

на правах рукописи



ВУ ДЫК ХОАН

**ИССЛЕДОВАНИЕ И РАЗРАБОТКА ТОНКОПЛЕНОЧНЫХ
МНОГОСЛОЙНЫХ ЭЛЕКТРОЛИТИЧЕСКИХ ЯЧЕЕК**

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

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание учёной степени

кандидата технических наук

Москва – 2017

Работа выполнена на кафедре «Радиоэлектроника, телекоммуникации и нанотехнологии» в Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Московский авиационный институт (национальный исследовательский университет)» – МАИ

Научный руководитель: Слепцов Владимир Владимирович,
доктор технических наук, профессор
заведующий кафедрой «Радиоэлектроника,
телекоммуникации и нанотехнологии»- МАИ
ФГБОУ ВО «Московский авиационный институт
(национальный исследовательский университет)»

Официальные оппоненты:
Нестеров Сергей Борисович,
доктор технических наук, профессор
Президент Российского Научно-технического
Вакуумного общества

Белянин Алексей Федорович,
доктор технических наук, профессор
начальник отдела ОАО ЦНИТИ «Техномаш»

Ведущая организация: ОАО «РТИ» имени академика А.Л. Минца

Защита диссертации состоится « 29 » июня 2017 г. в 14.30 часов. на заседании диссертационного совета Д 212.132.06 в Национальном исследовательском технологическом университете «МИСиС» по адресу: 119049, г. Москва, Крымский вал, д. 3, ауд. К-212

Отзывы на автореферат и диссертацию отправлять по адресу: 119049, г. Москва, Ленинский проспект, д. 4, НИТУ «МИСиС», подразделение 219.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке НИТУ «МИСиС» (Ленинский проспект, д.4) и в сети Internet <http://www.misis.ru>

Автореферат разослан « » 2017 г

Ученый секретарь диссертационного совета:

Д 212.132.06

доктор физико-математических наук, профессор

В.Г. Костишин

Общая характеристика работы

Актуальность. 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. Приоритетным направлением, связанным с обеспечением электроэнергией мобильной радиоэлектронной аппаратуры, является создание сверхъёмких интеллектуальных источников тока (СИИТ), состоящих из химических источников тока(ХИТ), электролитических ячеек(ЭЯ) и систем управления. Важнейшим элементом СИИТ являются сверхъёмкие конденсаторы на основе электролитических ячеек.

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 $3\div 3,5$ В 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.

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 $15 \div 20 \text{ Вт} \cdot \text{час} / \text{кг}$ и выше является актуальной и своевременной задачей.

Основной целью работы является исследование и разработка технологии изготовления и конструкции электролитических ячеек на основе углеродных рулонных материалов для сверхъёмких конденсаторных структур.

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

1. Разработать конструкцию и технологию изготовления электролитических ячеек для создания сверхъёмких конденсаторных структур с удельной энергоемкостью $15 \div 20 \text{ Вт} \cdot \text{ч} / \text{кг}$.
2. Создать комплекс методик измерения электрических параметров (C -емкость, ESR –внутреннее сопротивление, I –ток утечки, U - напряжения) и тренировки электролитических ячеек и конденсаторных структур высокой энергоемкости.
3. Изготовить экспериментальные образцы и исследовать основные характеристики электролитических ячеек и конденсаторных структур на их основе.

Научная новизна работы:

1. Впервые исследована и разработана рулонная, тонкоплёночная, вакуумная технология металлизации пористого материала типа «Бусофит» и конструкция электродных материалов для электролитических ячеек с удельной ёмкостью $200 \div 250 \text{ Ф} / \text{г}$.

2. Определены основные технологические факторы, влияющие на характеристики электролитической ячейки и исследованы масштабы их влияния (величина удельной поверхности и электропроводность электродных материалов, состав электролита, режимы вакуумной металлизации, пропитки и технологической операции «тренировка»).
3. Исследованы режимы технологической операции «тренировка» электролитических ячеек, обеспечивающих формирование напряжения $3 \div 3,5$ В на ячейке.
4. Показана возможность создания СИИТ на основе литиевого источника тока (ХИТ) и электролитической ячейки с энергоемкостью $100 \text{ Вт} \cdot \text{час} / \text{кг}$.

Практическая значимость работы:

1. Разработана конструкция и технология создания ЭЯ, на основе которой изготовлены конденсаторные структуры с удельной энергоемкостью $15 \div 20 \text{ Вт} \cdot \text{ч} / \text{кг}$.
2. Создано вакуумное рулонное оборудование нанесения слоя титана на высокопористую углеродную ткань (типа «Бусофит»).
3. Разработан и изготовлен стенд измерения и тренировки электрических параметров электролитических ячеек.
4. Разработанные, в рамках диссертационных работы электродные материалы на основе углеродной ткани типа «Бусофит» использованы при создании конденсаторов высокой емкости ($15\text{-}20 \text{ Вт} \cdot \text{ч} / \text{кг}$) 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».

Основные 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 $200 \div 250 \text{ Ф/г}$.
3. Конструкция и технология сборки электролитических ячеек, обеспечивающих получение конденсаторов с $E_{уд} = 15\text{-}20 \text{ Вт*ч/кг}$.
4. Разработка состава полимерного электролита, технологической операции «тренировка» для электролитических ячеек высокой энергоемкости (1000 Ф), обеспечивающей формирование напряжения на ячейке $3\text{-}3.5 \text{ В}$.
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

Результаты диссертационной работы докладывались и обсуждались на следующих конференциях и симпозиумах: IX, XII международной научно-технической конференции (Москва, КВЦ «Сокольники», 2014, 2017); международной молодежной научной конференции «Гагаринские чтения», (Москва, 2014); «Физико-химические проблемы возобновляемой энергетики», сборник трудов российской конференции, (21-23 ноября 2016 года Санкт-Петербург).

Публикации

По материалам диссертации опубликовано 9 научных работ, в том числе в 4 статьи в журналах рекомендованных ВАК по специальности, 5 статей в сборниках материалов и международных конференций и оформлена заявка на патент РФ

Структура и объем диссертации

Диссертация содержит введение, 4 главы, общие выводы, список публикаций по теме диссертации, список используемой литературы, список сокращений, акт о применении. Работа изложена 143 страницах машинописного текста, содержит 12 таблицы, 96 рисунка. Список используемой литературы включает 94 наименований.

Основное содержание работы

Во введении обоснована актуальность темы работы и проведенного исследования, сформулированы основная цели и конкретные задачи, научная новизна и практическая значимость работы, а также основные положения, выносимые на защиту.

Глава 1. Проведен обзор литературы, в котором проанализированно состояние разработок в области создания перспективных источников автономного питания на основе сверхъёмких тонкопленочных конденсаторов. Тонкоплёночные

источники питания могут использоваться в активных радио-метках, например в устройствах GPS-наблюдения за домашними животными, за передвижением автомобилей, за передвижением товаров от производителя до покупателя и т.д. Тонкоплёночные гибкие источники питания могут использоваться в разнообразных медицинских приборах, в частности в приборах непрерывного дистанционного мониторинга состояния пациента и в качестве резервных источников питания микроэлектромеханических систем, блоков памяти компьютеров и системах связи.

Установлено, что в качестве электродных материалов для сверхъёмких электролитических ячеек конденсаторных структур, активно используют высокопористые материалы на основе углерода(порошки, нанотрубки, графен и т.д.). Удельная энергоемкость ионисторов на их основе (E_y) составляет $\approx 10 \text{ Вт*ч/кг}$. Показано, что в последнее время для создания электролитических ячеек перспективными являются рулонные материалы на основе углерода, обладающие стабильной высокоразвитой поверхностью (ткань, «Бусофит» $\approx 1200 \frac{\text{м}^2}{\text{г}}$, графен $> 2000 \frac{\text{м}^2}{\text{г}}$) позволяющие создать более производительные и дешевые технологии в серийном производстве. Перспективность рулонных материалов, определяется также возможностью формирования на их поверхности диэлектрика, что обеспечивает в дальнейшем стабильный рост рабочего напряжения и соответственно удельной энергоемкости, при снижении её себестоимости. В качестве электролита в последнее время интенсивно исследуются и применяются полимерные электролиты, которые в сравнении с водными электролитами в разы позволяют увеличить напряжение на ячейке(водный $< 1,3\text{В}$, полимерный электролит $3\div 4\text{В}$). Это связано с тем, что удельная энергоемкость ($E_{\text{уд}}$) электролитической ячейки (ЭЯ) растет по формуле зависимости от напряжения (U) $E_{\text{уд}} = \frac{cU^2}{2}$. С учетом того что потенциал

роста $E_{уд}$ за счет увеличения пористости углеродного материала исчерпал свои возможности (увеличение $E_{уд}$ может быть не более чем в 2 раза) основным методом повышения энергоемкости становится увеличение рабочего напряжения.

Глава 2. Рассмотрены две модели накопления энергии в двойном электрическом слое (физические источники тока), имеющие 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 – Сверхъёмких электролитических ячеек (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. Показано, что теоретическая энергоемкость электролитической ячейки соизмерима с теоретической энергоемкостью химических источников тока.

Проведена оценка величины максимальной удельной энергии ($E_{уд.макс}$) 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. Показана возможность достижения удельной энергоёмкости не менее 1000 Вт*час/кг.

Для расчета конструктивных элементов электролитической ячейки (рис. 1) проведена оценка её основных параметров по формуле:

$$E = \frac{\varepsilon \varepsilon_0 S}{d} \cdot \frac{U_{\text{пр}}^2}{K_3} \quad (1)$$

Где S – поверхность высокопористого электродного материала.

$$C = \frac{\varepsilon \varepsilon_0}{d} S \quad (2)$$

Где C – электрическая емкость электролитической ячейки, d – Толщина двойного электрического слоя.

ε_0 и ε – абсолютная и относительная диэлектрическая проницаемости соответственно, $U_{\text{пр}}$ – напряжение пробоя диэлектрика [В/см], K_3 – коэффициент запаса, $K_3 \approx 1,1 \div 2,0$,

$$U_p = \frac{U_{\text{пр}} \cdot d}{K_3} \quad (3)$$

где U_p – рабочее напряжение электролитических ячеек.

Таким образом, электрическая емкость и рабочее напряжение определяют энергоемкость электролитической ячейки, а внутреннее сопротивление ту часть энергии, которая передается в нагрузку. Все эти параметры определяются конструкцией электродных материалов, токосъёмников и свойствами электролита.

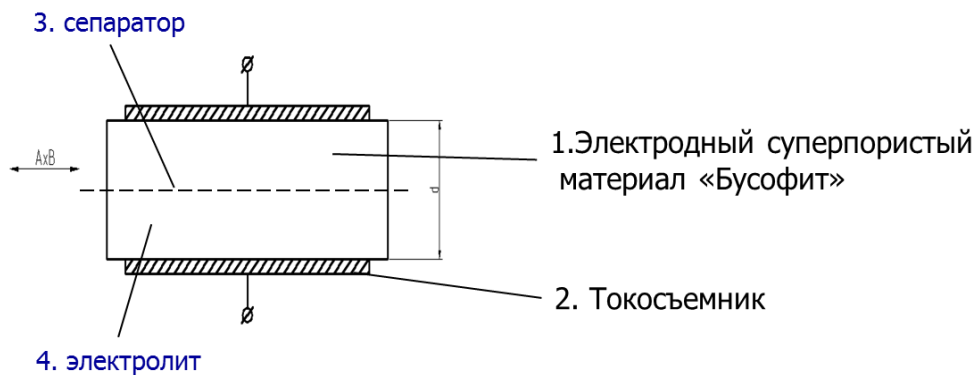


Рис. 1. Принципиальная схема электролитической ячейки

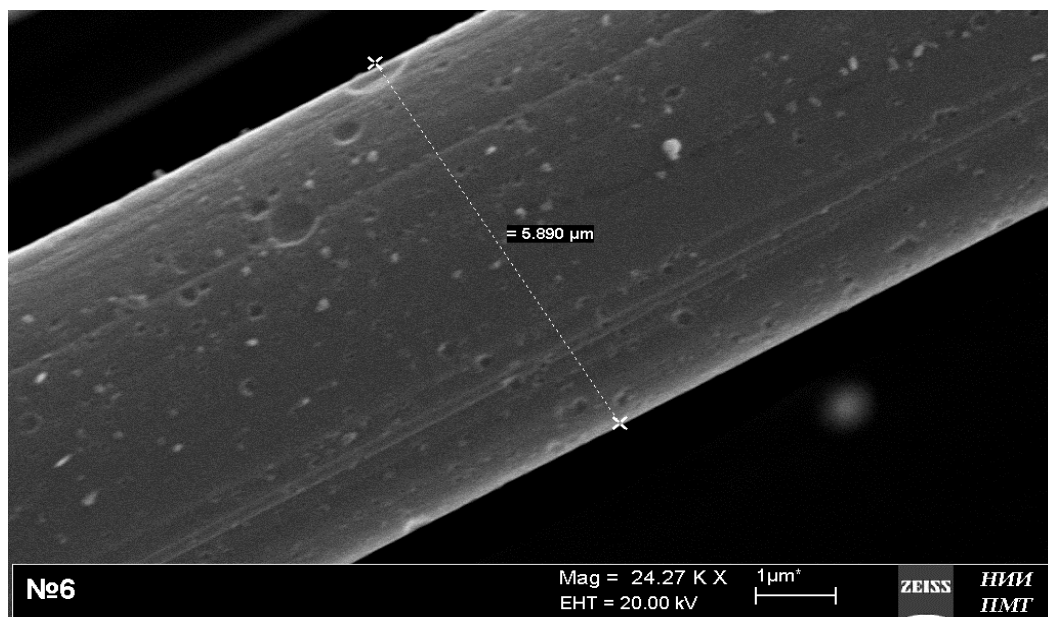
Электродные материалы должны удовлетворять нескольким критериям: развитая удельная поверхность, высокая электропроводность, химическая инертность и др. Наиболее полно перечисленным требованиям удовлетворяют

волоконные углеродные материалы различных модификаций. Одним из наиболее изученных и имеющих промышленный выпуск углеродных материалов является «Бусофит». В работе, в качестве углеродного волокна, использовался «Бусофит» марки «Т – 040» (рис. 2).

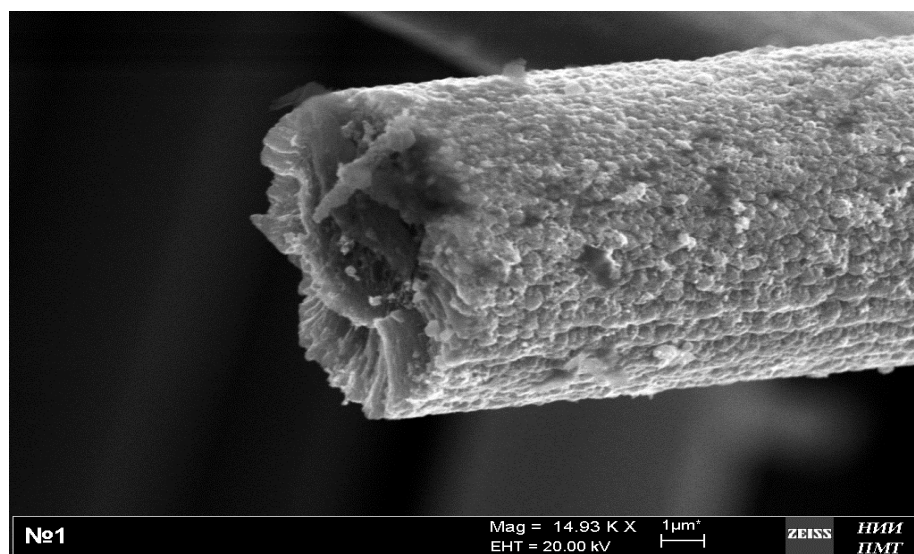


Рис.2. Микрофотография исходного «Бусофита» (электронная микроскопия)

В результате разработки технологии металлизации электродных материалов была сформирована пленка титана (Ti) толщиной $1\div5$ мкм, имеющая столбчатую структуру с сильно развитой поверхностью (рис. 3).



а



б

Рис. 3. Микрофотография нити «Бусофита»(электронная микроскопия)

а – без покрытия, б - с нанесённой плёнкой титана

Основными элементами конструкции ЭЯ являются электродные материалы, имеющие функцию накопления электрической энергии на высокоразвитой поверхности и передающие энергию на нагрузку за счет токосъемных элементов. Поэтому, первой задачей конструирования ЭЯ является выбор конструкции и технологии изготовления электродных материалов. Вторым основополагающим элементом является электролит, обеспечивающий формирование двойного электрического слоя на высокоразвитой поверхности электродных материалов и перенос носителей электрического заряда внутри электролитической ячейки. В работе использовался полимерный электролит, который в сравнении с водными электролитами имеет существенно более высокое рабочее напряжение. Третьим элементом ЭЯ является корпус и электрические контакты, обеспечивающие его коммутацию с другими функциональными узлами радиоэлектронной аппаратуры (РЭА). 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» (R_k). Вторая задача–снижение контактного сопротивления между слоями «Бусофита», которые определяют емкость электролитической ячейки.

Экспериментальные результаты по влиянию материала контактов на их электрическое сопротивление представлены в таблице 1.

Таблица 1. Влияние материала контактов на их электрическое сопротивление

Материалы контакты	Размер см ²	R, кОм
Al - Фольга	1	30 ÷ 50 кОм
Сетка нержавеющей	1	100 Ом
Al + TiN - Фольга	1	3,5 Ом
Ti(магнетронное напыление) + Ti-Фольга	1	0,5 ÷ 1 Ом d = 1.5 ÷ 2мкм

Видно, что сопротивление токосъемных элементов - напыленный Ti с титановой фольгой минимально (**0,5 ÷ 1 Ом**).

Поэтому, для снижения внутреннего сопротивления(ESR) ячейки использовали технологию металлизации «Бусофита».

Разработанная конструкция электролитической ячейки основывается на четырех технологических операциях:

- металлизация исходного углеродного рулонного материала типа «Бусофит»;
- приготовление полимерного электролита;
- пропитка электродных материалов полимерным электролитом;
- сборка электролитической ячейки.

Разработка и выбор электролита

К преимуществам полимерных электролитов относится высокое напряжение на ЭЯ в сравнении с водными электролитами. Для создания электролитической ячейки с высокими удельными энергетическими характеристиками в работе использовали полимерные электролиты на основе матрицы поливинилового спирта (ПВС) и модифицирующей добавки, в качестве которой применена фосфорновольфрамовая кислота (ФВК).

На основе проведенных исследований найдены оптимальные соотношения компонентов входящих в полимерный электролит для создания макетных образцов накопителей энергии (рис. 4). Максимальный потенциал электролита находится в диапазоне концентрации фосфорновольфрамовой кислоты (ФВК от 10 до 20 г / 100 мл смеси и ПВС от 5 до 8 г / 100 мл H₂O).

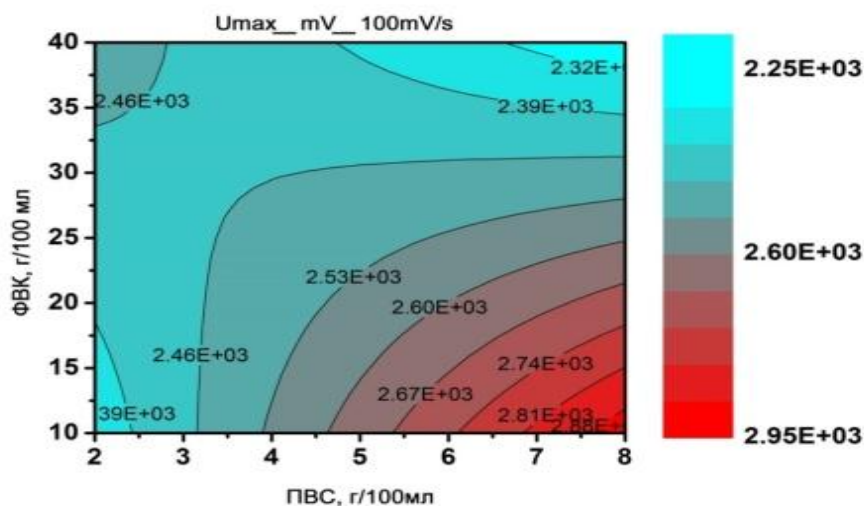


Рис. 4. Максимальный потенциал электролита

Для измерения параметров ЭЯ, собранных на основе полимерного электролита использовался стенд контроля параметров ЭЯ с системой программирования Lab View, который работает по схеме «заряд-разряд» ячейки с определением напряжений и токов в фиксированные моменты времени.

$$U(t) = U \cdot (1 - e^{-\frac{\tau}{T}}) \quad (4)$$

Где $\tau = R \cdot C$, R – величина разрядного сопротивления

Глава 3. Представлена разработка технологии получения электродных материалов.

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.).

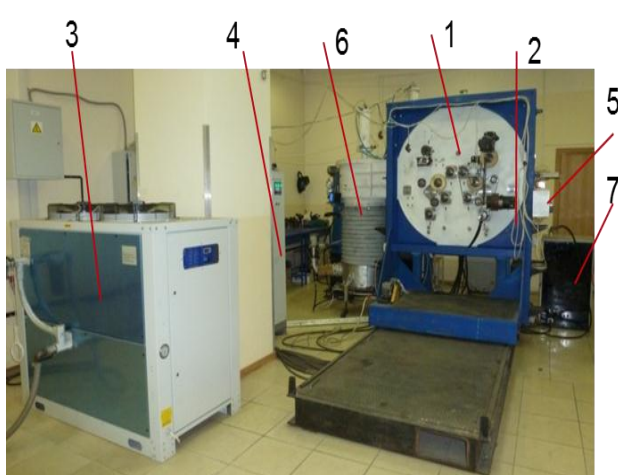
Для обеспечения производительности промышленного оборудования и снижения цены, необходимо иметь источники формирования потока атомов металла, работающие в этом вакуумном диапазоне с высокой производительностью.

Поэтому для создания вакуумного рулонного оборудования были разработаны:

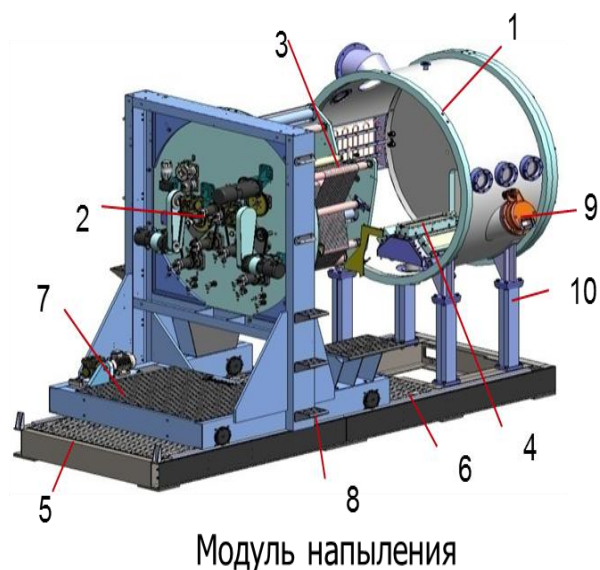
- вакуумная система, обеспечивающая работу в диапазоне $8 \cdot 10^{-2} \div 10^{-4}$ мм.рт.ст.;
- источники формирования потока атомов металла, которые обеспечивают необходимую скорость осаждения. Для данного случая были выбраны и апробированы магнетронные источники, которые надежны и просты в эксплуатации.
- система перемотки рулонных материалов типа «Бусофит»;
- система контроля и управления вакуумным технологическим оборудованием.
- технология нанесения слоев металла на «Бусофит».

В несении вид оборудованная показан на рис 5, а состав представлен в таблице 2.

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



Комплект вакуумной установки УМРМ-1



Модуль напыления

Рис. 5. Вакуумная установка УМРМ-1

Таблица 2. Составные части оборудования

Поз.	Наименование составных частей	Кол-во
1	Вакуумный модуль с системой перемотки	1
2	Магнетронные устройства с блоком питания	1
3	Система охлаждения	1
4	Система управления	1
5	Система газо напуска и измерения вакуума	1
6	Вакуумная система	1
7	Блоки питания основных систем установки	3

Для обеспечения высокой скорости роста металлического покрытия выявлен оптимальный ток разряда ($I_{\text{раз}} = 25 \text{ A}$) работы магнетрона (рис. 6) при данном давлении рабочего газа (аргона $P = 2 \cdot 10^{-3} \text{ тор}$).

Для этого тока разряда магнетрона определена зависимости скорости роста покрытия (Ti) от давления рабочего газа (рис. 7).

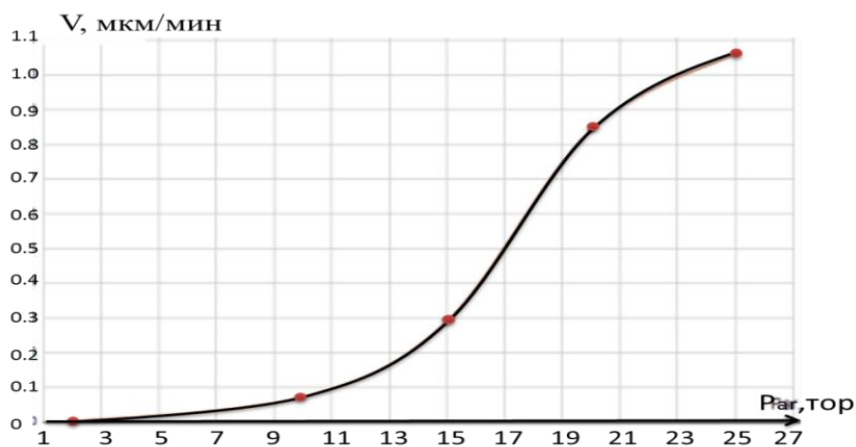


Рис. 6. Зависимость скорости нанесения титана от тока разряда при постоянном давлении аргона $P_{Ar}=2 \cdot 10^3$ тор

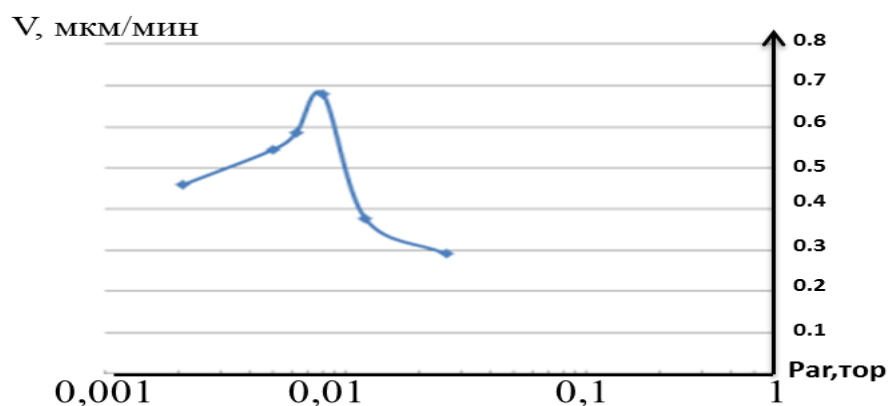


Рис.7. Зависимость скорости нанесения титана от давления аргона при постоянном токе разряда ($I_{раз}=25$ А)

На основании этих зависимостей определяем режим работы магнетрона $I = 25$ А и $P_{Ar} = 7 \cdot 10^{-3}$ тор.

Глава 4. В главе представлены результаты исследования и разработки технологии изготовления электролитической ячейки.

Для максимального использования высокоразвитой поверхности электродных материалов, т.е. достижения максимальной площади контакта с электролитом была разработана вакуумная технология пропитки электродного материалов. Вид экспериментальной вакуумной установки для пропитки представлен на рис. 8.

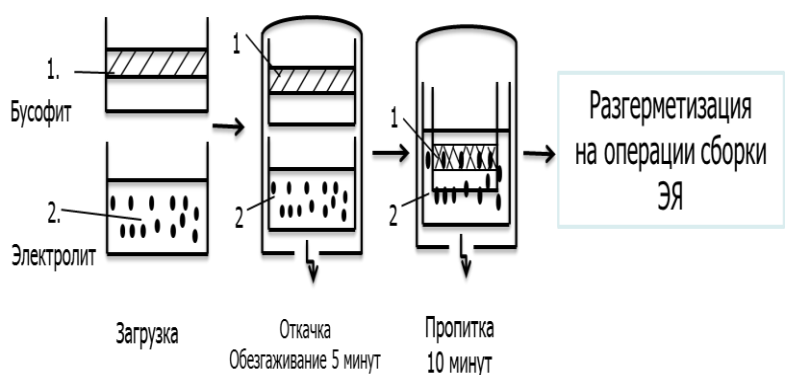


Рис. 8. Обезгаживание электролита и пропитка «Бусофита»

Технология сборки базовой ячейки определяется использованием перспективного полимерного корпуса, которая хорошо зарекомендовала себя при создании литиевых батарей. Поэтому, основные технологические операции сборки—это запайка и герметизация полимерного корпуса, сборка пакетов из электродных материалов и герметизация собранных пакетов в вакууме.

Сборка пакетов из электродных материалов показана на (рис. 9).



9.1. Заготовка токосъемников



9.2. Пакетирование электродного материала



9.3. Структура сборки ЭЯ без корпуса

Рис. 9. Пакетирование и соединение токосъемниками сборки электролитической ячейки

Вакуумная герметизация собранных пакетов в полимерном корпусе показана на рис. 10.



Рис. 10. Сборка ЭЯ в корпусе после герметизации

Для повышения характеристик электролитической ячейки проводилась операция «тренировка». Она заключается в удалении при циклировании процесса заряд-разряд ячейки примесей, разлагающийся при напряжении на ЭЯ ниже 3-3,5В .

Пороговые напряжения и токи зарядки задавались в виде установок на дисплее стенда. Количество циклов «заряда-разряда» устанавливалось экспериментально и регистрировалось на компьютере также как и текущие значения токов и напряжений в течение цикла (рис. 11). Разработанный стенд тренировки ЭЯ конденсаторных структур представлен на рис 12.

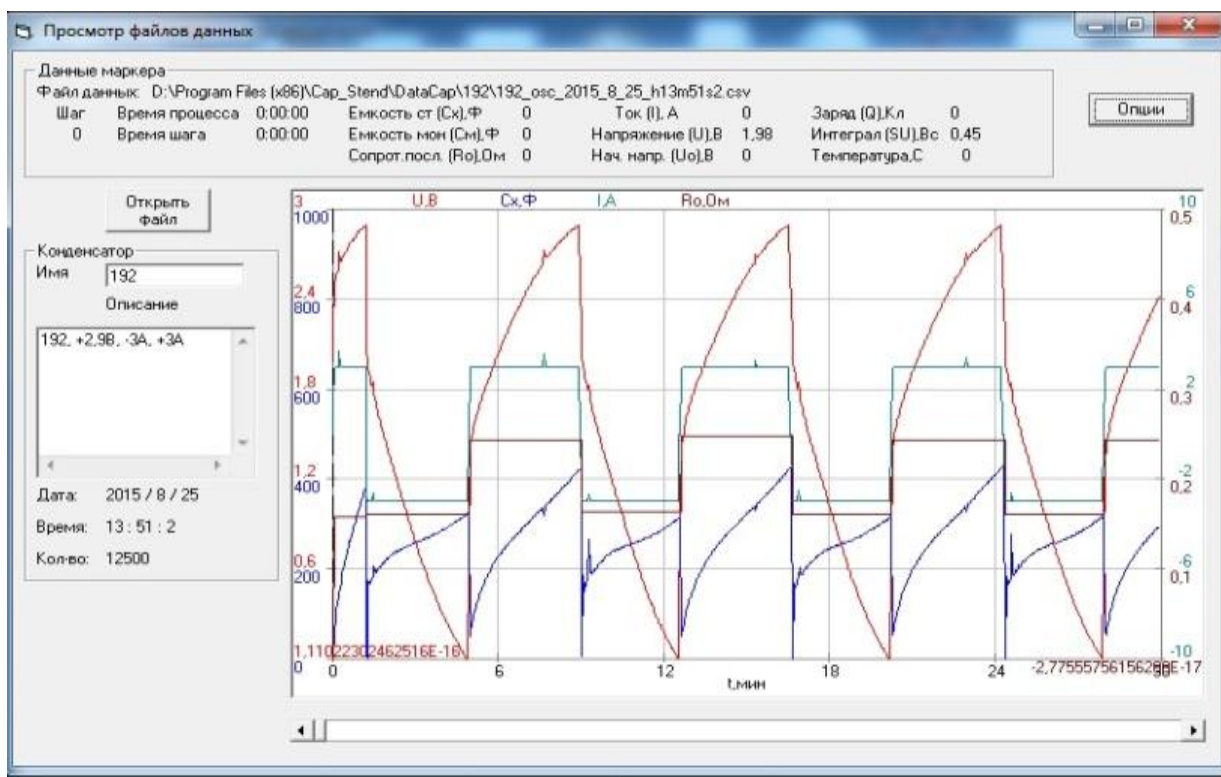


Рис. 11. Характерный вид циклической диаграммы напряжения «заряда-разряда» электролитической ячейки (выделен красным цветом)



Рис 12. Стенд тренировки ЭЯ

Тренировка электролитической ячейки уменьшает ток утечки, повышает рабочее напряжение и стабилизирует рабочие характеристики рис 13.

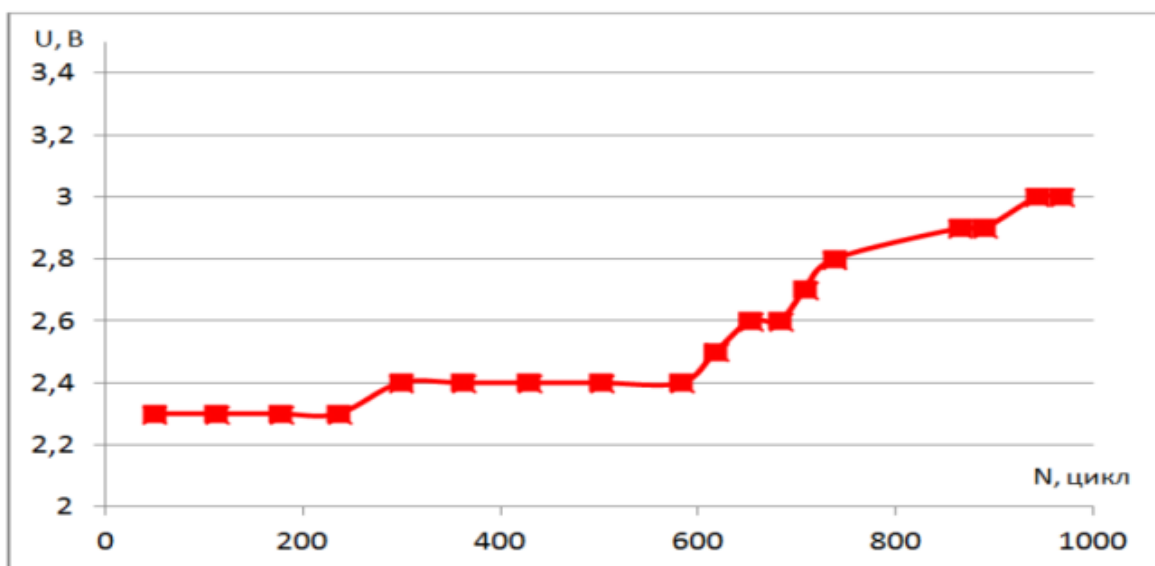
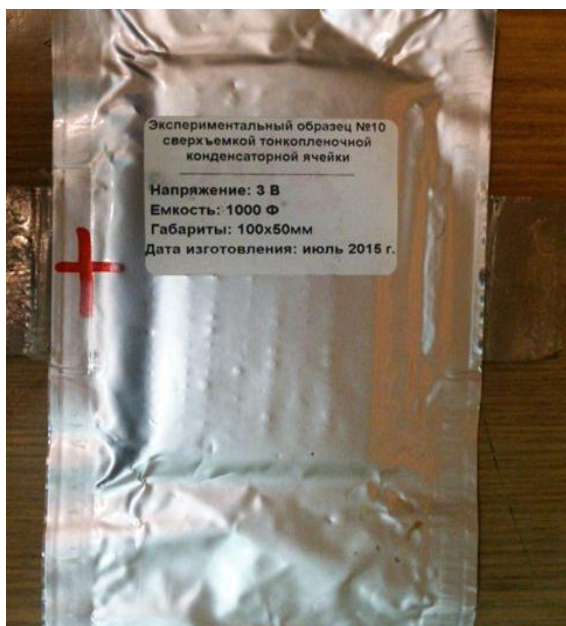


Рис. 13. Зависимость рабочего напряжения ячейки от числа циклов «заряда-разряда»



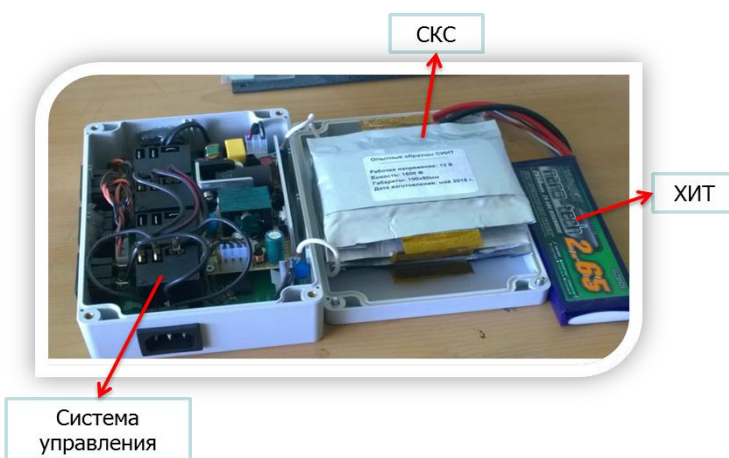
№ обр	Uз1. В	ESR, Ом	C, Ф	Uз2. В	Вес.г
1	2.2	0.2	837	2.9	69
2	2.3	0.232	867	3	68.5
3	2.5	0.275	1117	3	70
4	2.3	0.259	927	3	68
5	2.2	0.292	1237	3	70.5
6	2.4	0.321	1054	3	69.5
7	2.5	0.34	1229	3	70.4

конденсатор

$$E_{уд} = 15-20 \text{ Вт*час/Кг}$$

Рис.14. Параметры конденсаторных структур после проведения тренировки ЭЯ

Образец сборки сверхъемких конденсаторных структур(СКС) и опытный образец устройства на базе ячейки СИИТ представлен на рис. 15 и 16.



№ п/п	Наименование параметра	значение
1	Удельная энергия, Вт*час/кг, не менее	100
2	Удельная мощность, Вт/кг, не менее	8000
3	Выходное напряжение, В	24
4	Регулируемый выходной ток, А	0-10

Рис. 15. Общий вид сборки сверхъёмких конденсаторных структур(СКС)

Рис. 16. Опытный образец устройства на базе ячейки СИИТ

Разработана конструкция гибридного источника питания на основе ХИТ, конденсаторной структуры и системы управления, 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 и удельной мощностью 8000Вт/кг.

ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ВЫВОДЫ:

В результате выполнения диссертационной работы получены и обоснованы следующие результаты:

1. Проведен анализ разработок электролитических ячеек и показано, что углерод в своих многочисленных формах является наиболее исследуемым объектом и широко используется для изготовления электродных материалов для электролитических ячеек. Углеродные материалы с удельной поверхностью до

2000 м²/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 дальнейшем увеличивать рабочее 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 обе системы могут обеспечить количество удельной энергии не менее 1000Вт*час/кг.

3. 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. 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 (ФВК от 10 до 20 г / 100 мл Н₂О смеси и ПВС от 5 до 8 г / 100 мл Н₂О).

5. 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 1,5м³ для нанесения металлических покрытий на рулонный материал, находящийся на лентопротяжном механизме.

6. Создана методика измерения и тренировки сверхъёмких 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.

7. Исследован процесс осаждения титана(Ti) на высокопористый рулонный материал типа «Бусофит». Определены режимы работы магнетронного источника, обеспечивающие получение слоя Ti толщиной $1\div 3\text{ мкм}$, $I = 25\text{ А}$ и $P_{\text{Ag}} = 7\cdot 10^{-3}\text{ тор}$. Разработана технология получения электродной фольги на основе металлизированного «Бусофита» с удельной емкостью $200\div 250\text{ Ф/г}$.

8. 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, пакетирования электродного материала, соединении его с токосъемниками и вакуумной упаковки. После операции тренировки электролитические ячейки имели удельную энергоемкость $15\div 20\text{ Вт*час/кг}$.

9. Разработана конструкция гибридного источника питания на основе ХИТ, конденсаторной структуры и системы управления. 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 и удельной мощностью 8000 Вт/кг .

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

11. 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».

Основные результаты диссертации опубликованы в следующих работах:

1. В.В.Слепцов, А.М.Васильев, Д.Ю.Кукушкин, Ву Дык Хоан. Технологический комплекс для металлизации рулонных суперпористых материалов. Научно-технический и производственный журнал «Наноинженерия», №7(37)– 2014. С. 7-9.

2. Ву Дык Хоан, В.В.Слепцов. Анализ конструктивно-технологических решений создания конденсаторных структур и теоретические исследования

предельных значений энергоемкости. Международный научно-исследовательский журнал. № 10-2(41) 2015 г. С 31-38.

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

4. В.В.Слепцов, Куликов.С.Н, Д.Ю.Кукушкин, Ву Дык Хоан. Тонкоплёночные технологии формирования покрытий на поверхности высокопористых рулонных материалов для конденсаторных структур. Наноинженерия № 3(45) 2015.С. 7-14.

5. В.В.Слепцов, А.М.Васильев, Д.Ю.Кукушкин, Ву Дык Хоан. Технологический комплекс для металлизации рулонных суперпористых материалов. IX международной научно-технической конференции (Москва, КВЦ «Сокольники», 2014), № -2014. С. 236-240.

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

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