} = 20 \cdot 10^{-6}\ {}^{Ф}/_{см^2}$)

$$C_{уд} \approx 1200 \cdot 10^6 \cdot 20 \cdot 10^{-6}\ {}^{Ф}/_{см^2} \quad C_{уд} \approx 240\ {}^{Ф}/_{г}$$

Требования к токоотводам – низкое сопротивление и химическая инертность. В качестве материалов токоотводов испытывались: Al-фольга, Al-фольга с напыленным слоем TiN, металлическая ткань из нержавеющей стали с ячейкой 20 мкм и диаметром нитей $d_н = 20\ мкм$, напыленный титан с последующей обработкой.

Как будет показано ниже, токоотвод из напыленного титана с последующей обработкой оказался наиболее привлекательным по всему

спектру параметров. Разрабатываемая в диссертации конструкция электролитической ячейки основывается на четырех базовых технологиях:

1. Технология металлизации исходного углеродного рулонного материала - бусофита.
2. Технология приготовления полимерного электролита.
3. Технология пропитки электродных материалов полимерным электролитом.
4. Технология изготовления электролитической ячейки.

Поэтому после обоснования и выбора конструкции СИИТ, следующей главой разработки, представленной в диссертации, является создание базового технологического комплекса.

2.3. Разработка и выбор электролита

Протон-проводящие полимерные электролиты эффективны тогда, когда сама основа полимерного электролита обладает не слишком высокой проводимостью. К преимуществам протон-проводящих полимерных электролитов относится высокая протонная проводимость и хорошие механические свойства, обеспечивающие возможность получения тонких пленок, из которых формируется блок, дающий в итоге высокую мощность. Эффект нано-структурирования чаще возникает при использовании наночастиц, имеющих протяженную и сложную по геометрии форму (нанотрубки, нановолокна, нано-звездочки и др.), а следовательно–более развитую поверхность.

Теоретические исследования основаны на методике полного факторного эксперимента, определяющего взаимосвязь состава электролита и свойств электролитической ячейки на его основе, в результате которых определено оптимальное соотношение компонентов. Для этого определили коэффициенты математических моделей методом регрессионного анализа, что позволило

построить поверхности отклика свойств от концентрации компонентов электролита. [41].

Для создания электролитических ячеек с высокими удельными емкостными характеристиками используются полимерные композиты на основе матрицы поливинилового спирта (ПВС) и модифицирующей добавки, в качестве которой применена фосфорновольфрамовая кислота.

Компоненты состава поливиниловый спирт и фосфорновольфрамовая кислота были выбраны как факторы (Z_1, Z_2). С целью исследования влияния состава электролита на его свойства и подбора оптимального соотношения компонентов был проведён двухфакторный эксперимент.

Оптимизация состава электролита, согласно полученным результатам представленным далее провели анализ влияния свойств от состава электролита.

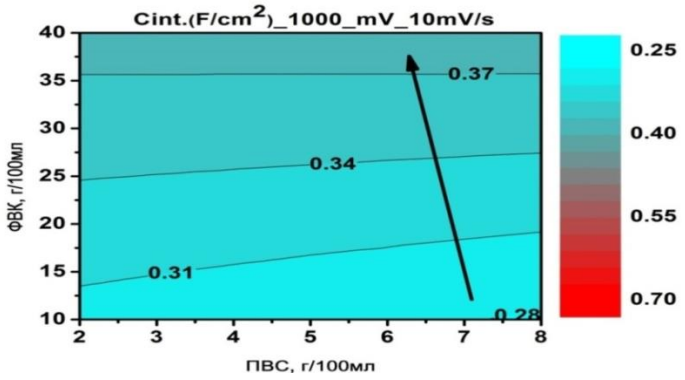


Рис.2.9 – Ёмкость в потенции динамическом режиме до 1000 mV.

При малом количестве ФВК в электролите(10-20 г/100млH_2O) (рис.2.9) с увеличением количества ПВС ёмкость линейно уменьшается, при количестве ФВК 25-40 г/100 млH_2O емкость мало зависит от содержания ПВС и достигает значения 0,385 Ф/см^2. Наблюдается увеличение емкости с увеличением содержания ФВК.

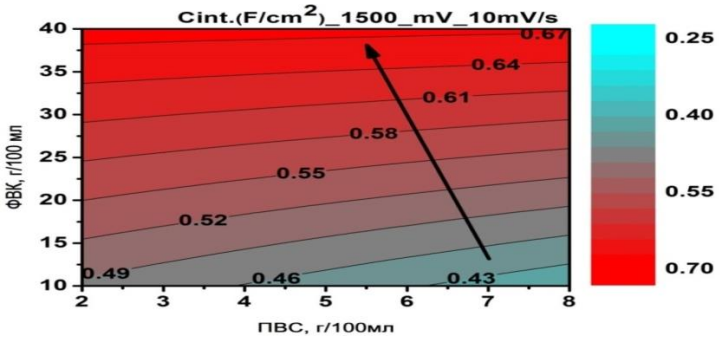


Рис. 2.10 - Ёмкость в потенции динамическом режиме до 1500_mV.

С увеличением содержания ФВК и уменьшением ПВС наблюдается увеличение емкости (рис.2.10), но стоит отметить, большее влияние оказывает содержание ФВК. Значение потенциала реверса 1500 мВ, относительно 1000 мВ, несколько меняет характер зависимости в сторону уменьшения содержания ПВС.

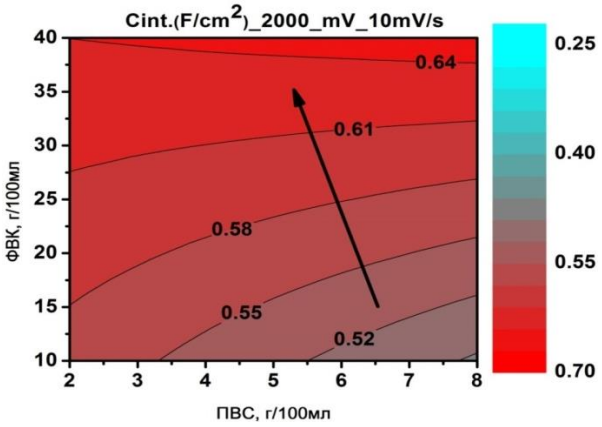


Рис. 2.11 - Ёмкость в потенции динамическом режиме до 2000 mV.

С увеличением содержания ФВК в пределах от 10 до 27 г/100млH_2O и уменьшении ПВС наблюдается увеличение емкости (рис.2.11), но стоит отметить, большее влияние оказывает содержание ФВК. С увеличением содержания ФВК в пределах от 30 до 40 г/100млH_2O и увеличении ПВС наблюдается увеличение емкости, но стоит отметить, большее влияние оказывает так же содержание ФВК. Значение потенциала реверса 2000 мВ,

относительно 1500 мВ, несколько меняет характер зависимости в сторону уменьшения содержания ПВС.

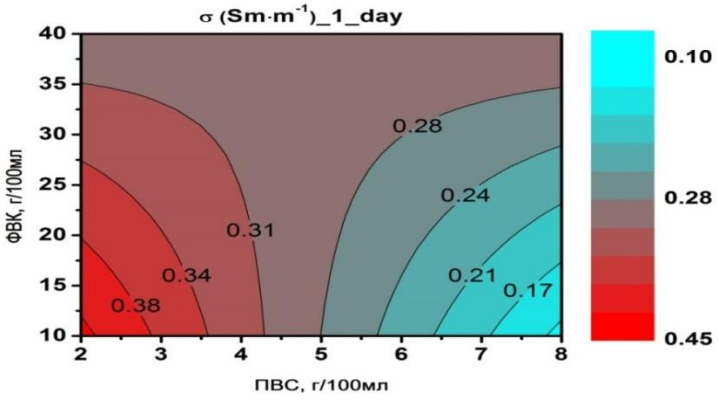


Рис. 2.12. Проводимость электролита из импедансных исследований.

Проводимость электролита при содержании ФВК в пределах от 35 до 40 г/100млH_2O не зависит от содержания ПВС (рис.2.12), однако в пределах содержания ПВС 4,3-5 г/100млH_2O наблюдается стабильное значение проводимости. Зона ФВК: 10-35 г/100млH_2O и ПВС 2-4,3 г/100млH_2O имеет направление увеличения проводимости с уменьшением содержания ФВК и ПВС (увеличение содержания воды). Зона ФВК: 10-35 г/100млH_2O и ПВС 5-8 г/100мл H_2O имеет направление уменьшения проводимости с уменьшением содержания ФВК и увеличением ПВС (уменьшение содержания воды).

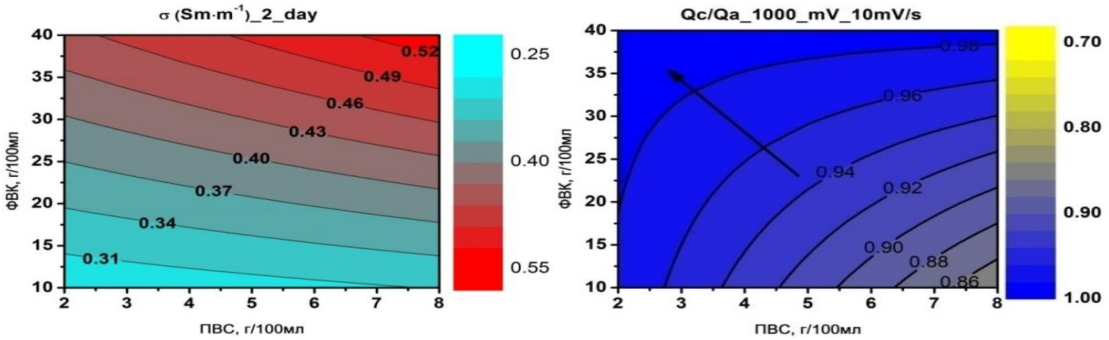


Рис. 2.13 -Коэффициент использования в потенции динамическом режиме до 2000 mV.

Коэффициент использования увеличивается с увеличением содержания ФВК в пределах уменьшении ПВС (рис. 2.13).

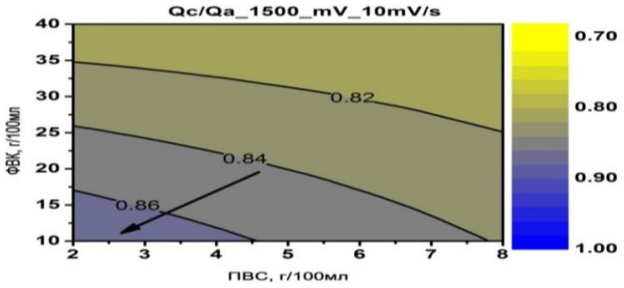


Рис. 2.14. Коэффициент использования в потенции динамическом режиме до 1500mV.

С увеличением содержания ФВК и увеличении ПВС наблюдается уменьшение коэффициента использования (рис.2.14), но стоит отметить, большее влияние оказывает содержание ФВК (в долях изменяемого интервала). Значение потенциала реверса 1500 мВ, относительно 1000 мВ, меняет характер зависимости в сторону обратную сторону обоих факторов.

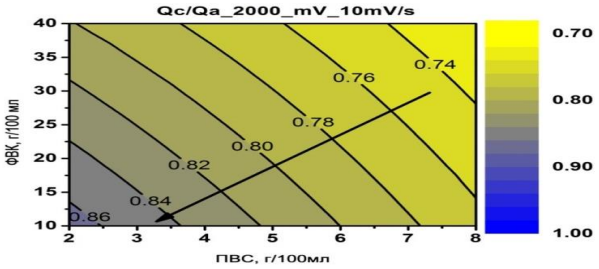


Рис. 2.15. Коэффициент использования в потенции динамическом режиме до 2000mV.

С увеличением содержания ФВК и увеличении ПВС наблюдается уменьшение коэффициента использования (рис. 2.15), но стоит отметить, почти равное влияние двух факторов (в долях изменяемого интервала). Значение потенциала реверса 2000 мВ, относительно 1500 мВ, не меняет характер зависимости.

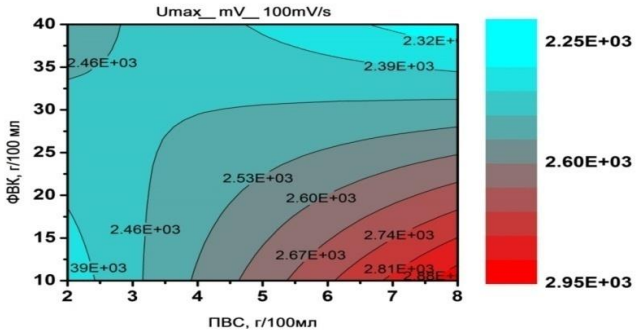


Рис. 2.16. Максимальный потенциал электролита.

Максимальный потенциал электролита (рис.2.16) в зоне ФВК: 10-30 г/100млH_2O и ПВС 3,2-8 г/100млH_2O имеет направление увеличения U_{max} с уменьшением содержания ФВК и увеличением ПВС (уменьшение содержания воды). Зона U_{max} 2450 мВ ФВК: 30-40 г/100млH_2O и ПВС 2-3,2 г/100млH_2O.

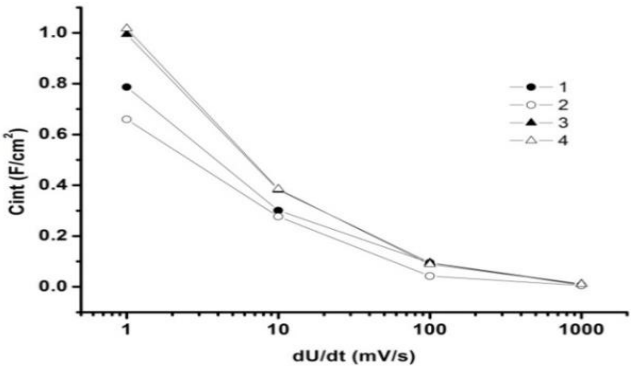


Рис. 2.17 Емкость в потенции динамическом режиме от скорости развертки.

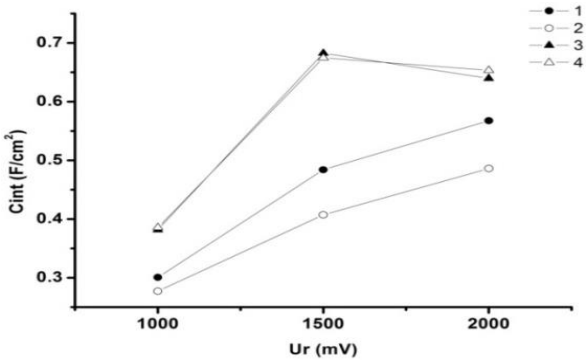


Рис. 2.18 Емкость в потенции динамическом режиме от потенциала реверса.

Представленные выше результаты исследования дополнительно иллюстрируются рис. 2.17 - 2.22.

Поверхности отклика емкости рис. 2.19 и 2.20 имеют максимальное значение в наивысшей концентрации ФВК, и с ростом её уменьшается влияние содержания ПВС.

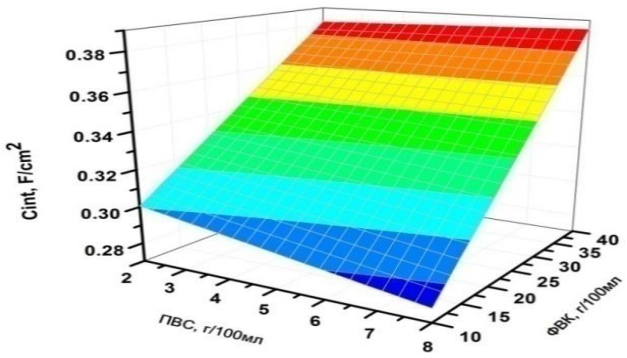


Рис. 2.19. Поверхность отклика емкости в потенции динамическом режиме (1000 мВ; 10 мВ/с)

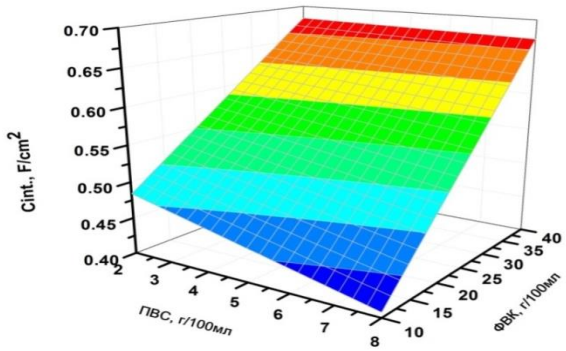


Рис. 2.20. Поверхность отклика емкости в потенции динамическом режиме (1000 мВ; 1 мВ/с)

График зависимости коэффициента использования от скорости развертки (рис. 2.21) и потенциала реверса (рис. 2.22), полученных на четырёх объектах, согласно матрице планирования.

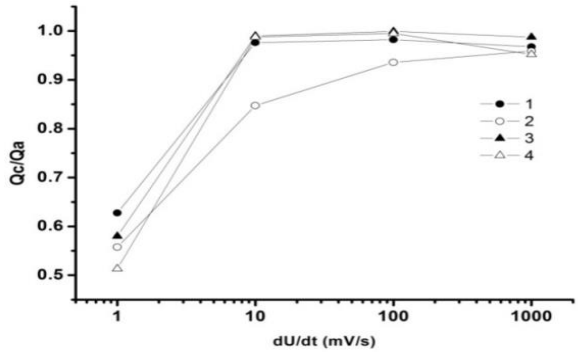


Рис. 2.21. Коэффициент использования в потенции динамическом режиме от скорости развертки.

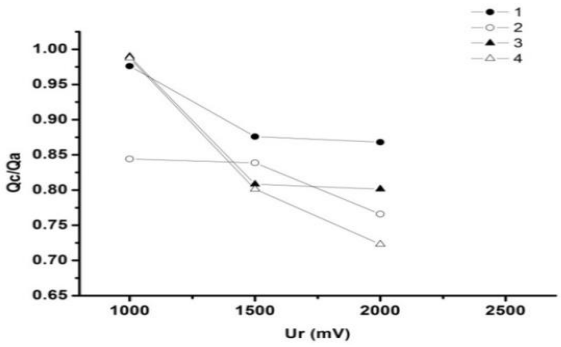


Рис. 2.22 Коэффициент использования в потенции динамическом режиме от потенциала реверса.

Исследование зависимости электрофизических характеристик полимерного электролита в макетном электролитических ячеек с титановыми электродами от давления прижима. На рис. 2.23 показаны годографы импеданса

которые можно аппроксимировать дугами, радиус которых от давления уменьшается.

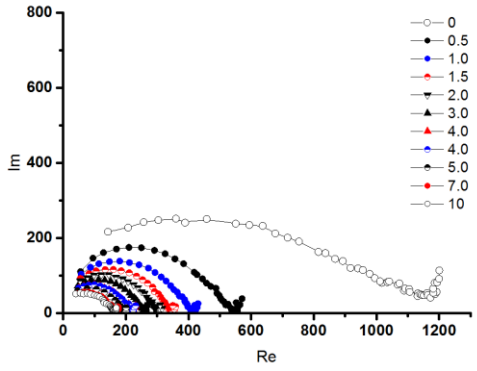


Рис. 2.23

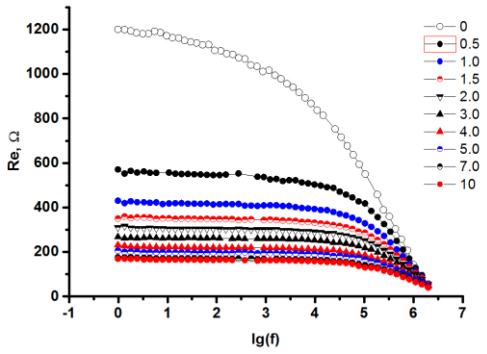


Рис. 2.24

Экстраполяцией на ось реальных сопротивлений определяется внутреннее сопротивление макетного накопителя и проводимость полимерного электролита. Из рис. 2.24 можно сделать вывод, что внутреннее сопротивление макета от давления уменьшается в 6 раз.

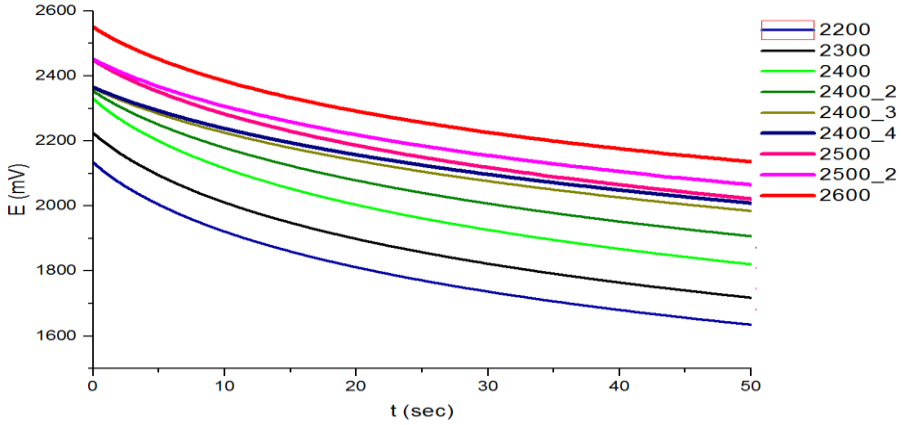


Рис. 2.25

На основе проведенных исследований найдены оптимальные соотношения компонентов, входящих в полимерный электролит для создания макетных образцов накопителей энергии. Для исследований после определения оптимального соотношения компонентов электролита, приготовлен электролит

и собрана экспериментальная ячейка. Испытания собранной ячейки показали прогнозируемый результат: запасенную энергию около 40 Вт*ч/кг.

2.4. Разработка методики исследования свойств электролитической ячейки

Целью методики является установление совокупности операций, выполняемых для количественного определения характеристик электродного материала на основе бусофита и предназначенной для использования при производстве электролитической ячейки двойного электрического слоя.

Объект измерений: Объектом измерения является обработанный бусофит. Для определения удельных характеристик используется электролитическая ячейка, в которую помещаются куски бусофита фиксированной геометрии. Заполненная электролитом ячейка образует электролитическую ячейку ёмкостью от 1 до 50 Ф. Измерения параметров электролитических ячеек дают информацию об удельных характеристиках электродного материала, которые он получает после соответствующей обработки. Измеряются следующие параметры электролитической ячейки, которая делается из обработанного по различным технологиям бусофита.

А) Удельная емкость на единицу площади(Ф/см^2);

Б) Эквивалентное электрическое сопротивление(Ом);

В) Ток утечки(мА).

Балластное сопротивление заряда фиксировано и служит для ограничения тока зарядки и измерения тока, путём измерения падения напряжения на сопротивлении.

Выбранная в разделе методика определения ёмкости электролитических ячеек требует, чтобы при заряде значение тока было постоянным. Для этого

используется стабилизатор тока ни микросхеме LM317. Для создания стабилизированного тока заряда используется пара блок стабилизации напряжения – стабилизатор тока.

Постоянство тока зарядки обеспечивается стабилизатором тока стенда. Стабилизатор тока построен по схеме стабилизатора напряжения с положительной обратной связью (рис 2.26)

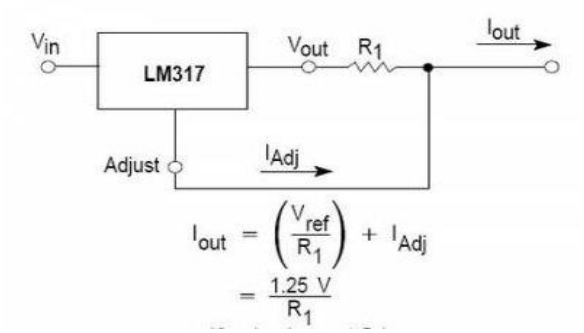


Рис. 2.26. Схема стабилизатора тока и расчёт тока по сопротивлению.

Сопротивление R1 выполнено из постоянного, ограничивающего верхний предел тока, и переменного для регулировки тока. Как опцию, можно использовать режим стабилизации тока блока питания, если у него этот режим предусмотрен. В этом случае стабилизатор стенда должен быть отключен.

- Модуль 6008 NI.

Устройство сбора данных NI USB-6008 присоединяется к компьютеру посредством интерфейса USB и содержит восемь каналов ввода аналоговых сигналов (AI), два канала генерации аналоговых сигналов (AO), 12 каналов цифрового ввода/вывода (DIO) и 32-разрядный счетчик.

- Программная часть.

Для измерения параметров используется схема заряд-разряд электролитической ячейки с определением напряжений и токов в фиксированные моменты времени. Поскольку модуль NIUSB-6008

программно управляется, необходимо выбрать программную базу. Для автоматизации процесса измерений в данной диссертации используется система программирования Lab View.

Программа управления измерений создана в формате виртуального прибора. Прибор выполняет следующие функции. Конфигурация эксперимента, которая заключается в задании времён каждого этапа. Синхронизация заряда – разряда электролитической ячейки с измерениями параметров. Определение ёмкости электролитической ячейки; визуализация процесса измерения; контроль постоянного значения тока.

Сравнение теоретической и практической кривой заряда–разряда электролитической ячейки. Интерфейс оператора приведёт на рис 2.27.

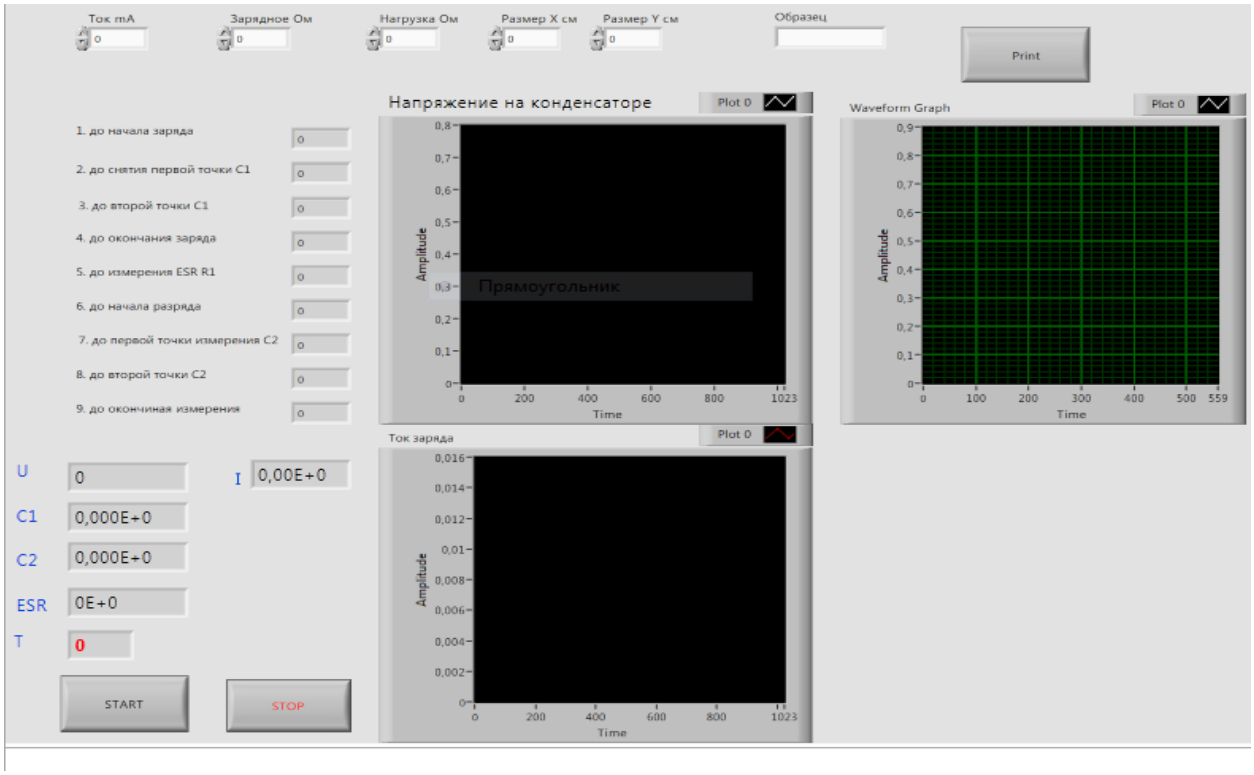


Рис 2.27. Интерфейс оператора виртуального прибора.

Интерфейс состоит из 3 рабочих зон и трёх графиков. Зона 1 (рис. 2.28) предназначена для ввода основных параметров измеряемой электролитической

ячейки и обозначения образца, которое будет использоваться при автоматической генерации отчёта.

Рис 2.28. Зона переменных параметров.

Оператор может отредактировать значения, которые появляются в полях зоны 1 после запуска виртуального прибора. Значение тока заряда вводится в mA, величина сопротивлений в Ом. Размеры образца являются справочными и не оказывают влияния на ход измерений. Зона 2 (рис 2.29) показывает справочную информацию о временных интервалах для каждой операции измерения. Оператор не может редактировать данные в полях зоны. Изменение значений в них доступно только через редактирование конфигурационного файла с последующим перезапуском виртуального прибора.

Рис 2.29. Зона временных интервалов.

Зона 3 (рис 2.30) используется для вывода мгновенных значений измеренных величин и рассчитанных параметров измеряемой электролитической ячейки. Также в этой зоне присутствуют кнопки запуска и остановки измерений.

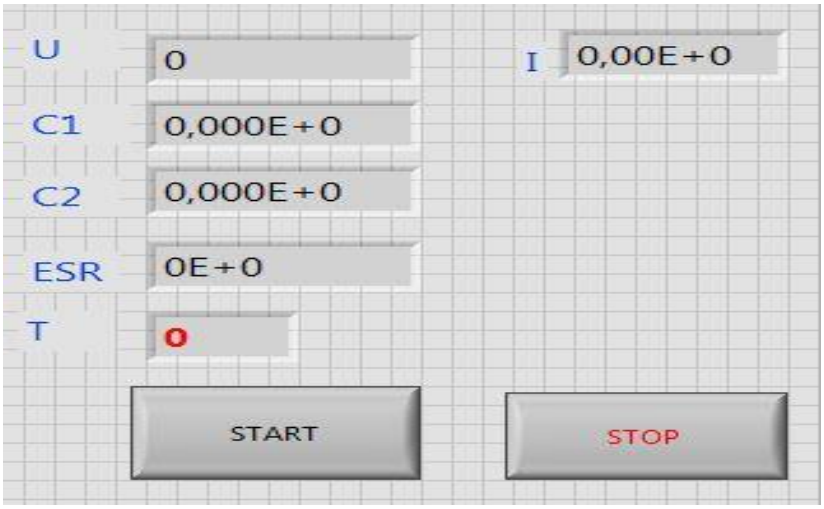


Рис2.30. Зона вывода результатов.

* *Визуализация результатов измерений.*

Для того, чтобы оператор оперативно получал информацию о ходе измерения, предусмотрен вывод на панель управления мгновенных значений измеряемых величин. Для оценки хода измерений в целом предусмотрен вывод двух графиков – зависимости напряжения на электролитических ячейках от времени и зависимости тока в цепи заряда от времени. Предусмотрен третий контрольный график. На нём в конце измерения выводится теоретическая зависимость напряжения от тока заряда и сопротивления разряда от времени, и экспериментально измеренная зависимость. Этот график даёт качественный ответ на вопрос на сколько измеряемая электролитическая ячейка близка к идеальной. Пример графика приведён на рис. 2.31.

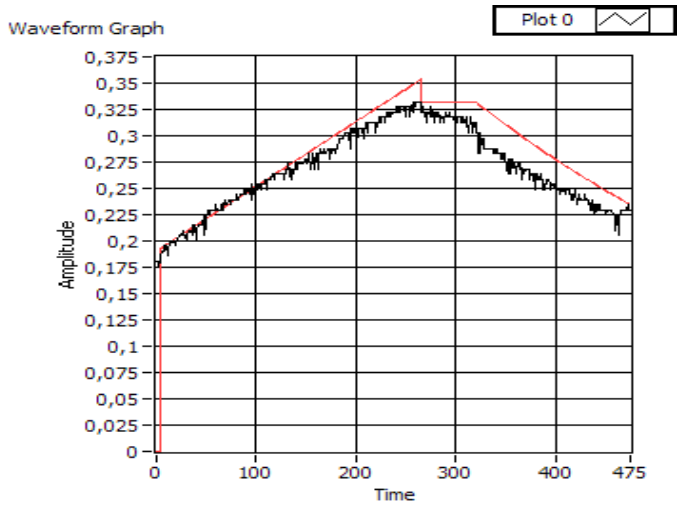


Рис 2.31. Теоретическая и практическая линии заряда электролитических ячеек.

** Положительные результаты измерений заносят в таблицу*

Таблица 2.4. Пример таблицы для записи результатов измерения.

Технологические и электрические параметры электронных материалов

Дата	№	Метод	Материал распыления	Материал подожки	Технологические параметры					
					Газ	P, мм.рт.ст.	U, В	I, А	τ, мин	ρ, Ом/□
17.04.2014										

Электрические параметры														
№ Опыта	Rз, Ом	Rн, Ом	Iз, А	tц, сек	S, см^2	ESR, Ом	C1, Ф	C2, Ф	Суд, Ф/см^2	E, Дж	Uз,В	Электролит	Примечание
1 от 10.4.14	18,4	18,1	0,018	465	20	1,55	53	51,4	**2.6**	1402	0,75	Полимерный электролит	Вес ячейки 5 г
2 от 10.4.14	18,4	18,1	0,018	465	20	13,8	65,2	86,4	**3.79**	1402	0,77	Полимерный электролит	Вес ячейки 5 г
3 от 10.4.14	18,4	18,1	0,018	465	20	1,47	37,7	33,5	**1.78**	1402	0,32	Полимерный электролит	Вес ячейки 5 г
4 от 10.4.14	18,4	18,1	0,018	465	20	0,8	40,4	37,5	**1.95**	1402	0,49	Полимерный электролит	Вес ячейки 5 г
5 от 10.4.14	18,4	18,1	0,018	465	20	4,88	27,4	24,1	**1.3**	1402	0,73	Полимерный электролит	Вес ячейки 5 г
6 от 10.4.14	18,4	18,1	0,018	465	20	5,4	26,5	23,4	**1.25**	1402	0,85	Полимерный электролит	Вес ячейки 5 г

2.5 Выводы

1. Проведена оценка величины максимальной удельной энергии (Еуд.макс) для химических источников тока (ХИТ) на основе термодинамических потенциалов Гиббса. Для электролитических ячеек оценку величины максимальной удельной энергоемкости проводили на основе электронной модели двойного электрического слоя. Показано, что оба методе могут обеспечить количество удельной энергии в системе не менее 1000Вт*час/кг.

Проведено моделирование электролитических ячеек, созданных на основе порошкообразных и рулонных материалов. Показано, что рулонные материалы, модель плоской конденсаторной структуры, за счет применения диэлектрика с высокой диэлектрической проницаемостью, имеет большую удельную энергоемкость.

2. Исходя из принципиальной электрической схемы электролитической ячейки, обоснован выбор электродных материалов на основе углерода, и экспериментально установлено максимальное с целью снижения контактного сопротивления на границе раздела электродный материал-токосъемник за счет металлизации углеродной ткани.

В этом случае получаются минимальные внутренние сопротивления электролитических ячеек высокой емкости.

3. Разработана электрическая схема и изготовлен стенд для определения электрической емкости электролитической ячейки.

4. Исследован химический состав протон-проводящего электролита на основе фосфорновольфрамовой кислоты(ФВК) и поливинилового спирта(ПВС). Разработана физико-математическая модель, которая позволила по величине максимального рабочего напряжения на электролитической ячейке оптимизировать состав электролита.

ГЛАВА 3. РАЗРАБОТКА ТЕХНОЛОГИИ ПОЛУЧЕНИЯ ЭЛЕКТРОДНЫХ МАТЕРИАЛОВ.

3.1. Обоснование конструкции электродных материалов.

Основными элементами конструкции СИИТ являются электродные материалы, которые имеют функцию накопления электрической энергии на высокоразвитой поверхности и за счет токосъемных элементов передачу этой энергии на нагрузку. Поэтому первой задачей конструирования СИИТ является выбор конструкции и технологии изготовления электродных материалов. [86,88-90].

Вторым основополагающим элементом является электролит, обеспечивающий формирование двойного электрического слоя на высокоразвитой поверхности электродных материалов, и перенос носителей электрического заряда внутри электролитической ячейки. В диссертации предлагается использовать полимерный электролит, который в сравнении с водными электролитами имеет существенно более высокое рабочее напряжение. Кроме состава электролита и технологии его изготовления, необходимо разработать технологию пропитки электролитом электродных материалов, которая обеспечит максимальное использование высокоразвитой поверхности электродных материалов.

Третьим элементом СИИТ является корпус и электрические контакты, обеспечивающие его коммутацию с другими функциональными узлами радиоэлектронный аппаратуры (РЭА), включая систему управления СИИТ, которая выполняет функцию мониторинга и оптимизации его функционирования.

Поэтому в следующем разделе проводится обоснование выбранной конструкции указанных элементов, разработка этих конструкций и технологии

их изготовления. Затем проводится обоснование и разработка электролитической ячейки и технологии её изготовления.

3.2. Разработка вакуумной рулонной технологии нанесения покрытий на сверхпористый материал на основе углерода

3.2.1. Постановка задачи

Нанесение металлических слоев на углеродный материал типа «Бусофит» решает несколько задач, которые определяют требования к технологии и оборудованию. Первая задача- формирование токосъемных элементов, имеющих минимальное сопротивление контакта металлический слой- бусофит (Rк). Вторая задача- снижение сопротивления на контакте между слоями бусофита, которые определяют емкость электролитической ячейки. В этом случае слой металла, кроме низкого электрического сопротивления, должен обладать высокой пористостью, что обеспечивает проникновение электролита между слоями бусофита и не уменьшает, а увеличивает общую пористость.

В связи с тем, что пористые слои металла как правило формируются в условиях более низкого вакуума ($10^{-3} \div 8 \cdot 10^{-2}$мм. рт. ст.), вакуумная рулонная установка должна обеспечивать рабочие режимы нанесения слоев в более широком диапазоне рабочих давлений ($8 \cdot 10^{-2} \div 10^{-4}$мм.рт.ст.). Кроме того, для обеспечения производительности промышленного оборудования и снижения цены, необходимо иметь источники формирования потока атомов металла, работающие в этом вакуумном диапазоне с высокой производительностью.

Поэтому для создания вакуумного рулонного оборудования необходимо провести следующие конструкторские и технологические работы:

1. Разработать вакуумную систему, обеспечивающую работу в диапазоне $8 \cdot 10^{-2} \div 10^{-4}$мм.рт.ст.

2. Разработать источники формирования потока атомов металла, которые обеспечивают необходимую скорость охлаждения. Для данного случая были выбраны и апробированы магнетронные и дуговые источники, которые надежны и просты в эксплуатации и позволяют работать с широким диапазоном материалов.

3. Разработать систему перемотки рулонных материалов типа «бусофит».

4. Разработать систему контроля и управления вакуумным технологическим оборудованием.

5. Изготовить вакуумную установку и обеспечить ее работоспособность в соответствии с технологическими заданиями.

6. Разработать технологию нанесения слоев металла на бусофит.

Проведенные испытания показали, что наибольшую химическую стойкость к полимерному электролиту имеет титан, поэтому он был выбран в качестве материала для первичной металлизации.

3.2.2. Установка металлизации рулонных материалов УМРМ-1

Назначение

- Комплект технологического оборудования модели УМРМ-1 предназначен для металлизации углеродной тканевой ленты Бусофит Т-40 для электролитической ячейки.
- Оборудование изготовлено для эксплуатации и УХЛ климате категории размещения 4 по ГОСТ 15150-69 в помещениях с температурой воздуха 22 ± 3°С и влажностью 60 + 15%.
- Питание оборудования осуществляется от трехфазной четырехпроводной сети с нейтральным проводом напряжением 380/220В частоты 50Гц. Нормы качества электроэнергии по ГОСТ 13109- 87.

- Состав оборудования. Оборудование состоит из составных частей и комплектов, перечисленных в таблице 3.1 и на рис. 3.1.

Таблица 3.1- Составные части оборудования

Позиция	Наименование составной части	Кол-во	Примечание
1	Модуль	1	
2	Система вакуумно-пневматическая	1	
3	Система охлаждения	1	
4	Шкаф управления	1	
5	Система газонатекания	1	
6	Пульт оператора	1	
7	Блоки питания магнетронов	3	

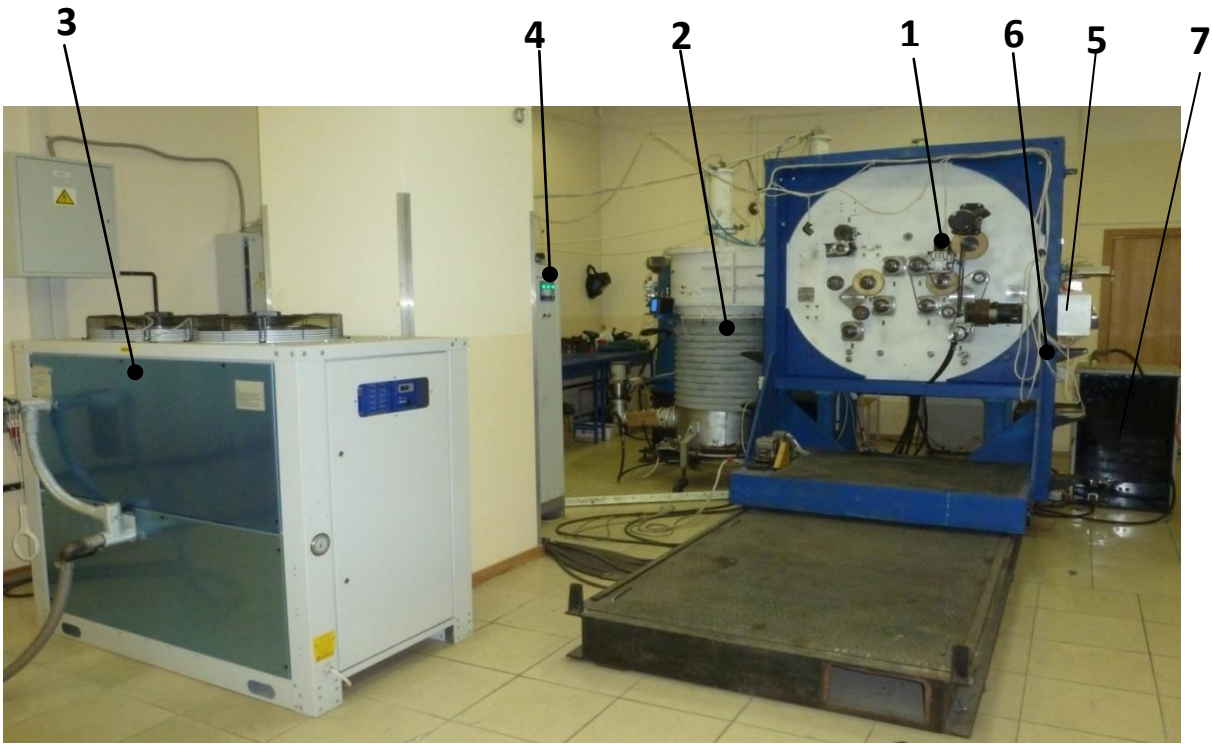


Рис. 3.1. Комплект вакуумной установки УМРМ-1

Устройство и работа оборудования

В основе работы оборудования лежит способ вакуумного распыления титана с помощью магнетронных источников и конденсации его паров на углеродную тканевую ленту (Бусофит Т-40), перематываемую в вакуумной камере модуля над тремя зонами испарения[88].

Оборудование представляет собой модуль поз. 1, к которому подключены система вакуумно-пневматическая поз. 2, система охлаждения поз. 3, пульт оператора поз. 6, шкаф управления поз. 4 и система газонатекания поз. 5.

Устройство и работа составных частей оборудования

Кинематическая схема состоит из устройства перемотки устройства перемещения. Устройство перемотки (рис. 3.2) состоит из механизма размотки 1, механизма намотки 2, барабанов приводных охлаждаемых 3 и 4, барабанов охлаждаемых 5, 6, 7, 8, 9 и 10, ролика прижимного 11, роликов натяжных 12, 13, 14 и 15 и направляющих роликов 16, 17, 18, 19, 20 и 21.

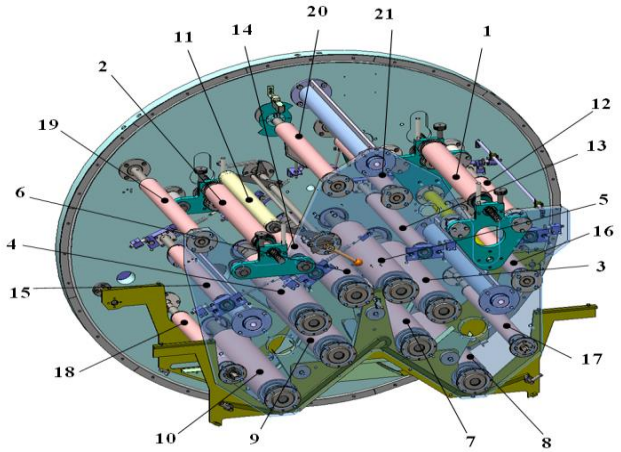


Рис. 3.2. Устройство перемотки ленты

Механизм размотки (рис. 3.3) имеет привод поперечного перемещения, предназначенный для выравнивания трассы перематываемой ленты, в котором вращение от двигателя 1 передается через редуктор 2 и ввод вращения 3 на

винт, обеспечивающий поперечного перемещение каретки 4, на которой в подшипниках установлена сматывающая шпуля 5.

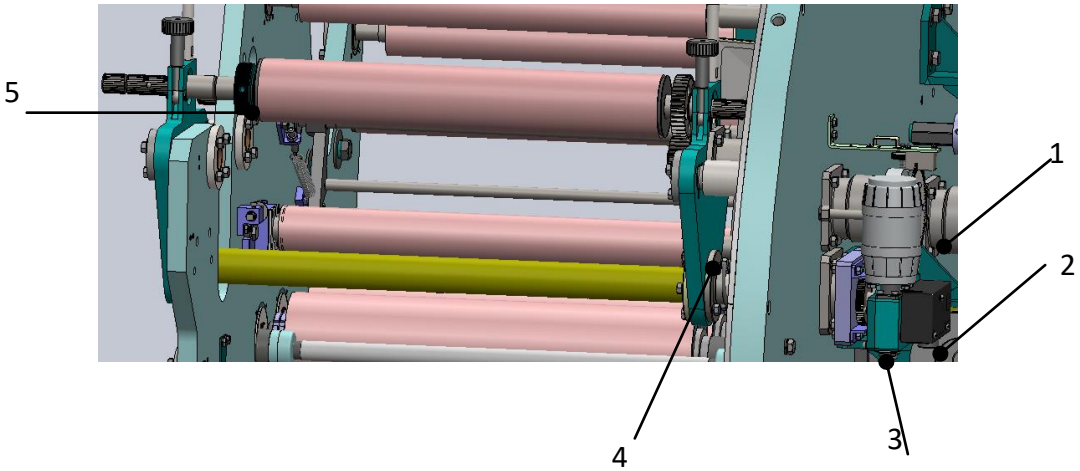


Рис. 3.3. Механизм размотки

Механизм намотки (рис. 3.4) состоит из двух жестко закрепленных на крышке камеры и задней стенке плитах 1 и 2, на которых в подшипниках установлена наматывающая шпуля 3. Вращение на вал шпули 3 механизма намотки передается от двигателя 4 через три пары зубчатых колес 5 и ввод вращения 6. Ролик прижимной 7 предназначен для плотного прижатия перематываемой ленты.

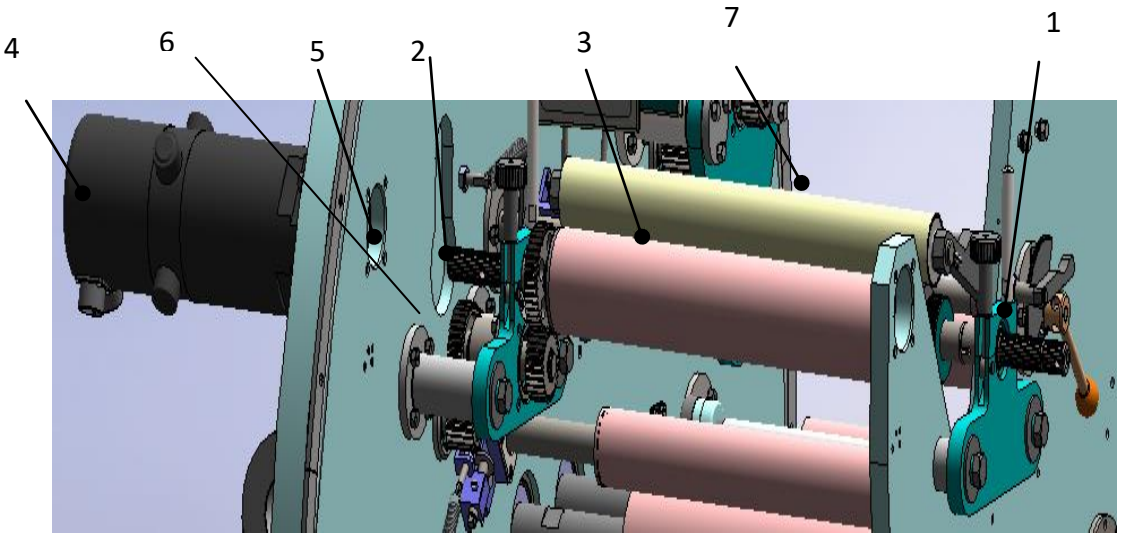


Рис. 3.4. Механизм намотки

Приводы вращения барабанов приводных охлаждаемых 1 и 2 (рис. 3.2) расположены на передней стенке крышки (рис. 3.5). Вращение осуществляется от двигателей 1, 2 через ременные передачи 3, 4, червячные редукторы 5, 6, через зубчатые колеса 7, 8 и вводы вращения.

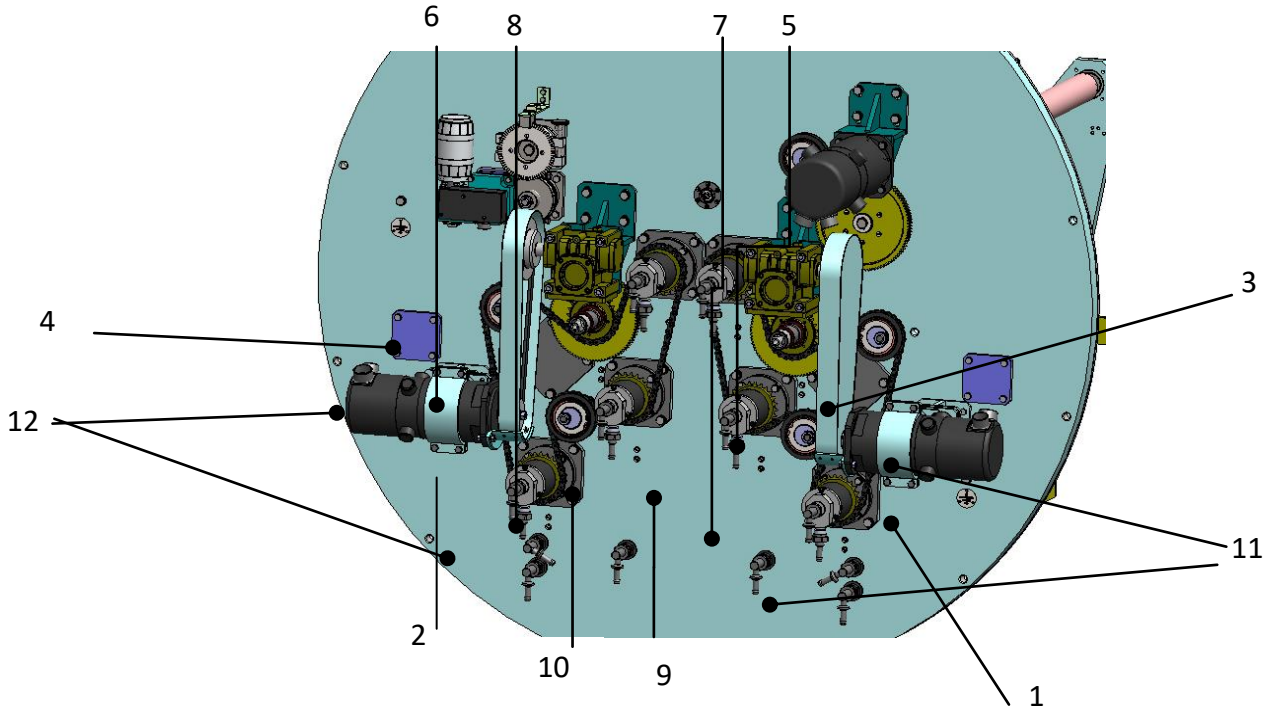


Рис. 3.5. Приводы вращения барабанов

Барабаны охлаждаемые 5, 6, 7, 8, 9 и 10 (рис. 3.2) вращаются от приводных барабанов и имеют дополнительную подкрутку, осуществляемую цепями 9 и 19 (рис. 3.5) . Звездочки 11 и 12 предназначены для натяжения цепей. Натяжение перематываемой ленты осуществляется роликами натяжными 12, 13, 14 и 15 (рис. 3.2). Ролики 16, 17, 18, 19, 20 и 21 (рис. 3.2) предназначены для поддержания и направления перематываемой ленты.

Устройства перемещения крышки вакуумной камеры осуществляется от привода, показанного на рис. 3.6. Привод состоит из двигателя 1, червячного редуктора 2 и цепной передачи 3, которые передают вращение валу 4. Колеса 5 устройства перемещаются по направляющим 6.

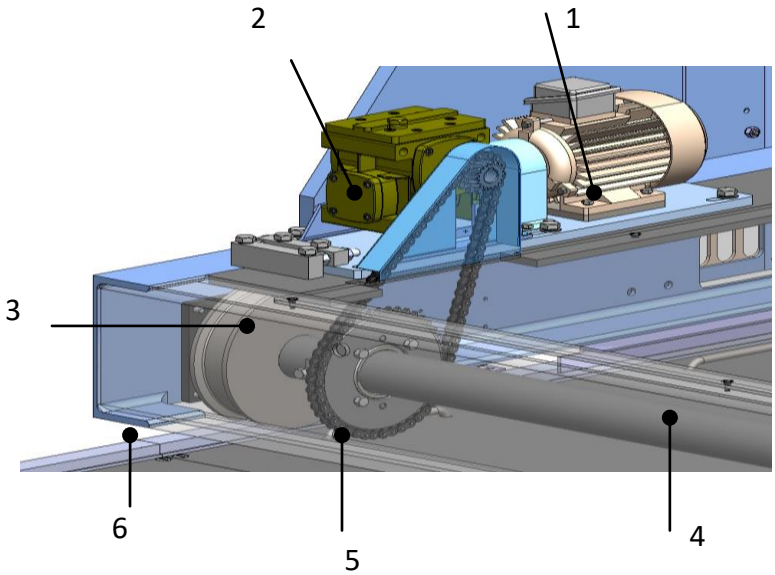


Рис. 3.6. Устройство перемещения крышки вакуумной камеры

Модуль состоит из основных частей, перечисленных в таблице 3.2 и указанных на рис. 3.7

Таблица 3.2- Основные части модуля.

Позиции	**Наименование составных частей**	**Кол-во**
1	Камера рабочая	1
2	Устройство перемотки	1
3	Плита задняя	1
4	Платформа	1
5	Платформа	1
6	Стойка	4
7	Устройство перемещения	1
8	Узел магнетронного распыления	1
9	Окно смотровое	5
10	Гляделки	1

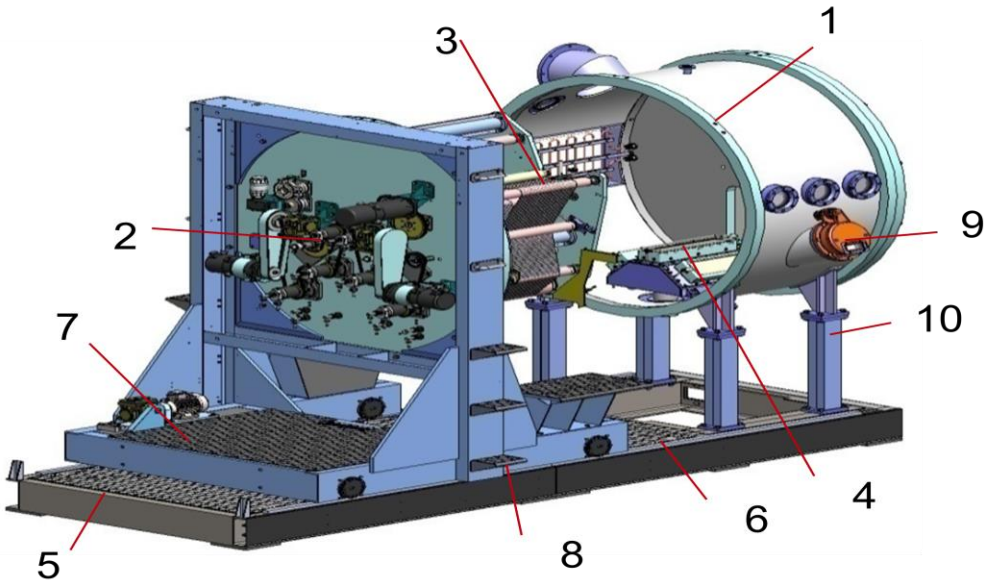


Рис. 3.7. Модуль напыления

Рабочая камера 1 представляет собой цилиндрическую обечайку с фланцами, установленную на четырех стойках 6 на платформе 4.

С одной стороны к рабочей камере прикреплена плита задняя 3, гляделка 10 и три смотровых окна 9 предназначены для визуального контроля за технологическим процессом. С другой стороны к рабочей камере пристыковывается устройство перемотки 2, закрепленное на устройстве перемещения 7 и передвигающееся по платформе 5.

Камера магнетронов (рис. 3.8) представляет собой герметичную коробку с 3-мя фланцам, на которые устанавливаются и крепятся винтами магнетронные источники распыления. Камера имеет 4 опоры с возможностью регулировки с помощью установочных болтов уровня расположения магнетронов относительно охлаждаемых роликов. Камера снабжена двумя трубами, которые герметично устанавливаются во фланцах рабочей камеры. Через эти трубы проходят водяные шланги, и осуществляется охлаждение мишени и анодов магнетронных источников.

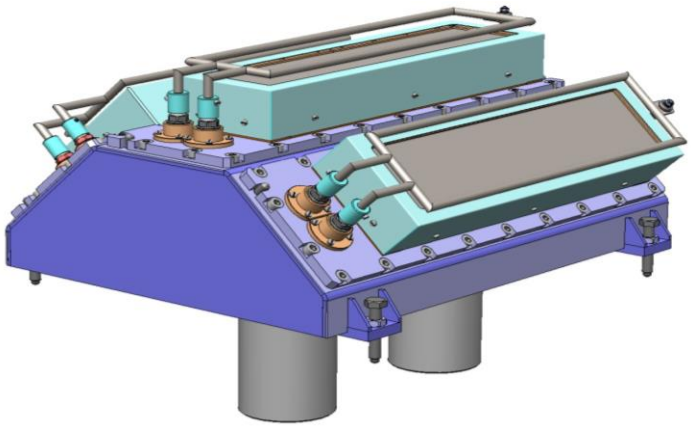


Рис. 3.8. Узел магнетронного распыления

Вид узла магнетронного распыления в рабочей камере вакуумной установки показан на рис. 3.9.

Рис. 3.9. Вид узла магнетронного распыления в рабочей камере

Форвакуумная ступень вакуумной откачки (рис. 3.10) состоит из трех вакуумных золотниковых насосов АВЗ-20Д (1) и вакуумного насоса Руста 2ДВН-500 (2), между которыми установлены клапаны напуска атмосферы (3).

Рис. 3.10. Форвакуумная ступень вакуумной откачки

Система высокого вакуума включает насос диффузионный паромасляный Н-630/1800 (рис. 3.11) и насос вакуумный бестарный паромасляный 2 НВБМ-250 (рис. 3.12)

Рис. 3.11. Насос диффузионный паромасляный Н-630/1800

Рис. 3.12. Насос вакуумный бестарный паромасляный 2 НВБМ-250

3.2.3. Разработка системы перемотки

Устройство перемотки предназначено для протяжки углеродной тканевой ленты через рабочую зону с целью получения одностороннего или двустороннего покрытия. Устройство перемотки конструктивно выполнено в виде двух плит с закрепленными на них двухопорными барабанами и роликами, приводами и другими механизмами. Устройство перемотки состоит из основных частей перечисленных в таблице 3.3 и показанных на рис. 3.13.

Таблица 3.3- Основные узлы устройства перемотки.

Позиции	Наименование составных частей	Количество
1	Механизм размотки	1
2	Механизм намотки	1
3	Ролик натяжной	4
4	Ролик направляющий	6
5	Барабан охлаждаемый	4
6	Ролик прижимной	1
7	Барабан охлаждаемый приводной	2
8	Блок экранов	1
9	Плита передняя	1
10	Плита задняя	1

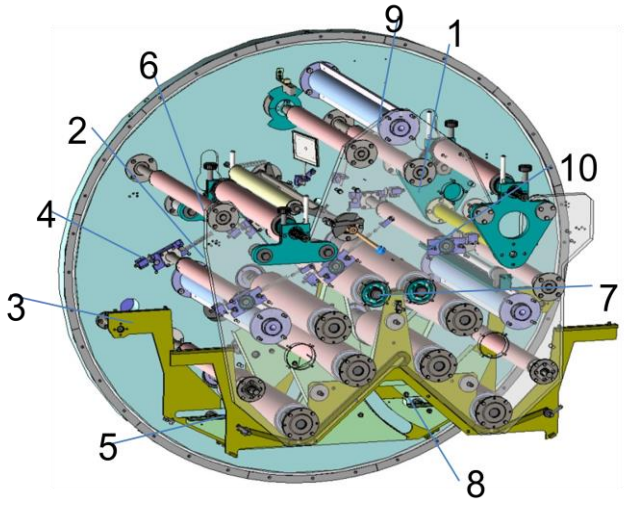
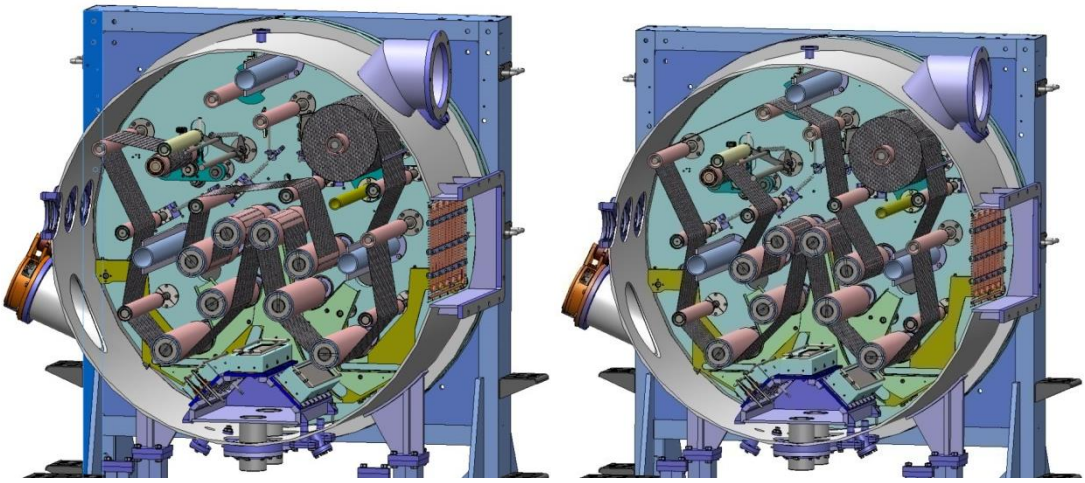


Рис. 3.13. Узел перемотки

Устройство перемотки обеспечивает как одностороннее в двух зонах (рис. 3.14 а), так и двустороннее нанесение покрытий за один проход (рис. 3.14 б).



а б

Рис. 3.14. Заправка ленты при одностороннем «а» и двустороннем «б» нанесении покрытия в двух зонах

Терм стабилизированные барабаны диаметром 120мм и холостые ролики диаметром 60 мм обеспечивают транспортировку углеродной ленты в вакуумной камере с заданной постоянной скоростью. Привод перемоточного устройства многомоторный, автоматизированный, приводится в действие от двигателей постоянного тока, обеспечивающих заданную скорость и натяжение. Уплотнение рулона при намотке осуществляется прижимным роликом 6. Имеется система аварийной остановки привода при обрыве ленты.

Механизм размотки поз.1 предназначен для установки рулона углеродной ленты и обеспечения перемотки в процессе изготовления. Предусмотрена система поперечного смещения каретки с рулоном ленты.

Механизм размотки состоит (рис. 3.15) из двух плит 1 и 2, соединенных распоркой 3, на которых установлены механизм поперечного перемещения каретки 4 и промежуточный вал с шестернями 5.

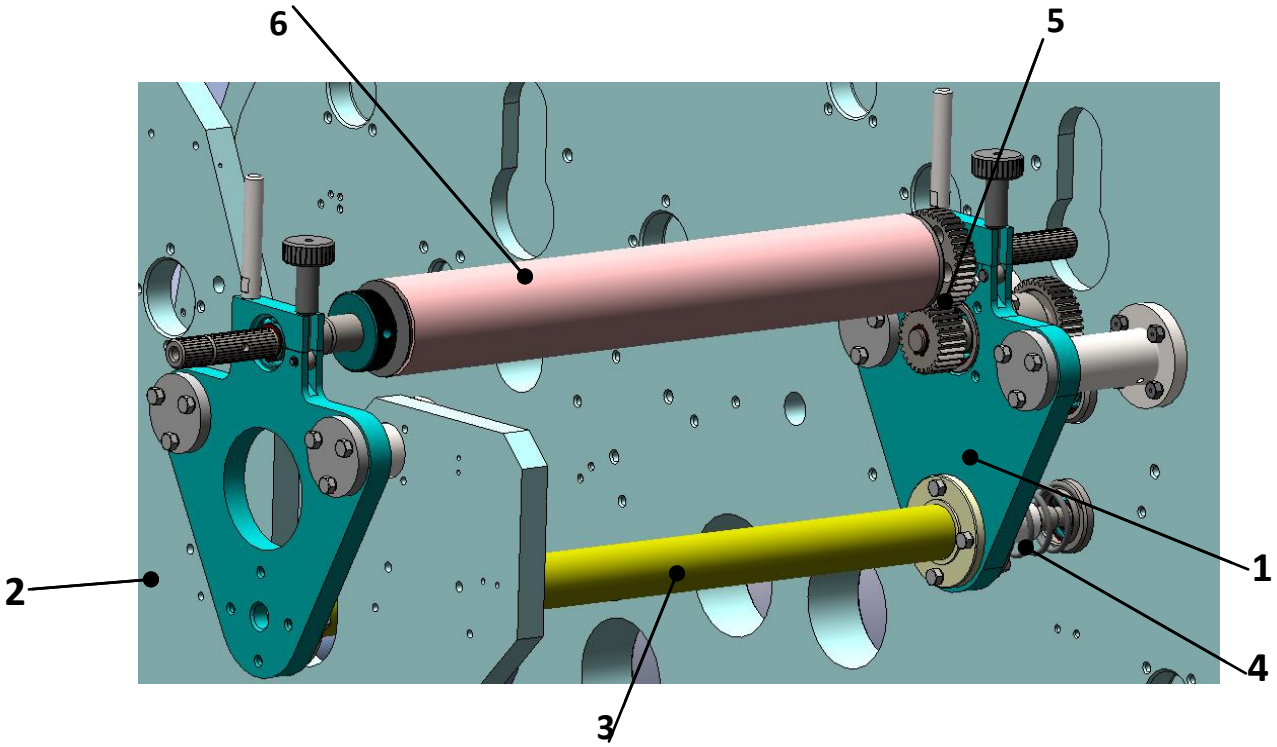


Рис. 3.15. Механизм размотки

Рулон углеродной тканевой ленты закрепляется на валу шпули 6, устанавливается на подшипниках в механизм размотки и при помощи механизма поперечного перемещения каретки выставляется соосно с другими механизмами.

Привод механизма поперечного смещения каретки (рис. 3.16) с рулоном углеродной ленты осуществляется с помощью двигателя 1 и редуктора 2, которые передают вращение на шестерню вакуумного ввода 3. Притормаживание рулона осуществляется при помощи фрикциона 4. На конце вала вакуумного ввода 5 имеется датчик обрыва фольги 6

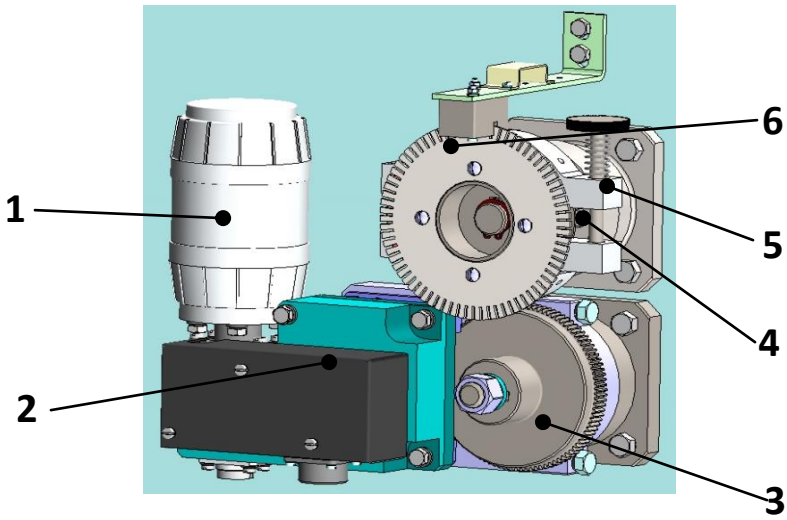


Рис. 3.16. Привод механизма смещения каретки

Механизм намотки 2 (рис. 3.17) предназначен для наматывания ленты в рулон. Механизм намотки состоит из двух плит 1 и 2 и вала 3, привод которого осуществляется от двигателя 4 через систему зубчатых передач, ввода вакуумного 5 и вала промежуточного 6.

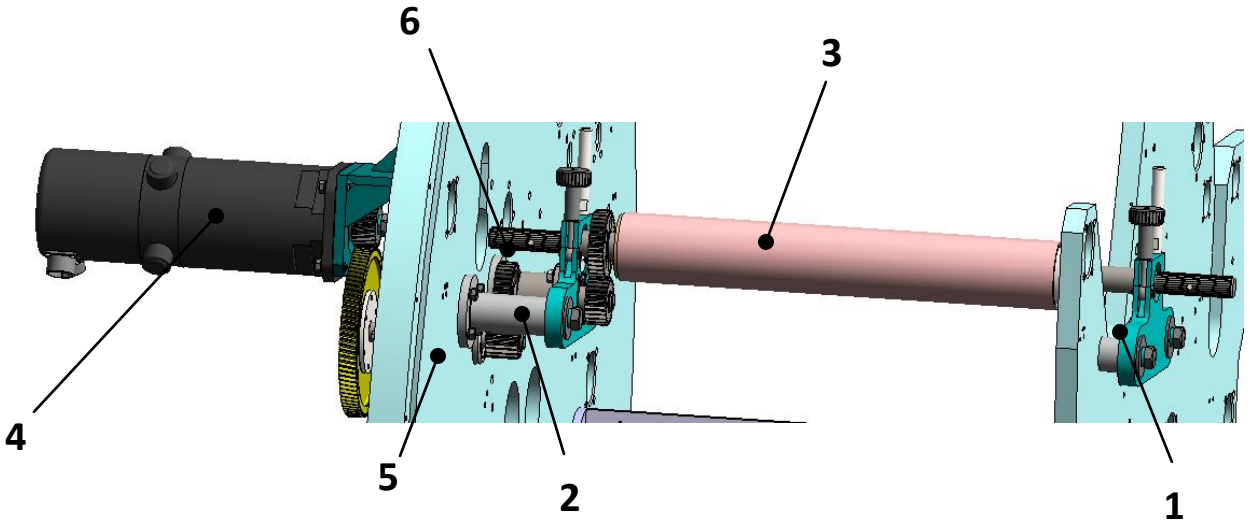


Рис. 3.17. Механизм намотки ленты

Ролик натяжной поз. 3 предназначен для натяжения и выравнивания ленты по трассе перемотки.

Ролик натяжной (рис. 3.18) состоит из трубы 1, вала 2, кронштейнов 3 и 4 и винтов регулировочных 5. Вал установлен на сферических подшипниках, что позволяет, при помощи регулировочных винтов, осуществлять перекос ролика, обеспечивая равномерное натяжение.

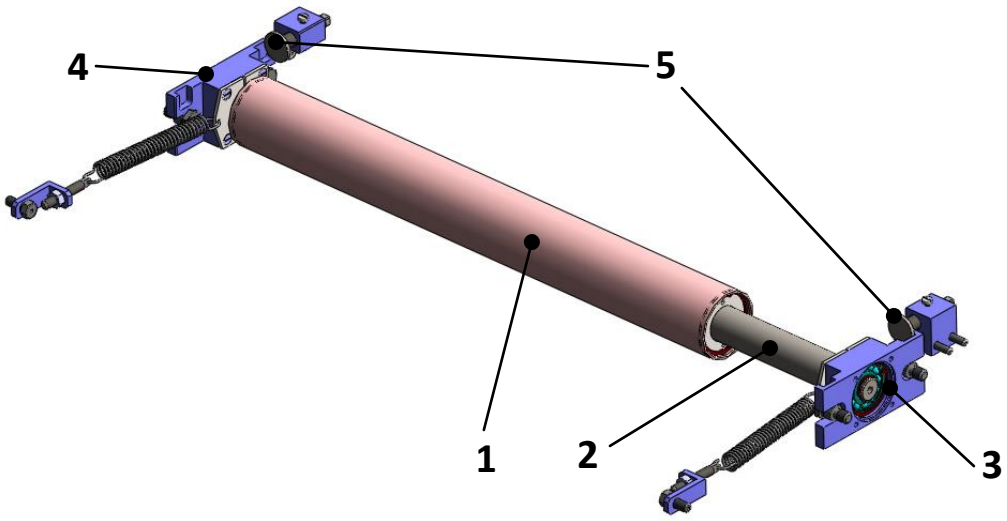


Рис. 3.18. Ролик натяжной

Ролики направляющие поз. 4 служат для поддержания и обвода ленты по трассе перемотки. Барабан охлаждаемый поз. 5 и барабан охлаждаемый приводной поз. 7 служит для обвода, поддержания и охлаждения углеродной ленты. При разработке системы перемотки актуальной становится задача оценки температурного режима пленки в процессе напыления и оценка температурного режима охлаждаемых барабанов.

Оценка температурного режима охлаждающего барабана при проведении металлизации полимерной пленки, обладающей наименьшей температурой плавления, показала необходимость разработки конструкции барабана, охлаждающего полимерную пленку до низких температур. т.е. в барабане в качестве охлаждающей жидкости, кроме воды, должны применяться различные хладагенты.

Конструкция разработанного барабана представлена на рис.3.19. Барабан охлаждаемый состоит из следующих основных частей: охлаждаемого барабана 1, полого вала 2, фланец 3 с вакуумным уплотнением 4 и подшипником 5, крышки с подшипником 6, звездочки 7, ввода охлаждаемой жидкости 8. Через полый вал постоянно циркулирует вода и охлаждает ленту.

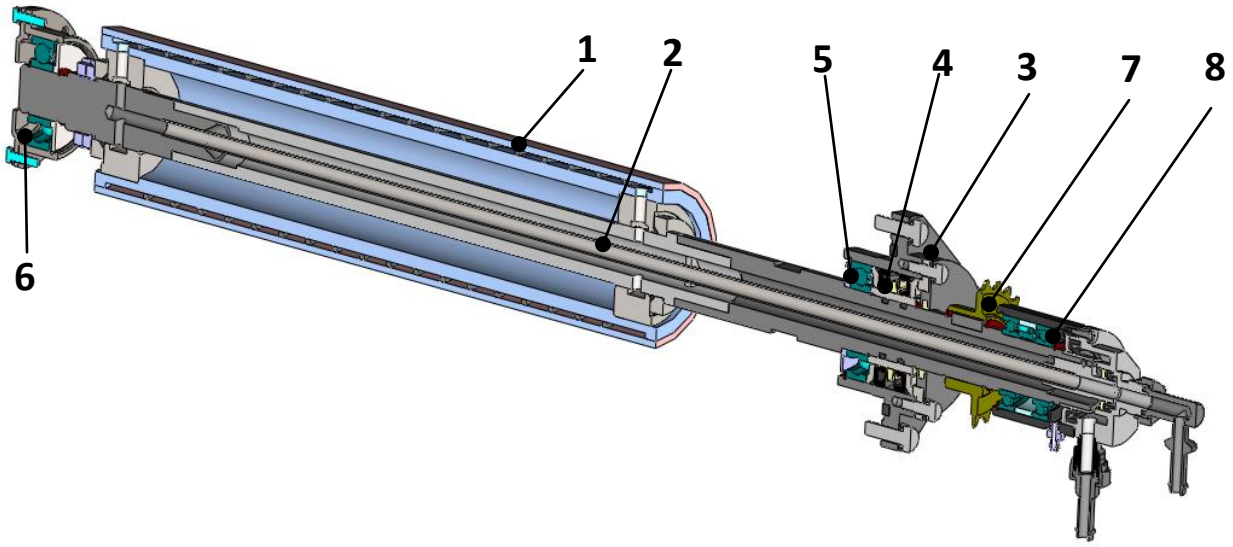


Рис. 3.19. Конструкция барабана охлаждаемого

Ролик прижимной поз.6 предназначен для уплотнения наматываемого рулона и выдаче информации о диаметре рулона.

Ролик прижимной (рис. 3.20) состоит из следующих основных частей: ролика 1, оси 2, фланцев с подшипниками 3 и 4, двух рычагов 5, штанги распорной 6, рычага 7, сектора зубчатого 8 и ручки 9.

При помощи пружины, которая соединена с рычагом 7, ролик 1 постоянно находится в контакте с рулоном фольги, обеспечивая плотность намотки. Положение ролика через зубчатый сектор и зубчатое колесо контролируется потенциометром (на рисунке не показано), который выдает информацию о диаметре рулона.

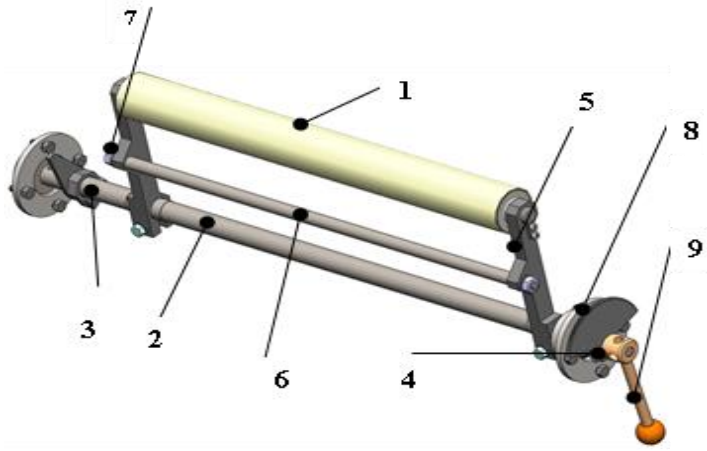


Рис. 3.20. Ролик прижимной

Общий вид устройства перемотки показан на рис. 3.21.

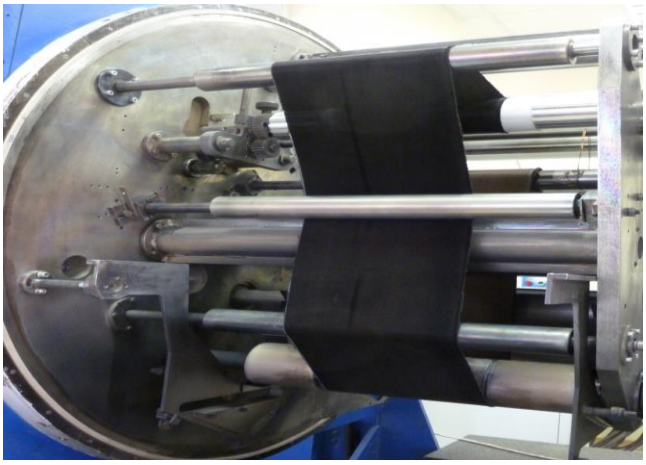


Рис. 3.21. Общий вид устройства перемотки

3.2.4. Разработка магнетронных и дуговых источников

Получение металлических пленок на углеродных материалах предполагает использование вакуумной технологии, поэтому было необходимо выбрать вид испарителя, соответствующего требованиям технического задания.

Известно, что в настоящее время существует широкая гамма источников, используемых при нанесении покрытий в вакууме, которые базируются на трех методах формирования потока материала, наносимого на обрабатываемое изделие[90]:

- метод термического испарения, основанный на нагреве материала до температуры испарения либо путем прямого резистивного нагрева, либо высокоэнергетичным пучком электронов;
- метод ионно-плазменного распыления за счет бомбардировки поверхности мишени положительными ионами плазмообразующего газа (обычно аргона);
- метод дугового распыления, основанный на возбуждении сильноточного низковольтного дугового разряда между катодом и анодом в условиях высокого вакуума ($p=10^{-3}$Па).

Сравнительные характеристики различных методов распыления металлов и сплавов представлены в табл. 3.3.

При разработке данной технологии был выбран и применен метод ионно-плазменного распыления, а именно, магнетронная распылительная система (МРС) и метод дугового распыления. 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.

Магнетронная распылительная система (МРС)

МРС является одной из разновидностей схем катодного распыления. 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.

В данном случае использовалась МРС, схематично изображенная на рис. 3.22. Материалом мишени является титан. Питание МРС осуществляется от БПМ – 30.

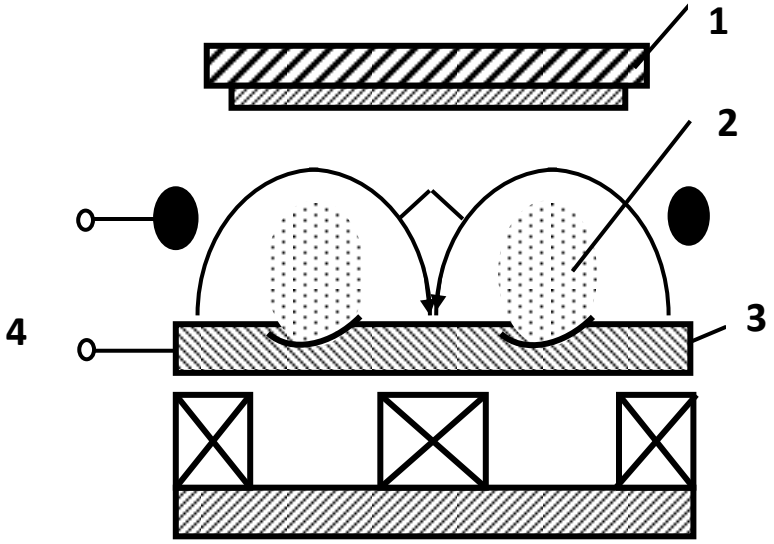


Рис. 3.22. Схема магнетронной системы распыления:
1 - область разряда; 2 - подложка; А - анод; К – катод-мишень

Up- напряжение разряда; Н – силовые линии магнитного поля

Основными элементами системы являются катод-мишень и магнитная система. Магнитные силовые линии замкнуты между полюсами магнитной системы. Между мишенью и анодом прикладывается электрическое поле Upи, возбуждается аномальный тлеющий разряд. Замкнутое магнитное поле у поверхности мишени локализует разряд вблизи этой поверхности. Положительные ионы из плазмы аномального тлеющего разряда ускоряются электрическим полем и бомбардируют мишень (катод). Под действием ионной бомбардировки происходит распыление мишени. Электроны, эмитированные с катода под действием ионной бомбардировки, попадают в область скрещенных электрического и магнитного полей, и траектории их движения становятся близки к циклоидальным. Эффективность ионизации и плотность плазмы в этой

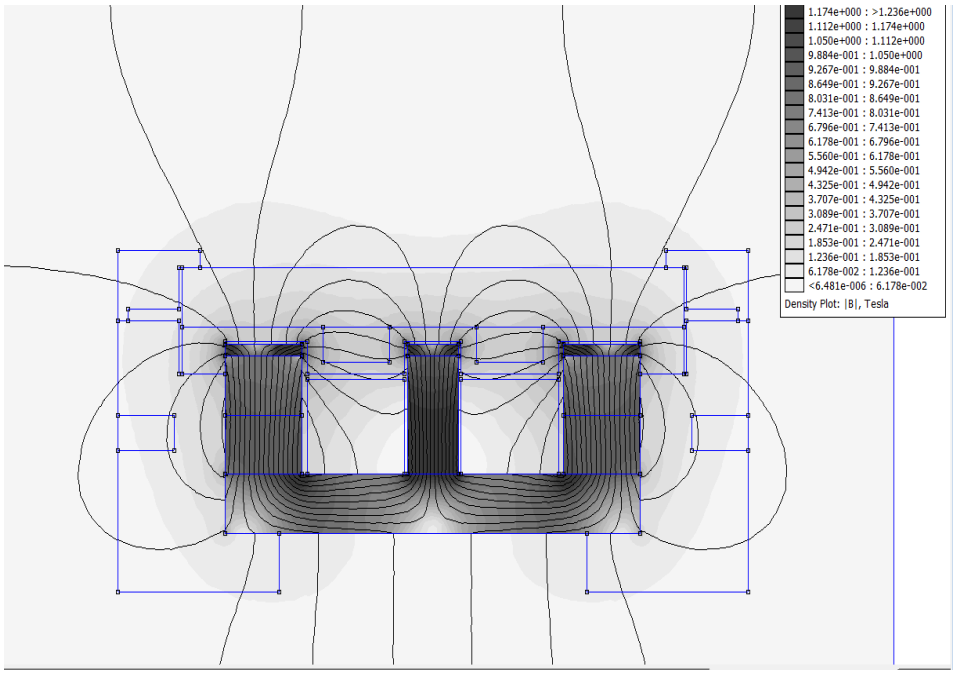
области значительно увеличивается. Это приводит к повышению концентрации ионов у поверхности мишени, увеличению интенсивности ионной бомбардировки мишени и к значительному росту скорости распыления мишени.

Магнитная система МРС является одним из наиболее важных элементов конструкции. Известно, что от конфигурации магнитной системы (МС) и типа магнитов зависят геометрические размеры области выработки мишени, и, как следствие, срок ее службы.

Как видно из рисунков, экспериментальные результаты хорошо коррелируют с результатами предложенного математического уравнения. Таким образом, на основании анализа модели магнитной системы магнетрона была установлена математическая связь между конструкцией и параметрами магнитной системы. Полученное уравнение (13) позволяет рассчитать зависимость напряженности магнитного поля от геометрических параметров конкретной магнитной системы и свойств самих магнитов.

Проверка расчетных данных на реальных моделях магнитных систем показала, что характер расчетной кривой хорошо согласуется с экспериментальной, и расчетные величины напряженности отличаются от экспериментальных не более ± 20%.

С помощью программы моделирования магнитных полей (fem42bin_x64.exe) проведен анализ различных конструкций магнитных систем магнетрона, которые представлены на рис. 3.23, 3.24 и 3.25.



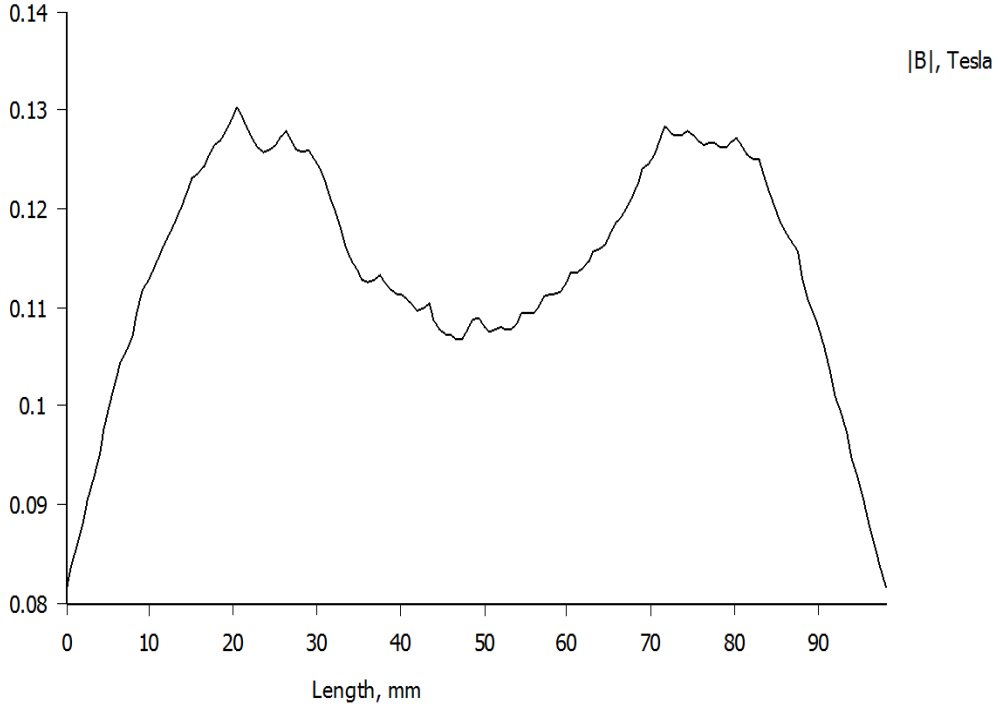
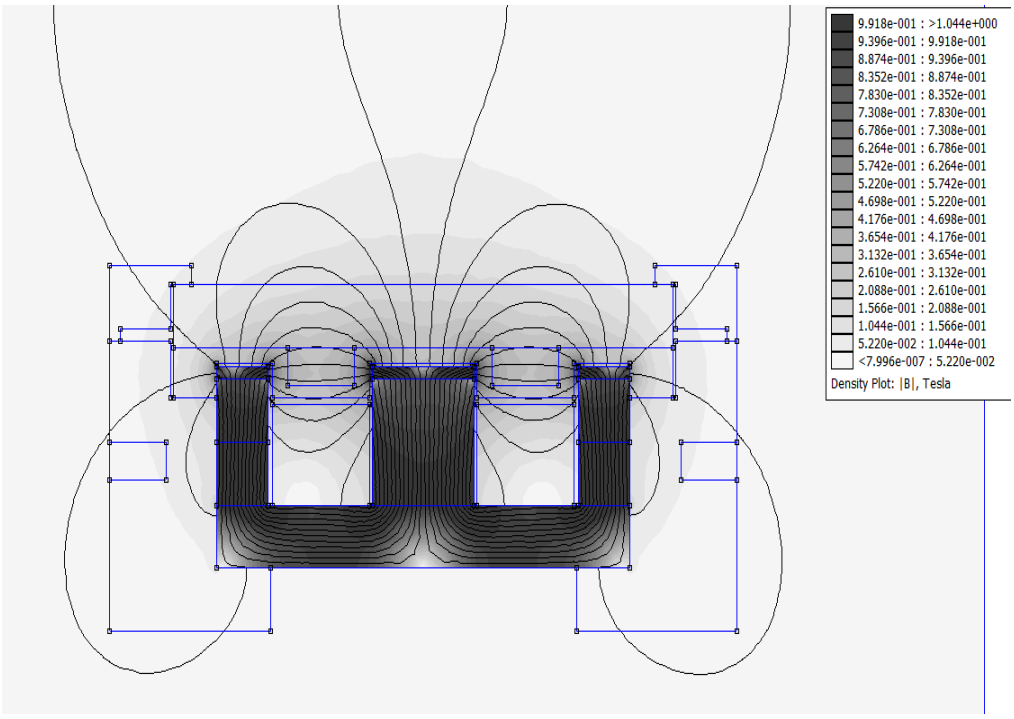


Рис. 3.23. Распределение магнитных полей и график напряженности магнитного поля на поверхности мишени при размерах поперечного сечения магнитов из неодим - железо - бор 15-10-15.



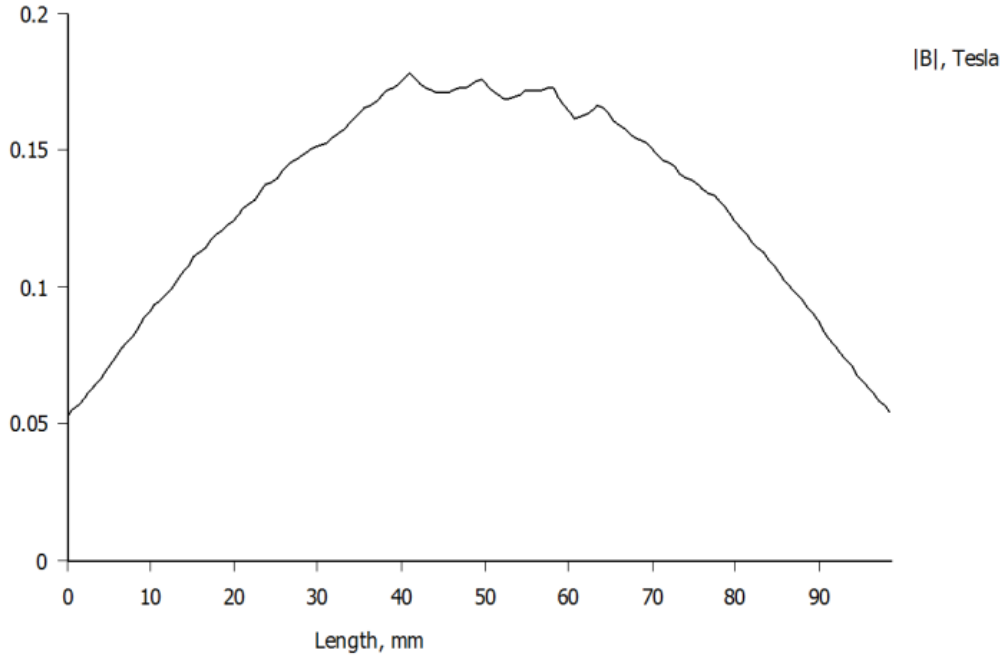
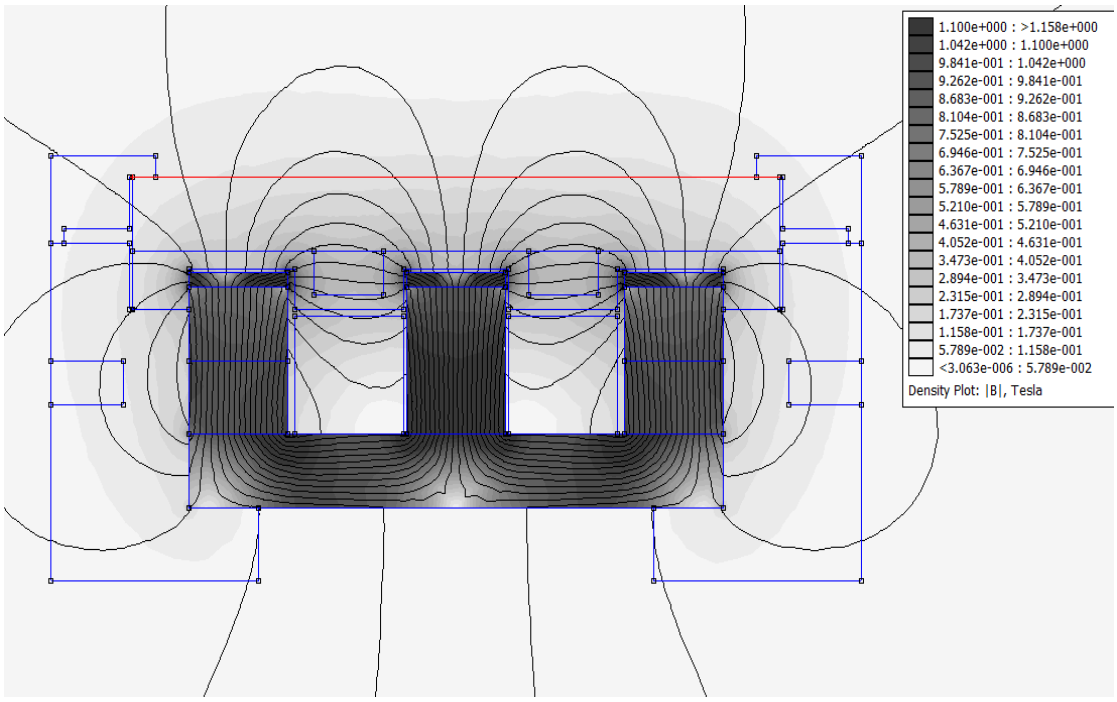


Рис. 3.24. Распределение магнитных полей и график напряженности магнитного поля на поверхности мишени при размерах поперечного сечения магнитов из неодим - железо - бор 10-20-10



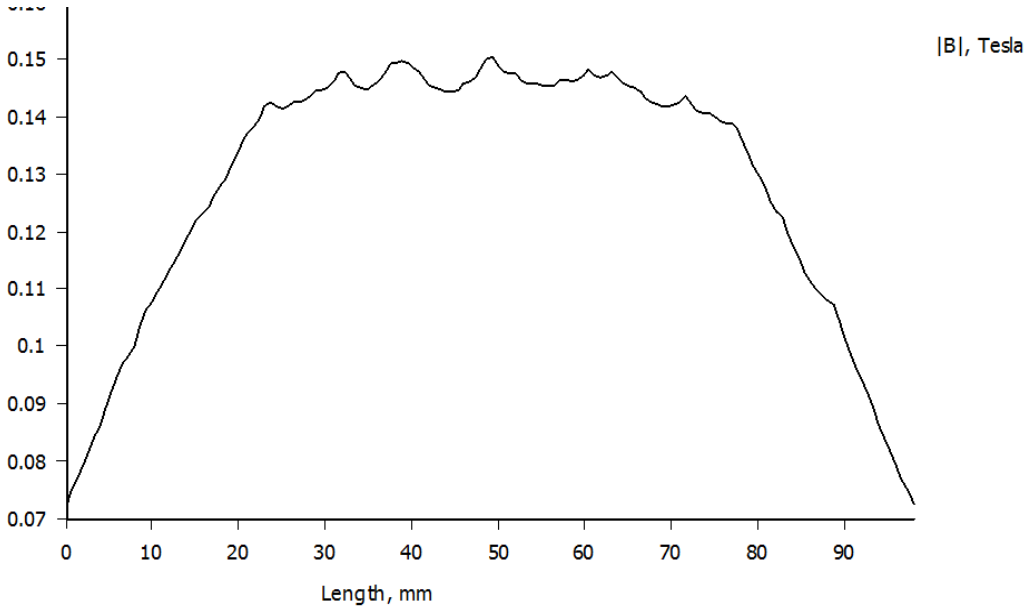


Рис. 3.25. Распределение магнитных полей и график напряженности поля магнитного на поверхности мишени при размерах поперечного сечения магнитов из неодим - железо – бор15-15-15.

Основываясь на полученных в ходе исследований данных, была разработана конструкция магнетронной системы, представленная на рис. 3.26.

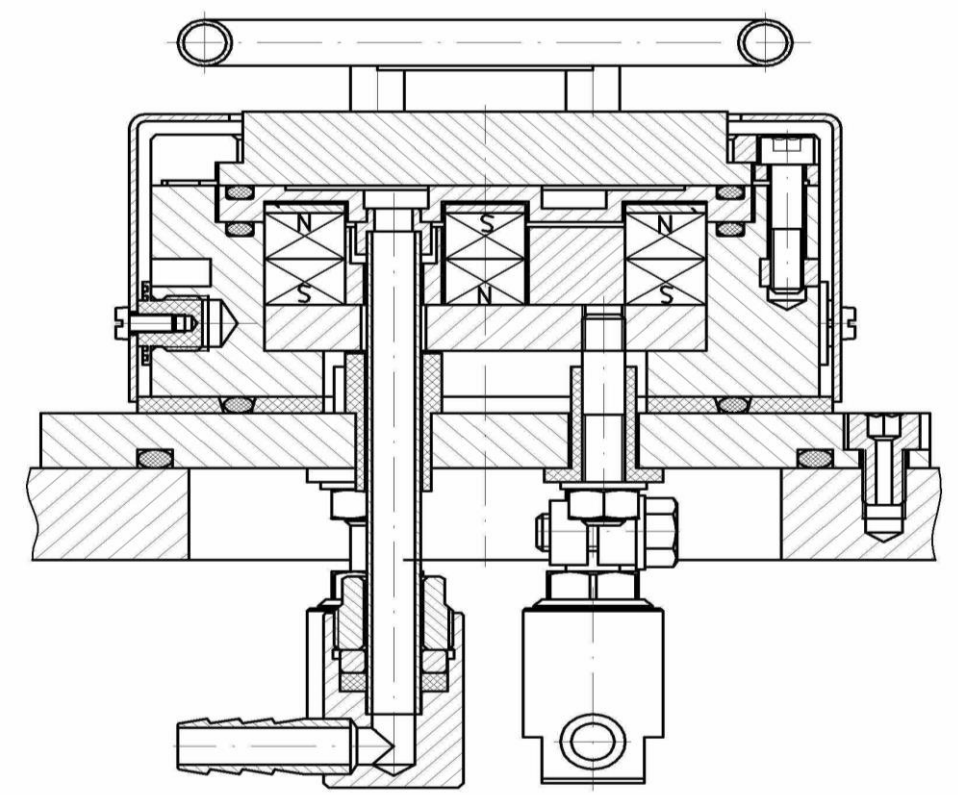


Рис. 3.26. Конструкция магнетронного источника в поперечном сечении

Данная конструкция обеспечивает оптимальный расход материала мишени.

Рис. 3.27. Магнетронный источник

Дуговое распыление.

Суть вакуумного дугового осаждения состоит в возбуждении сильноточного низковольтного дуговой разряда между катодом и анодом в условиях высокого вакуума (р = 10^{-3} Па). Вакуумный дуговой разряд поддерживается за счет продуктов эрозии одного из электродов, происходящих в локальных пятнах. Схема вакуумного дугового испарителя представлена на рис. 3.28.

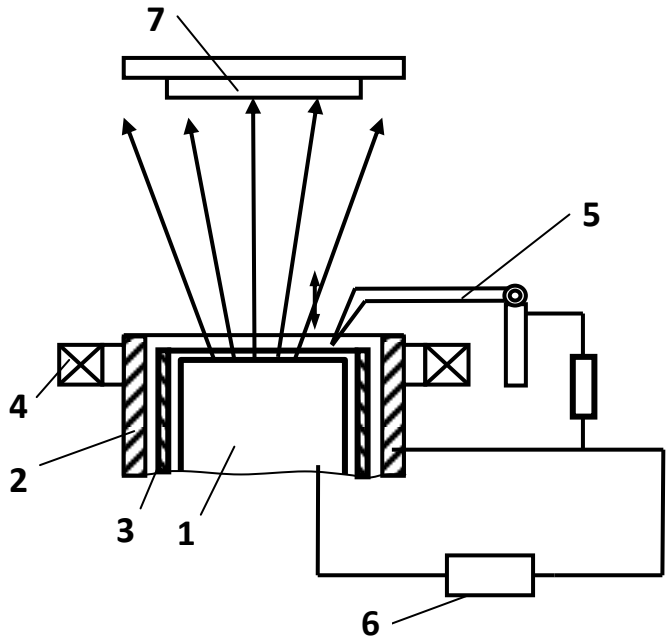


Рис. 3.28. Схема вакуумного дугового испарителя.

1 - катод; 2 - анод; 3 - экран; 4 - соленоид; 5 - устройство поджога дуги; 6 - источник питания вакуумной дуги; 7 - подложка.

К достоинствам метода осаждения тонких пленок дуговым разрядом в вакууме относятся:

- практически неограниченная электрическая мощность;

- высокий коэффициент испаряемых частиц Ки;

- возможность получения пленок сплавов, оксидов, нитридов, карбидов и других соединений, причем как путем использования мишеней из этих материалов, так и реактивным методом;

- отсутствие необходимости в дополнительном газе для ионизации;

- скорость осаждения- максимально возможная.

К недостаткам относятся наличие в потоке осаждаемого вещества капельной фазы, нерегулируемая энергия частиц и относительная сложность конструкции дуговых испарителей.

Конструкция дугового источника показана на рис. 3.29.

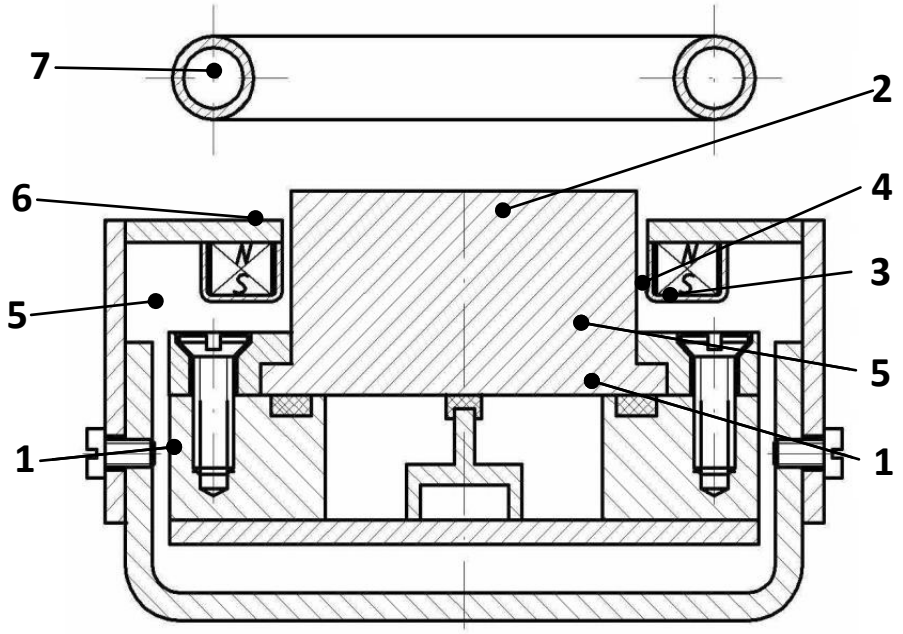


Рис. 3.29. Схема конструкции дугового испарителя.

Дуговой испаритель представляет собой закреплённую на холодильнике 1 мишень 2 из распыляемого материала (титана, алюминия и т.д.). Мишень закрепляется по периметру четырьмя прижимами 3 и винтами 4 к холодильнику 1. Мишень изготавливается из напыляемого материала размерами 346*65 мм и толщиной 30 мм. Холодильник 1 имеет каналы для водяного охлаждения.

Достоинством данной конструкции является прямое охлаждение мишени за счёт непосредственного контакта с жидкостью. Герметизацию обеспечивает прокладка 5. Для подачи жидкости в каналы охлаждения используются две диагонально расположенные трубки, приваренные к холодильнику. Дуговой испаритель установлен на основание 6 и изолирован от него с помощью фторопластовых прокладок. К основанию 6 прикреплен экран 7 , по периметру которого крепится магнитная система 8, набранная из постоянных магнитов. Магнитная система формирует магнитное поле для оптимального, равномерного распыления мишени.

Анод 9 представляет собой трубку диаметром 12 мм толщиной 2мм, в который подаётся охлаждающая жидкость.

Общий вид дугового испарителя показан на рис. 3.30

Рис. 3.30 . Общий вид дугового испарителя

Анод имеет возможность регулировки расстояния до мишени для выбора оптимального режима напыления при работе установки.

Так как трубки анода для качественного отвода тепла расположены рядом друг с другом с одного конца дугового распылителя, то возникает необходимость в дополнительной опоре для повышения прочности

конструкции. Для этого служит стойка, которая крепится на противоположном конце испарителя, которая также имеет возможность регулировки высоты.

Устройство запуска дуги включает в себя стержень диаметром 6 мм, в котором винтом закреплён пусковой электрод. Стержень зажат в корпусе резиновой прокладкой и имеет возможность перемещаться, инициируя запуск дуги при начале распыления.

Для отработки режимов дугового распыления использовалась вакуумная установка УВН75-Р3 (рис. 3.31)

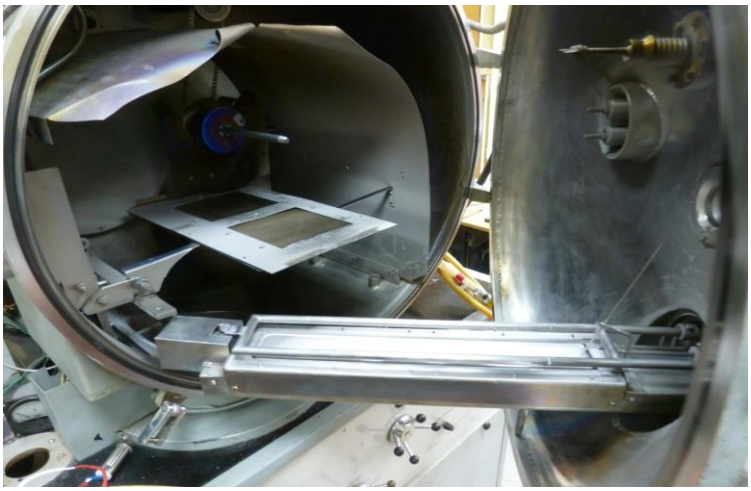


Рис. 3.31. Дуговой источник в вакуумной установке УВН75-Р3.

3.2.5. Разработка вакуумной технологии металлизации на бусофита.

Технологический процесс нанесения наноразмерных функциональных тонких пленок. Нанесение тонких пленок осуществляется на вакуумных установках, оснащенных электрофизическими устройствами распыления мишеней. Используются два вида устройств: протяженные магнетронные источники и протяженные дуговые источники. Каждый вид источников

обладает своей особенностью распыления мишени. Схематическая конструкция и принцип работы протяженного магнетрона представлены на рис 3.32

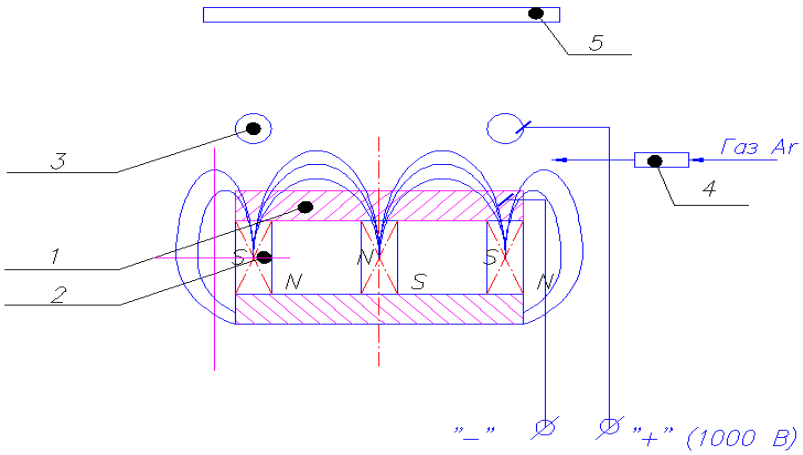


Рис. 3.32. Схема поперечного сечения протяженного магнетрона: 1 катод – мишень; 2 – магнитная система; 3 – анод; 4 – напуск газа; 5 – подложка.

Магнетронный источник на схеме представляет собой токопроводящую пластину -*1* любого материала, которая является катодом – мишенью; магнитную систему – *2*, создающую выпуклой формы область рассеянного поля между полюсами над верхней поверхностью мишени. Эти магнитные силовые линии по форме напоминают выпуклую оптическую линзу, поэтому для простоты рассуждений назовем эту область магнитных линий «магнитной линзой»; анод – *3*– полая металлическая трубка для охлаждения; катод и анод подсоединены к источнику постоянного тока высокого напряжения (до 1000 В); имеется подвод рабочего газа – *4*; подложка – *5*, на которую осаждается распыляемый материал. Вся эта конструкция помещается в рабочий объем вакуумной камеры и откачивается до глубокого вакуума ($P_{кам} = 2\times10^{-5}$Тор).

Для получения на подложке пленок чистых металлов или их сплавов в качестве рабочего газа используются инертные газы, чаще всего – аргон. При этом отмечается, что стехиометрический состав сплавов металлов сохраняется, а вот структурный состав чаще всего отличается от исходного состава мишени.

На новой титановой мишени магнетрона толщиной 12 мм были сняты важные для технологических процессов зависимости:

1. Зависимость скорости нанесения от тока разряда;
2. Зависимость скорости нанесения от давления аргона.

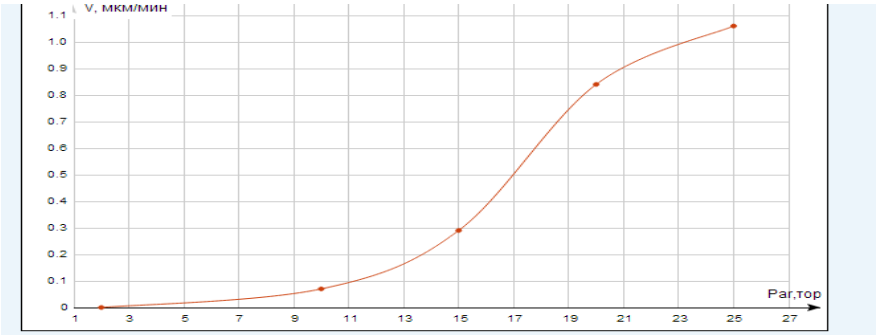


Рис. 3.33 Зависимость скорости нанесения титана от тока разряда при постоянном давлении аргона $P_{Ar}=2\times10^{-3}$тор.

В начальный момент после включения источника питания и плавной подачи напряжения на катод до величины 300÷350 В скачкообразно над мишенью образуется плазма. Напряжение тут же падает до величины 200÷250 В и амперметр показывает ток порядка 1÷2 А. При дальнейшем увеличении напряжения будет увеличиваться ток разряда до 10 А, а напряжение остается прежним 200÷250 В. Этот процесс называется «отбивкой» мишени. Из мишени удаляется внедренный газ и с поверхности сбивается окисная пленка. Минут через 5÷10 напряжение плавно увеличивается до 450÷500 В, это свидетельствует о том, что очистка мишени окончилась и с мишени летит поток атомарных частиц металла.

На рис 3.33 показана зависимость скорости нанесения титана от давления аргона при постоянном токе разряда $I_{раз}$=25 А. На рисунке четко обозначилась область рабочих давлений аргона 1×10^{-3} тор<$P_{раб}$< 5×10^{-2} тор. В начале координат предел по давлению ограничивается неустойчивой работой магнетрона. Плазма загорается при давлении $P=8\times10^{-4}$тор и до давления $P=1{,}2\times10^{-3}$ тор плазма мерцает, идут постоянные пробои и часто гаснет, т.е. работает неустойчиво. При более высоком давлении $P_{раб}$> 5×10^{-3}тор плазма устойчиво горит, но резко падает скорость нанесения и стремится к нулю уже при давлении $P_{раб}\leq5\times10^{-1}$тор.

На рис 3.34 показана зависимость скорости нанесения титана на подложку от тока разряда при постоянном давлении аргона. В начале графика скорость нанесения не превышает 0,1 мкм/мин. На участке графика от 10 до 20 А скорость резко увеличивается от небольшого изменения тока. Только в диапазоне токов 20÷25 А наблюдается стабильная скорость нанесения. Она ограничивается предельными значениями параметров источника питания $U_{хх}$=900 В; $I_{кз}$=30 А.

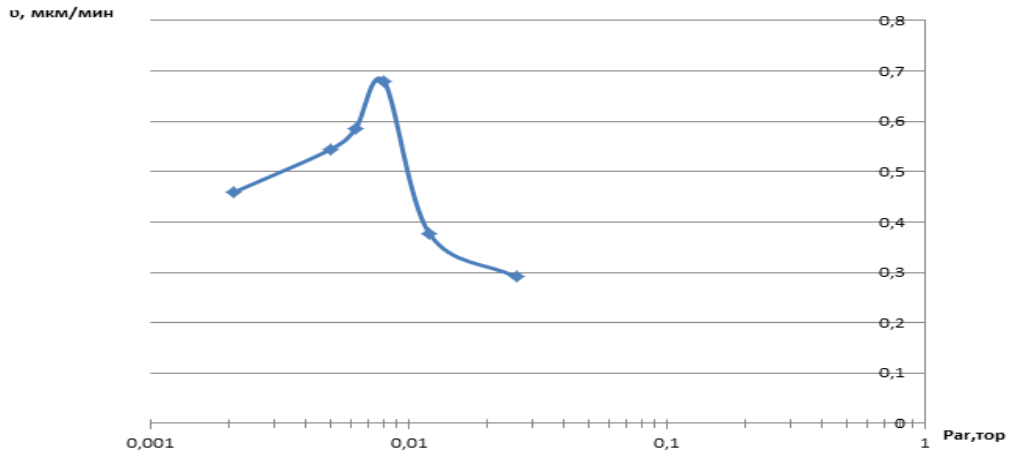


Рис. 3.34 Зависимость скорости нанесения титана от давления аргона при постоянном токе разряда $I_{раз}$=25 А.

Максимальная скорость нанесения находится в пределах давлений аргона 5×10^{-3} тор<$P_{раб}$<9×10^{-3} тор. Экстремальные значения скорости нанесения титана достигают более 1мкм/мин при движении подложки. Магнетроном наносится покрытие чистого титана на подложку из Бусофита. Цель работы: получить токопроводящее покрытие с малым удельным сопротивлением.

3.2.6. Технические характеристики основных материалов для электролитической ячейки

В настоящем разделе диссертации представлены результаты разработки конструкторско-технологической документации на изготовление электродных материалов, используемых при производстве базовых элементов электролитических ячеек.

Установка металлизации рулонных материалов

Установка предназначена для металлизации ленты активированной углеродистой ткани типа “Бусофит”, используемой при производстве электролитических ячеек.

В основу технологического процесса, выполняемого на установке, лежит способ вакуумного распыления титана с помощью магнетронных источников и конденсации его паров на углеродистую тканевую ленту, перематываемую в вакуумной камере модуля над тремя зонами испарения. Магнитное поле специальной формы вводится в межэлектродную зону, заставляя электроны в плазме разряда, концентрируемой над поверхностью мишени, перемещаться по специальным траекториям вокруг силовых линий магнитного поля, направленных параллельно мишени, увеличивая эффективность ионизации газовых молекул. Плотность ионного тока при этом способе на два порядка выше обычного диодного катодного распыления, а, следовательно, больше и скорость распыления материала мишени.

Основные характеристики материала приведены в таблице 3.4.

Таблица 3.4. Спецификация на ткань «Бусофит».

	Бусофит - Т-1		**Бусофит - Т**			**Бусофит ТМ-4**	
	040	**055**	**040**	**055**	**060**	**040**	**055**
Поверхностная плотность, г м~	140 ±20	110 ±20	240 ± 25	200± 25	190 ±30	790± 50	740± 50
Содержание золы %, не более	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5
Разрывная нагрузка по основе Н, не менее	250	150	350	200	500	800	500
Ширина, см	49 ± 3	48±3	49 ±3	48 ±3	48 ±3	49±3	48±3
Адсорбционная активность по метиленовому голубому, $см^3$/г, не менее	250	400	250	400	300	250	400
Адсорбционная активность по йоду %, не менее	110	130	110	130	140	110	130
Предельный объем сорбционного пространства по парам бензола, $см^3$/г, не менее	0,35	0,55	0,35	0,55	0,60	0,35	0,55

3.3. Выводы

1. Создана вакуумная рулонная установка магнетронного нанесения металлов на углеродную основу. Ширина ленты до 60мм, три магнетрона, обеспечивающие скорость нанесения по титану до 1мкм/мин на неподвижную подложку.

Вакуумная рулонная установка с объемом камеры более 1,5 $м^3$ для нанесения металлических покрытий на рулонный материал, находящийся на лентопротяжном механизме. Способ нанесения металла - магнетронный, допускается использование дугового метода.

2. Отработаны методики нанесения пористых слов Ti на отдельно взятое волокно рулонной основы из углерода. Толщина покрытия составляется 0.5-3мкм. Пористость исходного материала не изменилась.

3. Эти выводы были созданы по результатам исследования емкости электролитических ячеек на чистом и металлизированном Бусофите.

ГЛАВА 4. РАЗРАБОТКА ТЕХНОЛОГИИ ИЗГОТОВЛЕНИЯ И ИССЛЕДОВАНИЕ ПАРАМЕТРОВ ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОГО ОБРАЗЦА ЭЛЕКТРОЛИТИЧЕСКОЙ ЯЧЕЙКИ С ЭЛЕКТРОЛИТОМ НА ОСНОВЕ ПОЛИВИНИЛОВОГО СПИРТА И ФОСФОРНОВОЛЬФРАМОВОЙ КИСЛОТЫ.

Процесс заполнения композиционным электролитом предъявляет особые требования к связующему веществу. Важнейшими являются низкая вязкость, низкий экзотермический пик и жизнеспособность. Чем связующее менее вязкое, тем оно быстрее пропитывает набор армирующих материалов. Поэтому в процессе заполнения применяют электролиты с низкой вязкостью. Отверждение электролита сопровождается выделением тепла (экзотермическая реакция). К характеристикам электролита относится экзотермический пик, т.е. максимальная температура, достигаемая при отверждении. Поскольку электролитом будет пропитываться сразу весь набор пористых материалов, толщина которых может достигать 60 мкм, высокая температура экзотермического пика может кристаллизовать матрицу, для этого добавлены УНТ в электролит, обеспечивающий низкий экзотермический пик. Жизнеспособность особенно важна при пропитке большого пакета. Для них важно чтобы процесс был завершен до начала кристаллизации. В заполнении применяют связующее вещество УНТ с длительным временем полимеризации.

4.1. Экспериментальная вакуумная установка пропитки оболочек СИИТ

Общий вид экспериментальной вакуумной установки для пропитки представлен на Рис 4.1. Внутри стеклянного колпака установлены терморегулируемые нагреватели, создающие необходимую для пропитки температуру. Для удаления выделяющихся из элементов газов и паров воды, вакуумная камера имеет постоянно работающий вакуумный насос НВЗ-20.

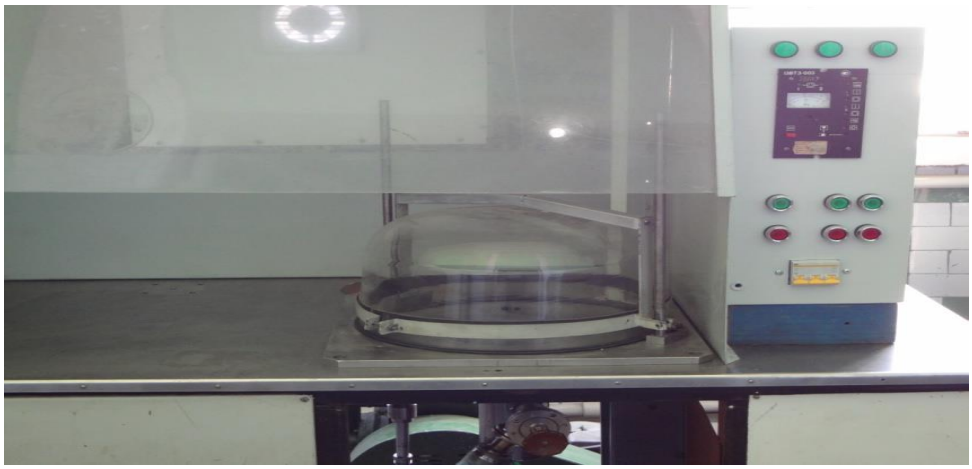


Рис. 4.1. Вакуумная установка для пропитки

Схема установки представлена на Рис 4.2. Установка состоит из вакуумной камеры А3, камеры обезгаживания композиционной жидкости А1 и вакуумного насоса N1. Производительность насоса выбрана исходя из допустимой величины натекания атмосферного воздуха в камеру и газ выделения композиционной жидкости. Пропиточный композиционный электролит, поступающий в камеру пропитки, предварительно нагревают и вакуумируют в специальном термостате. В камере пропитки автоматически поддерживается постоянный уровень предварительно обработанного композиционного электролита в емкости А5.

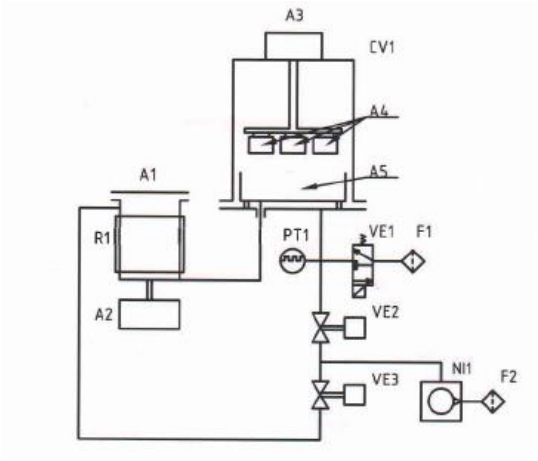


Рис.4.2. Схема установки для пропитки и полимеризации

А1- камера обезгаживания композиционного электролита;

A2, A3-подъемник;

A4-обрабатываемые изделия;

A5 –ванна с полимерным композиционным электролитом;

CV1-камера вакуумная;

F1, F2- фильтр MS4-LF+1/4 -C RM , «ФЕСТО»;

PT1- преобразователь ПМТ -6-3-М1; R1 – нагреватели; VE1 - распределитель электропневматический 638-150AGE 3/2-1/8;

VE2, VE3- клапан Dy25 HV

4.2. Исследование лабораторной технологии процесса пропитки собранных элементов СИИТ композиционным электролитом

Непосредственно перед процедурой пропитки (Рис.4.3) изделия должны быть очищены и высушены с учетом их характеристик, чтобы герметизирующее средство могло беспрепятственно проникнуть в пустые поры и заполнить их.

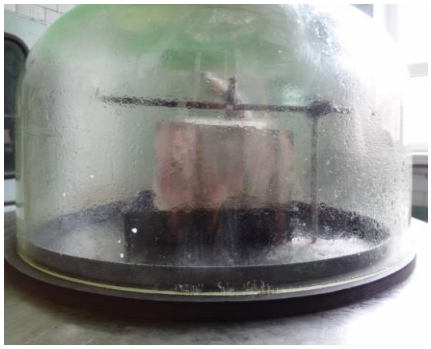


Рис 4.3 Заполнение электролитом элементов под колпаком вакуумной установки

После закрытия крышки резервуара при помощи вакуумного насоса в нем создается вакуум не менее 10 Па, и таким образом из открытых пор удаляется воздух. После этапа «вакуумной сушки» открывается заливной клапан, и пропиточный электролит подается из резервуара хранения в резервуар для пропитки до тех пор, пока загруженная оболочка не будет полностью покрыта

им. Вакуумный насос продолжает работу для поддержания вакуума. Уже во время подачи электролита открытые поры частично заполняются для предотвращения воздушного сопротивления, и впитываются в поры благодаря капиллярному эффекту.

По окончании этапа «вакуумного увлажнения» прекращается создание вакуума и восстанавливается атмосферное давление. Из-за разницы давлений вакуума в порах и атмосферного давления в резервуаре происходит полное заполнение открытых пор вплоть до мельчайших разветвлений. По окончании этапа «восстановления давления» электролит всасывается вакуумом обратно в запасной резервуар, открывается крышка резервуара для пропитки, оболочки извлекаются и перемещаются в зону стекания. В резервуар для пропитки сразу же можно поместить новую загрузочную партию. В зоне стекания происходит удаление излишков электролита с поверхности обрабатываемых оболочек путем их вращения. Стекающий электролит подается обратно в резервуар хранения и может быть использован для последующих операций.

Готовые к пропитке элементы накопителей А4 загружаются в кассеты, которые затем помещаются в камеру пропитки. Включается откачка, при этом мерная емкость А5 заполняется полимерным композиционным электролитом и кассеты с элементами погружаются в КЭ. Где кассеты выдерживаются еще несколько минут, после чего происходит напуск воздуха и в камере создается избыточное давление, под действием которого материал сливается в расходный бак. На окончательном этапе производится центрифугирование для удаления полимерного композиционного материала с поверхности электродов, что позволяет достичь малых расходов полимерного композиционного материала. Общая продолжительность процесса пропитки от загрузки камеры пропитки до выемки из камеры полимеризации составляет не более 15 мин., в том числе сам процесс пропитки не более 5 мин. При обезгаживания КЭ вакуумный насос

откачивает воздух, выделяющийся при вспенивании КЭ, которое является следствием бурного выделения содержащихся в продукте газов.

Вакуумная установка для пропитки (Рис 4.2) состоит из вакуумной камеры А3, камеры обезгаживания композиционной жидкости А1 и вакуумного насоса N1. Производительность насоса выбрана исходя из допустимой величины натекания атмосферного воздуха в камеру и газа выделения композиционной жидкости. Снаружи камера покрыта теплоизоляцией, внутри установлены терморегулируемые нагреватели, создающие необходимую для пропитки температуру. Кроме этого, для удаления газов и паров воды, выделяющихся из элементов накопителей, вакуумная камера имеет постоянно работающий вакуумный насос. Пропиточный композиционный электролит, поступающий в камеру пропитки, предварительно нагревают и вакуумируют в специальном термостате-дегазаторе. В камере пропитки автоматически поддерживается постоянный уровень предварительно обработанного композиционного электролита в мерной емкости А5.

Технологический процесс

В оболочках накопителя с противоположной стороны заливного отв. пробить по шаблону иглой 2 отв. для крепления подвесок. В пробитые отв. оболочек вставить подвески. В заливные оболочки вставить фторопластовые трубки ø 1 мм, L=10 мм. Включить насос установки заполнения электролитом, предварительно убедившись, что клапан откачки закрыт. Насос прогреть в течение 10-15 мин. С установки снять стеклянный колпак, подвесить на приспособление оболочки, ограничив их смещение по стержню зажимами. Поворотом приспособления с оболочками определить место расположения ванны для электролита и установить ванну. Отвести в сторону приспособление с оболочками. В ванну залить горячий электролит. Установить стеклянный колпак на место, плотно прижав его к прокладке. Вращением штурвала открыть

клапан откачки, контролируя давление по мановаккуометру. При достижении давления (-0,7кг/см²) уменьшить вращением штурвала скорость откачки.

Наблюдать за процессом обезгаживания. Вращением штурвала регулировать степень разряжения, не допуская образования большого количества пузырей. По окончанию обезгаживания поворотом приспособления расположить оболочки над ванной и опустить приспособление таким образом, чтобы заливные отверстия оказались в электролите. В таком положении оболочки выдержать в течение 1 мин. Закрыть клапан откачки полностью. Выключить насос. Произвести напуск воздуха в колпак. Выдержать оболочки под колпаком в течение 15 мин. Снять колпак, снять оболочки с приспособления, снять подвески с оболочек, извлечь фторопластовые трубки пинцетом. Слить оставшуюся жидкость в ванне для электролита в емкость. Промыть оболочки водой, протереть салфетками.

4.3. Характеристика и сборка элемента СИИТ

Характеристика элемента СИИТ:

1. Полимерная вакуумная оболочка

2. Электродная фольга типа – лента пористая марки Х18Н15-ПМ (ФНС-5) ТУ 14-1-1400-75. Предел прочности при растяжении – не менее 4,5 кг/мм^2. Размеры 14х80х0,2мм.

3. Нетканый материал (стеклохолст + УНТ «ТАУНИТ-М»). Применение стеклянного микро волокна помогает уменьшить саморазряд батареи и снизить расход активного материала.

4. Сепаратор изготовлен из электролитической ячейки бумаги тип II КЭ-2 толщиной 27мкм с размерами 62×52мм, 2шт.

5. Полимерный электролит – ПВС + фосфорно-вольфрамовая кислота “Век тон”. Увеличение емкости и срока работы элемента, достигаемой путем применения активного материала.

Сравнительная таблица приготовления элементов СИИТ

Таблица 4.1 приготовления элементов СИИТ

Элемент накопителя энергии			
	1	**2**	**3**
1 Состав элемента	Габаритные размеры 74 ×65×0,6мм Масса 6г -Контактные электроды сталь с размерами 50×0,1мм, 2шт - Сепаратор - Ткань из вискозной нити, ”БУСОФИТ Л” - Электролит	Габаритные размеры 74×65×0,6мм Масса 4,5г -Контактные электроды сталь с размерами 50×0,1мм, 2шт - Сепаратор - Ткань из вискозной нити, ”БУСОФИТ Л” - Электролит	Габаритные размеры 74×65×0,6мм Масса 5г -Контактные электроды сталь с размерами 50 ×0,1мм, 2шт - Сепаратор - Нетканый материал - Стеклохолст - Электролит
2 Состав электролита	Дистиллированную воду двойной очистки 150 мл, добавляется поливиниловый спирт (ПВС)-12г,фосфорно-вольфрамовая кислота “Вектон” 12г	Дистиллированную воду двойной очистки 150 мл, добавляется поливиниловый спирт (ПВС)-12г,фосфорно-вольфрамовая кислота “Вектон” 12г	В дистиллированную воду двойной очистки 150 мл, добавлялся поливиниловый спирт (ПВС)-12г,фосфорно-вольфрамовая кислота “Вектон” 12г, углеродный материал Таунит М 10г
3 Порядок приготов	В дистиллированную воду двойной очистки 150 мл, добавлялся	В дистиллированную воду двойной очистки 150 мл, добавляется	В дистиллированную воду двойной очистки 150 мл, добавлялся

ления электролита	поливиниловый спирт (ПВС) 12г, осуществляется набухание в течение 24ч, далее нагрев до 115°С с перемешиванием при 420 об/мин в течение 1ч. Далее добавлялась фосфорно-вольфрамовая кислота “Вектон” 12г, состав перемешивался при 420 об/мин с нагревом до 115°С в течение 1ч.	поливиниловый спирт (ПВС) 12г, осуществляется набухание в течение 24ч, далее нагрев до 115°С с перемешиванием при 420 об/мин в течение 1ч. Далее добавляется фосфорно-вольфрамовая кислота “Вектон” 12г, состав перемешивается при 420 об/мин с нагревом до 115°С в течение 1ч и в нагретом состоянии поступает на вакуумную пропитку.	поливиниловый спирт (ПВС) 12г, осуществляется набухание в течение 24ч, далее нагрев до 115°С с перемешиванием при 420 об/мин в течение 1ч. Далее добавлялась фосфорно-вольфрамовая кислота “Вектон” 12г, углеродный материал Таунит М 10г, состав перемешивался при 420 об/мин с нагревом до 115°С в течение 1ч.

4.4 Обоснование выбора и разработка корпуса СИИТ и вспомогательных материалов

Конструкция базовой ячейки СИИТ выбиралась исходя из принципа максимальной функциональности. Вся конструкция СИИТ делится на две части.

Одна часть функциональная, в которой накапливается максимальная энергия. Вторая часть обеспечивает работу функциональной части базовой ячейки СИИТ. К функциональной части относится электродный материал на основе бусофита и электролит. Это два составляющих элемента, обеспечивающие форматирование двойного электрического слоя, на котором накапливаются электрические заряды. Чем больше масса функциональной части в изделии, тем больше удельная энергоемкость $(E)_{уд}$). К обеспечивающей части относятся токосъемники, токоотводы, сепаратор и корпус базовой ячейки СИИТ.

Чем меньше в изделии масса обеспечивающей, тем больше удельная энергоемкость. Математическое выражение принципа максимальной функциональности имеет вид:

$\frac{m_ф}{m_0 + m_ф} \to \max$,где $m_ф$ – масса или вес функциональной части, а m_0 - масса или вес обеспечивающей части. Исходя из этого принципа конструкция базовой ячейки представляет из себя две последовательно соединенных электролитические ячейки, соединенных друг другом через сепаратор. При такой конструкции коэффициент выражается формулой:

$$K = \frac{m_ф}{m_0 + m_ф}$$

Для конструкции, состоящей из 8 слоев бусофита размером 100×100 мм :

$$K = \frac{65{,}6\ г}{80{,}3\ г} = 0.82$$

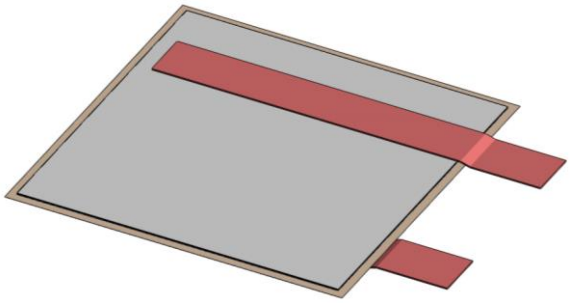
При увеличении числа слоев бусофита коэффициент функциональности будет расти. Исходя из конструкции базовой ячейки СИИТ определялись основные технологии ее сборки.

4.5. Исследования технологии сборки СИИТ и разработка лабораторной технологии

Технология сборки базовой ячейки определяется использованием перспективного полимерного корпуса, который хорошо зарекомендовал себя

при создании литиевых батарей. Поэтому основные технологические операции сборки - это запайка и герметизация полимерного корпуса, сборка пакетов из электродных материалов и вакуумная герметизация собранных пакетов в вакууме. Вакуумная герметизация обеспечивает не только высокое качество соединения сборочных единиц, но и экологическую безопасность СИИТ. При вакуумной герметизации составляющие электролита не попадают в окружающую среду, и изделие в целом является экологически безопасным.

Рис. 4.4. а)Бусофит чистый *б) Бусофит с пленкой титана (дуговое напыление)*



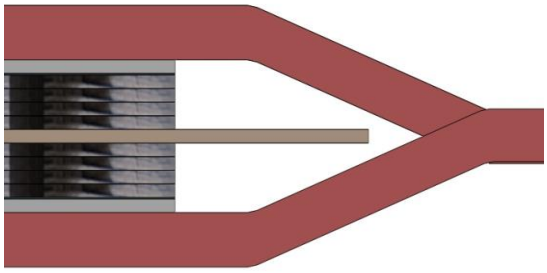


Рис. 4.5. Сборка СИИТ без корпуса *Рис. 4.6. Структура сборки СИИТ без корпуса*

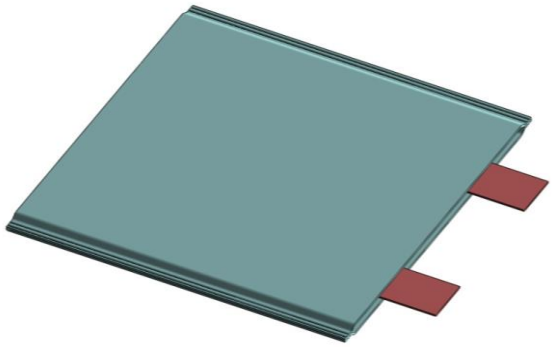


Рис. 4.7. Сборка СИИТ в корпусе

без электролита

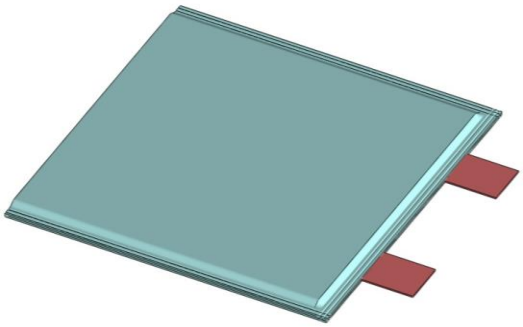


Рис. 4.8. Сборка СИИТ в корпусе

после герметизации

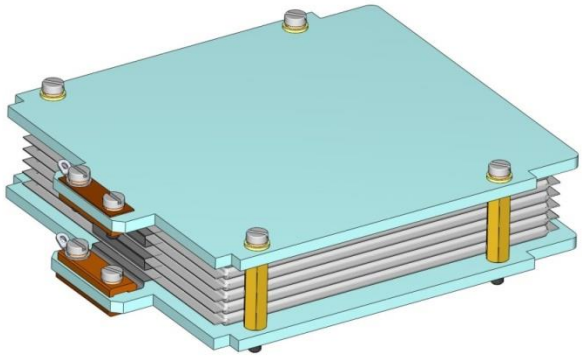


Рис.4.9. Общий вид блока СИИТ- СКС

Пакет внутренней части электролитической ячейки состоит из листов бусофита, которые располагаются друг над другом в виде пакета (Рис.4.9)

Технология сборки базовой ячейки определяется использованием перспективного полимерного корпуса, который хорошо зарекомендовал себя при создании литиевых батарей. Поэтому основные технологические операции сборки – это запайка и герметизация полимерного корпуса, сборка пакетов из электродных материалов и вакуумная герметизация собранных пакетов в вакууме (рис. 4.10).

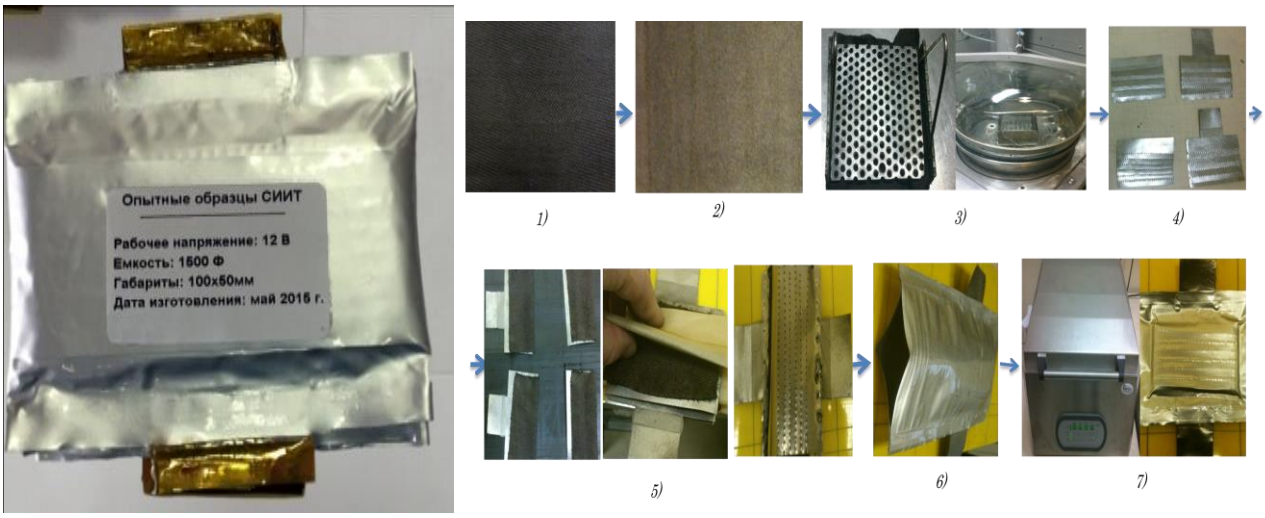


Рис. 4.10. Технология сборки электролитической ячейки

Первая операция- это входной контроль элементов и материалов. Производится визуально, на наличие видимых нарушений. Следующая операция- это соединение токосъемников с токоотводом с помощью серебряной пасты. Операция выполняется при изготовлении макетных образцов вручную с помощью специального ракеля и терм шкафа при температуре 120 ℃ ± 5℃ в опытно-промышленном и серийном производстве на специализированном автоматизированном оборудовании.

Следующая операция- формирование пакета внутренней части электролитической ячейки в соответствии со схемой, представленной на рис. 4.11. При изготовлении макетных образцов операция выполняется вручную, а в серийном производстве на специализированном автоматизированном оборудовании. В диссертации технология создания пакета внутренней части электролитической ячейки состоит из следующих операций:

Рис. 4.11. Принципиальная схема изготовления пакета внутренней части электролитической ячейки.

Более подробная документация будет разработана на стадии КД и ТД.

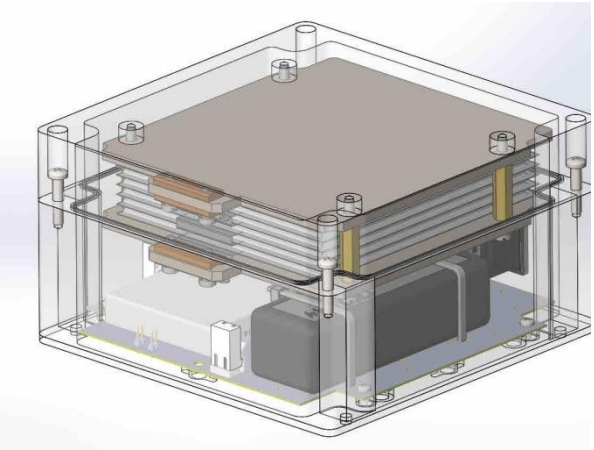


Рис.4.12. Опытные образцы СИИТ *Рис.4.13. Общий вид СИИТ с блоком СКС*

Блок сверхъемких электролитических ячеек используется в качестве накопителей энергии в комбинированных накопительных устройствах. Блок СИИТ состоит из нескольких ячеек, в качестве которых используются электролитические ячейки с двойным электрическим слоем, обладающие очень высокой электрической емкостью (до несколько тысяч фарад). Для получения повышенного рабочего напряжения электролитические ячейки соединяются последовательно в блок. При этом рабочее напряжение увеличивается и становится равным сумме рабочих напряжений, а электрическая ёмкость уменьшается пропорционально количеству ячеек.

Рис.4.14. Опытные образцы комбинированного СИИТ

4.6. Результаты тренировки электролитической ячейки

Пороговые напряжения и токи зарядки задавались в виде уставов на дисплее стенда. Количество циклов «заряда-разряда» устанавливалось экспериментально и регистрировалось на компьютере, также как и текущие значения токов и напряжений в течение цикла. Характерный вид циклической диаграммы напряжения «заряда-разряда» представлен на рисунке 4.15.

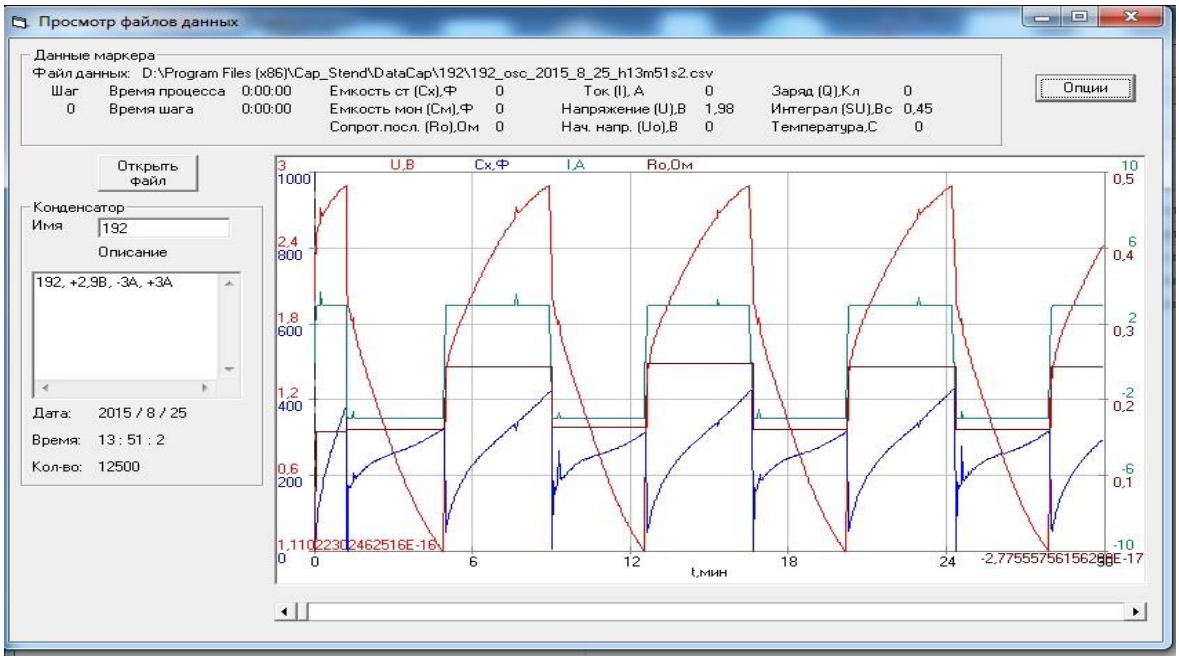


Рисунок 4.15- Характерный вид циклической диаграммы напряжения «заряда-разряда» электролитической ячейки (выделен красным цветом)

Зависимости изменения сопротивления утечки ячеек (рис. 4.16), изменения емкости электролитической ячейки (рис. 4.17) и рабочего напряжения ячейки СИИТ (рис. 4.18) свидетельствуют о необходимости проведения «тренировки» ячейки перед эксплуатацией изделия, т.к. тренировка электролитической ячейки уменьшает ток утечки, повышает рабочее напряжении и стабилизирует рабочие характеристики.

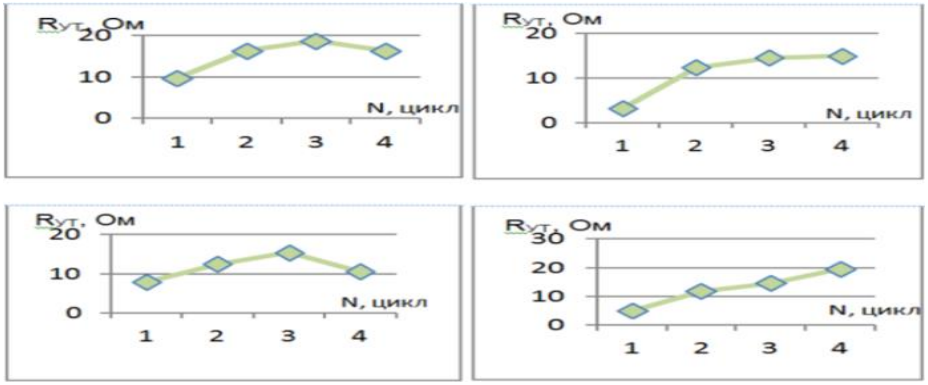


Рис. 4.16. Зависимости изменения сопротивления утечки ячеек от циклов «заряда-разряда»

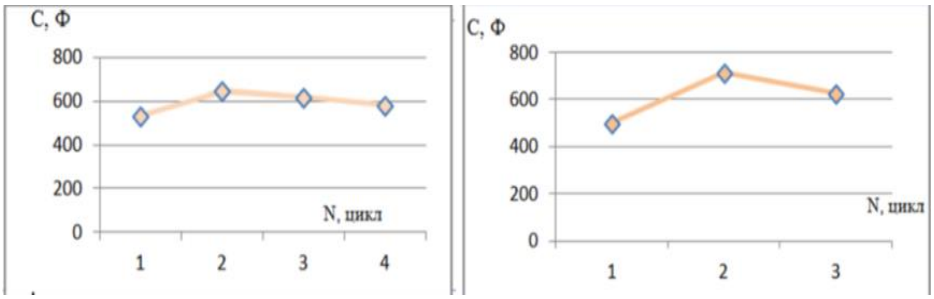


Рис. 4.17. Зависимости изменения емкости электролитической ячейки от количества проведенных циклов «заряда-разряда».

На приведенных зависимостях по оси абсцисс отложено число интервалов времени, в каждом из которых ячейки подвергались 100 циклам «заряда-разряда». По оси ординат отложено значение емкости ячеек СИИТ. Между интервалами делались выдержки 10-15 минут. С увеличением числа циклов «заряда-разряда» увеличивается рабочее напряжение ячеек СИИТ. Изменение

рабочего напряжения ячейки СИИТ в зависимости от числа циклов «заряда-разряда» показано на рисунке 4.18.

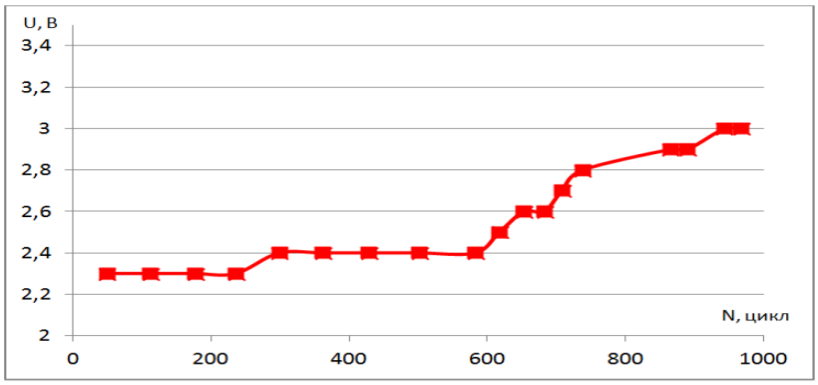


Рисунок 4.18 - Зависимость рабочего напряжения ячейки СИИТ от числа циклов «заряда-разряда»

На приведенной зависимости по оси абсцисс отложено число циклов «заряда-разряда», по оси ординат - рабочее напряжение электролитической ячейки в вольтах. Из графика видно, что после 800-1000 циклов «заряда-разряда» достигается рабочее напряжение на ячейках Up=2,7-2,8 В.

В результате проведенных экспериментов были определены режимы тренировки электролитических ячеек СИИТ. После проведения тренировки были проведены измерения параметров электролитических ячеек, результаты которых сведены в *таблицу 4.2*.

В таблице 4.2 приняты следующие обозначения:

— Uз1, В – напряжение, заданное на стенде в виде уставки;

— Uз2, В – напряжение, до которого заряжается ячейка;

— Rн, Ом-сопротивление нагрузки, на которое разряжается измеряемая электролитическая ячейка;

— С, Ф – измеренная емкость электролитической ячейки.

Таблица 4.2– Параметры электролитических ячеек после проведения тренировки

№ обр	Uз1. В	ESR, Ом	C, Ф	Uз2. В	Электролит
1	2.2	0.2	837	2.9	Полимерный
2	2.3	0.232	867	3	Полимерный
3	2.5	0.275	1117	3	Полимерный
4	2.3	0.259	927	3	Полимерный
5	2.2	0.292	1237	3	Полимерный
6	2.4	0.321	1054	3	Полимерный
7	2.5	0.34	1229	3	Полимерный

Приведенные данные показывают, что измеренная емкость ячеек находится в диапазоне C=600-1200 Ф, а рабочее напряжение ячеек составляет Up=2,5-3,0В. Сопротивление утечки ячеек измерялось по специально разработанной методике, описанной ниже. В процессе тренировки изменяются параметры электролитических ячеек, в том числе ток утечки, или сопротивление утечки, которое по эквивалентной схеме подключено параллельно идеальному конденсатору. Для каждого из образцов были проведены циклы заряд–разряд со следующими параметрами.

Предельное напряжение заряда 2.5 В.

Предельное напряжение разряда 1 В.

Балластное сопротивление заряда 1 Ом.

Балластное сопротивление разряда 1 Ом.

Количество циклов заряда-разряда 20, 30, 40.

После каждой серии цикла проводилась оценка верхней границы тока утечки по методике изложенной выше. Ток утечки пересчитывался в сопротивление утечки. Результаты приведены на рис 4.19.

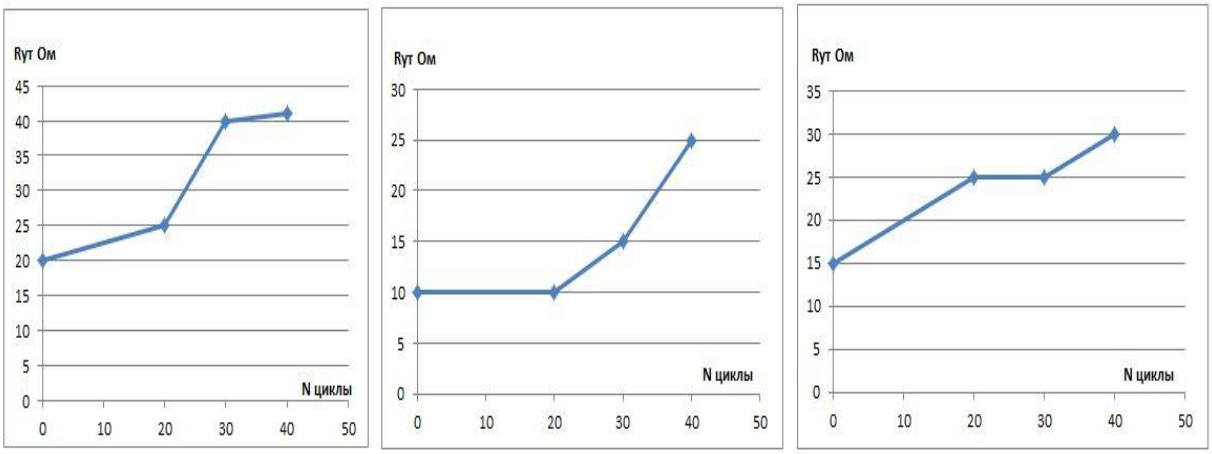


Рис 4.19 - Результаты измерений сопротивления утечки после тренировки

Таким образом, однозначно установлено, что тренировка электролитических ячеек уменьшает ток утечки.

Изготовление макета автономного интегрированного в корпус интеллектуального источника питания

Автономные интегрированные в корпус интеллектуальные источники питания предназначены для основного и резервного электропитания радиоэлектронного оборудования, работающего в стационарных и автономных режимах. При проектировании источников электропитания исходят из обеспечения максимального, пикового потребления энергии, характерного для переходного режима, что приводит к потенциальной избыточности источника. Кардинальным методом решения проблемы потенциальной избыточности источника представляется создание комбинированной энергоустановки физически или функционально состоящей из источника энергии и источника

мощности, при этом, источник энергии, обеспечивающий стационарный режим работы потребителя, может иметь существенно меньшую энергоемкость, а источник мощности, обеспечивающий переходный режим, будет работать существенно меньшее время.

Возможность создания таких комбинированных интеллектуальных источников тока возникла с разработкой и созданием сверхъемких электролитических ячеек, способных обеспечить работу потребителя в переходном режиме максимальных нагрузок. Автономный интегрированный в корпус интеллектуальный источник питания содержит несколько последовательно включенных сверхъемких электролитических ячеек, химический источник тока и систему управления, обеспечивающую оптимизацию режимов заряда/разряда и рекуперацию энергии.

Конструкция макета автономного интегрированного в корпус интеллектуального источника питания (рис 4.120) представляет собой заключенные в корпус блок сверхъемких электролитических ячеек, плату контроллера системы управления и химический источник тока.

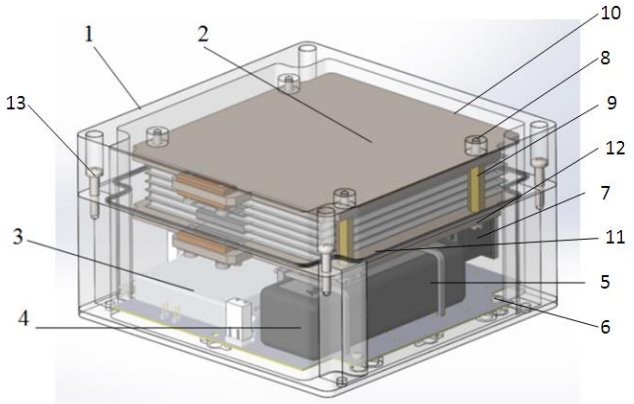


Рис 4.20 – Компоновка комбинированного СИИТ

1- корпус с крышкой, 2 – блок конденсаторных ячеек, 3 – плата контроллера, 4 – химический источник тока, 5 – нейлоновая стяжка, 6, 12, 13 – винт, 7 -

разъем, 8 – втулка, 9 – шпилька, 10 – пластина верхняя, 11 – пластина нижняя.

Сборка макета осуществляется по единичному технологическому процессу на специализированных рабочих местах предметно-замкнутых участков и предусматривает следующую последовательность операций:

1. Скомплектовать детали необходимые для сборки.
2. Установить на плату контроллера 3 нейлоновые стяжки 5 (две штуки) для последующего крепления химического источника тока 4.
3. Закрепить винтами 6 плату контроллера 3 в корпусе 1.
4. Установить разъем питания 7 в корпус 1 и подключить его к плате контроллера 3.
5. Установить химический источник питания 4 на плату контроллера 3 и закрепить его нейлоновыми стяжками 5.
6. Клеить втулки 8 к крышке корпуса 1.
7. Ввинтить шпильки 9 в приклеенные втулки 8.
8. Установить на шпильки 9 верхнюю пластину 10.
9. Варить последовательно, чередуя полярность, в пяти точках пять сверхъемких электролитических ячеек. Сложить «гармошкой» блок электролитических ячеек 2. Обмотать «гармошку» блока конденсаторов липкой лентой.
10. Установить блок конденсаторных ячеек, соблюдая полярность, на верхнюю пластину 10 между шпильками 9.
11. Установить на шпильки нижнюю пластину 11, тем самым фиксируя блок электролитических ячеек 2, и закрепить ее винтами 12.
12. Подключить блок электролитических ячеек 2 к плате контроллера 3
13. Установить крышку в сборе на корпус 1, обеспечивая прилегание. Закрепить крышку винтами 13.

Собранный и представленный на испытания макет автономного интеллектуального источника питания представлен на рис 4.21.

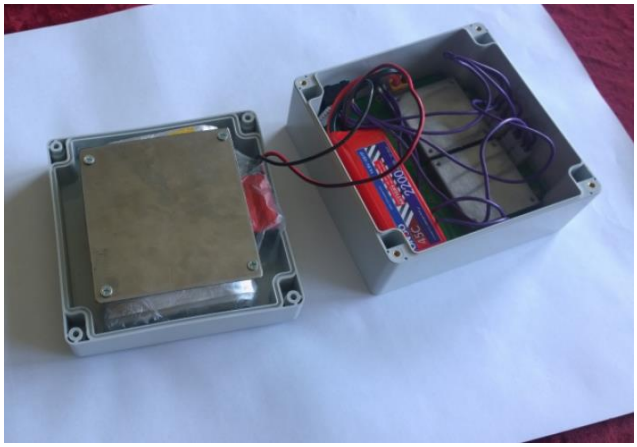


Рис 4.21 Макет автономного интеллектуального источника питания

4.7. Выводы

1. Разработана лабораторная технология вакуумной пропитки электродных материалов полимерным электролитом. Разработано макетное оборудование, состоящее из вакуумной системы, рабочей камеры, системы нагрева электролита и измерения вакуума.

2. Разработана методика измерения и тренировки сверхъемких электролитических ячеек. Создан стенд для тренировки и измерения рабочих параметров [внутреннее сопротивление(ESR), удельная энергоемкость (Вт*час/кг), время зарядки и разрядки ячейки, сопротивление утечки ($R_ч$)].

3. Разработана лабораторная технология сборки и герметизации электролитических ячеек в полимерный корпус.

4. Разработана технология тренировки макетных образцов электролитических ячеек.

5. Создан лабораторный технологический комплекс на основе разработанных базовых технологий:

1. Технология металлизации исходного суперпористого волокнистого материала с сохранением исходной высокоразвитой поверхности.
2. Технология изготовления полимерного электролита.
3. Технология пропитки электродных материалов электролитом.
4. Технология изготовления электролитической ячейки.
5. Технология измерения параметров и тренировки.
6. Изготовлены макетные образцы, которые позволили получить удельную энергоемкость на уровне 15-20вт*час/кг, ESR, мощность.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ И ВЫВОДЫ

В результате выполнения диссертационной работы получены и обоснованы следующие результаты:

1. Проведен анализ разработок перспективных электролитических ячеек и показано, что углерод в своих многочисленных формах является наиболее исследуемым объектом и широко используется для изготовления электродных материалов для электролитических ячеек. Основной задачей является достижение высоких значений удельной поверхности и малого сопротивления ЭЯ при сохранении низкой стоимости. Углеродные материалы с удельной поверхностью до 2000 $м^2$/г доступны в виде порошков, волокон, тканей, жгутов, и нано трубок. Наиболее перспективными материалом на основе углерода являются ткани, которые могут обрабатываться по рулонной технологии и позволяют в дальнейшие увеличивать рабочие напряжение ячейка за счет формирования на поверхности волокна диэлектрика. Поэтому в диссертационной работе использовали углеродную ткань типа «Бусофит».

2. Проведена оценка величины максимальной удельной энергии (Еуд.макс) для химических источников тока (ХИТ) на основе термодинамических потенциалов Гиббса. Для электролитических ячеек оценку величины максимальной удельной энергоемкости проводили на основе электронной модели двойного электрического слоя. Показано, что оба метода могут обеспечить количество удельной энергии в системе не менее 1000Вт*час/кг.

3. Исходя из принципиальной электрической схемы электролитической ячейки обоснован выбор электродных материалов на основе углерода и необходимость металлизации углеродной ткани с целью снижения контактного сопротивления на границе раздела электродный материал-токосъемник. В этом случае получается минимальное внутреннее сопротивление электролитических ячеек(ESR).

4. Разработана электрическая схема и изготовлен стенд для определения электрической емкости электролитической ячейки.

5. Исследовано влияние химического состава протон-проводящего электролита на основе фосфорновольфрамовой кислоты (ФВК) и поливинилового спирта (ПВС) на величину максимального рабочего напряжения в электролитической ячейке. На основании этих исследований был установлен состав электролита, обеспечивающий максимальное рабочее напряжение.

6. Создана вакуумная рулонная установка магнетронного нанесения металлов на углеродную основу. Ширина ленты до 60мм, три магнетрона, обеспечивающие скорость нанесения по титану до 1мкм/мин на неподвижную подложку. Вакуумная установка имеет объем камеры более 1,5м^3 для нанесения металлических покрытий на рулонный материал, находящийся на лентопротяжном механизме.

7. Создана методика измерения и тренировки сверхъемких электролитических ячеек и стенд для тренировки и измерения рабочих параметров [сопротивление(ESR), удельная энергоемкость Еуд (Вт*час/кг), время зарядки и разрядки ячейки, сопротивление утечки ($R_ч$)] обеспечивающая рост рабочего напряжения до 3В.

8. Исследован процесс осаждения титана(Ti) на высокопористый рулонный материал типа «Бусофит». Определены режимы работы магнетронного источника, обеспечивающие получение слоя Ti толщиной 1÷3мкм. Разработана технология получения электродной фольги на основе металлизированного «Бусофита» с удельной емкостью 200÷250 Ф/г.

9. Изучена симметричная конструкция конденсаторной ЭЯ на основе электродной фольги из «Бусофита», покрытого слоем Ti. Разработана технология сборки ЭЯ в полимерный корпус, состоящая из пропитки

электролитом, пакетировании электродного материала, соединении его с токосъемниками и вакуумной упаковки. После операции тренировки электролитические ячейки имели удельную энергоемкость 15÷20 Вт*час/кг.

10. Разработана конструкция гибридного источника питания на основе ХИТ, конденсаторной структуры и системы управлении, созданы макетные образцы и изучены их характеристики. Показана возможность создания СИИТ на основе литиевого источника (ХИТ) и электролитической ячейки с энергоемкостью 100 Вт*час/кг.

11. Разработанные, в рамках диссертационной работы электродные материалы на основе углеродное ткани типа «Бусофит» использованы при создании конденсаторов высокой емкости в рамках ОКР «Мобильность» на предприятии ФГУП «Научно-исследовательская часть МАТИ».

12. Результаты исследований диссертационной работы по технологии получения наноструктурированных электродных материалов внедрены в учебный процесс в курсе лекций «Нанотехнологии и наноматериалы в производстве РЭС» в МАИ на кафедре «Радиоэлектроника, телекоммуникации и нанотехнологии».

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. A. Somov, C. C. Ho, R. Passerone, J. W. Evans, and P. K. Wright. Towards extending sensor node lifetime with printed supercapacitors. In Proceedings of the 9th European Conference on Wireless Sensor Networks (EWSN’12), LNCS vol. 7158, pp. 212-227, Trento, Italy, February 15-17, 2012.
2. A. Somov, C. C. Ho, R. Passerone, J. W. Evans, and P. K. Wright. Printed electrochemical capacitors for energy scavenging sensor networks. In Proceedings of the 1st International Workshop on Algorithms and Concepts for Networked Sensing Systems Powered by Energy Harvesters (EnHaNSS'12), pp. 1-6, Antwerp, Belgium, June 11, 2012.
3. Проект MICROFLEXhttp://microflex.ecs.soton.ac.uk: разработка материалов и процессов для осаждения и изготовления электронных компонентов на текстильной ткане.
4. Yi Li, R. Torah, S. Beeby, J. Tudor, “An all-inkjet printed flexible capacitor on a textile using a new poly(4-vinylphenol) dielectric ink for wearable applications,” In IEEE Proceedings on Sensors 2012, pp.1-4, Taipei, 28-31 Oct. 2012.
5. Jong-In Ryu, Jong-Won Moon, Se-Hoon Park, Dongsu Kim, Jun-Chul Kim, Jong-Chul Park, “Fabrication of a switch module by embedding chip capacitors and an active IC in organic substrate,” Electronic Components and Technology Conference (ECTC), 2010 Proceedings 60th , vol., no., pp.1980-1985, 1-4 June 2010.
6. P. Kim, S. C. Jones, P. J. Hotchkiss, J. N. Haddock, B. Kippelen, S. R. Marder, J. W. Perry, “Phosphonic Acid-Modified Barium Titanate Polymer Nanocomposites with High Permittivity and Dielectric Strength,” Advanced Materials, 19: 1001–1005, 2007.
7. G. L. Brennecka, C. M. Parish, B. A. Tuttle, L. N. Brewer, “Multilayer thin and ultrathin film capacitors fabricated by chemical solution deposition,” Journal of Materials Research, 23, pp 176-181, 2008.

8. M. Vehkamäki, T. Hatanpää, M. Ritala, M. Leskelä, S. Väyrynen and E.Rauhala, “Atomic Layer Deposition of BaTiO3 Thin Films—Effect of Barium Hydroxide Formation”, Chemical Vapor Deposition, vol. 13, pp. 239-246, 2007.

9. D. Taroata, W. Fischer, T. A. Cheema, G. Garnweitner, G. Schmid, “High integration density capacitors directly integrated in a single copper layer of printed circuit boards,” IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation, vol.19, no.1, pp.298-304, February 2012.

10. H. Nagata, S. W. Ko, E. Hong, C. A. Randall, S. Trolier-McKinstry, P. Pinceloup, D. Skamser, M. Randall and A. Tajuddin, “Microcontact printed BaTiO3 and LaNiO3 thin films for capacitors”, J. American Ceramic Society, vol. 89, pp. 2816-2821, 2006.

11. Liangbing Hu, Hui Wu, Yi Cui, “Printed energy storage devices by integration of electrodes and separators into single sheets of paper,” Applied Physics Letters, 96(18), Article ID 183502, 3 pages, 2010.

12. Крутиков А. Альтернативные источники хранения энергии / / Силовая электроника, 2005. №3. С.22-25.

13. Компании-производители тонкопленочных конденсаторов и батарей (ImprintEnergy, http://www.imprintenergy.com/

14. Беспроводные сенсорные модули компании Powercast, www.powercastco.com

15. Деордиев С.С. Аккумуляторы и уход за ними. К.: Техника, 1985. 136 с.

Электротехнический справочник.В 3-х т. Т.2. Электротехнические изделия и устройства / Под общ. ред. профессоров МЭИ (гл. ред. И. Н. Орлов) и др. 7 изд. 6 испр. и доп. М.: Энергоатомиздат, 1986. 712 с.

16. Багоцкий В.С., Скундин А. М. Химические источники тока. М.:Энергоиздат, 1981. 360 с.

17. Burke A.F. Supercapacitors and advanced batteries: what is the future of supercapacitors as battery technology continues to advance? // Proc. Advanced capacitor world summit. USA. San Diego. 2009.

18. Шурыгина В. Суперконденсаторы- помощники или конкуренты батарейным источникам питания. //ЭЛЕКТРОНИКА: Наука, Технология, Бизнес.2003. Т.3. С.20-24.

19. Reddy R. N., Reddy R. G. Sol-gel Mn02 as an electrode material for electrochemical capacitors. // J. Power Sources. 2003. V.124. P. 330.

20. Беляков А. И. Электрохимические суперконденсаторы: текущее состояние и проблемы развития. // Электрохимическая энергетика. 2006. Т.6. № 3. С.146-149.

21. Лидоренко Н.С. Аномальная электрическая емкость и экспериментальные модели гиперпроводимости. // Доклады академии наук СССР.1974. Т.216. С.1261-1263.

22. Накопители энергии: Учеб. пособие для вузов / Д. А. Бут, Б. Л. Алиевский, С. Р. Мизюрин, П. В. Васюкевич; Под ред. Д. А. Бута. - М.: Энергоатомиздат, 1991. -400 с.: ил.

23. Иванов А.М., Герасимов А.Ф. Молекулярные накопители электрической нергии на основе двойного электрического слоя. //Электричество. 1991. №8.С.16-19.

24. Небольсин В.А., Воробьев А.Ю. Роль поверхностной энергии при росте углеродных нанотрубок в процессе пиролиза углеводородов // Неорганические материалы, 2011. Т.47. №2. С.132–137.

25. Справочник по электрическим конденсаторам под ред. Четверткова. – М.:Радио и связь, 1983. – 576 с.

26. Деныциков К.К., Щербина Б.В. Состояние техники и рынка суперконденсаторов. // М.: изд. МГУ прикладной биотехнологий. 2004. С. 100

27. Liu T.C., Pell W.G., Conway B.E. Self-discharge and potential recovery phenomena at thermally and electrochemically prepared Ru02 supercapacitor electrodes. //Electrochim. Acta. 1997. V.42. P.3541.298

28. Петрий О.А., Цирлина Г.А. Размерные эффекты в электрохимии // Успехи химии. 2001. №.70. С.330.

29. «Исследования и разработки по приоритетным направлениям развития научно-технологического комплекса России на 2007-2013 годы», мероприятие 5.2. шифр заявки «2011-5.2-552-003-103.

30. Ardizzonel S., Bianchil C. L., Borgese L., Cappellettil G. and et.all. Physicochemical characterization of Ir02—Sn02 sol-gel nanopowders for electrochemical applications. // J. Applied electrochemistry. 2009/V. 39. №. 11. P.2093—2105.

31. Золотухин И.В., Калинин Ю.Е.,Самохина О.И, Ситников А.В. Получение наночастиц аморфного углерода плазмохимическим разложением метана. Международный научный журнал «Альтернативная энергетика и экология», 2008, № 9(65), с. 20-21.

32. Chuang P., Shengwen Z., Daniel J., George Z. Carbon nanotube and conducting polymer composites for supercapacitors // Progress in Natural Science 18 (2008) 777–788.

33. Ji Y., Kay H., Jeong K., Young H.. Fabrication of Supercapacitor Electrodes Using Fluorinated Single-Walled Carbon Nanotubes // J. Phys. Chem. B 2003. 107. 8812- 8815.

34. Chongfu Z., Satish K. Functionalized Single Wall Carbon Nanotubes Treated with Pyrrole for Electrochemical Supercapacitor Membranes // Chem. Mater. 2005. 17. 1997-2002.

35. Arbizzani C., Soavi F., Mastragostino M. A novel galvanostatic polymerization for high specific capacitance poly(3-methylthiophene) in ionic liquid // Journal of Power Sources 162 (2006) 735–737.

36. Анурьев В. И. Справочник конструктора. Т. 1. Издание 6-е переработанное и дополненное. Москва, М., 1982.

37. Merino C., Soto P, Vilaplana-Ortego E. Carbon nanofibres and activated carbon nanofibres as electrodes in supercapacitors // Carbon 43 (2005) 551–557.299

38. Taberna P., Chevallier G., Simon P. Activated carbon–carbon nanotube composite porous film for supercapacitor applications // Materials Research Bulletin 41(2006) 478–484.

39. Jurewicz K., Babel K. Ammoxidation of active carbons for improvement of supercapacitor characteristics // Electrochimica Acta 48 (2003) 1491-1498.

40. Qiang L., Kaixi L., Chenggong S., Yongxin L. An investigation of Cu2+ and Fe2+ ions as active materials for electrochemical redox supercapacitors // Journal of Electroanalytical Chemistry 611 (2007) 43–50.

41. Keke L., Zhenglong H., Rong X. Electropolymerization of high stable poly(3,4-ethylenedioxythiophene) in ionic liquids and its potential applications in electrochemical capacitor // Journal of Power Sources 179 (2008) 858–862.

42. Chuang P., Shengwen Z., Daniel J., George Z. Carbon nanotube and conducting polymer composites for supercapacitors // Progress in Natural Science 18 (2008) 777–788.

43. Chunsheng D., Ning P. Supercapacitors using carbon nanotubes films by electrophoretic deposition // Journal of Power Sources 160 (2006) 1487–1494.

44. Da-wei W., Feng L., Min L., Hui-ming C. Improved capacitance of SBA-15 templated mesoporous carbons after modification with nitric acid oxidation // New Carbon Materials, 2007, 22 (4): 307–314.

45. Hongqiang W., Yulan Z., Qingyu L., Jianhong Y. Cationic starch as a precursor to prepare porous activated carbon for application in supercapacitor electrodes // Journal of Physics and Chemistry of Solids.

46. Kalinathan K., DesRoches D., Liu X., Pickup P. Anthraquinone modified carbon fabric supercapacitors with improved energy and power densities // Journal of Power Sources 181 (2008) 182–185.

47. Kalpana D., Karthikeyan K., Renganathan N.G., Lee Y.S. Camphoric carbon nanobeads – A new electrode material for supercapacitors // Electrochemistry Communications 10 (2008) 977–979.

48. Iroh J., Levine K., Capacitance of the polypyrrole/polyimide composite by electrochemical impedance spectroscopy //. Journal of Power Sources 117 (2003) 267–272.

49. Kim B.C., Ko J.M., Wallace G.G.. A novel capacitor material based on Nafiondoped polypyrrole // Journal of Power Sources 177 (2008) 665–668.

50. Деспотули А.Л. , Андреева А.В. Создание новых типов тонкопленочных суперконденсаторов для микросистемной техники и микро (нано) электроники . Микросистемная техника . 2003 года. № 11, 12 .

51. Чернов В. А., Палагушкин А. Н., Прудников Н. В., Сергеев А. П., Сигейкин Г. И., Леонова Е.А. Изготовление и исследование свойств наноструктур для прямого преобразования ядерной энергии в электрическую с использованием эмиссии вторичных электронов // Нано-микросистемная техника. 2010 г. Т. 11 (124). С. 2—9 .

52. Радиоизотопные источники электрической энергии. / Под ред. Фрадкина Г. М. Москва, 1978, с. 304

53. Бамбаков В. М., Карась В. И., Кононенко С.И., Моисеев С. С., Муратов В. И. Вторично- эмиссионный радиоизотопный источник тока. Патент Р. Ф. № 2050625, 1995 г.

54. Слепцов В. В. Физико-химические основы наноматериалов и нанотехнологий. — М.: ИНФРА-М, 2010. — 234 с.

55. Jun L., Xianyou W., Qinghua H., Sergio G. Studies on preparation and performances of carbon aerogel electrodes for the application of supercapacitor // Journal of Power Sources 158 (2006) 784–788.

56. Jing Y., Yafei L., Xiaomei C. Carbon Electrode Material with High Densities of Energy and Power // Acta Phys. -Chim. Sin., 2008, 24(1). P. 13−19. 300

57. Chuang P., Shengwen Z. Carbon nanotube and conducting polymer composites for supercapacitors // Progress in Natural Science 18 (2008) 777–788.

58. Chunsheng D., Ning P. Supercapacitors using carbon nanotubes films by electrophoretic deposition // Journal of Power Sources 160 (2006) 1487–1494.

59. Ткачев А.Г., Золотухин И.В. Аппаратура и методы синтез твердотельных наноструктур: монография. М_____.: Машиностроение, 2007. 316 с.

60. Небольсин В.А., Дунаев А.И., Воробьев А.Ю.,Сладких Г.А.,Сушко Т.И., Татаренков А.Ф., Корнеева В.В. Исследование сорбционной активности пористого углеродного материала, содержащего нанотрубки и синтезированного методом каталитического пиролиза ацетилена// Вестник ВГТУ, 2007. Т.3. №11.С.71-74.

61. Catia A., Sabina B., Mariachiara L. Electrode materials for ionic liquid-based supercapacitors // Journal of Power Sources 174 (2007) 648–652.

62. Способ получения углеродных нанотрубок / В.А. Небольсин, А.Ю. Воробьев // Заявка в ФИПС №2009144623/28 (063571) от 21.12.2009 г.

63. В.П. Бонч-Бруевич, С.Г. Калашников «Физика полупроводников», изд. «Наука», Москва, 1977 г.

64. Фейнман Р., Лейтон Р., Сэндс М. Фейнмановские лекции по физике. М.: Мир, 1977. Т. 5-6.

65. Р. Салем «Физическая химия. Начала теоретической электрохимии» Изд.-во «Кон. Книга» 2009 г.

66. П.В. Гурвич, И.В. Вейц, В.А. Медведев «Термодинамические свойства индивидуальных веществ». Справочное 1978г.

67. Борковская 3., Фоссет В. Электрохимия. 1980. Т. 16. С. 1692

68. Физические величины, справочник, ред И.С. Григорьева, Е.З. Мелихова, Москва, Энергоиздат, 1991г.

69. Справочник «Физические величины» под. Ред.И.С. Григорьева, Е.З. Мейлихова изд. «Энергоатомиздат», Москва 1991 г.

70. Ф.Рейф «Статистическая физика», Берклеевский курс физики, т.5, Москва, изд. «Наука», 1986 г.

71. Р. Салем «Физическая химия. Начала теоретической электрохимии» Изд.-во «Кон. Книга» 2009 г.

72. Золотухин И.В., Калинин Ю.Е. Углеродные нанотрубки и нановолокна //Воронеж, ВГТУ, 2000.-228 с.

73. Раков Э.Г. Химия и применение углеродных нанотрубок // Успехи химии, 2001.-Т.70. №10. С.934-967.

74. Салем Р. Физическая химия. Начала теоретической электрохимии. М.: Кон. Книга, 2009.

75. Фенолов В.Б. Пористый углерод.- Новосибирск: ИК СО РАН, 1995.-513с.

76. Холобова В.А. Каталитический синтез углеродных материалов и их применение в катализе // Соровск. образ. журн., 1997. №5. С.35-42.

77. Елецкий А.В. Сорбционные свойства углеродных наноструктур //УФН, 2004. Т.174. №11. С.1191-1231.301

78. Спиридонов Б.А., Юрьев В.А., Муратова Н.А., Кондратьева Н.А.,Токарева И.А. Влияние режимов анодирования на порообразование оксида алюминия // Вестник ВГТУ, 2007. Т.3. №11.С112-114.

79. Францевич И.Н. Анодные покрытия на металлах и анодная защита// Киев:Накова думка.-1985. 280 с.

80. Patermarakis G. Interpretation of the prmoting ef feet of sulphate salt additives on the development of nonuniform pitted porous anodic Al2O3 films in H2SO4 electrolite by a transport phenomenon analysis theory / Corro. Sci.- 2002. V.44. P.1737.

81. Catia A., Beninati S., Lazzari M. Electrode materials for ionic liquid-based supercapacitors // Journal of Power Sources 174 (2007) 648–652.

82. Vix-Guterl C., Saadallah S., Jurewicz K., Frackowiak E. Supercapacitor electrodes from new ordered porous carbon materials obtained by a templating procedure // Materials Science and Engineering B108 (2004) 148–155.

83. Pasquier A. Ду, Plitz И., Гураль Дж. , Менокаль С. , Amatucci G. Характеристики и производительность 500F асимметричной гибрид расширенный суперконденсаторов прототипы. J. Источники питания . 2003 года. В. 113 . Р . 62 .

84. Кузнецов В . , Панькина О . , Мачковская Р . , Шувалов Е . , Востриков И . Конденсаторы с двойным электрическим слоем (ионисторы) : разработка и производство . Компоненты и технологии . 2005 года. № 6 .

85. Коц Р., Карлен М. Принципы и применения электрохимических конденсаторов . Electrochimica Acta . 2000 года. В. 45 . Р . 2483-2498 .

86. В.В.Слепцов, Куликов.С.Н, Д.Ю.Кукушкин, Ву Дык Хоан. Тонкопленочные технологии формирования покрытий на поверхности высокопористых рулонных материалов для конденсаторных структур. Наноинженерия №3- 2015. 7-14.

87. Ву Дык Хоан, В.В.Слепцов. Анализ конструктивно-технологических решений создания конденсаторных структур и теоретические исследования предельнык значеный энергоемкости. Международный научно-исследовательский журнал. № 10-2(41) 2015 г. 31-38.

88. В.В.Слепцов, А.М.Васильев, Д.Ю.Кукушкин, Ву Дык Хоан. Технологический комплекс для металлизации рулонных суперполистых материалов. Наноинженерия, №7– 2014. С. 236-240.

89. Ву Дык Хоан, В.В.Слепцов. Разработка технологии получкния электродных материалов. Международный научно-исследовательский журнал № 11-2(42) 2015 г. 22-29 .

90. В.В. Слепцов, С.Н. Куликов, Д.Ю. Кукушкин, Ву Дык Хоан. Вакуумная технология формирования тонкопленочных покрытий на поверхности высокопористых материалов конденсаторных структур. Международная научно-техническая конференция «Вакуумная техника, материалы и технология»№ X – 2015. С. 259-263.

91. Ву Дык Хоан, Тарасова.В.Е. Разработка измерительного комплекса для исследования и разработки сверхъемких конденсаторных структур. Гагаринские чтения Международная молодежная научная конференция Научные труды. XL – 2014. С. 64-65

92. Ву Дык Хоан, Халитова.А.Т, Исследование и разработка электродных материалов на основе углерода для сверхъемких конденсаторных структур. Гагаринские чтения. Международная молодежная научная конференция Научные труды. XL – 2014. С. 67-68.

93. В.Г.Гоффман, А.В.Гороховский, Н.Н.Ковынена, В.В.Слепцов, Ву Дык Хоан, Н.В.Горшков, И.Д.Скурлов, Н.В.Никитина, Н.К.Спирин. «Физико-химические проблемы возобновляемой энергетики», сборник трудов российской конференции, (21-23 ноября 2016 года Санкт-Петербург)- С. 84-85.

94. В.В. Слепцов, С.Н. Куликов, Д.Ю. Кукушкин, Р.А. Цырков, **Ву Дык Хоан**. Вакуумная технология формирования тонкоплёночных покрытий на поверхности высокопористых материалов конденсаторных структур. X международная научно-техническая конференция «Вакуумная техника, материалы и технология» № X – 2015. С. 259-263