

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

На правах рукописи



Чжо Зо Лвин

Исследование и разработка элементов и систем накопления электрической
энергии, интегрирующих два механизма накопления в двойном
электрическом слое и за счёт протекания химических процессов

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:
профессор, д.т.н., Слепцов Владимир Владимирович

Москва - 2020

СОДЕРЖАНИЕ

Введение	4
ГЛАВА 1. АНАЛИТИЧЕСКИЙ ОБЗОР ЛИТЕРАТУРЫ.....	11
1.1 Области применения сверхъёмких конденсаторных структур(СКС).....	13
1.2 Принцип работы и основные параметры современных СКС	17
1.2.1 Конденсатор с двойным электрическим слоем (EDLC):.....	22
1.2.2 Псевдоконденсаторы.	23
1.2.3 Гибридные сверхъёмкие конденсаторные структуры	24
1.3 Технологии изготовления и параметры современных электродных ячеек....	28
1.3.1 Конденсатор с двойным электрическим слоем (EDLC):.....	30
1.3.2 Псевдоконденсаторы.	33
1.3.3 Гибридные сверхъёмкие конденсаторные структуры	33
1.3.4 Перспективные технологии на основе пластичной углеродной матрицы	37
1.4 Разработка вариантов конструктивно-технологических решений для ГИИТ ...	41
1.4.1 Интеграция компонентов ГИИТ в единую систему	42
1.4.2 Система хранения энергии ГИИТ.....	46
1.4.3 Система управление ГИИТ	51
1.4.4 Блок-схемы ГИИТ	55
ГЛАВА 2. Разработка физико-математической модели интегрированного механизма накопления электрической энергии в электролитических ячейках в двойном электрическом слое (ДЭС) и за счет проведения электрохимических процессов	57
2.1. Анализ механизмов преобразования различных видов энергии в электрическую.....	57
2.1.1. Накопление энергии за счёт проведения электрохимических процессов	57
2.1.2. Системы без протекания химических реакций (Сверхъёмкие конденсаторы электролитические структуры)	63
2.1.3 Теоретическое обоснование увеличения удельной энергоёмкости ХИТ и СКС за счет наноструктурирования электродных материалов.....	66
2.1.4. Разработка теоретических принципов создания материалов с высокой энергоёмкостью.	71
2.1.5. Материалы с высокой диэлектрической проницаемостью	77
2.2. Физико – математическая модель накопления энергии в электролитической ячейке.....	80
2.2.1. Физико-математическая модель конденсаторной электролитической ячейки без протекания химических процессов.	86
2.2.2. Физико - химическая модель гибридной конденсаторной электролитической ячейки с фарадеевской псевдоемкостью.....	95

ГЛАВА 3. Разработка конструкции и технологии изготовления гибридных конденсаторных структур	102
3.1. Разработка технологии изготовления электродных материалов	102
3.1.1. Описание процесса изготовления углеродной матрицы за счёт формирования на её поверхности тонкопленочных проводящих покрытий.	102
3.1.2. Влияние технологических параметров нанесения титановой пленки на морфологию электродной структуры.....	111
3.1.3. Измерение сквозного сопротивления многослойной конструкции электродного материала	114
3.1.4. Исследования углеродной матрицы на термостабильность	117
3.1.5. Исследование электрохимических свойств углеродной матрицы, покрытой слоем титана	118
3.2. Приготовление активной массы для изготовления экспериментальных образцов гибридных конденсаторов	124
3.3. Приготовление электролита для изготовления экспериментальных образцов СКС	129
3.3.1. Материалы и оборудование	129
3.3.2. Приготовление электролита для изготовления экспериментальных	135
3.3.3. Описание процесса проведения исследовательских испытаний свойств приготовленного электролита.....	138
3.4. Описание процесса проведения вакуумной пропитки электролитом и химически активным материалом экспериментальных образцов	145
3.5. Проведение сборки и укладки электродных материалов и сепараторов для изготовления экспериментальных образцов СКС	152
3.5.1. Описание процесса проведения сборки и укладки электродных материалов и сепараторов для изготовления экспериментальных образцов СКС.....	152
3.6. Исследование электрохимических характеристик макетных накопителей энергии, изготовленных на основе электродов, состоящих из модифицированного титаном графитового тканного материала типа «Бусофит»	156
Глава 4. Исследование и разработка гибридного интеллектуального источника накопления электрической энергии	168
4.1 Исследование и разработка инвертора-частотного преобразователя	168
4.1.1 Принципиальные электрические схемы и спецификации инвертора-частотного преобразователя.....	168
4.1.2 Программы испытаний и результаты испытаний инвертора-частотного преобразователя.....	172
4.2 Техническое описание источника бесперебойного питания на основе инвертора-частотного преобразователя	185

Введение

Актуальность работы

Сегодня можно смело утверждать, что все, проводимые руководством страны, реформы промышленности приоритетно направленные на развитие в следующих важных направлениях – лидерство в энергетике, рост высокотехнологичных отраслей, совершенствование военной техники, решение транспортных проблем, удвоение ВВП, развитие нанотехнологий, освоение морских шельфов, альтернативная энергетика, экологическая безопасность и другие, так или иначе связаны с развитием в области систем накопления, хранения и транспорта электрической энергии. Перспектива развития энергетике должна максимально соответствовать основным стратегическим вызовам современного общества.

Поэтому диссертационная работа Чжо Зо Лвина «Исследование и разработка элементов и систем накопления электрической энергии, интегрирующих два механизма накопления в двойном электрическом слое и за счёт протекания химических процессов» направленная создание интеллектуальных источников накопления, хранения и транспортировки электрической энергии, которые позволяют полностью контролировать процессы генерации, потребления и транспортировки энергии за счет встроенных систем оперативной обработки информации и которые обеспечат комплексное решение указанных проблем, является актуальным и своевременным. Интеллектуальные источники хранения и накопления электрической энергии обеспечивают практически все требования за исключением позиции 2 по удельной энергоёмкости. Это связано с тем, что если элементная база систем управления и контроля разработана и широко представлена в серийном производстве, то элементная база для хранения, накопления, и транспортировки электрической энергии, находится в стадии активного развития и, в основном, представлена химическими источниками тока(ХИТ)[1]. В последнее время начинает проявляться интерес к сверхъёмким конденсаторным структурам (СКС), в которых накопление

электрической энергии происходит в двойном электрическом слое (ДЭС). Конденсаторы, в отличие от ХИТ, имеют более низкую удельную энергоёмкость, но более высокую удельную мощность, более чем на порядок количество циклов, и существенно меньшее время зарядки. В результате при соединении ХИТ и СКС в гибридном интеллектуальном источнике тока (ГИИТ) расширяется диапазон его функциональных возможностей. Использование электродных материалов с высокоразвитой поверхностью, на основе которых создаются энергоёмкие конденсаторы обеспечивает создание гибридных электролитических конденсаторов, в которых энергия накапливается как за счет химических процессов (ХИТ), так и в двойном электрическом слое (ДЭС). Это позволяет интегрировать два механизма накопления электрической энергии в ячейке. В аналитическом обзоре фирмы VMPOWER (США) и в периодической литературе приводятся результаты, позволяющие увеличить энергоёмкость СКС в 2-5 раз. Если учесть, что ёмкость конденсаторных структур (СКС) достигает 50-60 Вт*ч/кг, а в перспективе 70-80 Вт*ч/кг, то с учетом гибридных конденсаторов, интегрирующих два механизма накопления энергии появляется перспектива получения перспективной конструкции и удельной энергоёмкости на уровне 300-400 Вт*ч/кг[2,3,4,5].

Поэтому **целью диссертационной работы являлась** разработка и исследование перспективной конструкции гибридного интеллектуального источника тока(ГИИТ) и хранения электрической энергии с использованием конденсаторных структур с высокой энергоёмкостью, конструкция и технология изготовления которых обеспечивает перспективу роста удельной энергоёмкости.

Постановка задач:

1. Разработать физико-химические основы и создать физико-математическую модель накопления электрической энергии в гибридных конденсаторных структурах, в которых накопление энергии происходит как в ДЭС так и за счет протекания химических процессов.

2. Разработать лабораторную технологию формирования электродных материалов для конденсаторов с псевдоёмкостью и гибридных конденсаторов на основе углеродной гибкой матрицы.

3. Провести исследование свойств электродных материалов и конденсаторных структур, изготовленных на их основе.

4. Разработать конструкцию гибридного интеллектуального источника тока и хранения электрической энергии на основе ХИТ, СКС и системы контроля и управления (СКУ)

5. Изготовить гибридный интеллектуальный источник накопления и хранения электрической энергии и провести испытания его работоспособности на стенде в комплекте с запорной арматурой трубопроводного транспорта.

Научная новизна работы:

1. Теоретически изучены физико-химические основы и создана физико-математическая модель накопления электрической энергии в гибридных конденсаторных структурах, которая показывает, что в обоих случаях накопление энергии происходит за счёт изменения энергии электронов, принимающих участие в химическом процессе или накапливающихся в ДЭС. Установлено, что в результате формирования наноструктуры на высокоразвитой поверхности материала, появляется возможность снижения удельной плотности тока при сохранении токовой нагрузки на ячейки, что приводит к снижению в ней выделения тепла и, соответственно, повышению уровня безопасности в процессе работы.

2. Разработаны физико-технические основы тонкоплёночного технологического комплекса для формирования электродных материалов на основе гибкой углеродной матрицы, с высокоразвитой наноструктурированной поверхностью для конденсаторов с псевдоёмкостью и гибридных конденсаторов. Созданы базовые элементы оборудования и конструкция экспериментальной линии формирования электродных

материалов на основе гибкой углеродной матрицы, с высокоразвитой поверхностью.

3. Исследованы свойства электродных материалов. Показано, что исходная углеродная матрица на основе ткани типа «Бусофит 140» при нагреве от 50 до 600 °С, теряет 3,5% своей массы, а модифицированный титаном ткани типа «Бусофит140» теряет 2,5% своей массы и процесс вплоть до 1000 °С является экзотермическим. Модификация бусофита позволяет увеличить ёмкость относительно чистого бусофита на три порядка. Дополнительная модификация в растворах увеличивает окно потенциалов до 6,0 В и удельную ёмкость на один электрод до 40-60 Ф/г. При этом значение запасённой удельной энергии может равняться 50-125 Вт·час/кг для двухэлектродного НЭ, удельная мощность может достигать 2,5-8,0 кВт/кг.

4. Разработана конструкция и проведены испытания гибридного интеллектуального источника тока на основе ХИТ, СКС, системы контроля и управления (СКУ), которая обеспечивает нулевое время переключения от централизованного, сетевого питания на систему бесперебойного питания.

Практическая значимость работы:

1. Разработано оборудование и тонкоплёночная лабораторная технология формирования электродных материалов на основе гибкой углеродной матрицы, с высокоразвитой наноструктурированной поверхностью для конденсаторов с псевдоёмкостью и гибридных конденсаторов.

2. Разработан, изготовлен и испытан на работоспособность на стенде в комплекте с запорной арматурой трубопроводного транспорта гибридный интеллектуальный источник накопления и хранения электрической энергии.

3. Оборудование и тонкоплёночная технология формирования электродных материалов на основе гибкой углеродной матрицы, с высокоразвитой наноструктурированной поверхностью для конденсаторов с псевдоёмкостью и гибридных конденсаторов внедрена в ПНИЭР «Исследование и разработка конструктивно-технологических решений,

обеспечивающих создание систем накопления электрической энергии с удельной энергоёмкостью 220-500 Вт. час/кг. и выше для трубопроводного транспорта » (шифр заявки «2017-14-579-0057-025»)

4. Результаты выполненной работы используются в учебном процессе в курсе лекций «Наноматериалы и нанотехнологии в производстве изделий электронной техники».

Основные положения, выносимые на защиту:

1. Физико-математическая модель накопления электрической энергии в гибридных конденсаторных структурах, которая показывает, что в обоих случаях накопление энергии происходит за счёт изменения энергии электронов, принимающих участие в химическом процессе или накапливающихся в ДЭС. Установлено, что в результате формирования наноструктуры на высокоразвитой поверхности материала, появляется возможность снижения удельной плотности тока при сохранении токовой нагрузки на ячейки, что приводит к снижению в ней выделения тепла и, соответственно, повышению уровня безопасности в процессе работы.

2. Физико-технические основы тонкоплёночного технологического комплекса для формирования электродных материалов на основе гибкой углеродной матрицы, с высокоразвитой наноструктурированной поверхностью для конденсаторов с псевдоёмкостью и гибридных конденсаторов. Базовые элементы оборудования и конструкция экспериментальной линии формирования электродных материалов на основе гибкой углеродной матрицы, с высокоразвитой поверхностью.

3. Электродные материалы на основе гибкой углеродной матрицы, с высокоразвитой наноструктурированной поверхностью для конденсаторов с псевдоёмкостью и гибридных конденсаторов у которых исходная углеродная матрица на основе ткани типа « Бусофит 140» при нагреве от 50 до 600°C, теряет 3,5% своей массы, а модифицированный титаном ткани типа «Бусофит140» теряет 2,5% своей массы и процесс вплоть до 1000°C является

экзотермическим. Модификация бусофита позволяет увеличить ёмкость электродного материала относительно чистого бусофита на три порядка. Электрическая ёмкость гибридных конденсаторов при допировании углеродной матрицы кобальтатом лития возрастает 3-4 раз в сравнении с конденсаторами без допирования.

4. Конструкция гибридного источника тока на основе ХИТ, СКС, системы контроля и управления (СКУ), которая обеспечивает нулевое время переключения от централизованного, сетевого питания на систему бесперебойного питания.

Личный вклад автора:

Автором выполнен анализ современного состояния в области электродных материалов для конденсаторов с псевдоёмкостью и гибридных конденсаторов на основе углеродной гибкой матрицы, конструкции и технологии изготовления источников тока на основе ХИТ, СКС, системы контроля и управления (СКУ) и совместно с научным руководителем определена цель диссертационной работы, сформулированы задачи и намечены пути их решения.

Автор принимал участие в разработке и сборки рулонной установки нанесения металлических наночастиц, модифицировал углеродные пористые материалы наночастицами металлов, занимался сборкой экспериментальных ячеек накопителей энергии на двойном электрическом слое, проводил измерения полученных образцов и обработку результатов.

Исследования образцов проводились в НИТУ МИСиС, ГНУ "НИИ ПМТ", ОАО "НИАТ", лаборатории ионики твердого тела Саратовского государственного технического университета.

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

Апробация работы

Результаты диссертационной работы докладывались и обсуждались на следующих конференциях и симпозиумах: международной молодежной научной конференции «Гагаринские чтения», (Москва, 2019, 2020); 18-я Международная конференция «Авиация и космонавтика - 2019».

Публикации

Опубликовано 8 научных работ, 1 из которых в журнале рекомендованном ВАК, 2 в международных журналах (Scopus) и 5 статей в сборниках материалов и международных конференций.

Соответствие паспорту научной специальности

Диссертация полностью соответствует паспорту научной специальности 05.27.06 – технология и оборудование для производства полупроводников, материалов создания новых и совершенствования традиционных материалов и приборов электронной техники, включая полупроводники и функциональной электроники; физико-химические исследования технологических процессов получения новых и совершенствования существующих материалов электронной техники.

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 198 страницах машинописного текста, содержит 26 таблицы, 99 рисунка. Список используемой литературы включает 92 наименований.

Глава 1. Аналитический обзор литературы

Современные тенденции развития мирового рынка электроэнергетики свидетельствуют о неуклонном росте доли автономных источников электроэнергии.

Для мобильных слаботочных устройств бытового назначения задачи автономного питания легко решаются применением гальванических элементов (первичных химических источников тока) или малогабаритных аккумуляторных батарей, выпускаемых широкой номенклатурой изделий и имеющих низкую стоимость, допускающую частую их замену.

Задача же автономного (или резервного) электроснабжения сильноточных потребителей на сегодняшний день до конца не решена. Создание таких устройств и промышленных технологий их производства позволит получить прорывные результаты в таких областях как электротранспорт, системы рекуперации электроэнергии, источники бесперебойного питания и т.п.

Если за рубежом создание автономных источников электроэнергии часто диктуется законодательными предписаниями обеспечения энергетической безопасности различных объектов (аэропорты, опасные производства и т. п.), то в России большая часть территории (по различным оценкам, от 50 до 70 %) располагается вне зоны действия централизованных электрических сетей, что вкупе с крайней изношенностью оборудования электростанций и энергетических сетей делает задачу создания высокоэффективных автономных источников энергоснабжения весьма актуальной [6].

Одновременно растет рынок источников бесперебойного питания, применяемых как в составе автономных источников энергоснабжения, так и в качестве резервных источников питания. Стандарт определяет источник бесперебойного питания (ИБП) (Uninterruptible power systems (UPS)) как сочетание преобразователей, переключателей и устройств хранения

электроэнергии (например, аккумуляторных батарей), образующее систему электропитания для поддержания непрерывности питания нагрузки в случае отказа источника энергоснабжения [7]

Аналитическая компания IHS Markit по результатам очередного исследования сделала вывод, что после четырех лет спада рынок источников бесперебойного питания (ИБП) в 2016 году вернулся к росту и приблизился к оценке в \$7,4 млрд. Хотя положительная динамика составила 1,6%, аналитики прогнозируют дальнейшее увеличение объема рынка в и 2018 году [8].

В последнее время проведенные исследования перспективной конструкции гибридного интеллектуального источника тока и хранения электрической энергии с использованием конденсаторных структур с высокой энергоёмкостью, позволяют говорить о том, что конструкция и технология изготовления таких систем может обеспечивать перспективу роста удельной энергоёмкости. Существенной проблемой использования ХИТ и СКС в единой конструкции является различие их разрядных характеристик. Решение этой проблемы лежит в области конструктивно – технологических решений при создании гибридного интеллектуального источника тока электрической энергии. Анализ этих проблем, в основном, определяет структуру обзора литературы.

Проводя классификацию автономных источников электроснабжения, можно выделить три подхода к их созданию: химические источники тока (ХИТ), суперконденсаторы (СК) (ионисторы) и гибридные интеллектуальные источники питания (ГИИТ), которые не просто являются объединением ХИТ и СК, а могут иметь в своем составе микропроцессорную систему управления, реализующую алгоритмы управления зарядом/разрядом, быть интегрированы с информационными, в т.ч. беспроводными сетями.

Проведенный аналитический обзор научно-технической литературы и нормативных источников позволил выявить два основных подхода к созданию источников мобильного, автономного или резервного электропитания

пригодных для решения задач настоящего проекта, это химические источники тока (ХИТ) и суперконденсаторы (СК).

1.1 Области применения сверхъёмких конденсаторных структур(СКС)

Применение суперконденсаторов в технологически развитых странах мира неуклонно растёт. Если в 2011 году объём рынка составлял немногим более \$ 550 млн, то в текущем году объём потребления суперконденсаторов должен превысить \$ 2 млрд, а к 2025 году составит \$ 8 млрд (рис. 1.1).

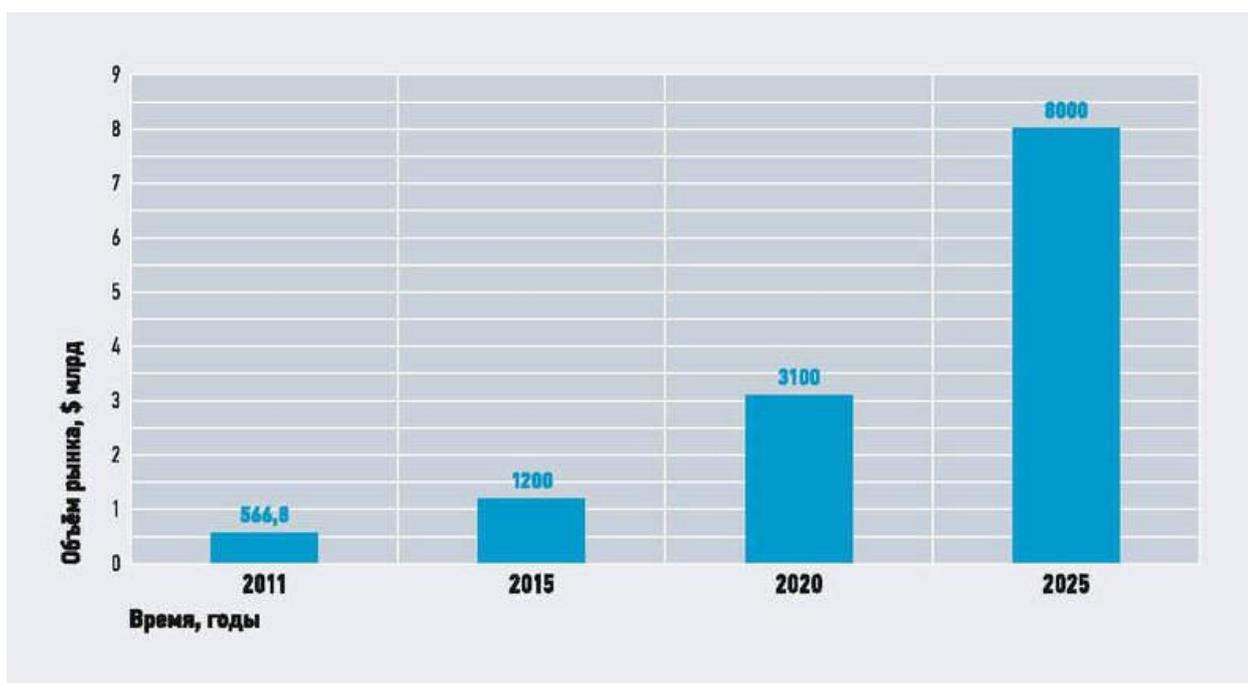


Рис 1.1 Рост мирового рынка суперконденсаторов

Это происходит потому, что использование суперконденсаторов во многих случаях позволяет реализовывать более эффективные, экологичные и экономически обоснованные решения, а в ряде случаев перейти на принципиально новый технический и технологический уровень. К отличительным особенностям суперконденсаторов относятся:

1. Высокая удельная мощность, что делает суперконденсаторы оптимальным средством для работы при резких и значительных изменениях мощности и эффективно использовать для стабилизации параметров тока.

2. Высокая скорость заряда/разряда, что позволяет эффективно применять суперконденсаторы в системах рекуперации энергии и компенсации импульсной мощности.

3. Широкий диапазон рабочих температур от -40 до 65 °С, что обеспечивает их применение в различных системах уличного исполнения без специальных климатических систем.

4. Срок службы не менее 10 лет (миллион циклов заряда/разряда), что исключает необходимость частых замен и снижает эксплуатационные издержки.

5. Герметичность и экологичность, что исключает необходимость эксплуатационных затрат и затрат на проведение экологических мероприятий.

6. Компактность, малые размеры и масса, что делает суперконденсаторы эффективными для автономных и мобильных применений.

Использование суперконденсаторов во многих случаях позволяет реализовывать более эффективные, экологичные и экономически обоснованные решения, а в ряде случаев перейти на принципиально новый технический и технологический уровень. Основными потребителями суперконденсаторов в мире являются европейские страны, США и страны Азии, такие как Китай, Япония и Южная Корея. Основными производителями суперконденсаторов являются следующие компании: Maxwell Technologies (США), Panasonic, NEC-Tokin, Cooper Electronic Technologies, Seiko Instruments, Nippon-Chemi-Con (все Япония) и Nesscap (Южная Корея), на которые приходится 70 % рынка (рис. 1.2). [6]

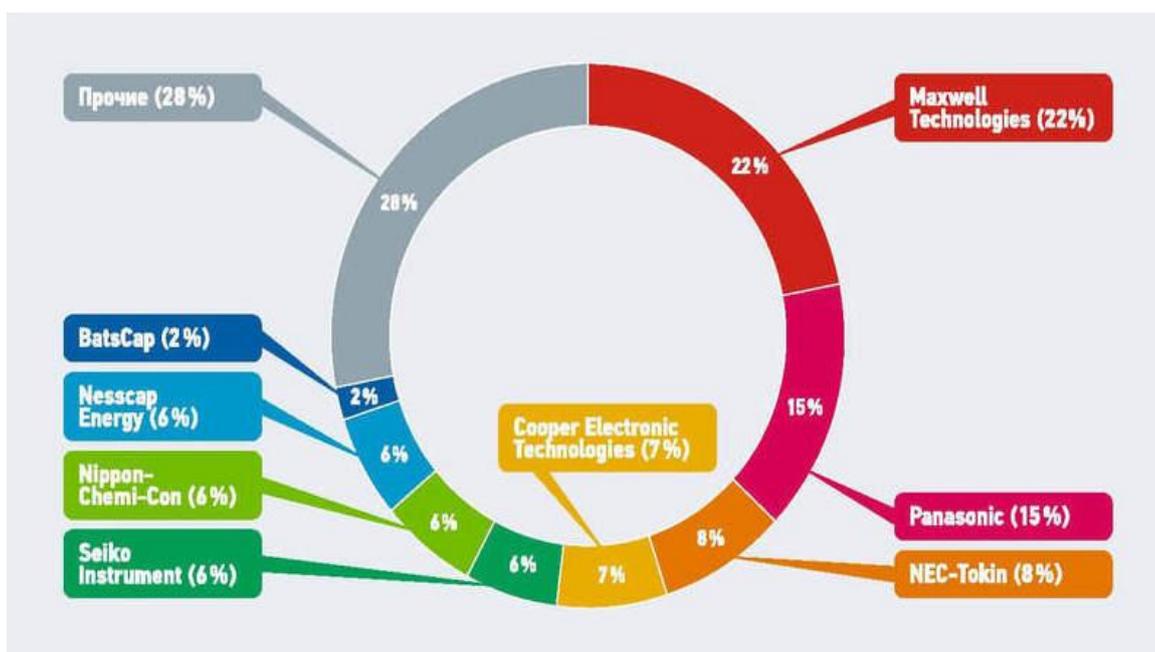


Рис 1.2 Основные производители суперконденсаторов в мире

На основе комплексного анализа мирового рынка эксперты делают вывод, что, благодаря использованию нанотехнологий, технические характеристики суперконденсаторов быстро улучшаются, а цена одной фарады и единицы запасаемой энергии неуклонно снижается. Эксперты разделяют мировой рынок по перспективам применения суперконденсаторов на три основных сегмента: применение на транспорте, в промышленности и электронике.

Суперконденсаторы могут иметь сотни применений. На рынке энергонакопителей, на котором они находятся, пока что преобладают аккумуляторы и обычные конденсаторы. В настоящее время высокая плотность энергии, накапливаемая электролитическими суперконденсаторами, делает их идеальными для последовательного соединения друг с другом, а также для параллельного соединения с аккумуляторами. В случае, когда нагрузка на такую гибридную батарею неравномерна, заряженные ЭК сглаживают токовые пики, что уменьшает нагрузку на аккумулятор и увеличивает срок ее службы.

Современные мобильные устройства требуют источников питания, способных выдерживать сильные колебания уровня нагрузки. К примеру, мобильный телефон в режиме ожидания не требует много энергии, и ее потребление постоянно. Однако периодически он переключается в режим повышенного потребления для того, чтобы связаться с близлежащей базовой станцией. А в режиме разговора, где требуется постоянная поддержка связи с базовой станцией, нагрузка на источник питания приобретает периодическую форму. При сохранении тенденции к миниатюризации цифровых беспроводных средств связи и уменьшением размеров аккумулятора нужда в суперконденсаторах будет возрастать.

В мировой практике в возобновляемой энергетике суперконденсаторы находят применение в следующих областях (табл. 1.1)[6]

Таблица. 1.1 Основные виды применения суперконденсаторов в возобновляемой энергетике

Применение	Генера-ция	Распределение энергии в микро- и автономных сетях	Передача энергии	Потре-бители
Ветрогенераторы, Pitch Control	✓	✓	–	–
Регулирование частоты	✓	✓	✓	✓
Контроль напряжения и повышение качества энергии	✓	✓	✓	✓
Стабилизация параметров генерируемого тока, поддержание мощности	✓	✓	–	✓
Компенсация импульсной мощности нагрузки	✓	✓	✓	✓
«Горячий» резерв	✓	–	✓	–
Системы накопления энергии	–	✓	–	✓
ИБП	–	–	–	✓
Питание интеллектуальных счётчиков	–	–	–	✓
Запуск дизель-генераторов	–	–	–	✓

Принцип радикального уменьшения массы химического источника тока за счёт использования дополнительного СК продемонстрирован на рис. 1.3. Для пуска автомобильного двигателя требуется мощность порядка 5 кВт в течение 2 с (10 кДж). Свинцовый кислотный аккумулятор массой 1 кг имеет энергию 100 кДж, что достаточно для 10 пусков, но его мощность только 0,2 кВт, что в 25 раз меньше требуемой. Поэтому используются аккумуляторы массой 25 кг. СК массой 0,5 кг запасает 20 кДж и обеспечивает мощность 5

кВт, что достаточно для пуска двигателя. Если составить гибридный источник массой 1,5 кг (аккумулятор – 1 кг и СК – 0,5 кг), то с его помощью можно запустить двигатель 10 раз. Оптимальным гибридным источником на сегодняшний день представляется сочетание, например, литиевого аккумулятора и СК.[7]



Рис 1.3 Преимущество гибридных источников энергии и мощности

1.2 Принцип работы и основные параметры современных СКС

Суперконденсатор на ДЭС состоит из двух пористых электродов из электронпроводящих материалов, разделенных заполненным электролитом сепаратором (Рис.1.4). Процесс запасания энергии в ДСК осуществляется за счет разделения заряда на двух электродах с достаточно большой разностью потенциалов между ними. Электрический заряд ДСК определяется емкостью двойного электрического слоя. Двойной электрический слой на поверхности каждого электрода представляет собой отдельный конденсатор. Между собой они соединены последовательно через электролит, являющийся проводником с ионной проводимостью[7].

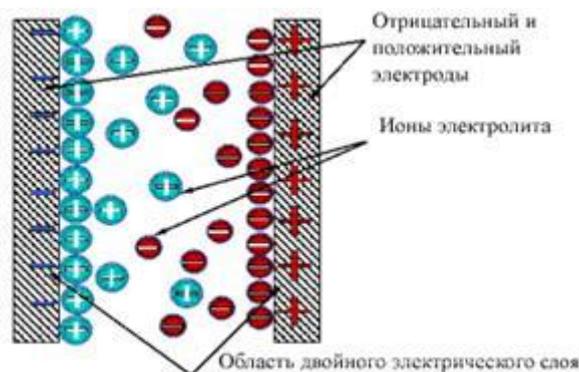


Рис. 1.4. Схематическое изображение суперконденсатора на ДЭС

Процессы, происходящие в двойном электрическом слое на границе раздела двух проводников, близки тем, которые протекают в обычном конденсаторе, однако в этом случае расстояние между несущими различный заряд обкладками составляет несколько межатомных длин. Таким образом, для достижения максимальной емкости необходимо обеспечить как можно большую поверхность контакта электролита с электронным проводником.

Основными параметрами для оценки эффективности электрохимических систем для практического применения являются плотность энергии ($\text{Вт}\cdot\text{ч}/\text{кг}$ или $\text{Вт}\cdot\text{ч}/\text{л}$), энергия, запасенная на единицу веса/объема), плотность мощности ($\text{Вт}/\text{кг}$ или $\text{Вт}/\text{л}$), удельная емкость ($\text{Ф}/\text{г}$), удельная мощность ($\text{мА}\cdot\text{ч}/\text{г}$), жизненный цикл, а также стоимость и экологическая безопасность[8-11].

На рис. 1.5 показана зависимость удельной мощности, по сравнению с удельной энергией, для наиболее важных энергосберегающих систем. Топливные элементы и батареи часто относятся к высокоэнергетическим системам, в то время как ЭК и обычные электростатические конденсаторы считаются системами высокой мощности. Основные сравнительные характеристики конденсаторов, ЭК и батарей приведены в таблице.

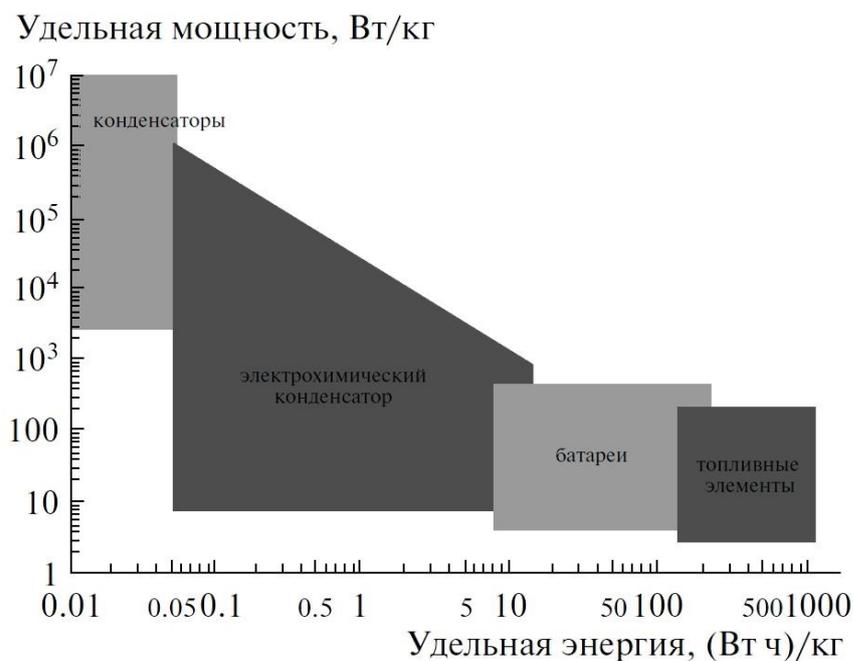


Рис. 1.5. Удельная энергия и мощность конденсаторов, ЭК, батарей и топливных элементов [12]

Напряжение пробоя ЭК определяется применяемым электролитом и напряжением его разложения (от 0,8 до 4,0 В). Неводные электролиты с хорошей ионной проводимостью используются для высокоэнергичных и мощных ЭК вследствие большого диапазона рабочего напряжения (3,5÷4 В). Электролиты на водной основе, в отличие от органических, более ограничены потенциальным окном рабочего напряжения (как правило, менее 1 В) [12].

В табл.1.2 приведены основные параметры накопления электрической энергии. Некоторые параметры аккумуляторов и гальванических элементов приведены в широком диапазоне значений ввиду большого разнообразия типов химических источников тока и, соответственно, больших вариаций их параметров.

Таблица.1.2 основные параметры накопления электрической энергии

Параметры/ Изделие	Суперконденсаторы	Конденсаторы	Топливные элементы	Аккумуляторы
-----------------------	-------------------	--------------	-----------------------	--------------

Время заряда/разряда	Миллисекунды... секунды	Пикосекунды... миллисекунды	10...300 часов. Мгновенный заряд при перезагрузке топлива	1...10 часов
Рабочий диапазон температур, °С	-40...85	-20...100	25...90	20...65
Рабочее напряжение, В	2,3...2,75	6...800	0,6	1,25...4,2
Емкость	100 мФ...1500 Ф	10 пФ...2,2 мФ	–	–
Срок службы	до 50000 часов с неограниченным числом циклов заряда/разряда	до 100000 циклов заряда/разряда	1500...10000 часов	150...1500 циклов заряда/разряда
Вес, кг	0,001...0,230	1...10	0,02...5 и более	0,001...10 и более
Удельная мощность, кВт/кг	10...120	0,25...10000	0,001...0,1	0,005...0,4
Удельная энергия, Вт•ч/кг	1...10	0,01...0,05	300...3000	8...600
Импульсный ток нагрузки	до 100 А	до 1000 А	до 150 мА/см ²	до 5 А

Вклад в емкость суперконденсатора вносят два механизма – электростатический и электрохимический.

- Электростатический механизм заключается в разделении зарядов между электродом и слоем Гельмгольца. Химических превращений не происходит;
- Электрохимический механизм или псевдоемкость заключается в протекании окислительно - восстановительных электрохимических реакций на границе электрод/электролит, а также за счет специфической адсорбции и интеркаляции ионов электролита.

Оба механизма существуют совместно и неразделимо. В зависимости от преобладания того или иного механизма различают:

1. Конденсатор с двойным электрическим слоем или EDLC - накопление электрической энергии происходит в ДЭС;
2. Псевдоконденсатор - накопление электрической энергии происходит в ДЭС и начинает проявляться механизм накопления за счёт электрохимического механизма;
3. Гибридный конденсатор, при равном вкладе двух механизмов.[13]

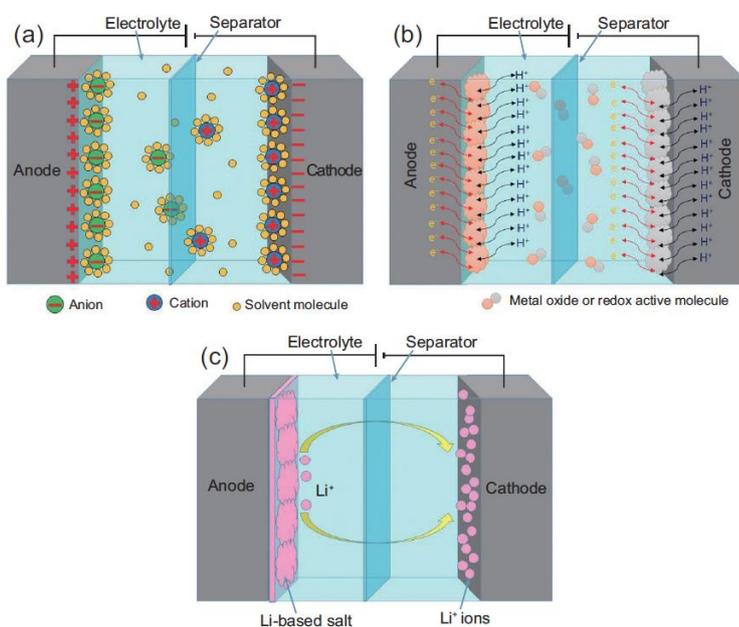


Рис. 1.6. Схематическое изображение (a) электролитический конденсатор, (b) псевдо конденсатора и (c) гибридный суперконденсатор.

Классификация и типы суперконденсаторов и материалы электродов приведены на рисунке 1.7.



Рис 1.7 – Типы суперконденсаторов и соответствующие материалы электродов.[13]

1.2.1 Конденсатор с двойным электрическим слоем (EDLC):

Конденсатор с двойным электрическим слоем состоит из двух электродов на основе углерода, сепаратора и электролита.

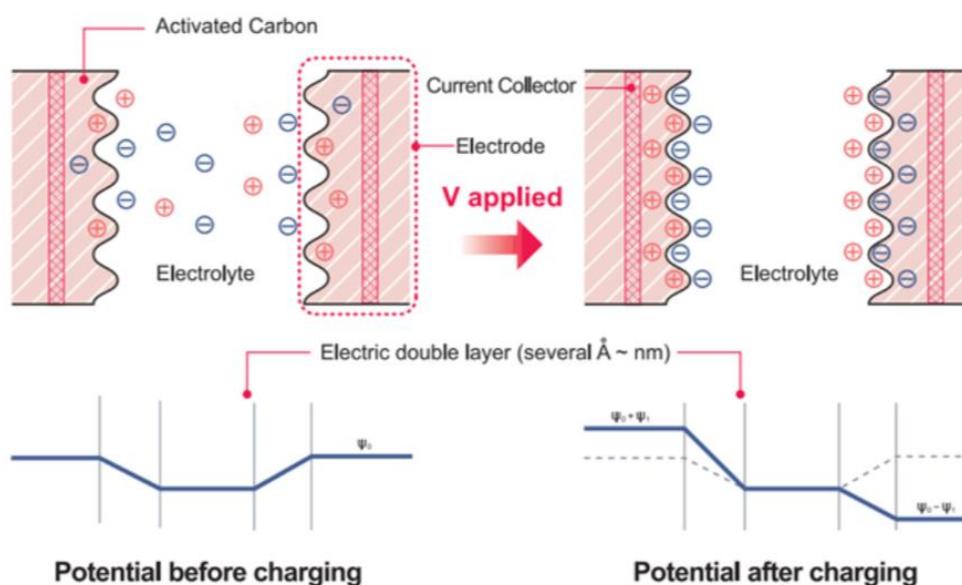


Рис 1.8 Схема образования двойного электрического слоя

Когда на электроды подается напряжение, происходит распределение ионов электролита и электронов между пористыми поверхностями электродов противоположных знаков через сепаратор. Электроды устроены таким образом, чтобы предотвратить рекомбинацию частиц. Поэтому ДЭС образуется на обоих электродах и выполняет роль диэлектрика толщиной в несколько нанометров. Сочетание большой площади поверхности электродов с нанометровой толщиной диэлектрика позволяет суперконденсаторам обладать гораздо большей емкостью (и, соответственно, плотностью энергии) по сравнению с традиционными конденсаторами. Процесс распределения зарядов протекает обратимо и без химических превращений, что позволяет достичь большого количества циклов заряда - разряда. Например, в документации по 2.7V/6F XPTM Cell производства Nesscap сообщается о количестве циклов >500000 , при разряде до 0,5 от номинального напряжения токами 100 мА/Ф и перерывом 10 сек между зарядом и разрядом [14].

1.2.2 Псевдоконденсаторы.

В псевдоконденсаторах накопление и хранение энергии происходит в ДЭС и за счет переноса заряда между электродом и электролитом (электрохимическая реакция, интеркаляция ионов, электроосаждение). Эти процессы позволяют достичь больших значений емкости и плотности энергии, чем EDLC. Материалы электродов – проводящие полимеры и оксиды металлов [13]. Конфигурация с n - p переходом обладает самой высокой плотностью энергии и мощности, однако недостаток эффективного n - допированного полимера лимитирует развитие данного типа псевдоконденсаторов. Механические напряжения, возникающие в результате циклических расширений - сжатий полимера, снижают количество циклов заряда - разряда, которое способны выдержать полимерные конденсаторы.

Наибольший интерес на современном этапе исследований привлекает разработка технологий, позволяющих получать электроды с добавлением материалов (оксидов металлов, проводящих полимеров), участвующих в полностью обратимых окислительно-восстановительных процессах при

циклической зарядке/разрядке ЭК, а также технологий получения электролита, позволяющего работать при высоких напряжениях (>4 В).

Наиболее широко известны оксиды металлов, включающие оксид рутения (RuO_2), оксид марганца (MnO_x), оксид железа (Fe_3O_4), оксид никеля (NiO) и др. На рис. 4 приведено сравнение хорошо изученных и наиболее распространенных материалов электродов ЭК, включая электроды на основе углерода.

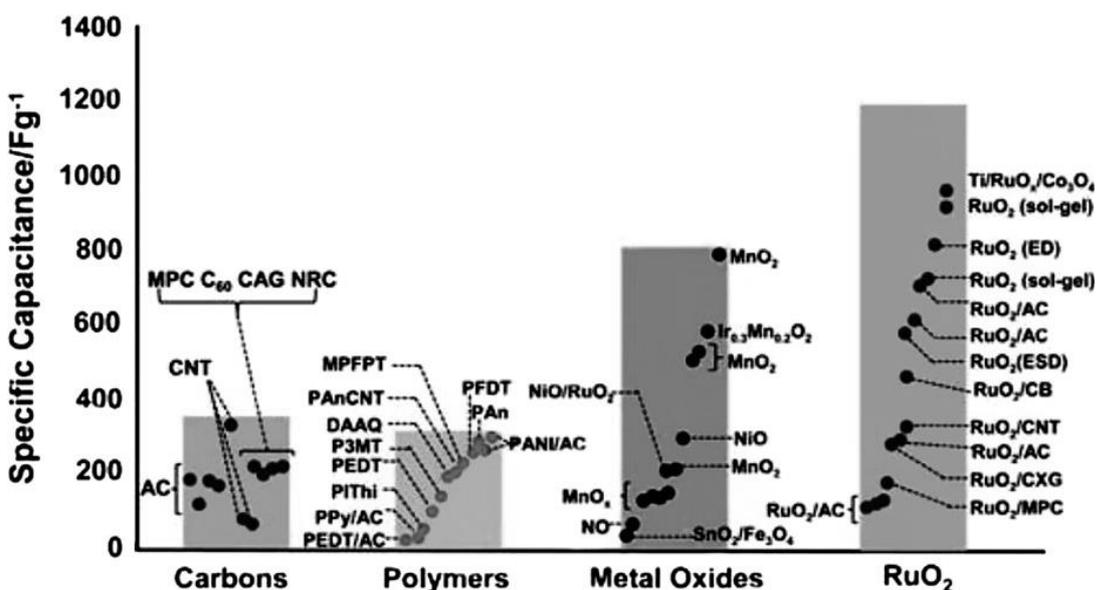


Рис. 1.12. Производительные характеристики для различных материалов электродов ЭК (в том числе углерода, оксидов переходных металлов и проводящих полимеров) [15]

1.2.3 Гибридные сверхъёмкие конденсаторные структуры

В 1991 году Б. Конвей классифицировал электрохимические конденсаторы большой удельной емкости на конденсаторы с двойным электрическим слоем (КДЭС), которые в русскоязычной литературе еще называют «ионисторами», и «суперконденсаторы», основанные на фарадеевской псевдоемкости [16]. В современной литературе считается, что понятие «суперконденсатор» является более общим и подразделяется на конденсаторы с двойным электрическим слоем (КДЭС) и псевдоконденсаторы. Это различие основано на принципиальных различиях механизмов накопления заряда, которые схематично представлены на рисунке

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

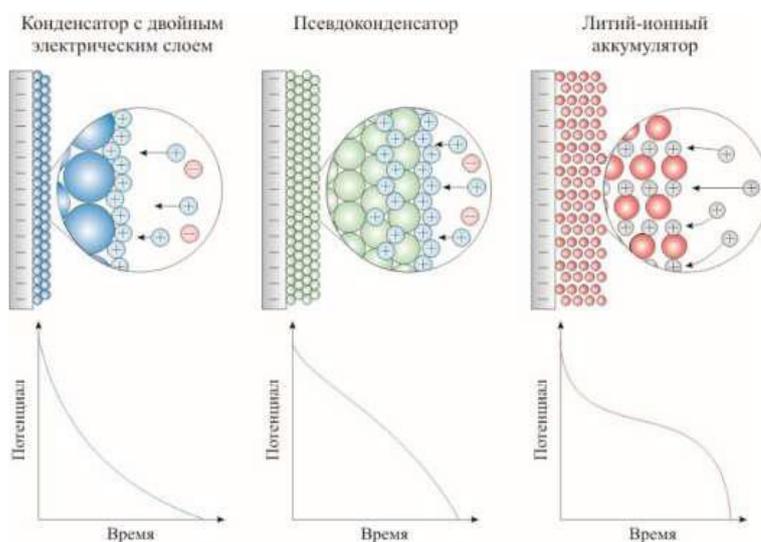


Рисунок 1.13 - Схематичное изображение механизмов накопления заряда в конденсаторах с двойным электрическим слоем, псевдоконденсаторах и литий-ионных аккумуляторах, и разрядные характеристики для каждого типа элемента питания.

Псевдоконденсатор, накапливает заряд не только за счет двойного электрического слоя, но и за счет фарадеевской псевдоёмкости обратимых окислительно-восстановительных реакций или электросорбции в тонком приповерхностном слое. Сочетание обоих механизмов накопления заряда позволяет значительно (в несколько раз) повысить удельные значения емкости устройства в сравнении с КДЭС, вероятно, поэтому Конвей и назвал его «суперконденсатором». При этом псевдоконденсатор остается мощным устройством, т.е. время заряда и разряда сравнимо с аналогичными значениями для КДЭС, т.к. все процессы происходят в тонком приповерхностном слое или на поверхности электрода[17].

На рис. (1.14) показана типичная циклическая вольтамперограмма и три механизма хранения заряда в электролитической ячейке. На рис.1.14 (а)

показана типичная зависимость тока от напряжения для ХИТ. На рис. 1.14 (b) показана типичная зависимость тока от напряжения конденсаторов (ДЭС). Такая форма часто встречается у углеродных материалов, где на поверхности углерода образуется двойной электрический слой (ДЭС). На рис. 1.14 (c, d) показано смешанное поведение ХИТ и конденсатора. Важно учитывать разницу в функционировании различных вышеупомянутых механизмов. [17]

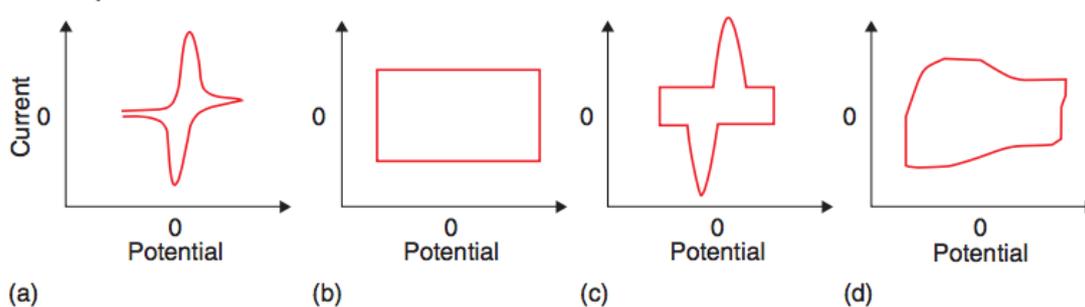


Рис. (1.14) Типичная циклическая вольтамперограмма в электролитической ячейке, (а)- для ХИТ, (б)-для конденсатора (ДЭС), (с)-гибридного конденсатора (когда доминируют свойства ХИТ, например, CNT/BiO₂) и (D)-конденсатора с псевдоёмкостью (например, CNT/PPy или тонкий слой окиси титана) [17].

Количество запасенной энергии в суперконденсаторах определяется суммой емкостей.

Во-первых - электрохимической емкостью двойного электрического слоя, которая образуется на границе раздела электрод-электролит. Удельная емкость в этом случае определяется как

$$C = \frac{\varepsilon\varepsilon_0 A}{d},$$

где ε – относительная проницаемость среды двойного слоя,

ε_0 – проницаемость вакуума,

A – удельная площадь электрода,

d – эффективная толщина двойного электрического слоя.

Во-вторых - псевдоемкостью, обусловленной протеканием химических реакций между электродом и электролитом. В этом случае аккумуляция

электроны образуются в результате окислительной реакции и переносятся через границу раздела электрод-электролит

При этом, в число потенциально пригодных для увеличения емкости металлов входят RuO_2 , MnO_2 , NiO , Co_3O_4 , SnO_2 , ZnO , TiO_2 , V_2O_5 , CuO , Fe_2O_3 , WO_3 , и т.д. При построении электрохимического двухслойного конденсатора в водный или органический электролит с высокой концентрацией подвижных ионов между электродами помещают проницаемый ионами разделитель. При подаче постоянного напряжения на электроды такой структуры на границах раздела электролит/электрод формируются разнополярно заряженные области, разделенные границей раздела, т.е. двойной электрический слой (ДЭС). На одном электроде этот слой формируется его отрицательно заряженной поверхностью и притянутыми к ней катионами электролита, на другом - положительно заряженной поверхностью и притянутыми к ней анионами. Оба ДЭС соединены последовательно, через разделитель, и электролит концентрирует заряд, напряжение и энергию. Электроды СК выполняются из пористых материалов, внутренняя удельная площадь поверхности которых достигает $1000\text{-}3000\text{ см}^2/\text{г}$. Важен размер пор материала электродов: при больших размерах уменьшается площадь активной поверхности, при малых в поры не попадают относительно большие носители заряда (ионы электролита), которые к тому же зачастую окружены молекулами растворителя. В качестве материала электродов СК пока наиболее распространен дешевый и широкодоступный активированный древесный уголь (activated charcoal) - порошок, состоящий из чрезвычайно малых и «неровных» частиц. Однако сейчас активно изучается возможность применения новых пористых материалов для электродов. К ним относятся графен*, проводящие полимеры, такие как полипиррол, углерод-аэрогель (carbonaerogel), углеродные нанотрубки или даже импрегнированная нанотрубками бумага. У графена высокое значение площади поверхности, отнесенной к единице объема или массы, а также высокая электропроводимость [18-19].

Большинство коммерческих суперконденсаторов основано на основе различных высокой поверхности площади углеродов, которых имеет механизм хранения заряда на двойных электрических слоях емкости и обеспечивают отличные характеристики мощности [18, 19]. В последние годы значительные усилия были направлены на изучение альтернативных электродных материалов, способных хранить большой заряд для повышения энергетической мощности [20-28]. Редокс-материалы (т. е. окиси металлов и проводящие полимеры) являются перспективными для этой цели, так как процессы их хранения заряда в основном зависят от псевдоемкости. Существует два механизма при хранении заряда, по физической как в суперконденсаторах и по химической как в батареях.

Формирование гибридных структур с высокой проводимостью на основе пластичной матрицы углерода является одним из самых принятых методов улучшения оксидно-металлических электродов, которые имеют низкую проводимость, ограничивающую емкость, жизненный цикл и время зарядки. В качестве одного из наиболее перспективных материалов для создания гибридной структуры является MnO_2 из-за превосходной электрохимической производительности, низкой стоимости и экологической составляющей. Гибридные структуры MnO_2 и различные углеродные материалы (активированный уголь, углеродные аэрогели, УНТ, графен и т. д.) активно изучаются для применения в ЭК в последнее десятилетие [20].

1.3 Технологии изготовления и параметры современных электродных ячеек

Электродные материалы являются ключевым элементом сверхъёмких конденсаторных структур (СКС), определяя их энергетические и эксплуатационные характеристики. Емкость электрохимического конденсатора, или конденсатора с двойным электрическим слоем (ДЭС), описывается формулой для плоского конденсатора:

$$C = \frac{\varepsilon\varepsilon_0 S}{d} \quad (1)$$

где C – емкость конденсатора; ε – диэлектрическая проницаемость; S – площадь электрода; d – толщина ДЭС.

Согласно формуле (1) увеличение удельной площади электродов приводит к увеличению удельной емкости. Поэтому большое внимание разработчики супреконденсаторов уделяют выбору материала электрода. Можно выделить следующие основные критерии, которым должен соответствовать материал электродов:

- должен быть «идеально поляризованным» в области потенциалов, ограниченных потенциалами электрохимического разложения растворителя;
- иметь большую площадь поверхности активного материала для получения большой удельной емкости;
- иметь высокую проводимость по электронной составляющей для обеспечения больших значений удельной мощности электрохимических конденсаторов;
- быть химически стойкими относительно раствора электролита.

Свойства углерода позволяют изменять и оптимизировать электрическую проводимость и поверхностную область, что до сих пор является объектом большого количества исследований. Усилия направлены на достижение большой удельной поверхности (S_{sp}) и низкого активного сопротивления материала, при приемлемой себестоимости производства. Углерод со значениями S_{sp} до 3000 м²/г доступен в различных модификациях, включая порошки активированного угля, углеволоконную ткань, аэрогели, нанотрубки, графен. Исследования в данной области направлены на разработку технологий получения углеродных материалов с заданными структурой пор и их распределением по размерам, обеспечивающими создание электродов с высокой электроемкостью и низким сопротивлением.

1.3.1 Конденсатор с двойным электрическим слоем (EDLC):

В работе[21] показано трехмерные графеновые материалы с иерархической структурой, Высокоэффективный электрод суперконденсаторов с большой ион-доступной площадью поверхности, может обеспечить емкость 298 ф/г в органическом электролите(EMIMBF₄/AN). Показано, что электролитическая ячейка обеспечивает плотность удельной энергии - 35 Вт.час/Кг, приближаясь к плотности свинцово-кислотных батарей.

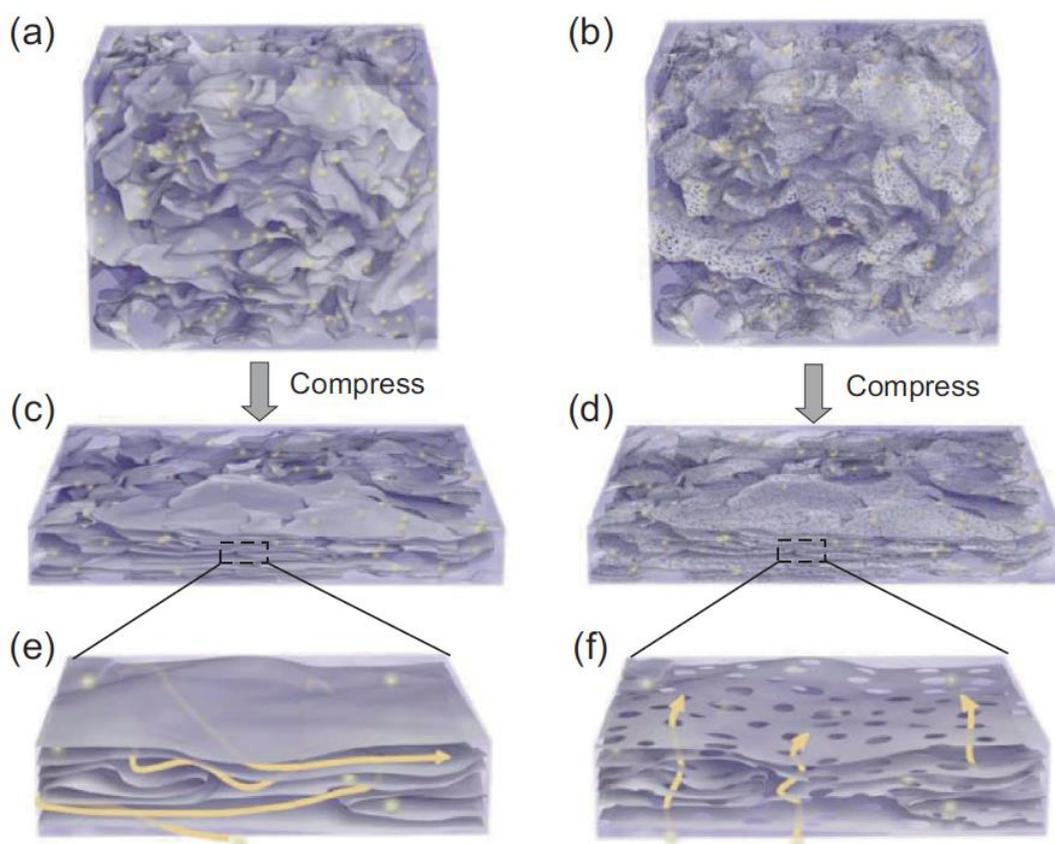


Рис. 1.9. Схематическая иллюстрация слоистых графеновых материалов и графеновых пенопластов со сквозными, вертикальными порами. Исходная 3Д макропористая структура графена (a) и пена графена (b) со сквозными, вертикальными порами, (c,) - сжатый 3Д макропористый графен, (d) - сжатая пена графена, (e) - закрыта структура графена и (f)- открытая структура графеновой пены.. Стрелки выделили путь ионного транспорта [21].

Поверхностная активация также может быть использована для улучшения удельной емкости графеновых электродов без отрицательной воздействия для электропроводности. Руфф и его коллеги получили значительно лучшую удельную поверхность до $3100 \text{ м}^2/\text{г}$ путем активации вспененного оксида графена KOH, и получили удельную энергию около 70 Вт.час/Кг [22].

Контроль структуры и морфологии углеродных электродных материалов является эффективной стратегией обеспечения их высокой площади поверхности и эффективных способов диффузии ионов. Ким и коллеги Изготовление высокопористых графена-производных углеродов с иерархической поровой структуры, в которых мезопоры интегрированы в macroporous scaffolds. Макропоры вводились путем сборки полых сфер на основе графена, а мезопоры выводились из химической активации гидроксидом калия. Уникальная трехмерная поровая структура обеспечивает эффективной путь для ионов электролита диффундировать вглубь поверхности сыпучих частиц электрода. Эти углероды обладают высокой гравиметрической (174 Ф/г) и объемной (100 Ф/см^3) удельной емкостью в ионном жидком электролите в ацетонитриле. Плотность энергии и плотность мощности ячейки, собранной с этим углеродным электродом, также высоки, с гравиметрическими значениями 74 Вт.час/кг [23].

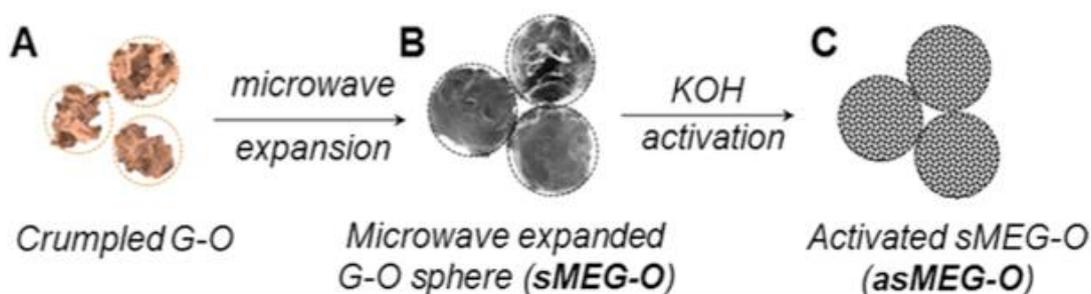


Рис 1.11. Схема изготовления высокопористого графена-производных углеродов с иерархической поровой структуры: (а) оксида графена (ОГ-GO) листы превращаются в скомканный шарик-как ОГ частиц за счёт сушка

распылении аэрозоля метода, (б) при микроволновом облучении, мятые ОГ частицы образуют полые основе графена сферах, и (С) химическая активация с помощью гидроксида калия [26]

В табл.1.3 приведены основные параметры, характеризующие перечисленные выше технологии накопления электрической энергии.

Таблица. 1.3

Электрод	Электролит	Удельная ёмкость	Плотность мощности	Плотность энергии	Возможность удерживания
Hollow graphene	1-ethyl-3-methylimidazolium tetra uorobo- rate/acetonitrile (EMIMBF ₄ /AN)	298 Ф/г	1000	35 Вт.час/Кг	
Exfoliated rGO	1-ethyl-3-methylimidazolium tetra uorobo- rate/acetonitrile (EMIMBF ₄ /AN)	166 Ф/г	250 кВт/Кг	70 Вт.час/Кг	97% после 10000 _{SEP} циклы
Graphene made porous carbon	1-ethyl-3-methylimidazolium bis(triuoromethylsulfonyl) imide, [EMIM][TFSI] and Acetonitrile in 1:1 ratio	174 Ф/г	338 кВт/Кг	74 Вт.час/Кг	94% после 1000 _{SEP} циклы

Приведенные результаты позволяют сделать заключение, что существует достаточно большое количество конструкций углеродных материалов и технологий их изготовления, обеспечивающих создание пластичной матрицы с высокой удельной поверхностью. Одним из основных направлений совершенствования конструкций электродных материалов на основе пластичной углеродной матрицы является разработка технологий размещения в ней химически активных материалов для создания конденсаторов с псевдоёмкостью и гибридных конденсаторов.

1.3.2 Псевдоконденсаторы.

Амит Кумар и его коллеги показали простой и действенный метод, который включает in-situ полимеризации анилина в присутствии цинка ацетат дигидрат $[Zn(CH_3COO)_2 \cdot 2H_2O]$ и графен nanoplates для подготовки высокоэффективных электродных материалов для суперконденсаторов. Эти композиты показали наибольшую удельную емкость 989 Ф/г при скорости сканирования 2 мВ/с. Плотность энергии композитов может достигать 352 Вт.час/кг при плотности мощности 1,581 кВт/кг [24].

Ву и его коллеги исследовали изготовления 3Д MnO_2 /графена гидрогель для высокопроизводительных асимметричных суперконденсаторов. Трехмерный гидрогель графена и наночастиц MnO_2 был подготовлен путем двухступенчатого синтеза. Во-первых, наночастицы MnO_2 были выращены на обеих поверхностях нанослоев оксида графена с помощью бензилового спирта в водной суспензии. Затем композиционная гидрогель восстановленного оксида графена (rGO) и MnO_2 был подготовлен снижением индуцированной при самостоятельном монтаже месте. Затем, асимметричные суперконденсаторы с высокой энергией и плотностью мощности были изготовлены с использованием MnO_2 /rGO гидрогеля в положительном электроде и с использованием rGO гидрогеля в отрицательном электроде в нейтральной водной Na_2SO_4 (1.0 M) электролите. Асимметричный суперконденсатор показал высокую производительность с плотностью энергии 212 Вт.час/кг и плотностью мощности 0,82 кВт/кг. Асимметричный суперконденсатор также показали стабильные циклы заряд-разряд с 89.6% емкости после 1000 циклов [25].

1.3.3 Гибридные сверхъёмкие конденсаторные структуры

Передовая гибридная система на основе графена, состоящий из вставленного графена $Li_4Ti_5O_{12}$ (LTO), композитного анода (G-LTO) и трехмерного пористого графен-сахароза катода, была изготовлена с целью сочетания преимуществ литий-ионных батарей и суперконденсаторов

(Рис.1.15). Этот суперконденсатор показал сверхвысокую плотность энергии в 95 Вт.час/кг в широком диапазоне напряжений (0-3 В). [26]

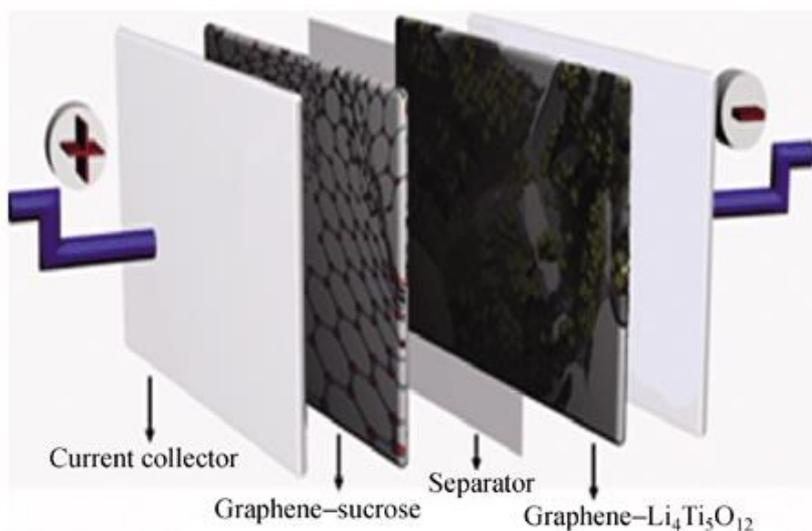


Рис 1.15. Передовая гибридная система на основе графена, состоящий из вставленного графена $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ (LTO), композитного анода (G-LTO) и трехмерного пористого графен-сахароза катода. [26]

В другой работе показан ионно-литиевый конденсатор полностью на основе графена. С одной стороны, катод – аккумуляторный электрод состоит из самостоятельной, связующей-свободной 3Д макропористой пены, образованной восстановленного оксида графена с покрытием наночастиц оксида (SnO_2 -rGO). С другой стороны, анод – конденсаторный электрод на основе активированного восстановленного оксида графена (a-TEGO). У этого суперкондесатора получается плотность энергии около 200 Вт.час/кг.[27]

В работе [28] авторы представляют электрод на основе гибрида МУНТ/ MnO_2 , полученного послойным окислительно-восстановительным осаждением MnO_2 слой за слоем. Электрод собирался из тонких пленок углеродных нанотрубок/ MnO_2 состоящих из однородного покрытия наноразмерного MnO_2 в сетевой структуре УНТ. Гибридные электроды УНТ/ MnO_2 дали значительно более высокую объемную емкость 246 Ф/см³ с хорошим сохранением мощности за счет быстрого переноса электронов и ионов в электродах[28].

К очень стабильным кристаллическим структурам с высокой фарадеевской активностью относятся слоистые наноструктуры пятиоксида ванадия (V_2O_5). Гош с соавторами в работе [29] методом электроосаждения получили ультратонкий слой V_2O_5 на нановолокнах углеродной бумаги. Удельная емкость такого материала в электролите 2М КСl (с толщиной V_2O_5 ~3 нм) составила 1308 Ф/г, что способствует более 90 % от общей емкости (214 Ф), несмотря на низкий процент массы V_2O_5 (15 мас. %). В работе [30] представлены емкостные свойства нанокompозитного материала V_2O_5 /УНТ, который был получен равномерным нанесением тонкой пленки V_2O_5 на массив УНТ (рис. 1.16). Нанокompозитный материал V_2O_5 /УНТ показал значительное улучшение емкостных характеристик по сравнению с чистой пленкой V_2O_5 или УНТ[30].

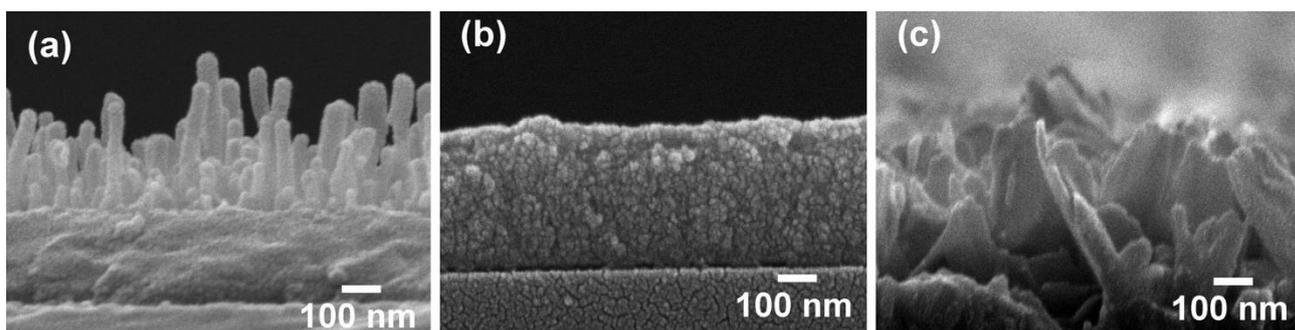


Рис. 1.16. ПЭМ-изображение (поперечное): (а) чистые углеродные нанотрубки; (b) пленка V_2O_5 ; (c) нанокompозит V_2O_5 /УНТ [30]

В работе [31] авторы синтезировали монокристаллические шестигранные нанопластины $Ni(OH)_2$, выращенные на графеновых листах с различными степенями окисления. Удельная емкость наноструктурированного материала на основе $Ni(OH)_2$ /графеновых листов составила 1335 Ф/г при плотности тока 2,8 А/г и 953 Ф/г при 45,7 А/г[31].

Нами со авторами был предложен высокоскоростной лазерный синтез (ВЛС) нанокompозитов Al–C, полученных механоактивацией в высокоэнергетической планетарной мельнице и нанесенных на алюминиевую

фольгу [32]. Было установлено, что механохимическая активация алюминия в присутствии графита и последующее высокоскоростное лазерное спекание полученного материала на подложке из алюминиевой фольги приводят к значительному росту степени его дисперсности с увеличением времени размола и обладают удельной электроемкостью 23 Ф/г[32].

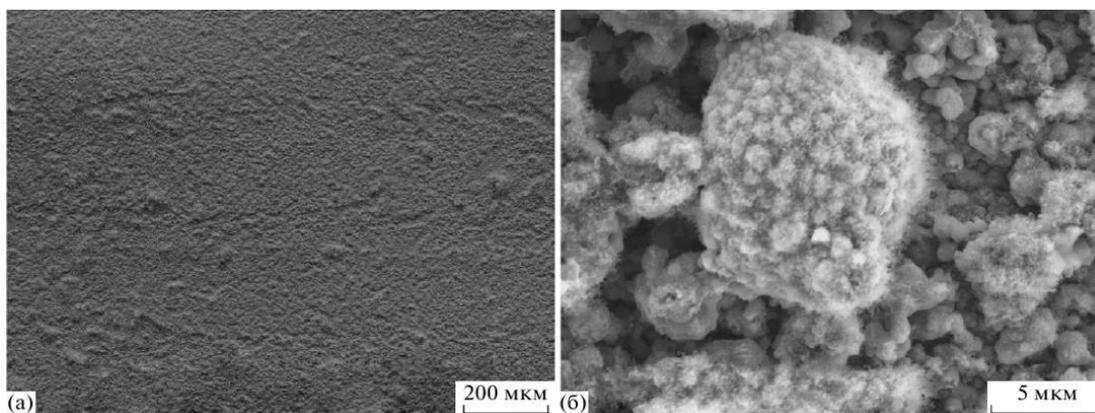


Рис. 1.19. СЭМ-изображения покрытия, полученного методом ВЛС механоактивированного нанокompозита Al–30 %C: (а) в обратно рассеянных электронах; (б) во вторичных электронах [32]

В дополнение к бинарным системам были исследованы тройные гибридные структуры, целью которых являлось улучшить электрохимические характеристики при объединении преимуществ всех компонентов [33]. В работе [34] представлен гибридный материал, состоящий из оксида металла (MnO_2), углеродных нанотрубок и проводящего полимера. Каждый компонент в пленке предоставляет уникальную и важную функцию для достижения оптимизированных электрохимических свойств. Углеродные нанотрубки не только обеспечивают высокую удельную поверхность для нанесения пористых наносфер MnO_2 , но также улучшают электропроводность и механическую стабильность композита. Проводящий полимер функционирует как эффективный диспергатор структур MnO_2 /УНТ и в качестве связующего материала, который улучшает адгезию к подложке и соединение между частицами в пленке. Удельная емкость тройного композитного электрода

составила 427 Ф/г. При высоком массовом соотношении MnO_2 ~60 % емкость достигает 200 Ф/г[34].

1.3.4 Перспективные технологии на основе пластичной углеродной матрицы

Для объективной оценки положения дел традиционной технологии создания электродных материалов химических источников тока (ХИТ) проанализируем Таблицу 1.4, из которой наглядно видно, что традиционная толстоплёночная технология производства ХИТ уже в течение почти 20-ти лет не только не обеспечивает необходимую динамику роста удельной энергоёмкости, но и имеет тенденцию к её уменьшению с целью увеличения безопасности эксплуатации изделий. Сегодня мировыми лидерами по энергоёмкости являются литиевые ХИТ, которые производятся по толстоплёночным технологиям, начиная с 1991 года (Рисунок 1.20) [35-41].

Таблица 1.4 Практические показатели энергоёмкости современных ХИТ [35-41]

ПАРАМЕТРЫ / ЕДИНИЦА ИЗМЕРЕНИЯ	ТИПЫ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИХ СИСТЕМ				
	Li_xC_6 vs. $LiCoO_2$	Li_xC_6 vs. $LiFePO_4$	Li_xC_6 vs. $LiNi_xCo_yAl_zO_2$	Li_xC_6 vs. $LiNi_xMn_yCo_zO_2$	$Li_4Ti_5O_{12}$ vs. $LiNi_xMn_yCo_zO_2$
Начало внедрения	1991 г.	1996 г.	1999 г.	2008 г.	2008 г.
Весовая энергия, Вт*ч/кг	120-200	60-130	80-260	140-220	50-100
Коммерческая кодировка	G/LCO	G/LFP	G/NCA	G/NMC	LTO/NMC



Рис 1.20 Перечень процессов производства ХИТ и СКС по толстопленочной технологии [42]

Толщина наносимого слоя химически активного материала не менее 200 мкм. Из Таблицы 1 видна тенденция снижения энергоёмкости с целью повышения безопасности эксплуатации. Несмотря на активный поиск новых электродных материалов для литий-ионных аккумуляторов, расчёты и производственная практика показывают, что данная технология вряд ли позволит превысить 250–300 Вт*ч/кг, что хватает только для большей части портативной техники [43-42].

Использование таких накопителей в транспорте или системах стационарного энергосбережения и специального применения невозможно при существующих тенденциях развития их рабочих характеристик и стоимости. Прорывными и наиболее важными задачами на данный момент стоит считать разработку тонкоплёночных технологий и новых электрохимических систем с более высоким ресурсом (свыше 10000 циклов заряд-разряд - 20 лет эксплуатации) и большей удельной энергией (500-1000 Вт*ч/кг).

Перспективным направлением считается использование эластичных проводящих матриц на основе углерода при создании нанокompозитных структур [42]. В качестве таких эластичных матриц могут использоваться

однослойные или многослойные графены, нанокompозитные ткани с высокой удельной поверхностью и ряд других материалов, имеющих высокую электрохимическую стабильность.

На Рисунке 1.21 показан пример такой эластичной матрицы на основе графена с наполнителем в виде наночастиц кремния используемой в качестве анода для ХИТ. Видно, что в этом случае более чем в два раза растёт удельная энергоёмкость анода (энергоёмкость графена $1000 \text{ мА}\cdot\text{ч/г}$) и одновременно возрастает её стабильность при росте числа циклов [43,44].

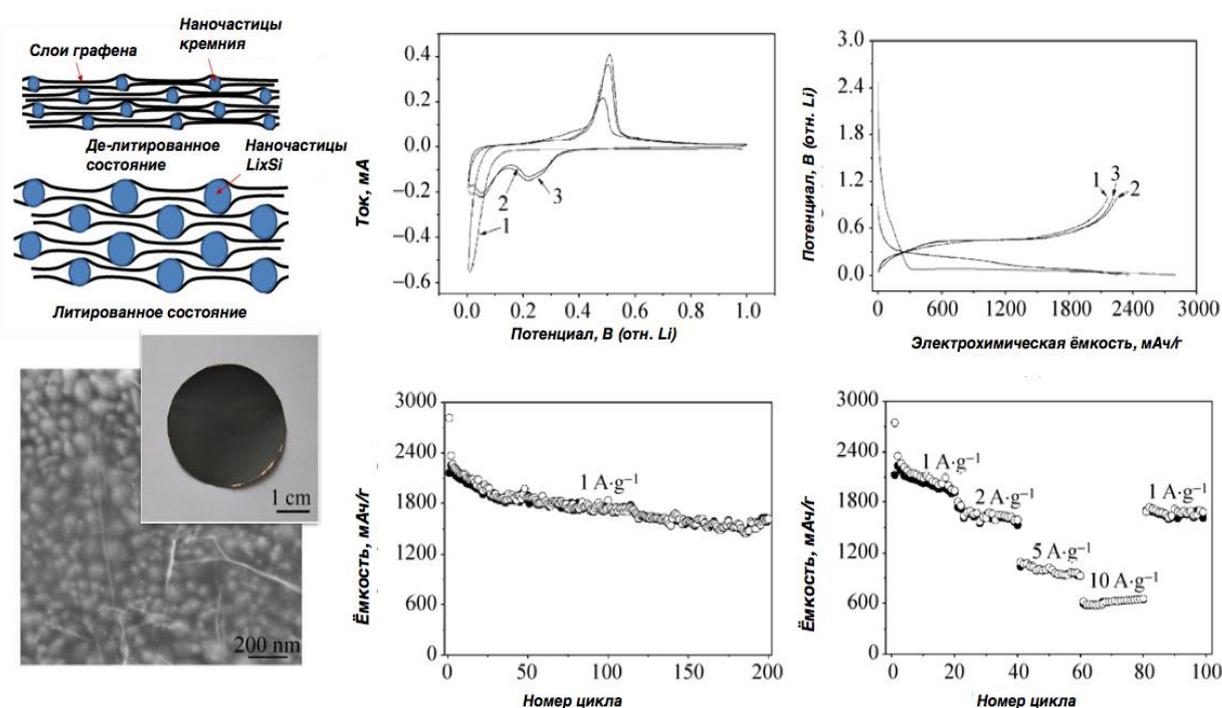


Рисунок 1.21. Микрофотография, внешний вид анода и его электрохимические характеристики

(разрядно-зарядные кривые и диаграммы зависимости удельной ёмкости от номера цикла нанокompозита графен-кремний) [43, 44]

Необходимо отметить, что практические показатели энергоёмкости ХИТ, производимые на основе толстоплёночной технологии, по отношению к максимально теоретически возможной энергоёмкости составляют всего лишь ~ 5%.

По оценкам консалтинговой компании Benchmark, в ближайшие несколько лет в мире запустят 26 мегафабрик по производству накопителей энергии. К категории мегафабрик относят заводы, которые за год производят накопители энергии с общей производительностью 1 ГВт*ч. Объём инвестиций в фабрику с производительностью 1 ГВт*ч составляет \$140 млн (\$140 за 1 кВт*ч). Поэтому в мире активно идёт поиск новых перспективных технологий, которые обеспечат необходимую динамику роста характеристик ХИТ и СКС.

По оценке экспертов Внешэкономбанка, необходимо в течении 5-10 лет достичь энергоёмкость 450-1000 Вт*час/кг при одновременном росте циклируемости, уровня безопасной эксплуатации, времени хранения заряда и снижения времени зарядки.

Таковыми технологиями могут быть тонкоплёночные нанотехнологии, которые уже показали высокую эффективность концентрирования электрической энергии в современных микросхемах (удельная энергия работающих в режиме функционирования современных микросхем достигает 5 кВт*час/кг).

Тонкоплёночные технологии, в отличие от толстоплёночных технологий, позволяют более эффективно использовать свойства поверхности, применяя наноструктурированные материалы и конструкции. В этом случае увеличивается число конструктивно-технологических решений, обеспечивающих создание устройств, накапливающих электрическую энергию, конструктивные особенности которых были рассмотрены в разделах 1.2.2 и 1.2.3. Наряду с традиционными ХИТ и СКС появляются псевдоконденсаторы и гибридные суперконденсаторы. Псевдоконденсаторы хранят энергию через обратимые заряды Фарадея, которые предполагают быстрые и обратимые электрохимические окислительно-восстановительные реакции на границе раздела между электродами и электролитом. Удельная ёмкость псевдоконденсатора часто выше, чем у электрического двухслойного

конденсатора, как и плотность энергии. Здесь окислительно-восстановительные реакции происходят на поверхности электрода. В высокопроизводительных псевдоконденсаторах высокая удельная поверхность и высокая электропроводность электродов имеют важное значение. Плотность энергии в таких структурах может достигать $352 \text{ Вт}\cdot\text{ч}/\text{кг}$ при плотности мощности $1.581 \text{ кВт}/\text{кг}$ [45-46].

1.4 Разработка вариантов конструктивно-технологических решений для ГИИТ

Гибридные интеллектуальные источники тока (ГИИТ) сочетают в себе два и более источников питания с различными характеристиками. ГИИТ, включающие в себя различные комбинации топливных элементов, химических источников тока (ХИТ) и сверхъёмких конденсаторных структур (СКС) популярны в автомобильных системах [47, 48], системах преобразования возобновляемых источников энергии [49,50,51], автономных и резервных источниках электроснабжения зданий и сооружений[52, 53].

ГИИТ на основе ХИТ и СКС сочетают в себе преимущества, присущие им по отдельности. ХИТ присущи высокая удельная энергия, низкая удельная мощность, длительное время зарядки, короткий циклический ресурс, низкий уровень саморазряда и относительно низкая цена за ватт-час. С другой стороны, СКС присущи низкая удельная энергия, высокая удельная мощность, короткое время зарядки, длительный циклический ресурс, высокий уровень саморазряда и высокая цена за ватт-час. Таким образом, ГИИТ на основе ХИТ и СКС могут использовать взаимодополняющие свойства этих источников энергии. Однако, чтобы максимально увеличить срок службы как ХИТ, так и СКС, важно обеспечить их работу в соответствии с их операционными лимитами. ХИТ должен работать внутри своих лимитов по току и уровню заряда, СКС внутри своих лимитов по току и напряжению. В то же время СКС

должны реагировать на быстрые и большие потребности в токе чтобы увеличить срок службы ХИТ.

Поскольку компоненты ГИИТ, такие как источники энергии и хранилища энергии на основе ХИТ и СКС, имеют разные операционные характеристики, важно иметь стандартизированную систему контроля и управления (СКУ), представляющую собой платформу для подключения компонентов ГИИТ и управления ими и объединения их совместно с источниками энергии и нагрузкой в единую электрическую сеть, способную работать автономно.

Полноценная СКУ должна обеспечивать возможность автоматического конфигурирования подключаемых компонентов таким образом, что любые устройства (источники и хранилища энергии, управляемая нагрузка и другие) могут быть добавлены в существующую систему и выполнять свои функции без необходимости ее реконфигурации.

1.4.1 Интеграция компонентов ГИИТ в единую систему

Существует множество способов интеграции компонентов ГИИТ для формирования единой системы. Эти способы можно разделить на три основные группы: со связью по постоянному току, со связью по переменному току и гибридные [54].

ГИИТ со связью по переменному току можно так же разделить на системы с промышленной частотой и высокочастотные.

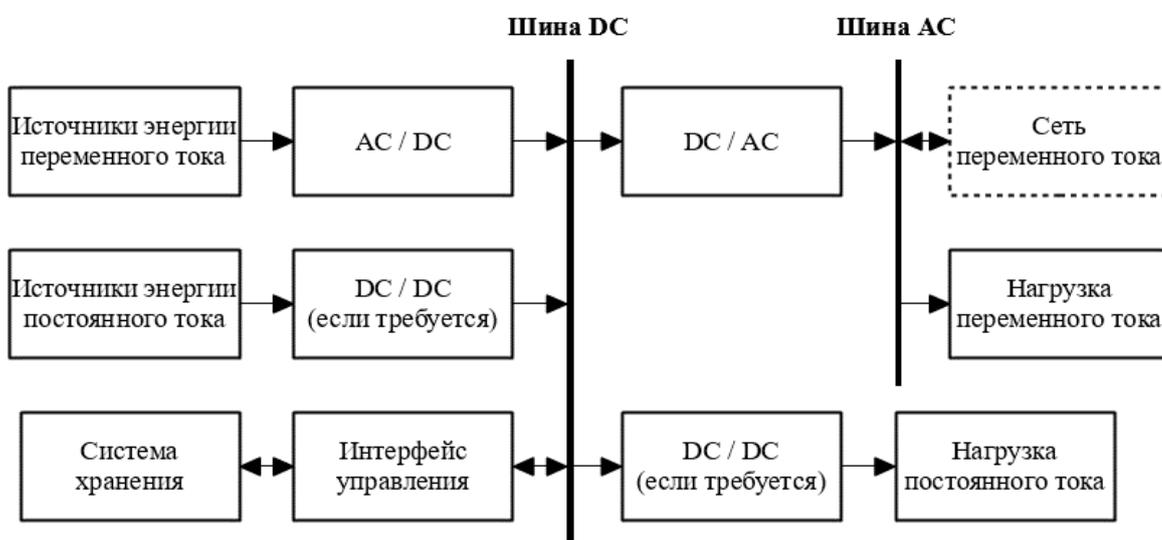


Рис 1.20 - Схема ГИИТ со связью по постоянному току

В ГИИТ со связью по постоянному току (рис. 1.20) различные компоненты ГИИТ подключаются к единой шине постоянного тока посредством соответствующих интерфейсных схем. Источники энергии постоянного тока могут быть подключены к шине напрямую или через DC-DC преобразователь, если необходимо добиться определенного уровня напряжения шины. Если существует необходимость питать какие-либо нагрузки постоянного тока, они так же могут быть подключены напрямую к шине, или через DC-DC преобразователи, для достижения необходимого уровня напряжения питания. Система может питать нагрузки переменного тока промышленной частоты или подключаться к общественной энергосети переменного тока через инвертор, который может быть спроектирован и управлять таким образом, чтобы обеспечивать передачу энергии в обоих направлениях.

Схема ГИИТ со связью по постоянному току проста и не требует синхронизации при подключении различных источников энергии. Но в то же время имеет свои недостатки. Например, при неисправном инверторе, вся система теряет возможность обеспечивать питание нагрузки переменного тока. Для предотвращения этой ситуации можно использовать несколько инверторов с меньшей номинальной мощностью параллельно, но в этом случае понадобится синхронизация выходного напряжения инверторов или синхронизация с электросетью, если система подключена к сети. Кроме того, необходимо использовать схемы управления распределением нагрузки для распределения нагрузки между всеми инверторами [55].

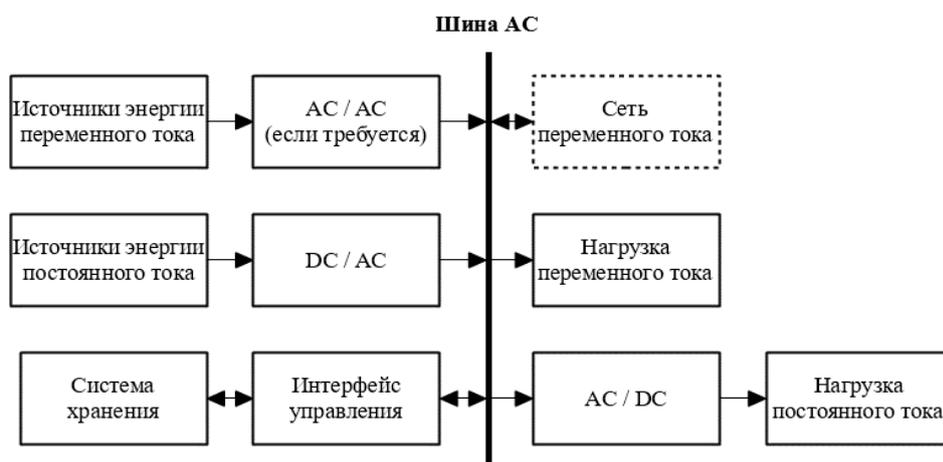


Рис 1.21- Схема ГИИТ со связью по переменному току промышленной частоты.

ГИИТ со связью по переменному току могут быть разделены на две группы: системы со связью по переменному току промышленной частоты и системы высокой частоты.

Схема ГИИТ со связью по переменному току промышленной частоты представлена на рис. 1.21. Различные компоненты ГИИТ подключаются через свои интерфейсные схемы к шине переменного тока промышленной частоты. При необходимости, для достижения желаемых параметров передачи мощности, между интерфейсными схемами компонентов ГИИТ и шиной могут быть использованы дополнительные трансформаторы.

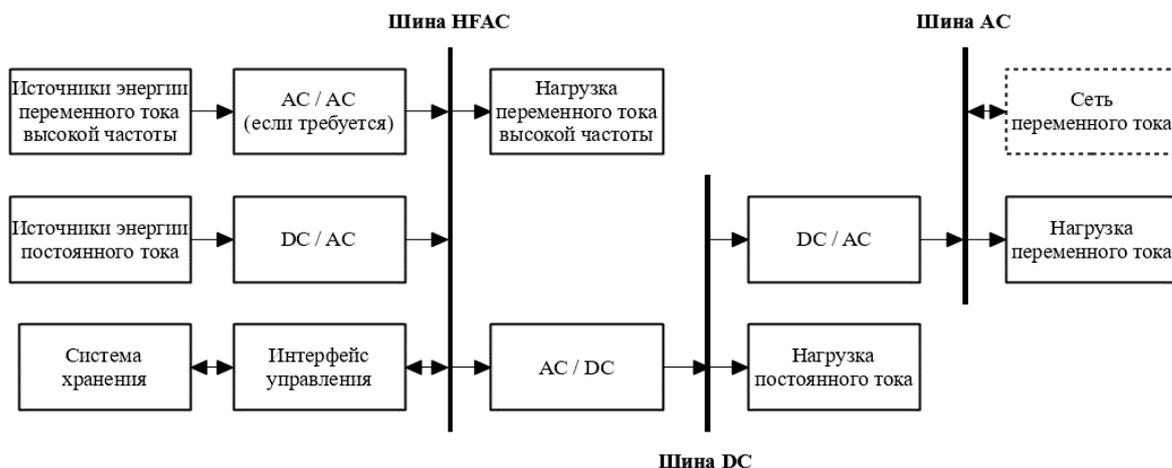


Рис 1.22- Схема ГИИТ со связью по переменному току высокой частоты.

Схема ГИИТ со связью по переменному току высокой частоты представлена на рис. 1.22. В этой схеме различные компоненты ГИИТ

подключены к шине переменного тока высокой частоты, к которой так же подключаются нагрузки переменного тока высокой частоты. Эта конфигурация используется в основном в приложениях с нагрузками переменного тока высокой частоты (например, 400 Гц), таких как самолеты, суда, субмарины и космические станции [56-58].

В обоих случаях, в ГИИТ со связью по переменному току промышленной и высокой частоты, энергия постоянного тока может быть получена выпрямлением при помощи AC-DC преобразователя. ГИИТ со связью по переменному току высокой частоты может так же включать шину переменного тока промышленной частоты и подключение к электросети (при использовании AC/AC или DC/AC преобразователей) к которым могут быть подключены нагрузки переменного тока.

Кроме того, схемы со связью по переменному току требуют использования синхронизации напряжения подключаемых к шине переменного тока устройств.

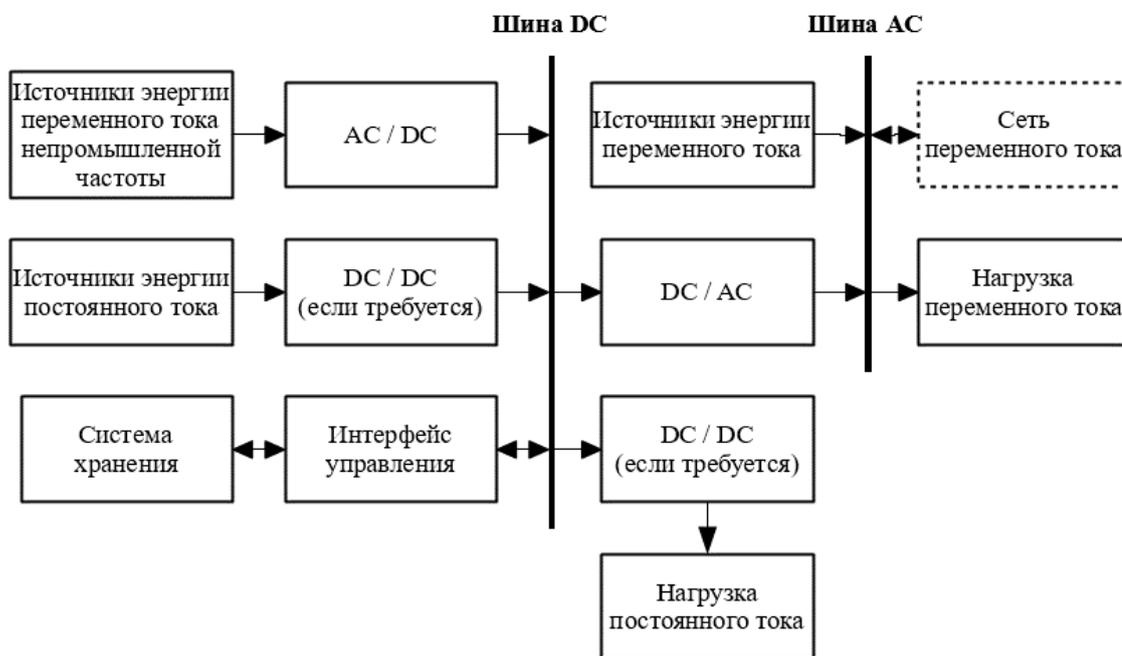


Рисунок 1.23 - Схема ГИИТ с гибридной связью

Вместо подключения всех компонентов ГИИТ к одной шине переменного или постоянного тока, различные компоненты могут подключаться к шине постоянного или шине переменного тока гибридной

системы. На рис. 3.4 представлена схема ГИИТ с гибридной связью. В этой конфигурации некоторые компоненты ГИИТ могут быть интегрированы напрямую без использования дополнительных интерфейсных схем. В результате система обеспечивает более высокую эффективность и имеет меньшую стоимость. С другой стороны, управление системой может быть гораздо более сложным, чем для аналогичных схем со связью по переменному или постоянному току.

Различные схемы связи находят свое применение в различных приложениях. Если основная часть источников энергии ГИИТ генерирует постоянный ток, и значительная часть нагрузки является нагрузкой постоянного тока, схема ГИИТ со связью по постоянному току может быть лучшим выбором. С другой стороны, если основная часть источников энергии генерирует переменный ток, лучшей схемой будет схема со связью по переменному току. Если большинство источников питания ГИИТ генерируют смешанный переменный и постоянный ток, может быть выбрана гибридная схема связи.

Компоненты ГИИТ могут быть изготовлены в виде модульных блоков, что придает системам большую гибкость и масштабируемость.

1.4.2 Система хранения энергии ГИИТ.

Важной частью ГИИТ является система хранения электрической энергии. Технология хранения энергии является критической частью системы хранения. Идеальная технология хранения энергии должна обеспечивать быстрый доступ к энергии каждый раз, когда это необходимо, предоставлять высокую емкость, иметь длительный срок службы и низкую стоимость. Однако, в настоящее время не существует технологии, которая соответствует всем этим характеристикам одновременно.

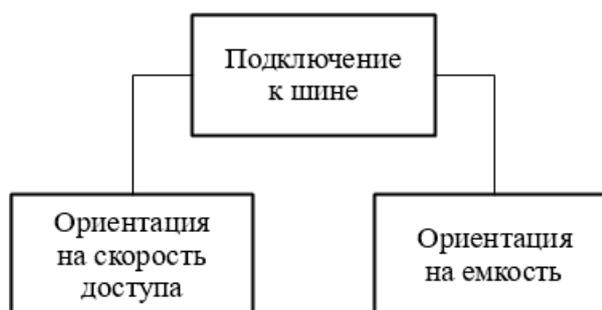


Рис 1.24 - Много уровневое хранение энергии

По аналогии с хранением данных в вычислительной технике, устройства для хранения энергии можно рассматривать с точки зрения скорости доступа и емкости. Устройства, ориентированные на скорость доступа, служат буфером для тех, что ориентированы на емкость. Схема многоуровневого хранилища энергии, состоящего из подключенных параллельно устройств, ориентированного на емкость и скорость доступа, представлена на рис. 1.24. Такая интеграция позволяет создавать системы хранения, предлагающие быстрый доступ к сохраняемой энергии, при сохранении высокой емкости и низкой стоимости. В ГИИТ ХИТ выполняют роль хранилища энергии, ориентированного на емкость, а СКС – ориентированного на скорость доступа.

Батарея состоит из одного или нескольких элементов, соединенных параллельно и/или последовательно, в зависимости от необходимого выходного напряжения и емкости.

Существует три основных типа батарей, широко используемых в настоящее время: свинцово-кислотные батареи, батареи на основе никеля и батареи на основе лития [59].

Свинцово-кислотные батареи – старейший тип перезаряжаемых батарей. Номинальное напряжение свинцово-кислотного элемента составляет 2 В, а обычная удельная энергия около 30 Втч/кг при удельной мощности около 180 Вт/кг. Эти батареи имеют довольно высокую эффективность (от 85 до 90%) и низкую стоимость. Кроме того, скорость саморазряда этого типа батарей довольно низкая, около 2% номинальной емкости в месяц при 25°C, что делает их идеальными для длительного хранения энергии. Однако, ограничивающим фактором этих батарей является относительно короткий циклический ресурс

и срок службы. Обычный срок службы свинцово-кислотных батарей составляет от 1200 до 1800 циклов заряда/разряда или от 5 до 15 лет работы. Циклический ресурс подвергается негативному воздействию глубины разряда батареи и температуры. Попытки полного разряда батареи могут привести к частичному повреждению электродов, что снижает срок службы. Что касается температуры, хотя высокая температура (до 45°C, являющейся верхним операционным пределом батареи) может улучшить емкость батареи, она так же снижает общий срок службы и эффективность.

Батареи на основе никеля – в основном никель-кадмиевые (NiCd), никель-металл-гидридные (NiMH) и никель-цинковые (NiZn) батареи. Номинальное напряжение данного типа батарей составляет 1,2 В (1,65 В для NiZn) при типичной максимальной удельной энергии выше, чем у свинцово-кислотных батарей. Обычно, значение удельной энергии составляет 50 Втч/кг для NiCd, 80 Втч/кг для NiMH, и 60 Втч/кг для NiZn. Циклический ресурс и срок службы NiCd батарей превышает свинцово-кислотные и составляет до 1500 до 3000 циклов. NiMH и NiZn батареи имеют аналогичный или меньший срок службы, по сравнению с свинцово-кислотными.

Несмотря на приведенные преимущества батарей на основе никеля по сравнению со свинцово-кислотными, этот тип батарей обладает так же и рядом недостатков. Батареи на основе никеля значительно дороже и их стоимость может превышать стоимость аналогичных свинцово-кислотных до 10 раз. Эффективность никелевых батарей ниже и составляет от 60 до 85% для NiCd (в зависимости от технологии изготовления), от 65 до 70 для NiMH и около 80% для NiZn. Скорость саморазряда батарей на основе никеля так же хуже свинцово-кислотных. Для лучших NiCd батарей скорость саморазряда может быть более 10% номинальной емкости в месяц.

Третий основной тип батарей – батареи на основе лития. Литиевые батареи представлены двумя основными типами: литий-ионные и литий-полимерные. Батареи на основе лития обладают множеством преимуществ. Номинальное напряжение элементов на основе лития составляет 3,7 В.

Удельная энергия литий-ионных батарей составляет от 80 до 150 Втч/кг, а для литий-полимерных от 100 до 150 Втч/кг. Эффективность батарей составляет от 90 до 100% для обеих технологий. Удельная мощность литий-ионных элементов составляет от 500 до 2000 Вт/кг, в то время как для литий-полимерных от 50 до 250 Вт/кг.

Скорость саморазряда литиевых батарей очень низка и составляет не более 5% в месяц, а циклический ресурс батарей может достигать более чем 1500 циклов. Однако, срок службы батарей на основе лития зависит от температуры, с процессом старения, протекающим гораздо быстрее при высоких температурах. Кроме того, срок службы может быть значительно сокращен из-за глубокой разрядки. Поэтому для стабильной работы батарей на основе лития используются защитные схемы поддерживающие условия работы в безопасных для батареи пределах. Защитная схема требуется для каждого батарейного блока и ограничивает пиковое напряжение каждого элемента в процессе зарядки и предотвращает падение напряжения до слишком низких значений в процессе разрядки (рис. 3.6). Кроме того, осуществляется мониторинг температуры каждого элемента для предотвращения экстремальных температур. Максимальный ток зарядки и разрядки батарейного блока так же ограничен.

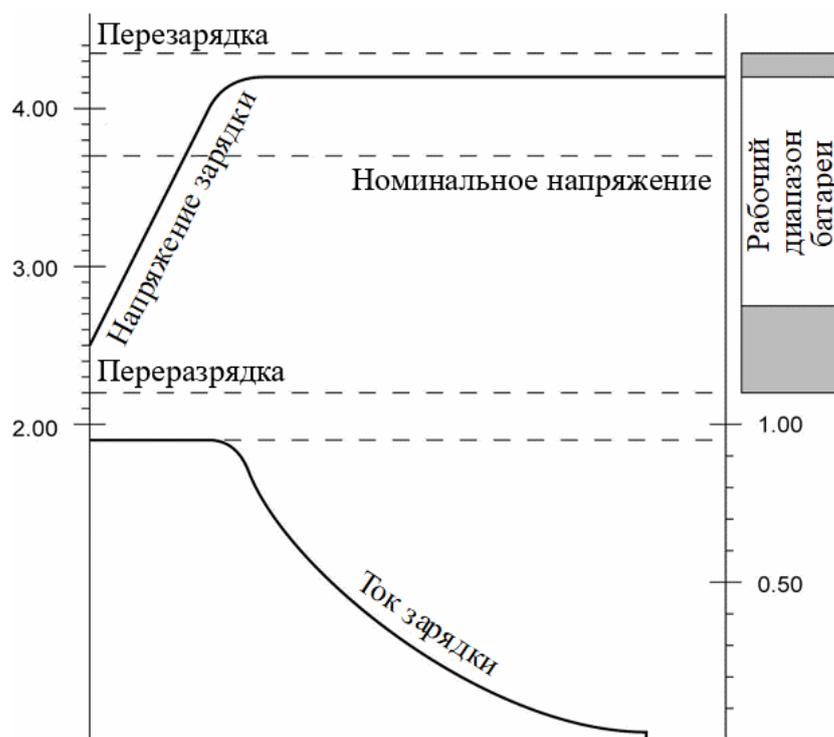


Рис 1.25 - Зарядка и рабочий диапазон литиевой батареи

Срок службы литий-полимерных батарей может достигать не более 600 циклов. Что касается саморазряда, то он в значительной степени зависит от температуры, но остается около 5% в месяц. По сравнению с литий-ионными батареями, литий-полимерные батареи работают в гораздо более узком температурном диапазоне, исключая низкие температуры. Однако, литий-полимерные батареи легче и безопасней, с минимальным риском самовоспламенения.

Текущие исследования в области батарей на основе лития сосредоточены в основном на уменьшении их стоимости, увеличении срока службы и снижении риска воспламенения, особенно для литий-ионных батарей.

СКС так же, как и ХИТ, предназначены для хранения энергии. Однако, в отличие от ХИТ, где используется химическая реакция, хранение энергии в СКС осуществляется с использованием электростатического заряда.

В зависимости от технологии изготовления, СКС можно разделить на суперконденсаторы с двойным электрическим слоем, псевдоконденсаторы и

гибридные конденсаторы [60]. Суперконденсаторы с двойным электрическим слоем в настоящее время наиболее дешевый и более распространенный тип СКС.

Удельная энергия СКС может достигать 5 Втч/кг, в то время как удельная мощность 10 кВт/кг. Однако, из-за низкой удельной энергии, высокая мощность будет доступна лишь короткое время.

При использовании комбинации ХИТ и СКС при построении ГИИТ необходимо большое внимание уделять так же распределению нагрузки между ними, не допуская избыточных нагрузок на ХИТ и сохраняя энергию СКС для пиковых нагрузок.

1.4.3 Система управление ГИИТ

Правильное управление ГИИТ является критическим для достижения им высокой надежности и операционной эффективности. Задачей системы управления является определение и назначение источника питания для поддержания необходимого уровня напряжения и мощности. Структура управления ГИИТ может быть классифицирована на три категории: централизованная, распределенная и гибридная [61]. Во всех трех случаях, предполагается что каждый источник энергии содержит свой собственный локальный контроллер, который определяет его оптимальный режим работы на основе текущей информации. Если источники не могут работать в оптимальных режимах для выполнения текущей задачи, задачей системы управления является достижение компромиссного решения.



Рис 1.26 - Схема парадигмы централизованного управления

В парадигме централизованного управления сигналы от всех модулей группы передаются центральному контроллеру (рис. 1.26). Центральный контроллер выполняет роль диспетчера энергии и принимает решение на основе данных всех измеренных сигналов, предустановленных ограничений и целей. При этом могут возникать конфликтующие цели, такие как, например, минимизация эксплуатационных затрат и влияния на окружающую среду и максимальная эффективность системы. Центральный контроллер назначает приоритеты и управляет использованием энергии различных источников. После принятия решения, управляющие сигналы отправляются соответствующим компонентам.

Преимуществом подобного подхода является то, что системы управления энергией с множеством целей могут осуществлять глобальную оптимизацию на основе всей доступной информации. Однако, данная схема страдает от объема производимых вычислений и отказов системы в следствие отказа одного элемента.

В парадигме распределенного управления (рис. 1.27) измеренные сигналы компонентов ГИИТ отправляются соответствующим локальным контроллерам. Контроллеры обмениваются данными друг с другом чтобы

принять компромиссные операционные решения и таким образом добиться глобальной оптимизации.



Рис 1.27- Схема парадигмы распределенного управления

Преимуществом данного подхода является простота подключения новых компонентов и отсутствие необходимости полной реконфигурации системы при этом. При использовании данной схемы вся вычислительная нагрузка каждого контроллера значительно снижается и исключается проблема полного отказа системы при выходе из строя одного из компонентов. Главным недостатком подхода является потенциальная сложность коммуникационных связей между компонентами системы.

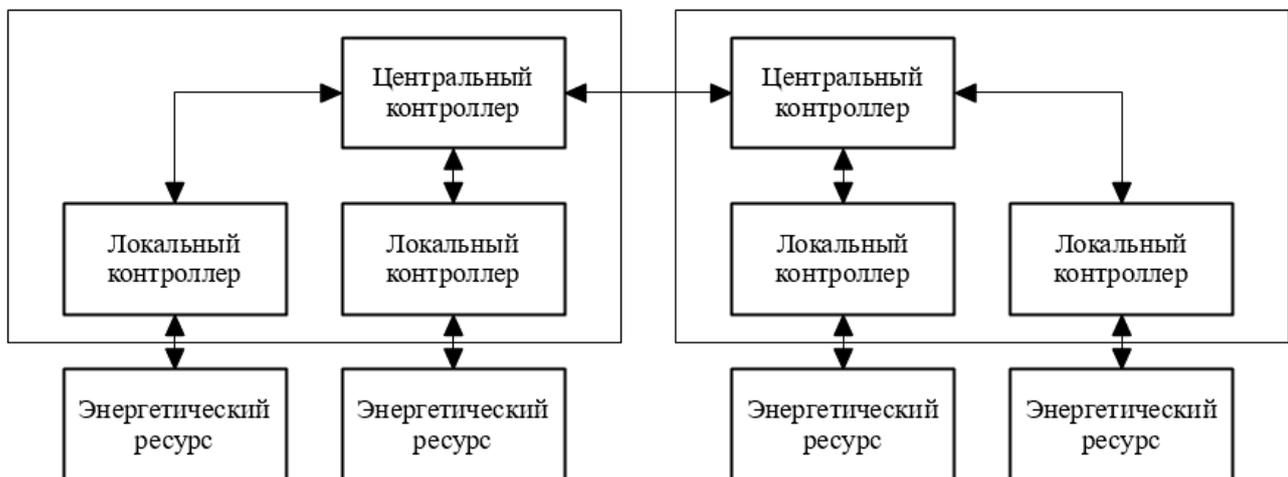


Рис 1.28- Схема гибридной парадигмы управления

Гибридная парадигма управления сочетает в себе централизованную и распределенную схему контроля (рис. 1.28). В этом случае централизованная схема используется внутри группы компонентов, а распределенная между

этиmi группами. При использовании гибридной схемы локальная оптимизация достигается посредством централизованного управления внутри каждой группы, а глобальная координация среди разных групп – за счет распределенного управления. В таком случае вычислительная нагрузка каждого контроллера сокращается, а проблема полного выхода системы из строя при выходе из строя одного из компонентов – смягчается.

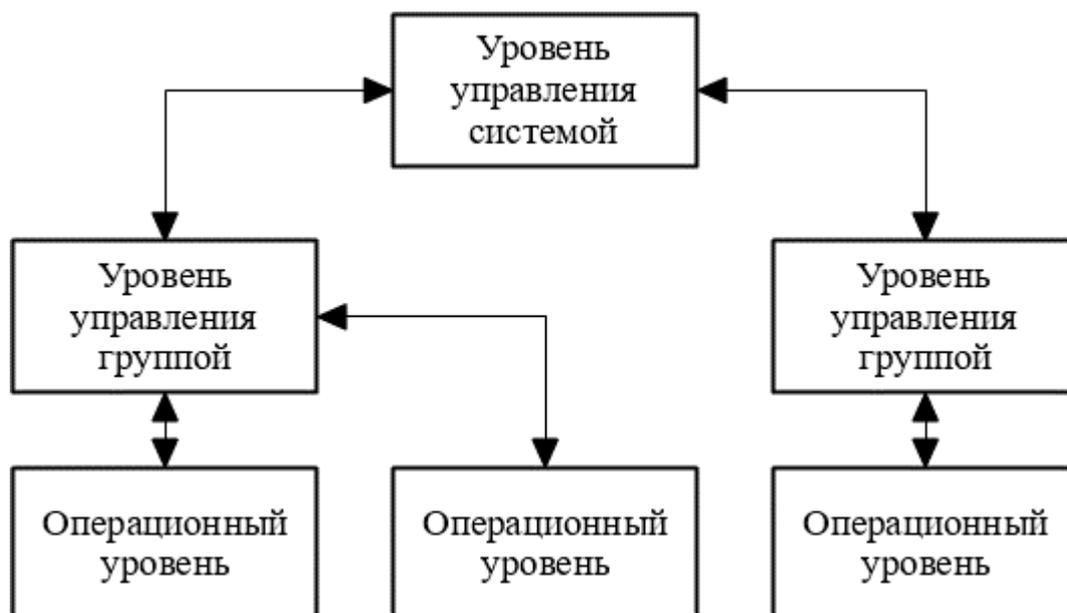


Рис 1.29- Многоуровневый подход к управлению ГИИТ

Многоуровневый подход к управлению ГИИТ (рис. 1.29) является дальнейшим развитием гибридной схемы управления. Эта схема аналогична гибридной, но с добавлением дополнительного уровня управления системой в целом. На операционном уровне управления принимаются простые решения для управления компонентами в реальном времени. При этом непосредственное управление каждым компонентом осуществляется очень быстро. На уровне управления группой осуществляется управление группой локальных контроллеров или полной подсистемой в относительно большом временном интервале. На уровне управления системой принимаются стратегические решения, затрагивающие работу системы в целом.

1.4.4 Блок-схемы ГИИТ

Система управления ГИИТ может строиться по двум основным принципам: с микроконтроллерным и без микроконтроллерного управления. Выбор одной или другой схемы зависит от поставленных задач и функций ГИИТ.

Обобщенная структурная схема гибридного накопителя энергии приведена на рис. 1.30.



Рис 1.30 - Структурная схема гибридного накопителя энергии

БУ1 – блок управления для отключения гибридного накопителя от сети при потере напряжения от источника, ВЫП – выпрямитель, для преобразования переменного входного эл. Тока в постоянный выходной эл. ток, АКБ – литий-ионная аккумуляторная батарея, СК – суперконденсатор, БУ2 – блок управления, в зависимости от нагрузки, включает либо АКБ либо СК, либо включает их на параллельную работу, ИНВ – инвертор, для преобразования постоянного входного эл. тока в переменный выходной эл. ток, БУ3 – блок управления для включения гибридного накопителя на питание нагрузки (НГ) при потере напряжения от источника.

Выводы

Поэтому целью диссертационной работы являлась разработка и исследование перспективной конструкции гибридного интеллектуального

источника тока и хранения электрической энергии с использованием конденсаторных структур с высокой энергоёмкостью, конструкция и технология изготовления которых обеспечивает перспективу роста удельной энергоёмкости.

Постановка задач:

1. Разработать физико-химические основы и создать физико-математическую модель накопления электрической энергии в гибридных конденсаторных структурах, в которых накопление энергии происходит как в ДЭС, так и за счет протекания химических процессов.
2. Разработать лабораторную технологию формирования электродных материалов для конденсаторов с псевдоёмкостью и гибридных конденсаторов на основе углеродной гибкой матрицы.
3. Провести исследование свойств электродных материалов и конденсаторных структур, изготовленных на их основе.
4. Разработать конструкцию гибридного интеллектуального источника тока и хранения электрической энергии на основе ХИТ, СКС и системы контроля и управления (СКУ)
5. Изготовить гибридный интеллектуальный источник накопления и хранения электрической энергии и провести испытания его работоспособности на стенде в комплекте с запорной арматурой трубопроводного транспорта.

ГЛАВА 2. Разработка физико-математической модели интегрированного механизма накопления электрической энергии в электролитических ячейках в двойном электрическом слое (ДЭС) и за счет проведения электрохимических процессов

Для решения задач, обозначенных в диссертации, необходимо исследовать механизмы накопления энергии в системе с последующим преобразованием её в электрическую энергию. Теоретическое осмысление протекающих процессов позволит подойти к созданию аккумуляторов электрической энергии, с существенно большей энергоемкостью, чем существующие в настоящее время ($250 \frac{\text{Вт}\cdot\text{час}}{\text{кг}}$ и выше). Теоретический предел аккумуляторов электрической энергии с высокой степенью приближения можно оценить, как $1000 \div 2000 \frac{\text{Вт}\cdot\text{час}}{\text{кг}}$

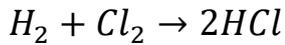
2.1. Анализ механизмов преобразования различных видов энергии в электрическую

2.1.1. Накопление энергии за счёт проведения электрохимических процессов

В электрохимии энергия химической реакции проявляется в форме электрической энергии, а при химических процессах в форме тепла. Это означает, что переход электрона с одного электрического уровня на другой энергетический уровень в результате прохождения химической реакции проявляется либо в форме электрической энергии, либо в форме тепла. Чтобы происходил электрохимический процесс необходимо создать условия для его протекания.

Получение или затрата электрической энергии происходит в результате направленного прохождения электронов по определенному пути. При электрохимической реакции прямой контакт между реагирующими частицами заменяется контактом каждого из его участников с электродом.

Рассмотрим это на примере реакции окислительно-восстановительного взаимодействия газообразного водорода и хлора с образованием HCl, проведенной в гомогенных условиях [62].



Изменение изобарно-изотермического потенциала Гиббса этой реакции может быть записано:

$$\Delta G_{x.z.} = \sum \Delta \mu_{i(\text{конечное})} - \sum \Delta \mu_{i(\text{исходное})}, \quad (2.1)$$

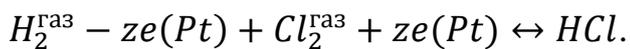
где $\mu_{i(\text{конечное})}$ – химический потенциал продуктов реакции;

$\mu_{i(\text{исходное})}$ – химический потенциал исходных веществ.

Второй вариант может быть реализован в виде электрохимического процесса в топливном элементе.

Для электрохимического процесса необходимо обеспечить пространственное разделение участников реакции. Кроме того, электроны должны отрываться от одного участника реакции (H) и по одному общему пути переходить к другому участнику реакции (Cl). Это достигается за счет того, что два платиновых электрода помещаются в раствор HCl, а один из электродов омывается газообразным водородом, другой – хлором. В обоих электродах по внешней цепи протекает электрический ток.

Суммарная реакция может быть записана следующим образом:



Изменение потенциала Гиббса в этом случае записывается следующим образом:

$$\Delta G_{x.p.} = 2\mu_{HCl} - \mu_{H_2} - \mu_{Cl_2} + Z\mu_e(Pt_1) - Z\mu_e(Pt_2) \quad (2.2)$$

Химический потенциал электронов металла можно выразить через работу выхода электрона и скачок потенциала электрического на границе раздела сред [63]:

$$\mu_e = A_e + e\chi \quad (2.3)$$

где μ_e – химический потенциал электронов;

A_e – работа выхода электрона;

χ – скачок потенциала на платиновом электроде.

Используя уравнения (2.2) и (2.3), а также условие, что работа выхода электронов в среднем величина постоянная, можно уравнение (2.2) преобразовать к следующему виду:

$$\Delta G_{\text{х.р.}} = \sum n_i \mu_i + ze(xPt_1 - xPt_2) = \sum n_i \mu_i + ze\varepsilon \quad (2.4)$$

где $\varepsilon = xPt_1 - xPt_2$ – измеряемая в эксперименте разность скачков потенциалов на платиновых электродах.

Уравнение (2.4) позволяет сделать вывод, что в обратимых процессах вся химическая энергия превращается в электрическую.

Рассматривая природу и механизм действия химического потенциала большинство отечественных и зарубежных исследователей связывают его с эффектами поляризации [64,65].

В работе [63] показано, что термодинамический и электростатический учет поляризационных взаимодействий частиц в системе приводят к одному и тому же результату – химический потенциал молекулы в окружении своих соседей, создающих некоторое эффективное поле E равен работе поляризации рассматриваемой молекулы. Следует отметить, что обменная часть энергии взаимодействия компонентов в химической реакции всегда сопровождается перестройкой их электронного состояния (электронной поляризацией)[63].

Таким образом универсальный характер электрохимических реакций основывается на эффектах поляризации.

В этом случае химический потенциал молекулы (с точностью до аддитивной постоянной КТ, не зависящей от напряженности электрического поля) можно представить в виде:

$$\mu = -PE = A_i, \quad (2.5)$$

где P – дипольный момент,

E – напряженность электрического поля,

A_i – работа электрического поля.

Формула (2.5) в результате несложных преобразований может быть записана в виде:

$$\delta A_i = -ed\varphi \quad (2.5)$$

В этом случае потенциал Гиббса в изобарно-изотермических условиях может быть записан [63]:

$$dG_{PV} = \sum N_i d\mu_i = \sum N_i ed\varphi = \sum N_i E dp_i \quad (2.6)$$

Каждое из выражений (2.6) представляет собой произведение интенсивной величины на экстенсивную. В качестве экстенсивной величины выступает плотность молекул (N_i), а в качестве интенсивной – химический потенциал, электрическая работа свободных $ed\varphi$ или связанных зарядов pdE [63].

С учётом электрокапиллярных явлений, которые возникают при образовании поверхности раздела двух соприкасающихся фаз, потенциал Гиббса записывается следующим образом:

$$dG_S = \delta dF + E dp$$

где E – напряженность электрического поля,

P – дипольный момент,

δ – поверхностное натяжение,

F – площадь поверхности.

Используя для уравнения (2.6) преобразование Максвелла, уравнение Пуассона

$$\frac{\partial E}{\partial z} = -4\pi(\rho^{\text{своб}} + \rho^{\text{связ}}),$$

где z – линейный размер поверхности слоя, было получено фундаментальное уравнение электрокапиллярности [63, 66]:

$$\frac{\partial \delta}{\partial x} = -\rho^{\text{своб}} + \rho^{\text{связ}} = -q \quad (2.7)$$

где $\rho^{\text{своб}}$ и $\rho^{\text{связ}}$ – поверхностная плотность свободного и связанного зарядов,

χ – скачок потенциала на границе раздела сред.

Под свободным зарядом понимают все электрические заряды, которые под влиянием электрического поля могут перемещаться на макроскопические расстояния.

Уравнение (2.7) носит название «Первое уравнение Липпмана» [67].

Заряды, входящие в состав молекул, диполей и т.д. называются связанными.

В точке электрокапиллярного максимума

$$\delta^{\text{своб}} + \delta^{\text{связ}} \quad (2.8)$$

что дает возможность количественной оценки величины химического потенциала среды, соприкасающейся с металлом [63].

Формула (2.7) получена строго термодинамически и не содержит никаких допущений или модельных представлений.

Первая часть представляет собой полный заряд поверхностного слоя, находящийся в усредненном электростатическом поле E . Левая часть уравнения (2.7) показывает, что устойчивое состояние границы раздела достигается за счет компенсации сил электростатического и неэлектростатического происхождения. При выводе уравнения (2.7) не было использовано никаких ограничений. Поэтому оно справедливо при описании любых межфазных границ, которые возникают при работе ХИТ и СКС [63].

Уравнение (2.8) дает возможность оценить количественно химический потенциал активной среды, соприкасающейся с металлом [63].

В связи с тем, что химический потенциал μ равен $-pE$, произведению дипольного момента на эффективное поле:

$$\mu = -pE \quad (2.9)$$

Уравнение (2.9) позволяет сделать вывод, что химический потенциал молекулы в окружении своих соседей, создающих некоторое эффективное поле E , равен работе поляризации этой молекулы.

$$A_n = pE = \mu \quad (2.10)$$

где A_n – работа поляризации молекулы.

Дифференциал уравнения (2.10) можно записать как

$$dA_n = pdE + Edp = d\mu \quad (2.11)$$

В соответствии с уравнением первого и второго законов термодинамики можно записать как [4]

$$dG_{(dT=0,dp=0)} = \sum N_i d\mu_i \quad (2.12)$$

Соотношение

$$dG = \sum N_i d\mu_i = N_i e d\Delta\varphi \quad (2.13)$$

широко используется в теории гальванических элементов, преобразующих, в первую очередь, энергию химической реакции в электрическую [63].

В интегральной форме это уравнение можно записать в следующем виде

$$\Delta G_{\text{хим.р.}}^{\circ} = \sum \Delta G_{f_{\text{кон}}}^{\circ} - G_{f_{\text{исх}}}^{\circ} = \sum N_i \mu_{\text{кон}}^{\circ} - \sum N_i \mu_{\text{исх}}^{\circ} = z\varepsilon \quad (2.14)$$

где $z = \sum N_i e$ – количество электричества (заряд), прошедшее по внешней цепи гальванического элемента. Это заряд как следует из уравнения (2.14) пропорционален количеству прореагировавшего в элементе вещества,

$\text{ЭДС} = \sum \Delta\varphi_i$ – представляет собой электродвижущую силу (ЭДС) элемента, равную сумме скачков потенциалов $\sum \Delta\varphi_i$. В этом случае ЭДС элемента в первом приближении может быть оценена как

$$\text{ЭДС} = \frac{\Delta G_{\text{хим.р.}}^{\circ}}{z} \quad (2.15)$$

Уравнение (2.13) рассматривает ситуацию, когда в системе происходят только процессы, связанные с перемещением постоянных дипольных моментов. Это объясняется тем, что при комнатных температурах и напряжениях до 10 вольт вклад в поляризованность от индуцированных дипольных моментов примерно в 100 раз меньше, чем от постоянных [68].

Поэтому в полном дифференциале на границе раздела гладких поверхностей величиной EdP в уравнении (2.11) обычно пренебрегают. Однако на наноструктурированной границе раздела сред, где напряженность электрического поля может превышать $10^6 \div 10^7$ [69], вклад в общую поляризацию индуцированных дипольных моментов будет более значительным.

Это позволяет сделать вывод о перспективности использования наноструктурированных электродных материалов и активных реагентов для ХИТ. Это связано как с увеличением величины потенциала Гиббса в

результате формирования энергоемких границ раздела в активном реагенте, а также на границе раздела реагент электродный материал.

Выводы

1. Уравнение (2.9) позволяет сделать вывод, что химический потенциал молекулы, которая находится в среде других атомов или молекул, создающих некоторое эффективное поле E , равен работе поляризации этой молекулы.

2. На наноструктурированной границе раздела сред, где напряженность электрического поля может превышать $10^6 \div 10^7$ в, вклад в общую поляризацию индуцированных дипольных моментов будет более значительным за счёт индуцированной (наведенной) поляризации. Поэтому в полном дифференциале на границе раздела наноструктурированной поверхности член $E dP$ в уравнении (2.11) может давать существенный вклад в энергоёмкость системы. На наноструктурированной границе раздела сред, уравнение ($A_n = pE = \mu$) позволяет сделать вывод, что химический потенциал молекулы в окружении своих соседей, может быть существенно больше, чем на гладкой поверхности.

2.1.2. Системы без протекания химических реакций (Сверхъёмкие конденсаторы электролитические структуры)

Поскольку уравнение (2.7) определяет величину заряда независимо от его происхождения, оно приложено к электрокапиллярным системам для любых контактирующих систем.

Ключевым параметром систем, накапливающих электрическую энергию без протекания химических реакций, является электрическая ёмкость.

Электрической ёмкостью называется отношение заряда q к потенциалу системы [68]

$$C = \frac{q}{\varphi} \quad (2.16)$$

где – ёмкость проводника, выражаемая в фарадах ($1\text{ф} = 9 \cdot 10^{11}\text{см}$).

Производная от заряда по потенциалу дает дифференциальную емкость (Cd), т.е. величину, характеризующую изменение заряда с потенциалом.

$$\frac{dq}{d\varphi} = C_d \quad (2.17)$$

Величину дифференциальной емкости можно найти с помощью электрокапиллярных кривых. Из уравнения (2.7) и (2.17) следует, что

$$-\frac{d^2\delta}{d\varphi^2} = \frac{dq}{d\varphi} = C_d \quad (2.18)$$

Выражение (2.18) носит название «Второе уравнение Липпмана».

Уравнение (2.18) можно представить в следующем виде:

$$dq = C_d d\varphi \quad (2.19)$$

Интегрирование уравнения (2.19) дает интегральную емкость C. Для плоского конденсатора интегральная емкость выражается следующим уравнением:

$$C = \frac{\varepsilon_0 \varepsilon S}{d} \quad (2.20)$$

где ε_0 – диэлектрическая константа,

ε – относительная диэлектрическая проницаемость,

S – площадь обкладок конденсатора,

d – расстояние между обкладками [68].

Энергия, запасаемая в конденсаторной структуре по квадратной зависимости, растет с увеличением напряжения в конденсаторе:

$$E = \frac{CU^2}{2} \quad (2.21)$$

Уравнение (2.19-2.21) показывают влияние среднестатистических макропараметров и недостаточно четко показывают влияние свободных и связанных зарядов на энергоемкость СКС.

В работе [63] было показано влияние связанных и свободных зарядов на емкость ДЭС, которые были названы дипольной и электронной составляющей соответственно. Уравнение Липпмана может быть преобразовано к виду:

$$\frac{d\varphi}{d\rho} = \frac{d\varphi_e}{d\rho} + \frac{d\varphi_d}{d\rho} \text{ или } C^{-1} = C_e^{-1} + C_d^{-1} \quad (2.22)$$

где

C_e^{-1} – электронная часть емкости ДЭС,

C_d^{-1} – дипольная часть емкости ДЭС.

В этом случае выражение для емкости электронной части ДЭС может быть представлено в виде:

$$C_e = \frac{d\rho}{d\Delta\chi} = \frac{dp_e^V}{dz} \cdot \frac{dz}{d\Delta\chi} = \frac{p_e^V}{p_e^S} \cdot \frac{\varepsilon_S}{4\pi} \quad (2.23)$$

где p_e^V и p_e^S соответственно объемная и поверхностная плотности свободного заряда, z – толщина ДЭС, $\Delta\chi$ – скачок потенциала на границе раздела, ε_S – диэлектрическая проницаемость ДЭС.

Уравнение (2.23) позволяет сразу сделать вывод о том, что в качестве электродного материала необходимо использовать вещества с высокой электропроводностью.

Второе слагаемое в уравнении (2.22) записывается в следующем виде:

$$\frac{d\rho}{d\varphi_d} = \frac{d\rho}{d\rho_d} \cdot \frac{d\rho_d}{d\varphi_d} = \varepsilon_S \frac{d\rho_d}{d\varphi_d} = C_d \quad (2.24)$$

где $\frac{d\rho}{d\rho_d} = \varepsilon_S - \text{const}$, т.е. представляет эффективную диэлектрическую проницаемость, усредненную по всему дипольному слою.

Уравнение (2.24) позволяет сделать вывод, что емкость ДЭС растет с увеличением количества диполей и величины дипольного момента ДЭС, что обеспечивает рост ε_S и фактора $\frac{d\rho_d}{d\varphi}$.

В уравнения (2.7) и (2.23) входит один очень важный параметр, определяющий рабочее напряжение ХИТ и ряда СКС, который называется скачок потенциала на границе раздела ($\Delta\chi$). Феноменологическое рассмотрение электростатики границы раздела [63] позволило получить аналитическое выражение для определения скачка потенциала:

$$\Delta\chi = \frac{W}{e} - \frac{K_B T}{e} \ln \frac{2\pi e^2}{(3\pi^2)^{\frac{1}{3}} \varepsilon} \cdot \sqrt{\frac{2\pi m}{n^2 K_B}} + \text{const} \quad (2.25)$$

где W – работа выхода электрона, ε – диэлектрическая проницаемость ДЭС, m – масса электрона.

Из уравнения (2.25) следует, что поверхностный скачок потенциала с точностью до некоторой постоянной определяется работой выхода электрона в окружающую среду [63]. Эта формула, полученная на основе квантово-механических представлений, согласуется с термодинамическими подходами к определению $\Delta\chi$ [63, 64, 67].

Выводы по разделу.

1. Уравнение (2.24) позволяет сделать вывод, что емкость ДЭС растет с увеличением количества диполей и величины дипольного момента ДЭС, что обеспечивает рост ϵ_s и фактора $\frac{d\rho d}{d\varphi}$. Этот результат свидетельствует о единстве механизма накопления электрической энергии в электролитической ячейке как за счёт протекания химических процессов, так и за счет накопления в ДЭС.

2. Рабочее напряжение ХИТ и СКС, который называется скачок потенциала на границе раздела ($\Delta\chi$), с точностью до некоторой постоянной определяется работой выхода электрона в окружающую среду. Этот результат, полученная на основе квантово-механических представлений, согласуется с термодинамическими подходами к определению $\Delta\chi$ [63, 64, 67].

2.1.3 Теоретическое обоснование увеличения удельной энергоёмкости ХИТ и СКС за счет наноструктурирования электродных материалов

В настоящее время энергоёмкость литиевых источников тока (которые являются чемпионами энергоёмкости среди химических источников тока – ХИТ) составляет $220-250 \frac{\text{Вт}\cdot\text{час}}{\text{кг}}$, а энергоёмкость сверхъёмких конденсаторных структур (СКС) $10-20 \frac{\text{Вт}\cdot\text{час}}{\text{кг}}$. Поэтому актуальность и своевременность решения задачи, обеспечивающей повышение энергоёмкости существующих аккумуляторов электрической энергии, не вызывает сомнения.

В соответствии с обобщенным уравнением первого и второго законов термодинамики подвод и отвод энергии в системе может осуществляться только двумя способами. Подвести и отвести энергию можно в виде тепла или

в виде работы. Математически это утверждение записывается следующим образом:

$$E = T \cdot S \pm \sum_{i=0}^n A_i \quad (2.26)$$

где E – энергия, подводимая к системе, T – температура системы, S – энтропия системы, $-A_i$ – работа, производимая системой (когда энергия отводится) или $+A_i$, когда энергия подводится к системе.

Работа A_i может быть выражена как произведение двух величин экстенсивных – X (объем, путь, заряд и т.д.) и интенсивных – Y (давление, сила, потенциал и т.д.).

В этом случае для обратимых процессов, протекающих в открытых системах уравнение (1) записывается следующим образом [71, 72, 73]:

$$dE = TdS + PdV + \delta dF + \varphi dq + \sum \mu_i dn \dots \quad (2.27)$$

где V , F , q , n – экстенсивные величины – объем, площадь, заряд и мольная доля прореагировавших веществ соответственно, а $P, \delta, \varphi, \mu_i$ – интенсивные величины – давление, поверхностное натяжение, электрический потенциал, химический потенциал соответственно.

Уравнение (2.27) справедливо в тех случаях, когда интенсивная величина

$$y = f(x) \quad (2.28)$$

величина Y является однозначной функцией экстенсивной величины, X – уравнение (2.28).

В этом случае для обратимых процессов уравнение (2) можно записать:

$$dE = \sum_{i=0}^n y_i dx_i \quad (2.29)$$

где y_i – соответствующая интенсивная величина ($T, P, \delta, \varphi, \mu$), а x_i – экстенсивная величина (S, V, F, q, n).

Для такого случая в термодинамике и физической химии считается справедливым уравнение Гиббса, Дюгема, Маргулеса, которое записывается следующим образом:

$$\sum_{i=0}^n x_i dy_i = 0 \quad (2.30)$$

Уравнения (2.27, 2.30 и 2.30) характеризует идеальный случай обратимых процессов, которые в природе не существуют, но являются предельным случаем реальных необратимых процессов.

Обратимые процессы можно выразить в виде непрерывной монотонной функции и графика, к которым стремятся реальные процессы.

Для реальных необратимых процессов работа, которую можно подвести к системе или извлечь из системы всегда меньше, чем в обратимых.

Поэтому более точно эта работа должна записываться как произведение двух величин:

$$A_i = x \cdot y \quad (2.31)$$

Уравнение (2.31) может существовать в двух вариантах и, соответственно, определять количество произведенной работы.

Вариант №1. Когда x и y являются независимыми переменными. В этом случае A_i является функцией независимых переменных X и Y в множестве μ , если каждой паре (X и Y) по некоторому правилу или закону ставится в соответствие одно определенное значение A_i . [73]

В этом случае уравнение (2.25) следует записать в следующем виде:

$$dE = d(T \cdot S) + d(P \cdot V) + d(\delta \cdot F) + d(\varphi \cdot q) + d \sum(\mu_i n_i) \dots \quad (2.55/32)$$

После дифференцирования уравнения (2.32) мы получим изменение энергоемкости реальной системы, в которой экстенсивные величины не зависят от интенсивных.

Эта ситуация характерна для не наноструктурированных систем. Например, давление жидкости в стакане воды и ведре воды при одинаковых условиях практически одинаково. Оно складывается из двух величин

$$P_0 = P_v + P_s \quad (2.33)$$

где P_v – это давление воды в объеме, а P_s на границе раздела. Пока размеры объема превышают микроны и более, величиной P_s можно пренебречь и считать P и V независимыми переменными.

Когда размеры объема воды становятся меньше микрона и приближаются к нанометрам пренебрегать величиной P_s нельзя, т.к. она может превосходить величину P_v , особенно когда размер системы приближается к единицам нанометров.

В этом случае уравнение (2.31) необходимо рассматривать по варианту 2, когда величины x и y являются зависимыми переменными.

Для этого второго варианта развернутая форма полного дифференциала уравнения (2.32) будет существенными образом отличаться от первого варианта.

Вариант №1.

$$dE = TdS + SdT + PdV + VdP + \delta dF + Fd\delta + qdq + \varphi dq + \sum \mu_i dn_i + \sum n_i dn_i \dots \quad (2.34)$$

При этом энергоемкость системы не будет превышать величину энергоемкости, рассчитанную по теории термодинамических потенциалов для макросистем. Это связано с тем, что, как показано в термодинамике и физической химии, величинами $SdT + VdP + Fd\delta + \varphi dq + \sum n_i d\mu_i$ можно пренебречь вследствие того, что их значения не существенны в сравнении оставшейся частью уравнения (уравнение Гиббса, Дюгема, Маргулеса).

Вариант №2.

Дифференциал от сложной функции можно найти, введя условие, что каждая из переменных в свою очередь является функцией от размера

$$x = f(r) \text{ и } y = \varphi(r) \quad (2.35)$$

где r – размер наноструктуры системы. Тогда уравнение (2.54/31) может записываться в виде сложной функции

$$A_i = f(r) \cdot \varphi(r) \quad (2.36)$$

Тогда полный дифференциал сложной функции можно записать:

$$\frac{dA_i}{dr_i} = f' \cdot \frac{dx_i}{dr_i} + \varphi' \frac{dy_i}{dz_i}$$

Используя, принципы дифференцирования сложной функции можно записать развернутую форму полного дифференциала для Варианта №2.

$$dE = \left(\frac{\partial S}{\partial T} \cdot \frac{dT}{dr} \cdot \frac{\partial T}{\partial S} \cdot \frac{dS}{dr} \right)$$

$$dE = \left(\frac{\partial S}{\partial T} \cdot \frac{dT}{dr} + \frac{\partial T}{\partial S} \cdot \frac{dS}{dr} \right) dr + \left(\frac{\partial P}{\partial V} \cdot \frac{dV}{dr} + \frac{\partial V}{\partial P} \cdot \frac{dP}{dr} \right) dr + \left(\frac{\partial \delta}{\partial F} \cdot \frac{dF}{dr} + \frac{\partial F}{\partial \delta} \cdot \frac{d\delta}{dr} \right) dr +$$

$$+ \left(\frac{\partial \varphi}{\partial q} \cdot \frac{dq}{dr} + \frac{\partial q}{\partial \varphi} \cdot \frac{d\varphi}{dr} \right) dr + \sum_{i=1}^n \left(\frac{\partial \mu_i}{\partial n_i} \cdot \frac{dn_i}{dr} + \frac{\partial n_i}{\partial \mu_i} \cdot \frac{d\mu_i}{dr} \right) dr \quad (2.37)$$

В этом случае появляется в полном дифференциале зависимость экстенсивных и интенсивных параметров от наноструктуры, которая существенным образом меняет энергоёмкость системы в целом. Например, теплоёмкость системы в уравнении (2.34 и 2.37) определяется произведением:

$CdT = dQ = TdS$. Т. е. определяется первыми членами, содержащими энтропию. Экспериментально показано, что теплоёмкость наноструктурированного материала существенно выше, чем у того же материала при отсутствии наноструктуры (Сера – S ромбическая

$$S = 22,69 \frac{\text{Дж}}{\text{моль} \cdot \text{К}}, S \text{ моноклинная}, S = 23,64 \frac{\text{Дж}}{\text{моль} \cdot \text{К}}, S_{2(\text{газ})} = 32,50 \frac{\text{Дж}}{\text{моль} \cdot \text{К}},$$

$$S_{8(\text{газ})} = 160,7 \frac{\text{Дж}}{\text{моль} \cdot \text{К}}).$$

Такая же ситуация с удельной энергией объема и поверхности. Поверхность всегда имеет существенно выше удельную энергию и на поверхности всегда появляются электрические заряды.

Выводы по разделу.

1. Уравнение (2.37) позволяет сделать вывод о том, что наноструктурированные системы принципиально отличаются по энергоёмкости от монолитных материалов, а многочисленные эксперименты однозначно подтверждают этот теоретический результат. Проведенный анализ показывает, что в результате наноструктурирования системы возникают механизмы накопления энергии не только за счет химических реакций, но и формирования зарядов на границе раздела, т.е. появление электрических сил и соответствующей работы, а также других возможных видов работ, которые принципиально могут перейти в работу электрических сил, при наличии соответствующего механизма. В качестве иллюстрации этого важного вывода можно привести пример преобразования механической энергии в

электрическую. В соответствии с первым законом термодинамики все виды энергии в эквивалентных количествах могут переходить из одного вида в другой. Но для того, чтобы преобразовать механическую энергию в электрическую необходим специальный материал – пьезоэлектрик, который имеет механизм такого преобразования. Как правило, на границе раздела сред всегда больше энергетических неоднородностей, которые обеспечивают функционирование таких механизмов. Поэтому наноструктурирование материала (формирование громадного количества границ раздела сред) с одной стороны создает существенно больший запас энергии в сравнении с монолитными материалами, а с другой стороны, позволяет создавать механизмы, которые различные виды энергии преобразуют в электрическую.

2. Уравнение (2.37) позволяет сделать вывод о том, что у наноструктурированных материалов экстенсивные параметры зависят от интенсивных параметров. В результате возникает возможность увеличивать пластичность и структурную стабильность электродных материалов, за счёт варьирования размера частиц.

2.1.4. Разработка теоретических принципов создания материалов с высокой энергоёмкостью.

Эта проблема уходит глубоко в историю развития человеческого общества. С момента возникновения дамасских клинков ходят легенды об их необычайной гибкости и твердости. И только в последнее время наука приблизилась к пониманию этого эффекта, установив, что дамасская сталь является сложной многослойной структурой, в которой интегрировано громадное количество границ раздела. Наиболее широко эта идея, интеграция свойств поверхности, с целью получения новых свойств развивается в коллоидной химии, микроэлектронике и ряде других активно развивающихся направлений науки (фотоника, нанотехнология).

Рассмотрим увеличение энергоёмкости системы, в которой есть электрический заряд, локализованный в наноразмерном пространстве.

Рассмотрим взвесь наночастичек металла размером 0,5-50 нм в жидкой среде (например, вода).

Если частички имеют положительный заряд, а в воде растворена соль (электролит), которая диссоциирует на положительные и отрицательные ионы, то мы получаем коллоидный раствор.

Представим себе коллоидную частицу, которая называется мицеллой, в виде очень большого (по сравнению с атомом!) шара.

Рассмотрим для простоты одномерный случай, в котором можно малую часть поверхности шара рассматривать как плоскость.

Предположим, что распределение ионов создает плотность зарядов $\rho(x)$ и электрический потенциал φ , связанные уравнением электростатического потенциала

$$\nabla^2 \varphi = -\frac{\rho}{\varepsilon_0} \quad (2.38)$$

и для одномерного случая

$$\frac{d^2 \varphi}{dx^2} = -\frac{\rho}{\varepsilon_0} \quad (2.39)$$

Нам не известны ρ и φ , входящие в уравнение (2.39). Вопрос в том, как определить φ , чтобы плотность зарядов ρ удовлетворяла уравнению (2.39). Примем, что частицы, пребывая в тепловом равновесии в поле сил, распределяются в соответствии с распределением Больцмана

$$n_{(x)} = n_0 e^{-\frac{U_x}{kT}},$$

где U_x – потенциальная энергия,

k – постоянная Больцмана,

T – абсолютная температура.

Для определения какое распределение будут иметь ионы в электрическом поле ядра наночастицы, предположим, что они имеют один и тот же электрический заряд, положительный или отрицательный.

Но расстояния от поверхности ядра мицеллы (наночастица, например, серебра) положительный ион будет обладать потенциальной энергией

$$U_x = q_e \varphi(x) \quad (2.40)$$

Плотность положительных ионов тогда равна

$$n_{+(x)} = n_0 e^{\frac{-q_e \varphi(x)}{kT}} \quad (2.41)$$

а плотность отрицательных ионов

$$n_{-(x)} = n_0 e^{\frac{+q_e \varphi(x)}{kT}} \quad (2.42)$$

Суммарная плотность заряда

$$\rho = q_e n_+ - q_e n_- \quad (2.43)$$

или

$$\rho = q_e n_0 \left(e^{\frac{-q_e \varphi}{kT}} - e^{\frac{+q_e \varphi}{kT}} \right) \quad (2.44)$$

Подставляя (2.44) в (2.38) увидим, что потенциал φ должен удовлетворять уравнению

$$\frac{d^2 \varphi}{dx^2} = -\frac{q_e n_0}{\epsilon_0} \left(e^{\frac{-q_e \varphi}{kT}} - e^{\frac{+q_e \varphi}{kT}} \right) \quad (2.45)$$

Это уравнение можно решить в общем виде.

Но мы в начале рассмотрим более упрощенный случай.

Рассмотрим предельный случай малых потенциалов или высоких температур T . Малость φ отвечает разбавленному раствору.

Показатель экспоненты в этом случае имеет маленькую величину и его можно аппроксимировать более простым уравнением

$$e^{\frac{\pm q_e \varphi}{kT}} = 1 \pm \frac{q_e \varphi}{kT} \quad (2.46)$$

Тогда уравнение (2.45) записывается следующим образом

$$\frac{d^2 \varphi}{dx^2} = +\frac{2 n_0 q_e^2}{\epsilon_0 k T} \varphi(x) \quad (2.47)$$

Уравнение (2.47) показывает, что в случае разбавленных растворов система переходит из колебательного состояния в экспоненциальное (рисунок 2.1).

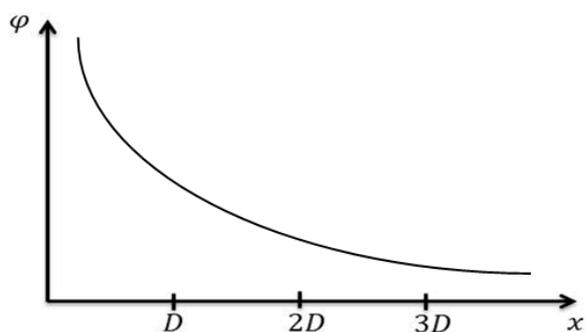


Рисунок 2.1 – Изменение потенциала у поверхности коллоидной частицы, D – радиус Дебая.

Общее решение (2.47) имеет вид

$$\varphi = A e^{-\frac{x}{D}} + B e^{+\frac{x}{D}} \quad (2.48)$$

где D – радиус Дебая;

A и B определяются из граничных условий.

В рассматриваемом случае B должно равняться нулю, иначе потенциал для больших x обратится в бесконечность. Тогда уравнение (2.48) можно записать:

$$\varphi = A e^{-\frac{x}{D}} \quad (2.49)$$

где A – потенциал при $x=0$ на поверхности ядра.

Формула (2.49) показывает, что потенциал убывает в e раз при удалении от поверхности ядра мицеллы на расстояние D .

В данном случае D характеризует толщину ионной оболочки, окружающей ядро мицеллы в коллоидном растворе. Уравнение (2.49) утверждает, что оболочка становится тоньше по мере увеличения концентрации заряженных частиц (ионов) или при уменьшении температуры.

Постоянную A в уравнении (2.49) легко получить, если известен поверхностный заряд σ на поверхности ядра мицеллы или какой-либо другой наночастицы. Известно, что электрическое поле на поверхности заряженной частицы в вакууме выражается формулой

$$E_{\Pi} = E_x(0) = \frac{\sigma}{\epsilon_{\epsilon 0}} \quad (2.50)$$

где E – это так же градиент φ

$$E_x(0) = -\frac{\partial\varphi}{\partial x} \Big|_{\varepsilon_0} = +\frac{A}{D} \quad (2.51)$$

откуда получается

$$A = \frac{\sigma D}{\varepsilon_{\varepsilon_0}} \quad (2.52)$$

Подставляя уравнение (2.52) в (2.49) получаем, что потенциал мицеллы в коллоидном растворе равен (при $x=0$)

$$\varphi_0 = \frac{\sigma D}{\varepsilon_{\varepsilon_0}} \quad (2.53)$$

Следует обратить внимание, что этот потенциал совпадает с разностью потенциалов в конденсаторе с промежутком D и поверхностной плотностью заряда σ . С учетом того, что $\varepsilon_0 = 885 \cdot 10^{-12} \frac{\text{Ф}}{\text{м}}$, величина A и φ_0 могут достигать больших значений при $\delta_S = 4 \cdot 10^{-1} \frac{\text{КГ}}{\text{М}^2}$ [62] и $D = 1 \div 10 \text{ нм}$, $\varphi_{x=0} \sim 10^6 \text{ В}$ и выше. Это означает, что при таком развитии поверхности возникают дополнительные механизмы накопления электрической энергии в виде индуцированной поляризации. Этот вывод нобелевский лауреат Р. Фейнман приводит в [74] для системы, в которой относительная диэлектрическая проницаемость равна 1. Однако эта элементарная модель очень наглядно дает представление о механизме накопления энергии на границе раздела сред. В соответствии с этим механизмом можно определить емкость наночастицы как микроконденсатора. В этом случае его емкость выражается общеизвестной формулой

$$C = \frac{\varepsilon\varepsilon_0 S}{d} \text{ для плоского конденсатора и } C = 4\pi\varepsilon_0 d \text{ для шара} \quad (2.54)$$

где C – емкость конденсатора в фарадах,

ε_0 – относительная диэлектрическая проницаемость, ε

S – поверхность,

D – расстояние между электродами конденсатора, толщина двойного электрического слоя для электролитических конденсаторов или диаметр нанокластера, если конденсатор имеет шарообразную форму.

$\varepsilon_{\varepsilon_0}$ – константа, величина которой равна $\approx \frac{1}{36\pi \cdot 10^9}$, Ф/м

Тогда энергоемкость конденсатора определяется формулой

$$E = \frac{c U^2}{2} \quad (2.55)$$

Формулы (2.54) и (2.55) позволяют определить основные факторы, определяющие энергоемкость микроконденсатора:

1. ϵ_0 – относительная диэлектрическая проницаемость, которая может варьироваться в диапазоне от 1 до 10^8 для наноструктурированных материалов. [77, 69, 75].

2. d – расстояние между электродами для керамических конденсаторов и толщина двойного электрического слоя для электролитических конденсаторов.

3. S – поверхность электродных материалов. Она может достигать $2500 \text{ м}^2/\text{г}$ у перспективных материалов типа графена. У реально выпускаемых материалов на основе углерода поверхность варьируется в диапазоне $1200\text{-}2000 \text{ м}^2/\text{г}$.

4. Величина напряжения в конденсаторе (U , В), которая у электролитических на основе порошковых электродных материалов не превышает $4,5 \text{ В}$, а у керамических конденсаторов может быть более 1 кВ .

Таким образом для единичной наночастицы (например, мицеллы), находящейся в коллоидном растворе, энергоемкость определяется величинами ϵ_0 , d , S и U .

$$E_{\text{наночастицы}} = f(\epsilon, d, S, U) \quad (2.56)$$

Для оценки энергоемкости наноструктурированной системы в целом следует учесть концентрацию микроконденсаторов в системе.

Тогда рост энергоемкости системы за счет увеличения его концентрации будет определяться выражением

$$E_{\text{системы}} = f(C_M, \epsilon, d, S, U) \quad (2.57)$$

где C_M – концентрация микроконденсаторов.

Уравнения (2.56-2.57) позволяют сделать заключение о том, что, формируя наноструктуру электродного материала для гибридных конденсаторов, можно изменять его энергоемкость за счет изменения работы электрических сил, при образования поверхности и изменении закона распределения энергетических уровней. Эксперименты показывают, что энергоемкость наноструктурированных рабочих тел за счет использования поверхностных явлений может возрасти в несколько раз.

Повышение энергоемкости таких систем достигается за счет подбора, рабочее тело – капиллярно-пористая матрица. Используя в качестве вещества с большим объемом порового пространства, когда диаметр пор составляет $10 \div 15$ нм, можно в 1г матрицы получать тысячу и более квадратных метров поверхности. Таким образом, работа, совершаемая межфазной поверхностью, может достигать значений соизмеримых с работой, совершаемой при химических превращениях. В результате возможна интеграция энергии химической ($A_{ix.p.}$) и энергии образования поверхности (A_{is}).

Аморфные и наноструктурированные материалы представляют новые возможности в повышении емкости аккумуляторов.

Это связано с наличием высокоразвитой поверхности, которая повышает эффективность взаимодействия электрода и электролита в процессе цикла зарядки-разрядки и большой плотности дефектов, присущих наноструктурам. Разупорядочение и нарушение стехиометрии способствует повышению эффективности использования химически активного материала.

2.1.5. Материалы с высокой диэлектрической проницаемостью

Существуют два типа конденсаторов, которые в своей конструкции используют керамику.

Электролитические конденсаторы с керамической изоляцией на границе раздела, электродный материал – электролит. Типичными представителями такой конструкции являются конденсаторы, которые в качестве электродного материала используют травленную алюминиевую фольгу, на поверхности которой выращен слой керамики в виде окисла алюминия с высокими

диэлектрическими характеристиками. Достоинством таких конденсаторов является возможность обеспечить высокое рабочее напряжение на первичной электролитической ячейке до 1000В и более. Электрическая емкость в этих структурах создается за счет развития поверхности алюминиевой фольги. В связи с тем, что технология развития поверхности за счет травления алюминиевой фольги имеет существенные ограничения, эти структуры не могут рассматриваться как перспективные для создания СКС. Но идея диэлектрического слоя на границе раздела электролит-электродного материал с целью увеличения рабочего напряжения и увеличения энергоемкости представляется перспективной. Особую актуальность это направление приобретает в связи с необходимостью создавать СКС с удельными характеристиками более, чем $40 \frac{\text{Вт}\cdot\text{час}}{\text{кг}}$ (10-15 $\frac{\text{Вт}\cdot\text{час}}{\text{кг}}$ в производстве и 20-50 $\frac{\text{Вт}\cdot\text{час}}{\text{кг}}$ в лаборатории).

Суть проблемы заключается в том, что емкость электролитических конденсаторов определяется известным выражением:

$$C = \frac{\varepsilon_0 \varepsilon S}{d} \quad (2.58)$$

Ресурс повышения емкости за счет увеличения поверхности S уже практически исчерпан. Порошки на основе углерода обеспечивают $S \sim 2000 \frac{\text{м}^2}{\text{г}}$, ткань Бусофит $S \sim 1200 \div 1500 \frac{\text{м}^2}{\text{г}}$, а самый перспективный материал – графен до $2500 \frac{\text{м}^2}{\text{г}}$. Поэтому перспективным направлением увеличения емкости конденсаторной ячейки является рост диэлектрической проницаемости ε , а энергоемкости, в целом, еще за счет увеличения рабочего напряжения.

$$E = \frac{CU^2}{2} \quad (2.59)$$

Не менее актуальным является развитие второго направления, которое связано с созданием керамических конденсаторов на основе материалов с высокой диэлектрической проницаемостью. Сегодня уже создана керамика с $\epsilon \sim 10^4$, существуют органические материалы, достигающие $\epsilon \sim 10^5$ [76].

В лаборатории получены наноструктуры обеспечивающие диэлектрическую проницаемость на уровне $\epsilon \sim 10^8$ [69].

Поэтому создание материалов с высокой диэлектрической проницаемостью на уровне 10^8 , и пробивными напряжениями $0,02 \div 0,1 \frac{\text{МВ}}{\text{м}}$ и более представляется актуальной и своевременной задачей. Даже поэтапное решение задачи создания таких материалов и технологий их использования в электролитических СКС приведет к существенному росту их энергоемкости. Эта возможность появляется только при создании конструкции СКС по тонкоплёночным технологиям.

Выводы

1. Увеличение удельной емкости конденсаторной структуры может быть реализовано на основе создания нового поколения электродных материалов, обеспечивающих интеграцию двух механизмов накопления электрической энергии в ДЭС и за счет проведения химического процесса. Для этого необходимо в качестве исходной матрицы использовать пористый материал с высокой удельной поверхностью, которая позволяет формировать анод и катод ХИТ и СКС по тонкоплёночной технологии.
2. Формируя наноструктуру электродного материала для гибридных конденсаторов, можно изменять его энергоемкость за счет изменения работы электрических сил, при образовании поверхности и изменении закона распределения энергетических уровней. Эксперименты показывают, что энергоемкость нано структурированных рабочих тел за

счет использования поверхностных явлений может возрасть в несколько раз. Использование nano структурированного анода и катода, полученного с помощью вакуумной, рулонной технологии обеспечивает создание новых перспективных конструкций ХИТ и СКС.

3. Величина напряжения в конденсаторе (U , В), которая у электролитических конденсаторов не превышает 4,5 В, у керамических конденсаторов может быть более 100 и более вольт за счёт создания диэлектрика с высокой диэлектрической проницаемостью и высоки пробивным напряжением.

2.2. Физико – математическая модель накопления энергии в электролитической ячейке.

Суть физико-химической модели заключается в том, чтобы рассмотреть механизмы накопления электрической энергии, которая запасается за счет химического взаимодействия (перераспределения электронов между ядрами взаимодействующих атомов) и в двойном электрическом слое. Основная идея анализа состоит в том, что накопление электрической энергии, это всегда некая «потенциальная яма» для заряженных частиц [74].

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).

Для потенциальной ямы на пикоразмерном уровне (химические источники тока) эту задачу решил Р. Фейнман, показав, что ионная связь в своей основе — это электрические силы, а тогда химическая энергия в главной своей части — это электростатическая энергия. 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. Этот результат Р. Феймана [74]. совпадает с нашим анализом. Когда было показано, что работа преобразования химической энергии в электрическую выражается в виде формулы $A_i = PE$. 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 [77].

При анализе количества энергии, запасаемой в двойном электрическом слое, вначале будем рассматривать 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 – алюминиевая электролитическая ячейка).

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 [62,76].

$$Q = C \cdot U \quad (2.60)$$

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

$$C = \frac{Q}{\varphi}; Q = C \cdot \varphi, \quad (2.61)$$

где φ - электрический потенциал;

Q - заряд.

Емкость сферы радиусом a находящейся в вакууме выражается следующей зависимостью [62,63]

$$C = 4\pi\epsilon_0 a. \quad (2.62)$$

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.

$$\epsilon_0 = \frac{1}{36\pi \cdot 10^9} \frac{\Phi}{\text{м}} = 8.85 \cdot 10^{-12} \text{ Кл}^2 (\text{н} \cdot \text{м}^2) - \text{диэлектрическая постоянная.}$$

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

Формула для энергоёмкости получается из закона Гаусса $\nabla E = \frac{\rho}{\epsilon_0}$, для

сферы диаметром a :

$$E = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \cdot \frac{Q}{a^2}. \quad (2.63)$$

Электрический потенциал φ связан с полем следующим соотношением:

$$\varphi(a) = - \int_{a_0}^a E da. \quad (2.64)$$

Тогда при $a = \infty$

$$\varphi = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \cdot \frac{Q}{a}. \quad (2.65)$$

В соответствии с формулой $C_{шара} = 4\pi\epsilon_0 a$.

Рассчитаем электрическую емкость кубика размером 1 см^3 состоящего из шариков с радиусом 1 нм ($a = 1 \text{ нм}$). Вначале рассчитаем ёмкость шарика с диаметром 1 нм .

Размер 1 нм определяется минимальным размером металлической наночастицы, который можно получить современными технологиями.

$$C = \frac{4\pi \cdot 1 \cdot 10^{-9} \text{ мФ/м}}{36\pi \cdot 10^9} = \frac{4 \cdot 10^{-18}}{36} = 1,25 \cdot 10^{-19}$$

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

$$C_e = C_d = 1 \cdot 10^{21} \cdot 1,25 \cdot 10^{-19} = 125 \frac{\Phi}{\text{см}^3}$$

Мы считаем емкость только положительного заряда или только отрицательного. Будем считать, что отрицательный заряд обеспечивается сверхтекучим электролитом. Если рассматривать идеальную систему, состоящую из положительных и отрицательных зарядов, можно её рассматривать как две электролитические ячейки, включённые последовательно. В этом случае общее количество зарядов не изменяется, а количество зарядов одноимённого знака уменьшается в два раза и составит $62,5 \frac{\Phi}{\text{см}^3}$.

Ёмкость электролитической ячейки, состоящего из двух последовательно соединённых электролитической ячейки равна:

$$C = \frac{C_e \cdot C_d}{C_e + C_d} = \frac{1}{2} C_e = 31,25 \frac{\Phi}{\text{см}^3} \quad (2.66)$$

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 = $4,85 \text{ В}$. Для расчета мы примем величину 5 В , максимальную величину, встречающуюся в справочной литературе по ионисторам [62,78, 79].

Мы рассмотрели ситуацию, когда относительная диэлектрическая проницаемость равна 1.

Возникновение «потенциальных ям», в которых запасается электрическая энергия на границе раздела позволяет рассмотреть вопрос об увеличении энергоемкости этих «потенциальных ям» за счет приложения электрического поля и эффектов поляризации. Принципиально такая возможность обосновывается в термодинамике как зависимость статистической суммы по состояниям от внешних условий. Рассмотрение этой задачи проведем с использованием модели плоской электролитической ячейке, в которой за счет изменения толщины диэлектрика можно изменять величину прикладываемого электрического напряжения и использовать эффекты поляризации.

Физико-химическая модель такого электролитической ячейки аппроксимируется плоскопараллельными, проводящими пластинами, разделенными между собой узким (по сравнению с размерами пластин) промежутком [62, 80, 81]. Емкость такой электролитической ячейки оценивается по формуле.

$$C = \frac{\varepsilon_0 \cdot A}{d}, \quad (2.67)$$

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

A - площадь обкладок;

d - расстояние между пластинами.

Рассчитаем емкость электролитической ячейки при значениях $A = 1 \text{ см}^2$ и $d = 3 \cdot 10^{-8} \text{ см}$. Это минимально возможное расстояние между двумя идеально гладкими поверхностями, состоящими из атомов [62,82].

1. Будем считать, что между пластинами ничего не расположено. Вакуум – низшее энергетическое состояние квантового поля, среднее число частиц – квантов поля в веществе равно нулю [62,81].

Тогда мы получим максимально возможную величину емкости равной:

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

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

$$\varphi = \varphi_e + \varphi_d . \quad (2.68)$$

Дифференцируя ($\delta W = \delta(\varphi \cdot e)$) 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:

$$\frac{d\varphi}{d\delta^{своб}} = \frac{d\varphi_e}{d\delta^{своб}} + \frac{d\varphi_d}{d\delta^{своб}} , \quad (2.69)$$

или

$$C^{-1} = C_e^{-1} + C_d^{-1} . \quad (2.70)$$

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

$$C_e = \frac{d\delta_e^n}{d\Delta x} = \frac{\rho_e^n}{\delta_e} \cdot \frac{\varepsilon_s}{4\pi} , \quad (2.71)$$

2. где ρ_e^n и δ_e^n - 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 ($d \approx 3 \cdot 10^{-8} \text{ см}$), а электронная плотность металла составляет величину порядка $\rho_e^n = 10^{22} \text{ см}^3$ ($5 \cdot 10^{14}$ атомов на см^3) [62, 83].

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 $\delta_e \approx 2 \cdot 10^{13} \text{ см}^2$.

В соответствии вычисляем:

$$C_{\text{max}2}^T = \frac{10^{22} \cdot 8.85 \cdot 10^{-14}}{2 \cdot 10^{13} \cdot 4 \cdot 3.14} = 3.5 \cdot 10^{-6} \frac{\Phi}{\text{см}^2} . \quad (2.72)$$

Полученные двумя различными методами численные оценки дают достаточно хорошее совпадение

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

Следует обратить внимание, что все три метода расчета ёмкости и энергоёмкости конденсаторных структур без учета поляризации приводят к сопоставимым результатам (уравнения 2.65, 2.67, 2.73, 2.74, 2.76)[62]. Такая же величина электрической ёмкости приводится в [66 стр.62] при теоретическом расчёте электрической ёмкости на 1 см² поверхности электродного материала.

2.2.1. Физико-математическая модель конденсаторной электролитической ячейки без протекания химических процессов.

На Рис.2.2 Приведены схемы электролитического конденсатора без протекания химических реакций (а), конденсатора с псевдоёмкостью (б) и гибридного конденсатора(с). Проведем расчет теоретически максимальной энергоемкости при значениях U, равных 5 В, что является максимально возможной величиной для полимерного электролита. Для расчета максимально возможной теоретической ёмкости на 1 см³ толщину электролитической ячейки примем равной 1 нм. Эту величину мы берем исходя из того, что в металлах или графенах размер слоя, в котором резко убывает электронная плотность, имеет порядок атомной единицы длины постоянной решетки [62, 66 стр.56]. То есть в принципе, общая минимальная толщина двойного электрического слоя может составлять 1 нм. с учётом, того что мы имеем. Поэтому, примем ее для теоретического расчета, равной 1 нм,

с учетом того, что толщина графена составляет 0,1 нм , а наноструктурированный, перспективный электролит 0,9нм. Эта величина минимально возможной величины ДЭС коррелирует с результатами раздела

Тогда можно записать максимальную емкость в одном см³ как:

$$C_{max1}^{см^3} = \frac{2.95 \cdot 10^{-6}}{1.10^{-7}} = 29.5 \frac{\Phi}{см^3} ; \quad (2.73)$$

$$C_{max2}^{см^3} = \frac{3.5 \cdot 10^{-6}}{1.10^{-7}} = 35 \frac{\Phi}{см^3} \quad (2.74)$$

$C_{max2}^{см^3}$ — это емкость электронной части двойного электрического слоя.

Видно, что полученные данные разумно коррелируют с уравнением (2.66). Значения емкости позволяют рассчитать теоретическую максимальную запасенную электрическую энергию (2.67).

В качестве емкости возьмем среднюю величину

$$C_{max1}^{см^3} = 32 \frac{\Phi}{см^3} . \quad (2.75)$$

$$E_{max}^T = \frac{C \cdot U^2}{2} = \frac{32 \cdot 4^2}{2} = 256 \frac{Дж}{см^3} , \frac{32.5^2}{2} = 400 \frac{Дж}{см^3} \quad (2.76)$$

Где С - емкость, U — это напряжение или скачок потенциала на границе раздела фаз. Без диэлектрического промежутка между катодом и анодом, как правило, эта величина составляет 5 В. Результат $400 \frac{Дж}{см^3}$ получается без учета эффектов поляризации [62].

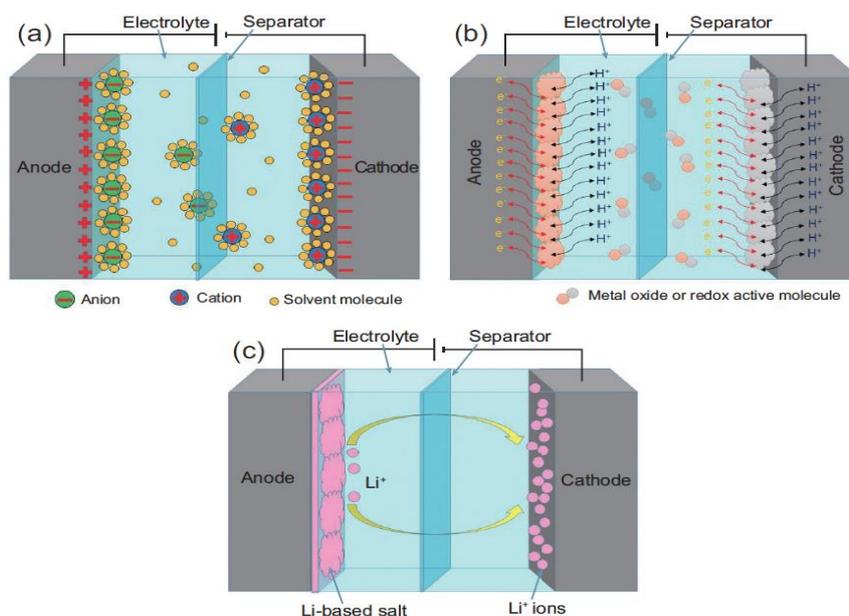


Рис.2.2 Схемы электролитического конденсатора без протекания химических реакций (а), конденсатора с псевдоёмкостью (б) и гибридного конденсатора(с)

С учетом поляризации величину емкости необходимо умножить на величину относительной диэлектрической проницаемости - ϵ . Экспериментально установлено, что для водных электролитов она составляет 80, а для не водных электролитов в 3-4 раза меньше. Примем, что диэлектрическая проницаемость равна 20. В этом случае теоретическая удельная энергоёмкость конденсатора (ионистора) составляет:

$$E_{уд} = (400 * 20 * 1000) / 3600 = 2222 \text{ Вт*час/литр.} \quad (2.79)$$

Этот результат приближается к характеристикам химических источников тока (ХИТ, табл.2.1 и табл. 2.2).

Следует отметить, что мы определили удельную энергоёмкость идеальной системы, в которой 100% пространства занимает ДЭС.

Таблица 2.1 Теоретическая удельная энергоёмкость ХИТ

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

^a Теоретическая удельная емкость рассчитана с учетом всех реагентов, кроме O_2 .

Таблица 2.2 Сравнение основных характеристик коммерческих литий-ионных аккумуляторов разных электрохимических систем

Система / Параметры / Единица измерения / System / Parameters / Unit of measurement	Li_xC_6 vs. $\text{LiNi}_x\text{Co}_y\text{Al}_z\text{O}_2$	Li_xC_6 vs. LiCoO_2	Li_xC_6 vs. $\text{LiNi}_x\text{Mn}_y\text{Co}_z\text{O}_2$	Li_xC_6 vs. LiMn_2O_4	Li_xC_6 vs. LiFePO_4	$\text{Li}_x\text{Ti}_y\text{O}_{12}$ vs. $\text{LiNi}_x\text{Mn}_y\text{Co}_z\text{O}_2$
Коммерческая кодировка / Commercial coding	G/NCA	G/LCO	G/NMC	G/LMO	G/LFP	LTO/NMC
Начало внедрения / Start of introduction	1999	1991	2008	1996	1996	2008
Весовая энергия, Вт*ч/кг / Weighted energy (W*hour/kg)	80-260	120-200	140-220	90-150	60-130	50-100
Объемная энергия, Вт*ч/л / Volumetric energy (W*h/l)	210-640	250-490	270-365	250-280	125-300	118-200
Весовая мощность, Вт*кг / Weighted power (W*kg)	1000-1900	600	500-4000	1000	1400-4000	750-1100

В реальной конструкции конденсатора кроме ДЭС присутствуют и другие конструкционные элементы в виде сепаратора, токосъёмников, корпуса и ряда других элементов, которые существенно увеличивают его объём. Расчёт по формуле (2.79) позволяет оценить влияние соотношения объема ДЭС к общему объему конденсатора (Рис.2.2). Экспериментальные результаты по удельной энергоёмкости наноструктурированных материалов, в первую

очередь графена, полностью подтверждают рассмотренную модель накопления электрической энергии в ДЭС.

$$E_{уд} = 400 * 25 * 20 * 1000 / 3600 = 2222 \text{ Вт*час/литр} - 100\%$$

$$E_{уд} = 400 * 25 * 20 * 1000 / 3600 = 2222 \text{ Вт*час/литр} * 0,75 = 1667 \text{ Вт*час/литр}$$

-75%

$$E_{уд} = 400 * 25 * 20 * 1000 / 3600 = 2222 \text{ Вт*час/литр} * 0,5 = 1111 \text{ Вт*час/литр} -$$

50%

$$E_{уд} = 400 * 25 * 20 * 1000 / 3600 = 2222 \text{ Вт*час/литр} * 0,25 = 555.5 \text{ Вт*час/литр}$$

-25%

$$E_{уд} = 400,25 * 20 * 1000 / 3600 = 2222 \text{ Вт*час/литр} * 0,10 = 222 \text{ Вт*час/литр} -$$

10%

Эти результаты получены при толщине ДЭС равной 1нм.

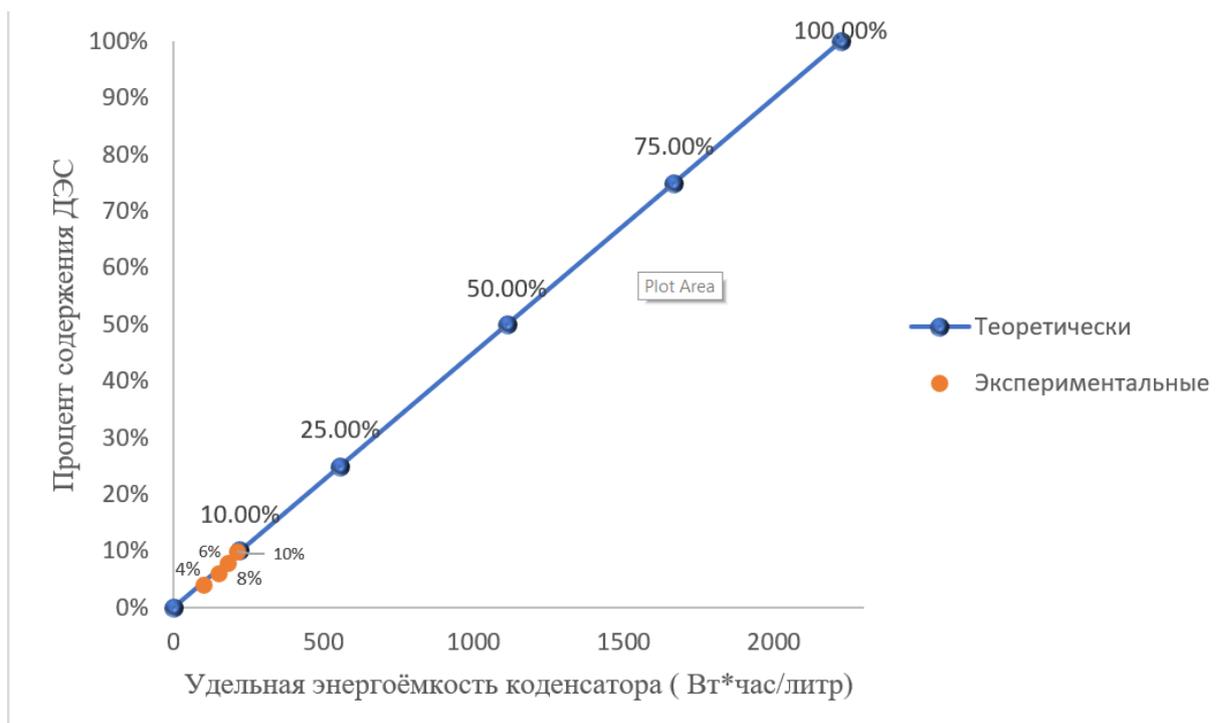


Рис.2.3 График $E_{уд}$ от процентного содержания ДЭС в конденсаторе

Сравнение этих теоретических результатов с нашими экспериментальными данными и данными других авторов позволяет сделать заключение об адекватности предлагаемой модели. Мы рассмотрели эксперименты, когда в конструкции конденсатора в качестве электродного

материала использовали ткань типа Бусофит, когда объём ДЭС составляет 3% и графен, объём когда объём составляет 5%. Экспериментальные точки отмечены на графике.

Мы рассмотрели статический конденсатор, в котором энергия накапливается и хранится. При разряде конденсатора кроме выделения полезной электрической энергии происходят и другие процессы. В соответствии с обобщенным уравнением первого и второго законов термодинамики подвод и отвод энергии в системе может осуществляться только двумя способами. Подвести и отвести энергию можно в виде тепла или в виде работы. Математически это утверждение записывается следующим образом:

$$E = T \cdot S \pm \sum_{i=0}^n A_i \quad (2.80)$$

Где E – энергия, подводимая к системе, T – температура системы, S – энтропия системы, $-A_i$ – работа, производимая системой (когда энергия отводится) или $+A_i$, когда энергия подводится к системе.

Работа A_i может быть выражена как произведение двух величин экстенсивных – X (объем, путь, заряд и т. д.) и интенсивных – Y (давление, сила, потенциал и т. д.).

Поэтому для дальнейшего развития физико- математической модели накопления энергии в ДЭС надо рассмотреть сопутствующие процессы (далее модель с тепловыделением) $T \cdot S$ это энергия, выделяемая при заряде и разряде конденсатора в виде тепла. Она может быть записана в виде записана виде закона Джоуля -Ленца:

$$E_{\text{тепло}} = I^2 \cdot R \cdot t \quad (2.81)$$

Где I - ток, проходящий через конденсатор (амперы), R (ESR)-внутреннее сопротивление конденсатора (Ом), t -время прохождения тока (секунды).

A_1 =это электрическая энергия накопления энергии в ДЭС $= E = \frac{CU^2}{2}$,
 A_2 -прочие виды работы, в основном, связанные с токами утечки. В связи с тем, что задача предлагаемой модели определить теоретическую

максимальную энергию, которую может накапливать ДЭС, на этом этапе, мы эту работу рассматривать не будем. Будем рассматривать случай, когда токи утечки равны нулю. Тогда A_2 будет равно нулю. Тогда уравнение (2.80) может быть записано как:

$$E_{уд.} = I^2 * R * t + \frac{CU^2}{2} \quad (2.82)$$

Уравнение (2.82) позволяет сделать вывод о том, что электрическая энергия конденсатора выделяемая на разряде будет зависит от его внутреннего сопротивления. Экспериментальные результаты, подтверждающие этот теоретически результат представлены в таблице. 2.3

Таблица 2.3 Зависимость емкости от ESR у СКС

Номер образца	Емкость, Ф	ESR, Ом	Время разряда, с	Размер бусофита, см	Вес ячейки, г
191	195	0,86	580	Два кусочка бусофита 8см x 24см	48,3
192	242	0,79	700		44,7
183	132	1,41	1380	Два кусочка бусофита 8см x 24см	46,5
182	236	1,18	1360		45,2
184	160	0,6		Два кусочка бусофита 8см x 24см	35,8 (ячейка была отжата в ламинаторе)
187	197	0,57	799		47,7
252 «Бутерброд»	563	0,14	5570	Шесть кусочков бусофита 12 см x 8см + Два кусочка бусофита 6 см x 8см	80,2
253 «Бутерброд»	428	0,29	3982		84,4
254 «Бутерброд»	446	0,15			86,2

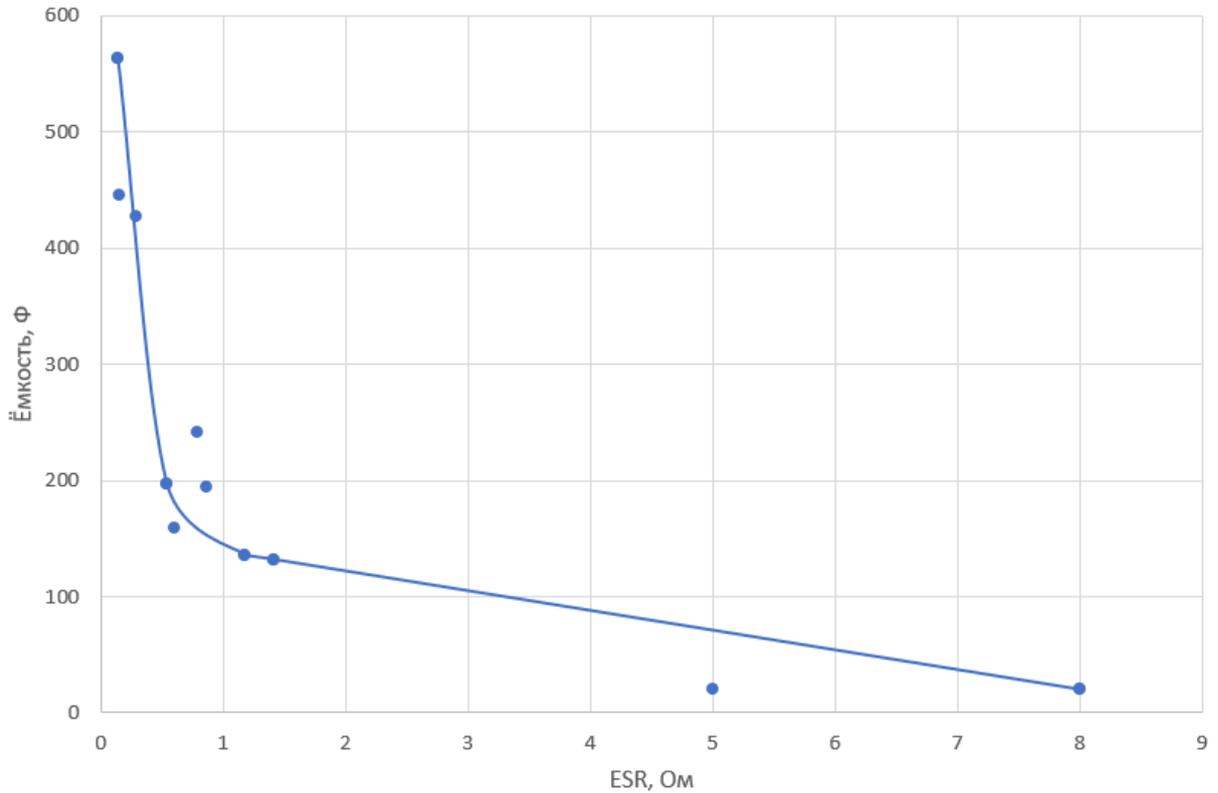


Рис. 2.4 Зависимость емкости конденсатора от его внутреннего сопротивления

Тогда мы можем записать систему взаимосвязанных уравнений, которые составляют физика - математическую модель накопления электрической энергии ДЭС.

Уравнение (2.83) показывает общий механизм накопления энергии в ДЭС

$$dE = d(T \cdot S) + d(P \cdot V) + d(\delta \cdot F) + d(\varphi \cdot q) + \dots \quad (2.83)$$

где V, F, q – экстенсивные величины – объем, площадь, заряд соответственно, а P, δ, φ – интенсивные величины – давление, поверхностное натяжение, электрический потенциал соответственно.

Уравнение (2.84) позволяет оценить максимальную емкость ДЭС из первых принципов:

$$C_e = \frac{d\delta_e^H}{d\Delta x} = \frac{\rho_e^H}{\delta_e} \cdot \frac{\varepsilon_s}{4\pi} \quad (2.84)$$

где ρ_e'' и δ_e'' - 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 $\varepsilon_s = \varepsilon_r \cdot \varepsilon_0$

Уравнение (2.85) позволяет оценить максимальную емкость ДЭС на основе конструктивных параметров ДЭС.

$$C = \frac{\varepsilon_0 \cdot A}{d}, \quad (2.85)$$

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

A - площадь обкладок;

d - расстояние между пластинами.

Уравнение (2.86) позволяет определить максимальное рабочее напряжение в электролитической ячейке.

$$U = \Delta x = \frac{W}{e} - \frac{K_B T}{e} \ln \frac{2\pi e^2}{(3\pi^2)^{\frac{1}{3}} \varepsilon} \cdot \sqrt{\frac{2\pi m}{n^2 K_B}} + const \quad (2.86)$$

Уравнение (2.82) позволяет определить максимальную энергоёмкость электролитической ячейки в зависимости от основных рабочих параметров.

$$E_{уд.} = I^2 \cdot R \cdot t + \frac{CU^2}{2} \quad (2.82)$$

Уравнение (2.83) позволяет определить перспективу роста энергоёмкости ДЭС за счёт перехода к наноматериалам и нанотехнологиям.

$$dE = \left(\frac{\partial S}{\partial T} \cdot \frac{dT}{dr} \cdot \frac{\partial T}{\partial S} \cdot \frac{dS}{dr} \right)$$

$$dE = \left(\frac{\partial S}{\partial T} \cdot \frac{dT}{dr} + \frac{\partial T}{\partial S} \cdot \frac{dS}{dr} \right) dr + \left(\frac{\partial P}{\partial V} \cdot \frac{dV}{dr} + \frac{\partial V}{\partial P} \cdot \frac{dP}{dr} \right) dr + \left(\frac{\partial \delta}{\partial F} \cdot \frac{dF}{dr} + \frac{\partial F}{\partial \delta} \cdot \frac{d\delta}{dr} \right) dr +$$

$$+ \left(\frac{\partial \varphi}{\partial q} \cdot \frac{dq}{dr} + \frac{\partial q}{\partial \varphi} \cdot \frac{d\varphi}{dr} \right) dr + \sum_{i=1}^n \left(\frac{\partial \mu_i}{\partial n_i} \cdot \frac{dn_i}{dr} + \frac{\partial n_i}{\partial \mu_i} \cdot \frac{d\mu_i}{dr} \right) dr \quad (2.37)$$

В этом случае появляется в полном дифференциале зависимость экстенсивных и интенсивных параметров от наноструктуры, которая существенным образом меняет энергоёмкость системы в целом. Уравнение (2.37) позволяет сделать вывод о том, что наноструктурированные системы принципиально отличаются по энергоёмкости от монолитных материалов, а многочисленные эксперименты однозначно подтверждают этот теоретический результат. Проведенный анализ показывает, что в результате наноструктурирования системы возникают механизмы накопления энергии не только за счет химических реакций, но и формирования зарядов на границе раздела, т.е. появление электрических сил и соответствующей работы, а также других возможных видов работ, которые принципиально могут перейти в работу электрических сил, при наличии соответствующего механизма.

2.2.2. Физико - химическая модель гибридной конденсаторной электролитической ячейки с фарадеевской псевдоемкостью.

Псевдоконденсатор, накапливает заряд не только за счет двойного электрического слоя, но и за счет фарадеевской псевдоемкости обратимых окислительно-восстановительных реакций или электросорбции в тонком приповерхностном слое. Сочетание обоих механизмов накопления заряда позволяет значительно судя по литературным данным, приведённым в обзоре литературы (в несколько раз) повысить удельные значения емкости устройства в сравнении с КДЭС.

Система взаимосвязанных уравнений, которые составляют физико - математическую модель накопления электрической электролитической ячейки с фарадеевской псевдоемкостью, записывается следующим образом.

Уравнение (2.88) показывает общий механизм накопления в гибридных конденсаторных структурах.

$$dE = d(T \cdot S) + d(P \cdot V) + d(\delta \cdot F) + d(\varphi \cdot q) + d \sum (\mu_i n_i) \dots \quad (2.88)$$

где V, F, q, n – экстенсивные величины – объем, площадь, заряд и мольная доля прореагировавших веществ соответственно, а $P, \delta, \varphi, \mu_i$ – интенсивные величины – давление, поверхностное натяжение, электрический потенциал, химический потенциал соответственно.

Уравнение (2.89) показывает, что химический потенциал μ равен $-PE$, произведению дипольного момента на эффективное поле:

$$\mu = -PE \quad (2.89)$$

Уравнение (2.90) позволяет сделать вывод, что химический потенциал молекулы в окружении своих соседей, создающих некоторое эффективное поле E , равен работе поляризации этой молекулы.

$$A_n = pE = \mu \quad (2.90)$$

где A_n – работа поляризации молекулы.

Уравнение (2.86) позволяет определить максимальное рабочее напряжение в электролитической ячейке. Это позволяет говорить о том, что рабочее напряжение в ХИТ и СКС определяется одним и тем же механизмом.

$$U = \Delta x = \frac{W}{e} - \frac{K_B T}{e} \ln \frac{2\pi e^2}{(3\pi^2)^{\frac{1}{3}} \varepsilon} \cdot \sqrt{\frac{2\pi m}{n^2 K_B}} + const \quad (2.86)$$

Уравнение (2.91) позволяет определить максимальную энергоёмкость электролитической ячейки в зависимости от основных рабочих параметров

$$E_{уд.} = I^{2*} R^{*} t + \frac{CU^2}{2} + \sum \mu_i N_i \quad (2.91)$$

Уравнение (2.37) позволяет определить перспективу роста энергоёмкости ДЭС за счёт перехода к наноматериалам и нанотехнологиям.

$$dE = \left(\frac{\partial S}{\partial T} \cdot \frac{dT}{dr} \cdot \frac{\partial T}{\partial S} \cdot \frac{dS}{dr} \right) \\ dE = \left(\frac{\partial S}{\partial T} \cdot \frac{dT}{dr} + \frac{\partial T}{\partial S} \cdot \frac{dS}{dr} \right) dr + \left(\frac{\partial P}{\partial V} \cdot \frac{dV}{dr} + \frac{\partial V}{\partial P} \cdot \frac{dP}{dr} \right) dr + \left(\frac{\partial \delta}{\partial F} \cdot \frac{dF}{dr} + \frac{\partial F}{\partial \delta} \cdot \frac{d\delta}{dr} \right) dr + \\ + \left(\frac{\partial \varphi}{\partial q} \cdot \frac{dq}{dr} + \frac{\partial q}{\partial \varphi} \cdot \frac{d\varphi}{dr} \right) dr + \sum_{i=1}^n \left(\frac{\partial \mu_i}{\partial n_i} \cdot \frac{dn_i}{dr} + \frac{\partial n_i}{\partial \mu_i} \cdot \frac{d\mu_i}{dr} \right) dr \quad (2.37)$$

Данная физико-математическая модель позволяет провести оценку снижения удельной энергоёмкости электролитической ячейки, в зависимости от толщины химически активного слоя, наносимого поверхность электродного

материала используя уравнение (2.91) $E_{уд} = I^2 \cdot R \cdot t + \frac{CU^2}{2} + N_i \mu_i$. $E_{уд}$ представляет собой работу электрических сил в ячейке. Её можно выразить в виде произведения рабочего напряжения во внешней цепи (U_n) на ток, протекающий во внешней цепи (I_n) и на время процесса разрядки ячейки (t):

$$E_{уд} = I_n \cdot U_n \cdot t \quad (2.92)$$

Поэтому уравнение (2.91) можно переписать в следующем виде:

$$I_n \cdot U_n \cdot t + I^2 \cdot R \cdot t = \frac{CU^2}{2} + N_i \mu_i \quad (2.93)$$

Рассмотрим ситуацию, когда накопление электрической энергии происходит только за счёт химических процессов. Это происходит, когда удельная поверхность электродного материала соизмерима с геометрической поверхностью. Тогда уравнение (2.93) можно записать в виде:

$$I_n \cdot U_n \cdot t + I^2 \cdot R \cdot t = N_i \mu_i = \text{const} \quad (2.93)$$

Рассмотрим случай, когда $I_n = I$ – току, протекающему во внутренней цепи ячейки. Тогда уравнение (2.93) может быть записано в виде:

$$I_n \cdot U_n \cdot t + I \cdot U_n \cdot t = N_i \mu_i \quad (2.94)$$

В этом случае тепловые потери будут равны удельной энергоёмкости электролитической ячейки составят 50% от энергии, запасенной в ячейке. Электрическое сопротивление электродного материала и, соответственно, электролитической ячейки будет определяться $R = r_{уд} \cdot H / S$, где H – толщина химически активного слоя, S – площадь соприкосновения электродного материала с электролитом и $r_{уд}$ – удельное сопротивление химически активного слоя. Тогда уравнение (2.93) может быть записано в виде:

$$I_n \cdot U_n \cdot t + I^2 \cdot r_{уд} \cdot H / S \cdot t = N_i \mu_i \quad (2.95)$$

Анализ уравнения (2.95) позволяет сделать заключение о возможности существенного снижения электрического сопротивления электродных материалов (на порядки в 100 и более раз за счет снижения толщины химически активного слоя до 1-5 мкм и, соответственно, роста удельной поверхности электродного материала). Этот результат позволяет сделать

заключение о высокой перспективе развития гибридных конденсаторных структур, в которых толщина химически активного слоя не превышает единиц микрометров.

Адекватность модели покажем на основе сравнения экспериментальных теоретических результатов тепловых потерь энергии при работе ХИТ, полученных на основе рассматриваемой физико-математической модели и экспериментальных результатов, представленных в таблице 2.4.

Таблица 2.4 Экспериментальные результаты разряда ХИТ, изготовленной по толстоплёночной технологии в зависимости от тока и температуры окружающей среды

Обозначения элементов	Разряд				Переразряд			Заявляемый эффект
	Температура окружающей среды, °С	Ток, А	Отданная емкость, А·ч	Температура корпуса, °С	Условия	Ток, А	Результат	
Э1	40	3,02	3,05	82	НКУ	1,01	-5 В	Есть
		5,00	2,22	110	-«-«-	1,00	-5 В	Есть
	0	3,00	1,37	48	-«-«-	1,02	-5 В	Есть
		5,03	0,89	45	-«-«-	1,01	-5 В	Есть
Э2	40	3,00	2,97	88	НКУ	1,01	-5 В	Есть
		5,01	2,59	115	-«-«-	1,02	-5 В	Есть
	0	3,02	1,73	48	-«-«-	1,00	-5 В	Есть
		5,01	0,95	53	-«-«-	1,05	-5 В	Есть
Э3	40	3,00	3,40	90	НКУ	1,02	-5 В	Есть
		5,02	2,78	125	-«-«-	1,01	-5 В	Есть
	0	3,01	2,57	49	-«-«-	1,03	-5 В	Есть
		5,01	1,35	59	-«-«-	1,00	-5 В	Есть

Расчёт тепловых потерь при разряде ХИТ по уравнению (2.93) показывают, что тепловые потери в зависимости от тока и температуры колеблутс в диапазоне от 10% до 55% ,что соответствует нашим теоретическим оценкам.

Выводы

1. Уравнение (2.89) позволяет сделать вывод, что химический потенциал молекулы, которая находится в среде других атомов или молекул, создающих некоторое эффективное поле E , равен работе поляризации этой молекулы.

2. На наноструктурированной границе раздела сред, где напряженность электрического поля может превышать $10^6 \div 10^7$ в, вклад в общую поляризацию индуцированных дипольных моментов будет более значительным за счёт индуцированной (наведенной) поляризации. Поэтому в полном дифференциале на границе раздела наноструктурированной поверхности член $E dP$ в уравнении (2.11) может давать существенный вклад в энергоёмкость системы. На наноструктурированной границе раздела сред, уравнение ($A_n = pE = \mu$) позволяет сделать вывод, что химический потенциал молекулы в окружении своих соседей, может быть существенно больше, чем на гладкой поверхности. Формулы (2.54) и (2.55) позволяют определить основные факторы, определяющие энергоёмкость электролитической ячейки.

3. Уравнение (2.24) позволяет сделать вывод, что емкость ДЭС растет с увеличением количества диполей и величины дипольного момента ДЭС, что обеспечивает рост ϵ_s и фактора $\frac{d\rho d}{d\varphi}$. Этот результат свидетельствует о единстве механизма накопления электрической энергии в электролитической ячейке как за счёт протекания химических процессов, так и за счет накопления в ДЭС.

4. Рабочее напряжение ХИТ и СКС, который называется скачок потенциала на границе раздела ($\Delta\chi$), с точностью до некоторой постоянной определяется работой выхода электрона в окружающую среду. Этот результат, полученная на основе квантово-механических представлений, согласуется с термодинамическими подходами к определению $\Delta\chi$ [63, 64, 65]

5. Предлагаемая Физика - математическая модель позволяют определить основные факторы, определяющие энергоёмкость электролитической ячейки.:

–рост ε_0 – (относительная диэлектрическая проницаемость), которая может варьироваться в диапазоне от 1 до 10^8 для наноструктурированных материалов.[77, 69, 75].

-снижение d – (расстояние между электродами ячейки) и толщины двойного электрического слоя за счёт создания нового поколения электролитов, имеющих более высокую электропроводность.

- переход к тонкопленочным технологиям и наноматериалам. Для единичной наночастицы (например, мицеллы), находящейся в коллоидном растворе, энергоемкость определяется величинами ε_0 , d , S и U .

$$E_{\text{наночастицы}} = f(\varepsilon, d, S, U) \quad (2.92)$$

Для оценки энергоемкости наноструктурированной системы в целом следует учесть зависимость свойств материалов от размера.

Тогда рост энергоемкости системы за счет увеличения его концентрации будет определяться выражением

$$E_{\text{системы}} = f(r, \varepsilon, d, S, U) , \quad (2.93)$$

где r_m – размер наночастицы.

Уравнения (2.79-2.80) позволяют сделать заключение о том, что, формируя наноструктуру электродного материала для гибридных конденсаторов, можно изменять его энергоемкость за счет изменения работы электрических сил, при образования поверхности и изменении закона распределения энергетических уровней. Эксперименты показывают, что энергоемкость наноструктурированных рабочих тел за счет использования поверхностных явлений может возрасти в несколько раз. [63, 64, 65]

Повышение энергоемкости таких систем достигается за счет подбора, рабочее тело – капиллярно-пористая матрица. Используя в качестве вещества с большим объемом порового пространства, когда диаметр пор составляет $10 \div 15$ нм, можно в 1г матрицы получать тысячу и более квадратных метров поверхности. Таким образом, работа, совершаемая межфазной поверхностью, может достигать значений соизмеримых с работой, совершаемой при

химических превращениях. В результате возможна интеграция энергии химической ($A_{ix.p.}$) и энергии образования поверхности (A_{iS}).

6. Анализ механизмов накопления электрической энергии в гибридных конденсаторах, использующих два механизма накопления энергии (в ДЭС и за счет протекания химических реакций) позволяет сделать вывод о высокой перспективе использования тонкоплёночных технологий для создания нового поколения накопителей энергии на основе гибридных конденсаторных структур.

7. Новые наноструктурированные электродные материалы представляют новые возможности в повышении емкости аккумуляторов, безопасности и долговечности эксплуатации. Первая причина, безусловно, наличие высокоразвитой поверхности, которая снижает удельную плотность тока в ячейке, что приводит к уменьшению тепловых потерь и росту безопасности эксплуатации. Наноструктурирование электродных материалов увеличивает количество энергоёмких дефектов (большая доля атомов, находящихся на поверхности, наведенная поляризация и др.) способствует повышению удельной энергоёмкости и долговечности работы электролитической ячейки.

ГЛАВА 3. Разработка конструкции и технологии изготовления гибридных конденсаторных структур

В обзоре литературы и во второй главе была показана перспективность развития направления работ по созданию конструкции и технологии изготовления гибридных конденсаторных структур в которых интегрированы два механизма накопления электрической энергии (за счёт проведения химических процессов и накопления электрической энергии в ДЭС). Поэтому задачей данной главы является разработка конструкции и технологии изготовления гибридных конденсаторных структур. Конструктивно гибридные конденсаторы представляют собой электролитическую ячейку, в которой электродные материалы состоят из пластичной матрицы, содержащей химически активный материал. В качестве матрицы в работе использовали углеродную ткань типа «Бусофит», которая имеет удельную поверхность 1000-1200 м²/г. Основные её характеристики от производителя представлены в таблице 3.2. Конструкционным элементом, имеющим существенное отличие от ХИТ и конденсаторов на основе ДЭС, в гибридной электролитической конденсаторной ячейки являются электродные материалы. Разработка конструкции и технологии изготовления электродных материалов для конденсаторных структур основывалась на использовании вакуумных тонкопленочных технологиях.

3.1. Разработка технологии изготовления электродных материалов

3.1.1. Описание процесса изготовления углеродной матрицы за счёт формирования на её поверхности тонкопленочных проводящих покрытий.

Металлизация поверхности углеродной матрицы на основе ткани типа «Бусофит» проводилась с целью увеличения её электропроводности, снижения контактного сопротивления между элементами электролитической ячейки (токоотвод-электродный материал) и роста электрохимической стабильности. На поверхность углеродной ткани наносили слой титана или

титана с нитридом титана помощью вакуумной рулонной установки МАГНА ТМ Р (Рис. 3.1), основные технологические параметры которой представлены в таблице 3.1.



Рис.3.1 - Вакуумная установка для металлизации МАГНА ТМ Р

Основные элементы установки МАГНА ТМ Р :

- 2 магнетронных распылительных системы
- 2 источника ионов для очистки материала
- Форвакуумный насос
- Высоковакуумный насос (турбомолекулярный)
- 3 цифровых манометра MicroPirani

Кинематическая схема состоит из устройства перемотки (6 роликов) и представлена на рисунке 3.2. Устройство перемотки предназначено для протяжки углеродной тканевой ленты через рабочую зону с целью получения одностороннего или двустороннего покрытия.

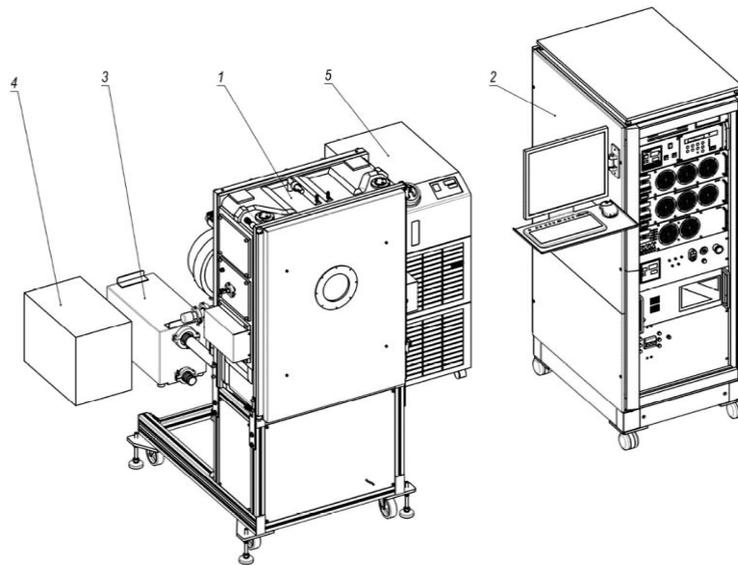
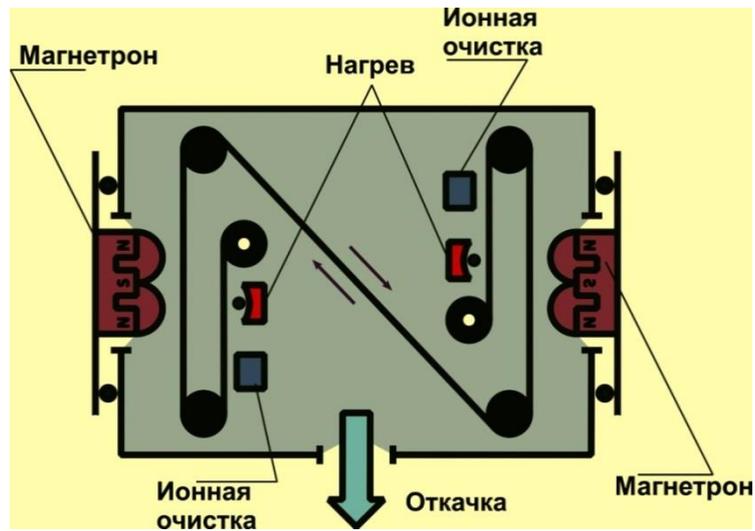


Рис.3.2 – Кинематическая схема и основные части вакуумной установки для металлизации МАГНА ТМ Р

1- Вакуумная камера. 2- Шкаф управления 3- Вакуумная система (форвакуумный насос) 4- Трансформатор 5- Стабилизатор температуры (Чиллер)

Крепление образцов в камере осуществляется фиксированием конца загружаемого рулона Бусофита шириной 100 мм на один из двух приводов специальным зажимом. После чего второй конец протягивается через направляющие элементы перемещения ленты образца и закрепляется на втором приводе.

Все дальнейшие действия по работе с элементами установки осуществляются через программу компьютера.

На рис.3.3 представлена зависимость толщины покрытия от времени нанесения. По графику видно, что для нанесения покрытий более 4 мкм необходимо более 50 минут на один процесс нанесения, что отрицательно сказывается на промышленных темпах производства. $P = 6 \cdot 10^{-3} = (0,8 \text{ Па})$

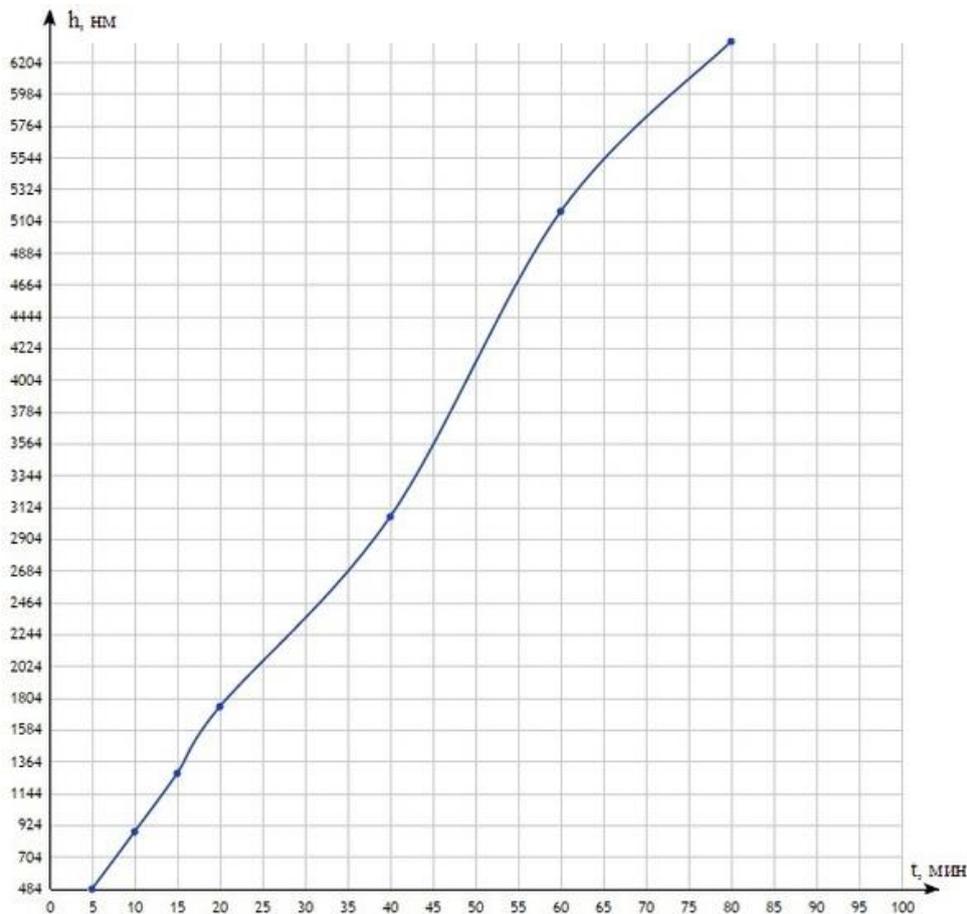


Рис.3.3 - Зависимость толщины покрытия T_i от времени

С целью увеличения производительности (скорости нанесения покрытий T_i) установка была модернизирована 2-мя дополнительными магнетронными распылителями. Управление дополнительными магнетронными системами осуществляется в ручном режиме.

Таблица 3.1 - Технологические параметры и технические характеристики
оборудования

Наименование	Значение
Режим работы	автоматический
Максимальная ширина ленты	100 мм
Производительность	не менее 50 метров/час.
Толщина токосъемных слоев, мкм	0,1÷3
Неравномерность пленки по толщине на ленте	±5%
Предельное остаточное давление в рабочей камере.	9*10 ⁻⁵ Па.
Диапазон регулируемых рабочих давлений в зоне нанесения пленок	0,5...1 Па.
Максимальный регулируемый расход инертного и реактивного газа, подаваемого в зону нанесения пленок	0,9л/час
Мощность нагревателя ленты	1 кВт
Диапазон регулирования и стабилизация заданной мощности каждого из четырех магнетронов	0,15...5 кВт
Регулируемая скорость транспортирования ленты	50...400мм/мин.
Рабочий газ	Ar
Реактивный газ, подаваемый в зону нанесения пленок	O ₂ или N ₂
Газ, подаваемый в рабочую камеру при напуске атмосферы. Мягкий напуск газа в рабочую камеру и мягкая откачка рабочей камеры	N ₂ или Ar
Энергообеспечение	
Частота питающей сети	3 x 380В ±5%, 50Гц
Максимальная мощность установки	не более 25 кВт
Установочные размеры	
Площадь, занимаемая одной установкой	6 м ²

На вакуумной установке производилось формирование покрытий из Ti толщиной от 400 до 8000 нм на высокопористом углеродном материале УВИС-АК-Т-0.45 (Бусофит) с одной и с двух сторон. Углеволоконистый

сорбент «Бусофит» представляет собой текстильный материал в виде лент. Характеристики Бусофита представлены в таблице 3.2. Напыление производится с использованием титановой мишени, при напряжении $\sim 420\text{В}$, силе тока ~ 20 ,

2 А, время обработки составляло 5, 10, 15, 20, 40, 60 и 80 минут. Режим проводился при постоянном давлении рабочего газа (аргон) 0,8 Па ($\sim 6 \cdot 10^{-3}$ мм рт. ст.). Толщина покрытия изменялось от 482 до 1849 нм. При данном режиме наблюдалось стабильное зажигание заряда на магнетроне.

Таблица 3.2 - Характеристики Бусофита

	Бусофит УВИС-АК-Т
Поверхностная плотность, г/м ²	240±25
Содержание золы, %, не более	0,5
Разрывная нагрузка на полоску 50x100 мм, Н	348,3
Ширина, см	10
Адсорбционная активность по метиленовому голубому, мг/г	250
Предельный адсорбционного объем пор, см ³ /г	0,35

Напыление Ti производится при напряжении $\sim 420\text{В}$, силе тока $\sim 20,2$ А при давлениях ниже и выше 0,8 Па, при постоянном времени нанесения 10 минут. При давлении 0,5 Па ($\sim 4 \cdot 10^{-3}$ мм рт. ст.) плазма магнетрона зажигается отрывисто и работа магнетрона нестабильна, что ведет к неравномерному нанесению покрытия. Диапазон повышенного давления составляет от 1,06 Па до 4,4 Па (от $4 \cdot 10^{-3}$ до $3,3 \cdot 10^{-2}$ мм рт. ст.). При данном давлении магнетрон работает стабильно. Было выявлено, что рабочее давление незначительно влияет на скорость роста покрытий.

С целью получения наиболее равномерного покрытия с наибольшей скоростью роста и стабильным горением плазмы магнетрона были выбраны следующие параметры нанесения пленки Ti:

- Давление рабочего газа аргона (P_{ar}) – от 0,3 до 4,4 Па;
- Рабочее напряжение (U_p) – от 420 до 280 В;
- Рабочий ток (I_p) – от 20 до 20,6 А;
- Время металлизации (t) – от 5 до 120 минут.
- Фотографии полученного материала представлены на рис.3.4



а)



б)



в)

Рис. 3.4 – Внешний вид заготовок для электродных материалов (Бусофит): а) исходный материал; б) Бусофит с покрытием Ti толщиной 2 мкм; в) Бусофит с покрытием Ti толщиной 8 мкм;

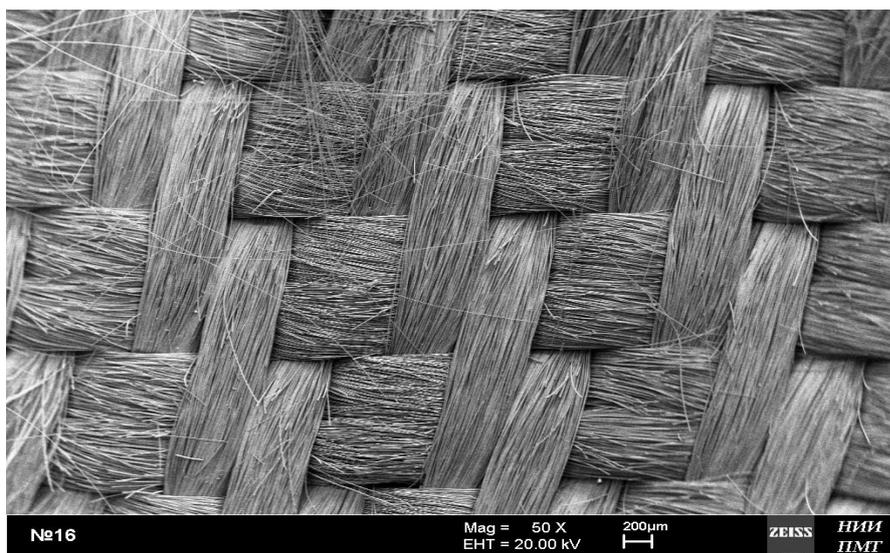
При толщине покрытия 8 мкм кривая зависимости электрического сопротивления от толщины выходит на насыщение, что свидетельствует о металлизации пористого материала на максимальную толщину. Таким образом, покрытие толщиной 8 мкм целесообразно использовать для токоотвода. Толщина покрытия на обратной стороне углеродного материала – 2 мкм.

Список экспериментальных образцов, параметры технологического процесса и основные характеристики представлены в таблице 3.3

Таблица 3.3. – Результаты контроля полученных покрытий.

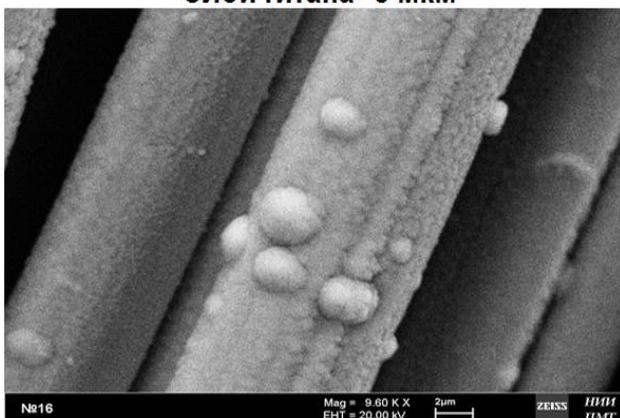
№	Кол-во сторон	Время t, мин	Раб. напр. U, В	Раб.то к I _p , А	Давл е-ние p, Па	Толщина пленки h, нм	Повер-ое сопр. R _{пов} , Ом	Удельное сопр. R _{уд} , Ом
1	2	5	~ 420	~ 20,2	0,8	482	7,96	36,06
2		5	~ 420	~ 20,2	0,8	485	9,17	41,52
3	2	10	~ 420	~ 20,2	0,8	800	7,90	35,80
4		10	~ 420	~ 20,2	0,8	962	6,89	31,25
5	2	15	~ 420	~ 20,2	0,8	1215	3,82	21,83
6		15	~ 420	~ 20,2	0,8	1355	4,40	19,93
7	2	20	~ 420	~ 20,2	0,8	1849	3,98	18,04
8		20	~ 420	~ 20,2	0,8	1645	4,08	18,47
9	2	5	~ 420	~ 20,2	0,3	535	6,22	28,18
10		5	~ 420	~ 20,2	0,3	515	5,94	26,91
11	1	40	~ 420	~ 20,2	0,8	3061	3,90	17,69
12	1	60	~ 420	~ 20,2	0,8	5152	4,01	18,17
13	1	80	~ 420	~ 20,2	0,8	6373	3,88	17,61
14	1	40	~ 420	~ 20,2	0,8	2590	3,98	18,04
15	1	10	~ 420	~ 20,2	1,33	890	4,8	18,94
16	1	10	~ 420	~ 20,2	4,4	900	4,23	19,15
17	1	10	~ 420	~ 20,2	2,8	810	4,98	22,57
18	1	10	~ 280	~ 20,2	1,06	1050	4,03	18,26
19	1	10	~ 420	~ 20,2	3,33	834	3,85	17,46
20	1	35	~ 280	~ 20,2	0,8	1560	3,58	16,22
21	1	10	~ 420	~ 20,2	0,8	980	5,56	25,20
22	1	10	~ 280	~ 20,2	0,8	875	5,45	24,69

Образцы с напыленной пленкой Ti с одной стороны 2 мкм и с другой 8 мкм (токосъемник) далее отдавались на вакуумную пропитку электролитом и последующую сборку СКС. Для каждого электродного образца заполняется паспорт с указанием всех параметров на каждом этапе обработки. На рис.3.5-3.6. представлен снимки с электронного микроскопа и химический состав поверхности. Видно, что покрытие представляет собой слой титана.

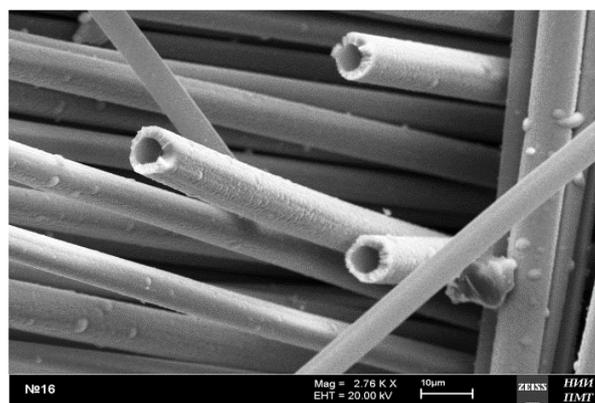


(a)

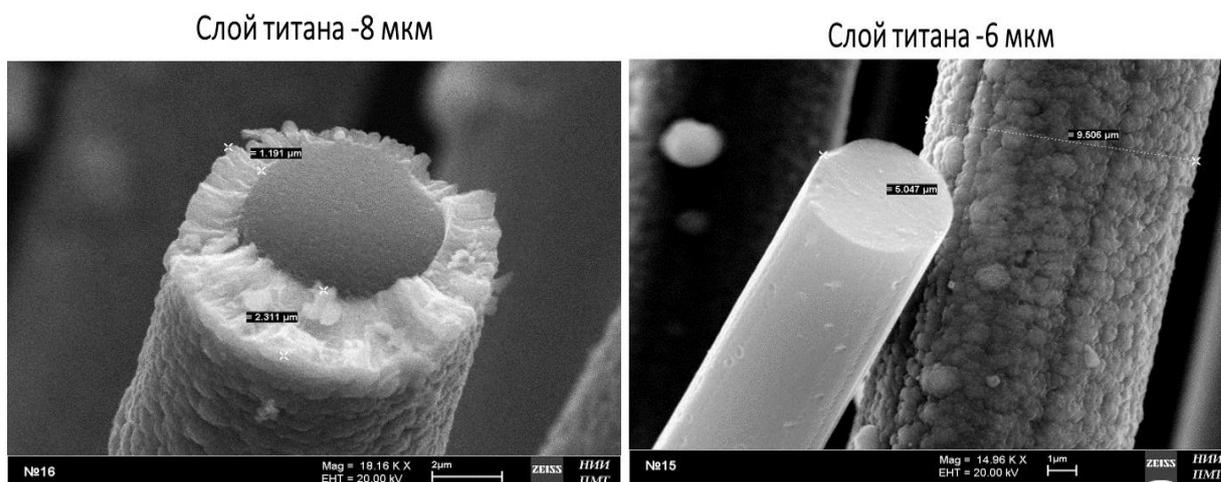
Слой титана -8 мкм



Слой титана -8 мкм



(б)



(В)

Рис.3.5 Слой углеродного материала, покрытый титаном с толщиной слоя 8мкм. а-внешний вид ткани после нанесения слоя титана, б- нить ткани типа «Бусофит» внутри слоя титана, в- отдельно взятая нить ткани (видно что титан наносится на всю поверхность нити).

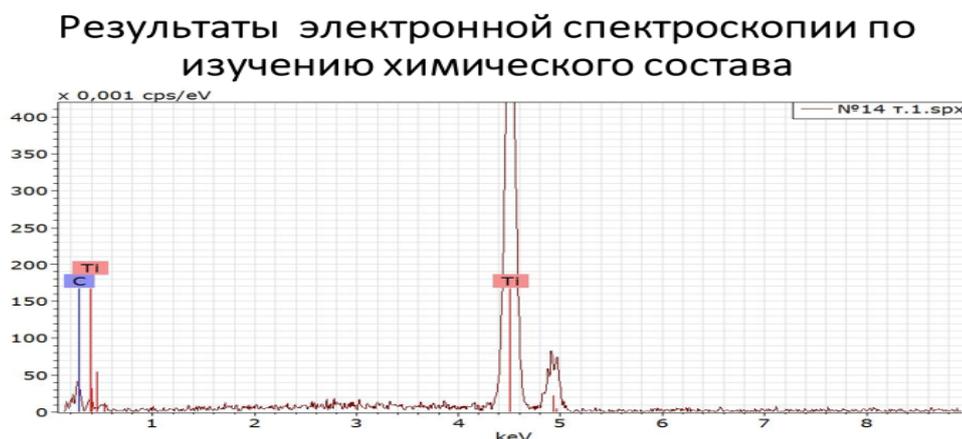


Рис.3.6 Химически состав покрытия

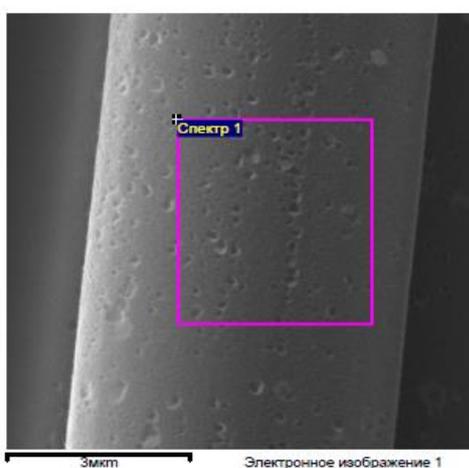
3.1.2. Влияние технологических параметров нанесения титановой пленки на морфологию электродной структуры

Исследования проводили на электронном растровом микроскопе TESCAN LYRA3 в режиме регистрации вторичной эмиссии. Энергия зондирующих электронов составляла 10 кэВ. Элементный состав измеряли с помощью приставки энерго-дисперсионной спектроскопии (ЭДС).

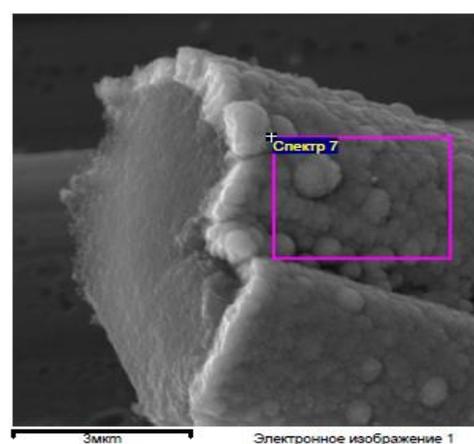
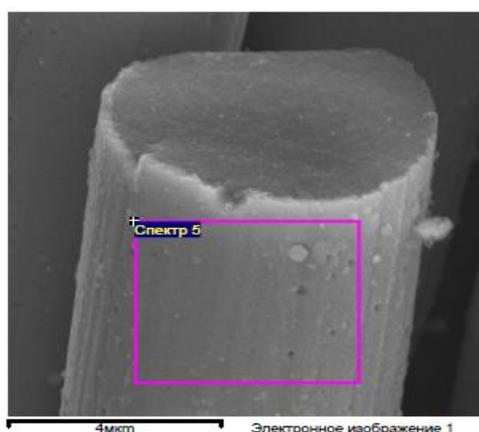
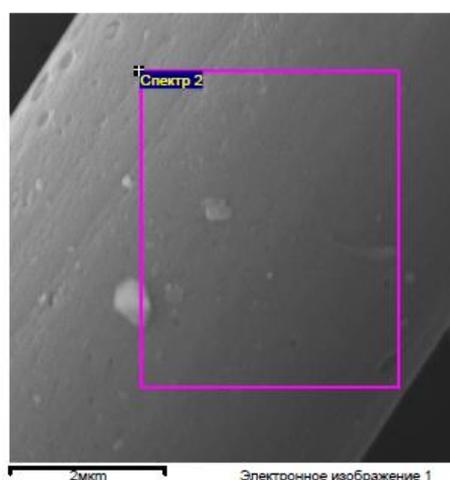
Типичные РЭМ изображения углеродного волокна углеродной ткани до (образец №1) и после нанесения титановой пленки (образцы №2-4) приведены

на рис.3.7. На поверхности выделена область съемки спектра для ЭДС. В таблице 3.4 приведены данные ЭДС-анализа основных элементов в поверхностном слое углеродного волокна: углерода, кислорода и титана. Наличие кислорода в волокне обусловлено наличием значительного количества молекул воды, адсорбированной в пористой структуре углеродного волокна ткани «Бусофит». Отметим, что водород методом ЭДС не регистрируется и его наличие в составе анализируемого слоя не учитывали. Глубина анализируемого слоя определяется транспортным пробегом электронов, составляющим величину порядка микрометра.

Образец №1



Образец №2



Образец №3

Образец №4

Рисунок 3.7 – Типичные РЭМ изображения углеродного волокна углеродной ткани до (образец №1) и после нанесения титановой пленки (образцы №2-4)

Таблица 3.4 – Данные ЭДС-анализа основных элементов в поверхностном слое углеродного волокна.

	С, ат.%	О, ат.%	Ti, ат.%
Образец №1	92	8	Нет
Образец №2	60	12	28
Образец №3	39	8	53
Образец №4	25	нет	75

Сравнительный анализ РЭМ-изображений и данных ЭДС-анализа показывает следующее.

Краткие выводы

1. Нанесение пленки титана значительно уменьшает открытую видимую пористость. Пленка титана в зависимости от режима нанесения может быть как гладкой с редкими наростами на поверхности (образцы №2-3), так и представлять глобулярную структуру (образец №4). Наиболее высокую удельную ёмкость имеет образец №4 ($18,13 \text{ мкФ/см}^2$), что в 30 раз выше, чем у необработанного материала №1 ($0,594 \text{ мкФ/см}^2$).

2. Режим нанесения пленки значительно влияет на состав анализируемого слоя глубиной порядка величины микрометра. Поскольку для всех покрытых образцов регистрируется значительная концентрация углерода, толщина титановой пленки на всех образцах меньше глубины транспортного пробега электронов. Она увеличивается от образца №2 к образцу №4 и с учетом данных таблицы 3.4 приблизительно пропорционально времени нанесения титана. Напыление титана позволяет снижать электрическое сопротивление углеродной матрицы, а сопоставление расчетных и экспериментальных годографов оценивать величины сопротивлений, которые влияют на параметры электродных материалов для ХИТ и СКС.

3. Содержание кислорода в анализируемом слое меняется в широких пределах от 0 до 12 ат.%. Можно предположить, что его наличие может быть обусловлено не только адсорбированными молекулами воды, но и окислением титана. Поэтому дальнейшее направление исследования направлено на исследование влияния свойств процесса окисления титана на рабочие характеристики электродных материалов.

4. С увеличением толщины слоя титана на углеродной нити растёт асимметрия покрытия. Сторона, которая расположена ближе к магнетрону имеет слой титана значительно большей толщины. Наблюдается эффект затенения.

5. Слой является плотным, что приводит к значительному снижению электросопротивления и как следствие росту емкости электродного материала.

3. Дальнейшее улучшение параметров этого слоя с целью снижения электросопротивления и повышению электрохимической стабильности связано с нанесением слоя TiN.

4. Видно, что кроме исходных материалов (титана и углерода) других элементов на спектрах не наблюдается. Это позволяет сделать вывод о достаточной чистоте электродных материалов, получаемых по вакуумной технологии.

3.1.3. Измерение сквозного сопротивления многослойной конструкции электродного материала

Проведенные в работе [4,84] исследования показали, что существенный вклад во внутреннее сопротивление (ESR) электролитической ячейки вносит сопротивление ткани типа «Бусофит». Для снижения ESR можно увеличивать площадь соприкосновения электродных материалов с электролитом и снижать электрическое сопротивление электродного материала за счёт металлизации его поверхности [4,84]. При увеличении поверхности соприкосновения электродных материалов возникает необходимость создавать многослойную конструкцию электродных материалов с целью оптимизации геометрических

размеров электролитической ячейки. Необходимо создать конструкцию металлического токоъемника для гибкого электрода с минимальным переходным сопротивлением, т.е. нанести сплошной слой металла на поверхность ткни типа «Бусофит», который будет являться токоъемником и снизит внутреннее сопротивление ячейки за счет снижения величины контактного сопротивления между контактирующими слоями электродного материала. С целью определения поверхностного сопротивления при нанесении титана и нитрида титана на ткань типа «Бусофит», были проведено измерение поверхностного сопротивления на металлизированном Бусофите трех марок. Результаты представлены в таблице 3.5.

Таблица 3.5. Поверхностное сопротивление исходного и металлизированного Бусофита

	УВИС- АК-Т	Т-040	УЛ-050
$R_{\text{пов}}, \text{Ом/см}^2$	30,11	32,25	61,06
$R_{\text{пов}}^{\text{Ti}} (5\text{мкм}), R_{\text{пов}}, \text{Ом/см}^2$	16,43	18,76	19,68
$R_{\text{пов}}^{\text{Ti+TiN}} (1\text{мкм}), R_{\text{пов}}, \text{Ом/см}^2$	34,38	30,90	80,56

Проведено измерение сквозного сопротивления Бусофита с напыленным слоем нитрида титана при увеличении количества слоёв материала между двумя токоъемниками. Используемые материалы:

1. Титановая фольга с нитридом титана 1 мкм
2. Бусофит с титановым покрытием 5 мкм с двух сторон
3. Бусофит с титановым покрытием 5 мкм с двух сторон и покрытием нитрида титана 1 мкм с двух сторон
4. Гири (50, 100, 150 и 200 г)
5. Мультиметр

Электродный материал без электролита помещался между двумя квадратами титановой фольги, прижимное усилие создавалось за счёт

калиброванной нагрузки сверху, щупы мультиметра прикладывались к противоположным концам верхней и нижней фольги и измерялось сквозное сопротивление. После этого добавлялся ещё слой электродного материала и измерения повторялись. Эксперимент повторялся от 1 до 5 слоёв. На рисунке 3.8 представлен схема конструкции измерительной ячейки. Результаты измерений представлены в таблице 3.6.

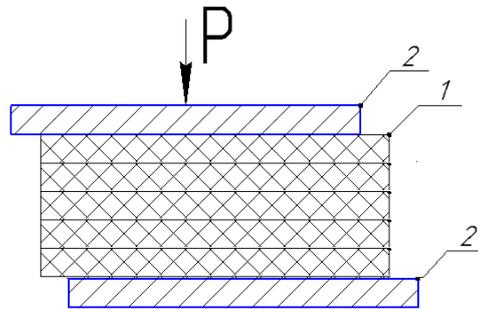


Рис. 3.8 Схема конструкции измерительной ячейки.

1 – металлизированный Бусофит с нитридом; 2 – фольга с нитридом

Таблица 3.6. Результаты измерения сквозного сопротивления

Фольга TiN, Бусофит TiN					
	R, Ом				
Кол- во слоёв	1	2	3	4	5
P, Н/м ²					
0	114	115,0	129,3	140,1	156,7
1,96	36,3	58,5	62,1	90,0	90,8
3,92	20,0	35,3	49,4	57,3	58,5
5,88	14,3	30,5	41,5	50,7	53,5
7,84	12,0	24,4	34,1	41,8	51,6
Фольга TiN, Бусофит Ti					
	R, Ом				

Кол- во слоёв Р, Н/м ²	1	2	3	4	5
0	10,8	12,2	12,3	16,6	17,4
1,96	2,0	4,5	6,2	6,4	6,4
3,92	1,7	2,7	4,2	4,4	5,2
5,88	1,3	2,2	3,5	3,7	3,8
7,84	1,2	1,8	2,2	2,5	3,6

Краткие выводы:

1. Использование металлизированного Бусофита титаном снижает сквозное сопротивление.
2. Увеличение количества слоёв материала в многослойной сборке приводит к повышению сквозного сопротивления
3. Увеличение давления фольги на бусофит приводит к понижению сквозного сопротивления

3.1.4. Исследования углеродной матрицы на термостабильность

Термические исследования проводили на синхронном термическом анализаторе STA 449 F1 Jupiter (NETZSCH, Германия). Анализ термограммы исходного бусофита показал, что исходный бусофит, начиная с температуры примерно от 50 до 600°C, теряет 3,5% своей массы (рис.3.9). Причём при 180°C наблюдается смена процессов. По-видимому, в интервале 50 – 180°C происходит потеря воды и десорбция адсорбированных газов. При более высоких температурах, вплоть до 600°C, идёт процесс выгорания оставшейся после синтеза органики и частичное окисление графита при температуре вплоть до 800°C. Пик при 800°C свидетельствует об увеличении массы, которое, по-видимому, связано с процессом окисления. Причём процесс

протекает экзотермический, что также подтверждает предположение о сгорании оставшейся органики. Модифицированный титаном бусофит теряет 2,5% своей массы и процесс вплоть до 1000°C является экзотермическим. Разница в потере массы связана с процессом напыления титана в вакууме, при котором уже произошла частичная дегазация и частичное окисление бусофита. Для дегазации и удаления следов органики бусофитовый электродный материал перед сборкой НЭ подвергался отжигу при температуре 800°C в течение 1 часа.

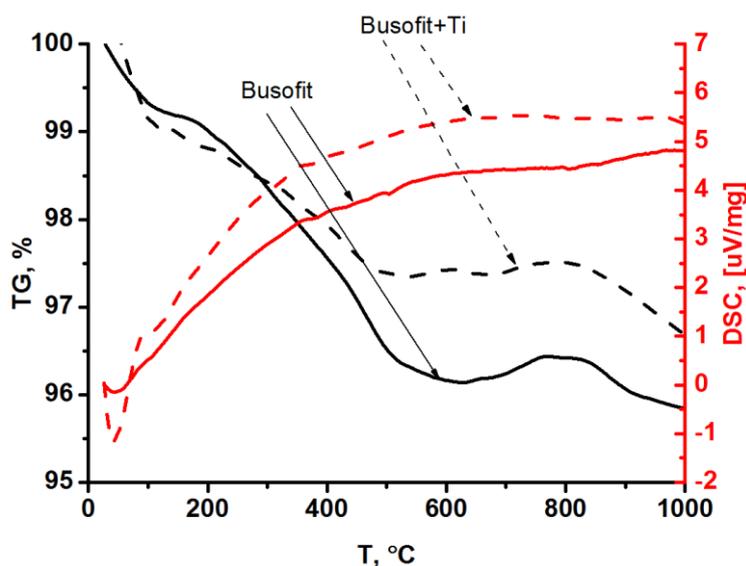


Рис.3.9 Термограмма бусофита исходного и модифицированного титаном

3.1.5. Исследование электрохимических свойств углеродной матрицы, покрытой слоем титана

Исследования поверхности образцов проводили методами растровой электронной микроскопии (РЭМ) с энерго-дисперсионным анализом (ЕДА) химического состава и импедансной спектроскопии. Исследование импеданса проводили на потенциостатическом комплексе IPC-FRA [85], разработанном в ИФХЭ РАН, обеспечивающем поляризацию образцов в потенциостатическом режиме с наложением гармонического сигнала регулируемой амплитуды в интервале частот от 10 мГц до 100 кГц. Измерения частотной зависимости импеданса выполняли в растворе 1М Na₂SO₄ при потенциалах погружения с наложением переменноточковой поляризации от 25

до 50 мВ. Для расчета номиналов эквивалентных схем по полученным экспериментальным зависимостям и выбора оптимальной схемы использовали программу «Анализатор эквивалентных схем», также разработанную в ИФХЭ РАН.

Типичные РЭМ изображения углеродного волокна углеродной ткани до и после нанесения пленки титана приведены на рисунке 3.10. На поверхности выделена область измерения элементного состава. Основными элементами в модифицированном слое являются титан и кислород в соотношении, близком к стехиометрии TiO_2 . Наличие кислорода в волокне обусловлено, по-видимому, адсорбцией молекул воды из остаточного вакуума.

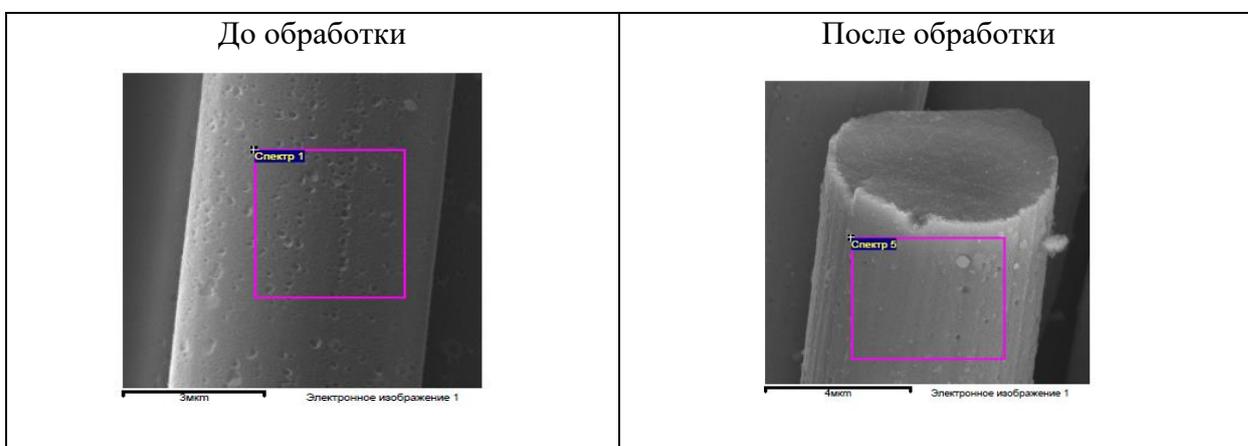


Рис.3.10 Углеродное волокно до и после нанесения пленки титана.

Примеры годографов импеданса образцов до и после обработки показаны на рис. 3.11. В области высоких частот (1..100 кГц) образцы показывают более или менее выраженную дугу на годографе. В низкочастотной области наблюдаются спрямлённые участки годографов. Годограф идеального конденсатора имеет вид вертикальной ветви ($Z_{Re} = 0$, $Z_{Im} = j/(\omega C)$), а для реального конденсатора – дугу полуокружности большого радиуса, который определяется поляризационным сопротивлением реакций, вызывающих саморазряд конденсатора [86].

Если заряд на обкладках конденсатора не располагается компактно, двойной электрический слой диффузно размывается и/или поверхность

электрода неоднородна, то дуга годографа уплощается и вместо конденсатора целесообразно использовать элемент постоянной фазы (CPE).

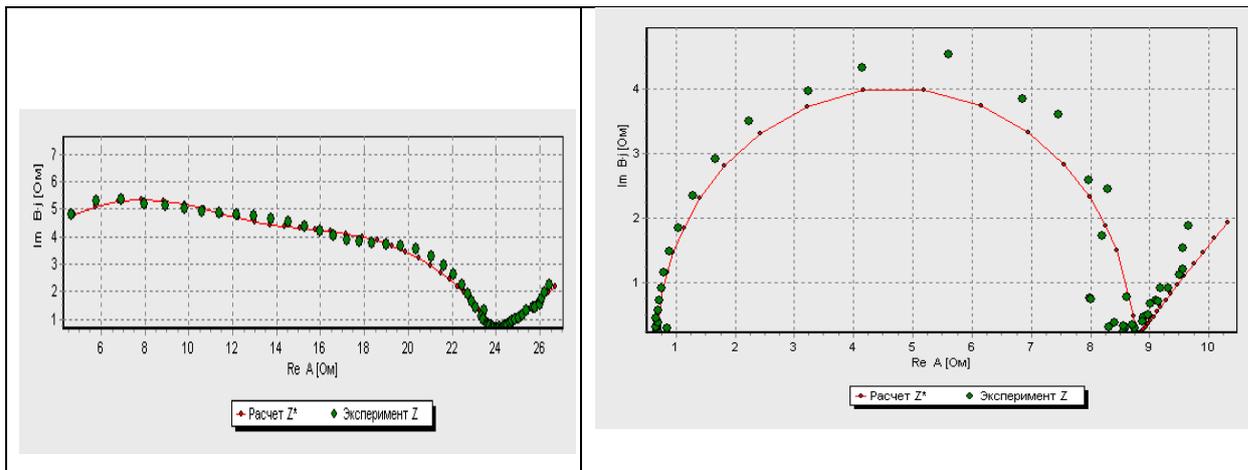


Рис.3.11. Сравнение экспериментальных и расчетных годографов для образцов до (слева) и после обработки(справа)

Импеданс Z элемента CPE в зависимости от циклической частоты сигнала ω описывается уравнением $Z=1/(T \cdot \omega^\phi) \cdot (\cos(\phi \cdot \pi) - j \cdot \sin(\phi \cdot \pi))$, где: T - фактор пропорциональности, ϕ - фазовый показатель, j - мнимая единица. В зависимости от величины ϕ , элемент CPE приобретает следующий физический смысл: $\phi=0$ – сопротивление (резистор); $\phi=1$ – конденсатор (ёмкость); $\phi=-1$ – индуктивность; $\phi=0,5$ – диффузионный элемент Варбурга. Если фазовый сдвиг не достигает единицы, то можно оценить ёмкость эквивалентного конденсатора C , обеспечивающего такую же постоянную времени для цепи, где он занимает место CPE [87] $C = (T \cdot R_1^{1-\phi})^{1/\phi}$.

Для оценки емкостных характеристик использовали простейшую эквивалентную схему 1, составленную из резистора R и параллельно включенного элемента постоянной фазы CPE и комбинации последовательно включенных резистора R_0 и индуктивности L для учета сопротивления электролита и формального учета всех индуктивных процессов, рисунок 3.12.



Рис.3.12 Эквивалентная схема 1 Рис.3.13. Более сложная эквивалентная схема 2

В этой цепи резистор R моделирует процессы, ведущие к саморазряду емкости двойного электрического слоя, а параметры элемент CPE позволяют оценить ёмкостные свойства образцов.

Для лучшего описания экспериментальных результатов рассматривали более сложную эквивалентную схему 2, учитывающую пористость образцов, рис.3.13. В этой схеме в дополнение к параллельной цепи CPE_1/R_1 , аналогичной цепи схемы 1 и моделирующей процессы на внешней поверхности электрода, добавлена параллельно включенная комбинация элементов для моделирования процессов в толще пористого электрода. Здесь R_x отвечает за сопротивление электролита в порах, элемент CPE_2 - за ёмкостные характеристики, а цепочка $R_2 - W$ (элемент Варбурга) - за процессы, его шунтирующие, с учетом возможных диффузионных ограничений. Учитывая практически полное отсутствие индуктивных помех при измерении, элемент L в данной схеме не использовался.

Данная эквивалентная схема адекватно описывает экспериментальные годографы во всем диапазоне частот от 0,1 Гц до 100 кГц, см. рис.3.13. Цепь CPE_1/R_1 отвечает характеристикам внешних слоёв пористых образцов. Для всех образцов номиналы резистора оказываются в пределах $\sim 20..50 \text{ Ом}\cdot\text{см}^2$, т.е. различаются не более, чем в 2,5 раза, а фазовый фактор у всех образцов близок к 1, что позволяет трактовать параметр T , так емкость конденсатора, выраженную в $\Phi/\text{см}^2$.

Низкочастотная цепочка оказывает сильное влияние в диапазоне менее 100Гц, когда проявляется влияние объёмной пористости. Усреднённое сопротивление электролита R_x в порах меняется в зависимости от обработки на порядок (от 3 до 30 $\text{ Ом}\cdot\text{см}^2$). Более чем на 3 порядка изменяется модуль T элемента CPE_2 при том, что его фазовый фактор для всех образцов составляет $\sim 0,6..0,7$. Таким образом, вклад в ёмкостные характеристики внутренних пор ограничивается диффузионными процессами в них и практически значимая

ёмкость в полосе частот 100Гц..100 кГц обусловлена преимущественно внешней поверхностью образцов.

Моделирование частотного отклика двумя типами эквивалентных схем позволяет оценить вклад объёмной пористости в ёмкостные характеристики образцов. Если сравнить величины интегральной эквивалентной ёмкости образцов для схемы 1 и значения для схемы 2, то поскольку эти схемы отличаются лишь «низкочастотной цепью», по разности можно оценить её вклад в ёмкостные свойства. Оказалось, что для образца до обработки внутренняя пористость обеспечивает заметное (до 60%) приращение к поверхностной ёмкости. После обработки значения интегральной и поверхностной ёмкости получаются близкими, и следует считать, что вклад пористого слоя в результирующую ёмкость минимальный. Фазовый фактор ϕ при этом оказывается близким к 1, что делает такие материалы более качественными конденсаторами. Металлизация поверхности ткани типа «Бусофит» позволяет получить удельную ёмкость и термическую стабильность углеродной матрицы.

3.1.5.1. Обсуждение и выводы исследования импеданса

Проведенные измерения импеданса предоставленных образцов углеродной ткани «Бусофит» показали, что их ёмкостные характеристики существенно изменяются для образцов разного типа и в любом случае превосходят характеристики материала в исходном состоянии (образец №1). Моделирование частотного отклика двумя типами эквивалентных схем позволяет оценить вклад объёмной пористости в ёмкостные характеристики образцов. Если сравнить величины интегральной эквивалентной ёмкости образцов $C_{\text{ЭКВ И}}$, взятые из таблицы 3.7 (для простейшей схемы 1) и значения, рассчитанные по формуле 3 для поверхностного слоя $C_{\text{ЭКВ П}}$ (из номиналов R_1 CPE_1 схемы 2), то поскольку эти схемы отличаются лишь «низкочастотной

цепью», по разности можно оценить её вклад в ёмкостные свойства. Заметим, что прямой расчет эквивалентной ёмкости для пористого слоя по формуле 3 некорректен из-за присутствия в шунтирующей цепи элемента Варбурга. Результаты такого сравнения даны в таблице 3.7.

Таблица 3.7 – Оценка вклада пористости образцов в ёмкостные характеристики

	$C_{\text{ЭКВ}}$ И, мкФ/см ²	$C_{\text{ЭКВ}}$ П, мкФ/см ²	Вклад внутренней пористости, %
Образец №1	0,594	0,252049	57,5
Образец №2	3,62	0,216	94,0
Образец №3	12,19	13,109	-7,5
Образец №4	5,124	0,550	89,3
Образец №5	13,85	13,864	-0,1
Образец №6	18,13	17,487	3,5

Из этой таблицы видно, что для образцов №1, №2 и №4 внутренняя пористость обеспечивает заметное приращение к поверхностной ёмкости. Для образцов №3, №5 и №6 значения интегральной и поверхностной ёмкости получились практически одинаковыми и в пределах точности моделирования и следует считать, что вклад пористого слоя в результирующую ёмкость минимальный. Но, в этом случае фазовый фактор ϕ оказывается близким к 1, что делает такие материалы более качественными конденсаторами.

С другой стороны, даже при наличии высоких значений ёмкости, относительно небольшое (порядка 20..50 Ом·см²) поляризационное сопротивление реакций, шунтирующих ёмкость ДЭС, не позволит такому конденсатору длительно хранить заряд.

Безусловно, эти замечания относятся исключительно к результатам, полученным в нейтральном растворе сульфата натрия, и могут кардинально измениться в электролитах другой природы.

3.2. Приготовление активной массы для изготовления экспериментальных образцов гибридных конденсаторов

Пропитка экспериментальных образцов проводилась на установке вакуумной пропитки в соответствии с лабораторным технологическим регламентом изготовления активной массы на основе LiCoO_2 при следующих рабочих параметрах: рабочее давление в камере (Р) – 10^3 Па; температура подогрева электролита (Т) – 70°C ; время пропитки ($\tau_{\text{проп}}$) – 30 мин; время обезгаживания ($\tau_{\text{обезгаж}}$) – 15 мин.

Для пропитки был использован электродный материал Бусофит двух разных производителей: «Увиком» (г. Мытищи) и «Химволокно» (г. Светлогорск) с одинаковыми характеристиками. Пропитываемый бусофит ранее был металлизирован титаном с двух сторон в соответствии с регламентом вакуумной рулонной металлизации экспериментальных образцов ХИТ и СКС. Толщина титанового покрытия составляла с одной стороны – 8 мкм (токоъемник), с другой – 2 мкм. Размеры образцов 50x50 мм.

До и после пропитки материалы для ячеек проходили взвешивание на электронных весах, полученные значения внесены в паспорта образцов. Результаты измерений представлены в таблице 3.8.

Таблица 3.8.

№ партии	Производитель электродного материала	Электролит	Вес до пропитки, [г]	Вес после пропитки, [г]
1	Светлогорск	Собственного производства	0,7088	2,9160

2	Светлогорск	Собственного производства	0,6887	2,6140
3	Увиком	Собственного производства	0,8032	4,3865
4	Светлогорск	Собственного производства	0,8475	3,7060
5	Светлогорск	Китай	0,7389	2,7804
6	Светлогорск	LiCoO ₂	0,7564	3,1940

Для пропитки катодного материала ХИТ использовался LiCoO₂. С целью подготовки электролита на основе LiCoO₂ и поликарбоната (или другого «разжижителя», способным испариться после разжижения) было проведено диспергирование LiCoO₂ на планетарной шаровой мельнице Retsch PM 200 (рис.3.14)



Рис.3.14 а - Планетарная шаровая мельница Retsch PM 200

Диспергирование проводилось в двух стаканах, в которые помещались циркониевые шарики различных размеров и исследуемая паста LiCoO₂ (рис.3.14б). Стаканы плотно прижимались к вращающему столику и крутились со скоростью 150÷650 оборотов в минуту (диапазон от 100 до 600 об/мин) в течение 5÷25 минут. Шарики из оксида циркония соударяясь друг с другом во время вращения, а также со стенками стакана, измельчают частицы

пасты. По предварительным измерениям диаметр частиц исходной пасты ~ 5-15 мкм. Увеличив скорость вращения столика (до 450 rpm), а также время вращения (до 25 минут) можно добиться размера частиц пасты ($D_{\text{частиц}}$) менее 1 мкм в сухом режиме. Также является целесообразным проведение диспергирования вместе с пропиленкарбонатом в одной чаше.



Рис.3.14 б – процесс измельчения пасты

Режимы диспергирования пасты представлены в таблице 3.9.

Таблица 3.9 – Режимы диспергирования LiCoO_2

№	Скорость вращения (rpm)	Время (мин)	Примечание
1	500	10	Отсутствие нагрева, измельчения не замечено
2	650	15	Сильный нагрев пасты, что приводит к склеиванию частиц
3	100	5	Изменения пасты не замечено
	550	10	Незначительный нагрев, слабое измельчение
4	450	15	Отсутствие нагрева, слабое измельчение
5	450	25	Незначительный нагрев, при открытии стакана заметна летучесть

			пасты, что свидетельствует о малом размере частиц
--	--	--	--

При каждом режиме было подготовлено 200 мг диспергированного LiCoO_2 . Такого количества хватает для пропитки электродного материала (металлизированного Бусофита) площадью $\approx 500 \text{ см}^2$.

После диспергирования паста была смешана с пропиленкарбонатом (ПК) в соотношении 1:9. Далее смесь была отдана на электрофорез с целью насыщения её ионами металла. Было получено 6 образцов ХИТ+СКС с подготовленным электролитом на основе LiCoO_2 .

С целью выявления содержания кобальтата лития в исследуемой пасте был проведен рентгено-фазовый анализ во ФГУП «ВИАМ». Рентгенограммы образцов были получены на дифрактометре Panalytical Empyrean (излучение CuK_α). Для отсека K_β излучения Cu и коллимации падающего пучка использовалось многослойное рентгеновское зеркало «Bragg-Brentano HD». Регистрация дифрагированных лучей производилась двухкоординатным детектором Pixel3D в линейном режиме 1D, с максимальным раскрытием $2\theta = 3,34^\circ$.

На рентгенограмме (рис.3.15) представлены пики, соответствующие чистому LiCoO_2 без примесей (снизу) и пики исследуемой пасты (сверху). Теоритические пики и реальные совпадают, что позволяет сделать вывод о том, что содержание LiCoO_2 в пасте 99,9%.

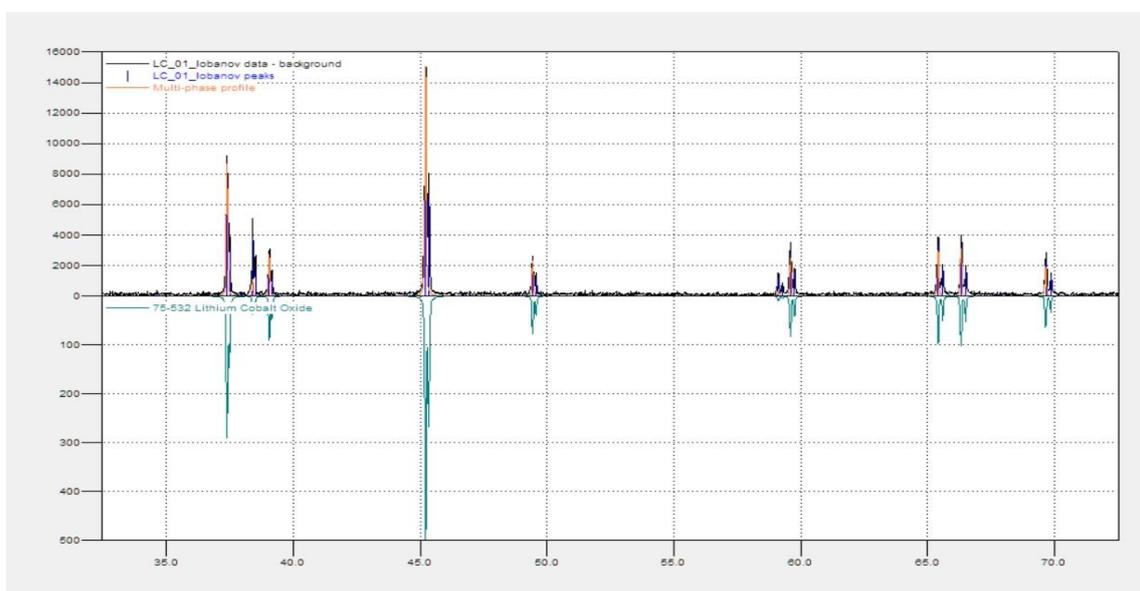


Рисунок 3.15 – Рентгенограмма LiCoO_2

(исследуемая паста – сверху, справочные значения – снизу).

На рис.3.16 представлена рентгенограмма графита. Видно, что пики графита не соответствуют пикам LiCoO_2 , что позволяет сделать вывод об отсутствии графитовой фазы в исследуемой пасте.

По оси абсцисс – дифракционный угол (2θ) [градусы], по оси ординат – интенсивность (I) [импульс/сек].

Также ровный фон означает отсутствие аморфных фаз в пасте. На рентгенограмме не выявлено примесей, а также пиков графита.

Были выявлены параметры элементарной ячейки LiCoO_2 (гексагональная):

$$a = 2,816$$

$$b = 2,816$$

$$c = 14,054$$

На черный цвет пасты может влиять стехиометрический состав, то есть коэффициент при Li (x):

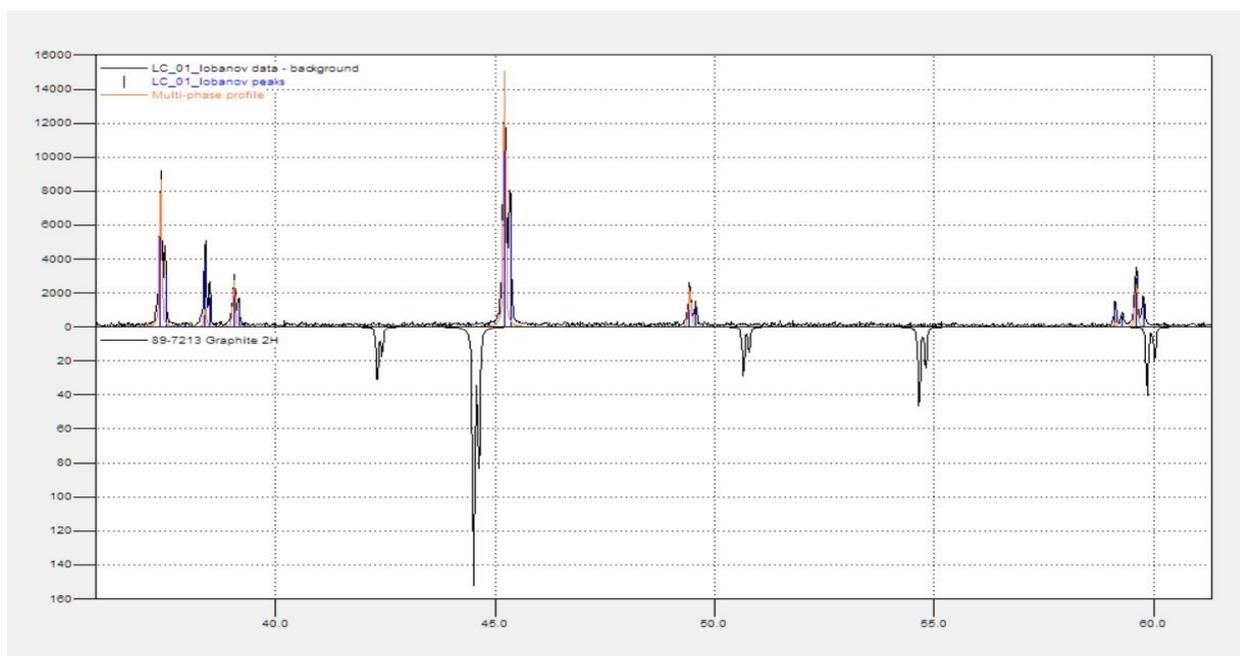


Рис.3.16 – Рентгенограмма графита в исследуемой пасте. исследуемая (паста – сверху, графит – снизу)

Измерение распределения по размерам проводили в этиленгликоле. Исследования распределения наночастиц Li_xCoO_2 в растворе проводилось методом динамического светорассеяния, на Malvern Zetasizer Nano. Результаты измерения представлены на рис.3.17.

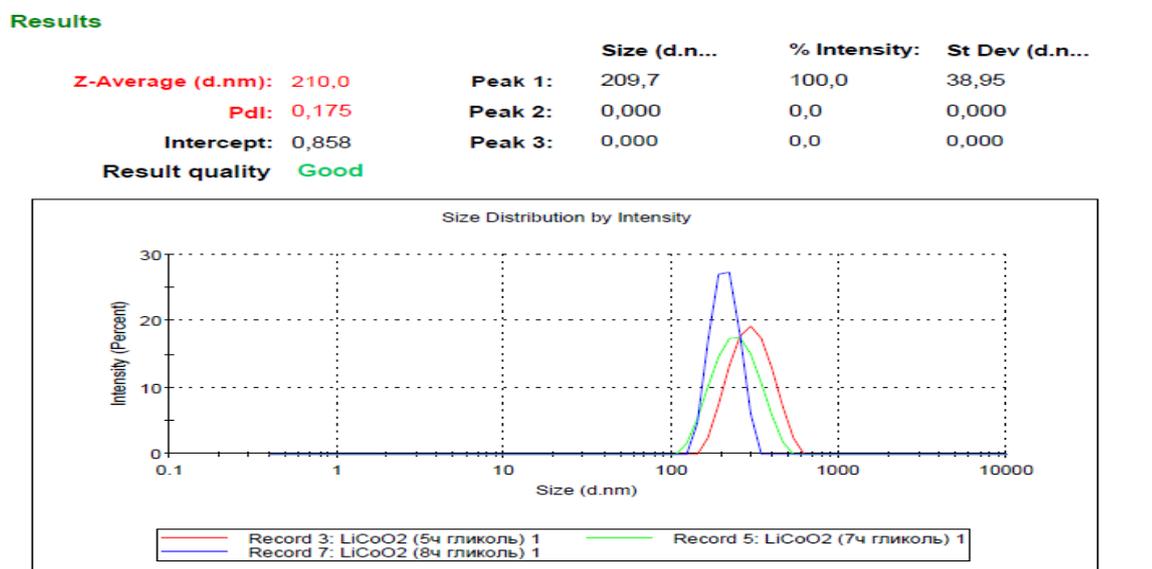


Рис. 3.17. Распределение размера частиц после 5ч, 7ч и 8ч помола.

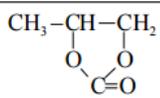
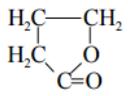
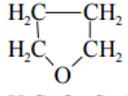
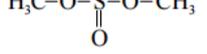
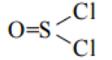
Полученными дисперсиями пропитывалась металлизированная углеродная ткань с целью максимально глубокого проникновения дисперсии вглубь материала.

3.3. Приготовление электролита для изготовления экспериментальных образцов СКС

3.3.1. Материалы и оборудование

Свойства основных апротонных диполярных растворителей для неводных электролитов приведены в таблице 3.10. Апротонность осматриваемых растворителей обозначает неимение лабильных атомов водорода, способных отделяться при диссоциации молекул растворителя. Диполярность значит присутствие дипольного момента у молекулы растворителя.

Таблица 3.10 - Физические константы растворителей

Растворитель	Формула	ϵ	η , сП	ρ , г/см ³	$t_{пл}$, °С	$t_{кип}$, °С
Пропиленкарбонат		66,1	2,53	1,198	-49,2	241
γ -Бутиролактон		39,1	1,75	1,125	-43,5	204
Тetraгидрофуран		7,4	0,46	0,880	-65	64
Диметилсульфоксид		46,7	2,0	1,095	18,6	189
Тионилхлорид		9,1	0,60	1,629	-104,5	77
Диоксид серы	SO ₂	12,0	0,26	1,491	-72,7	-10

Примечание. ϵ – относительная диэлектрическая проницаемость; η – вязкость; ρ – плотность; $t_{пл}$ – температура плавления; $t_{кип}$ – температура кипения. Константы даны при температуре 25°С, для диоксида серы – при температуре -20°С.

Большое влияние на электрическую проводимость электролита оказывает природа соли. Наиболее изученными в настоящее время являются электролиты на основе апротонных органических растворителей с проводимостью по ионам лития. Их особенностью является то, что простые соли лития, например, галогениды, не растворимы в органических растворителях, поэтому для изготовления электролита используют сложные соли, например, перхлорат или тетрафторборат лития.

Огромное влияние на электрическую проводимость электролита оказывает природа соли. Более изученными в сегодняшний день являются электролиты на базе апротонных органических растворителей с проводимостью по ионам лития. Их особенностью составляет то, что простые соли лития примерно галогениды, не растворимы в органических растворителях, поэтому для приготовления электролита используют сложные соли, например, перхлорат или тетрафторборат лития.

Электрическая проводимость солей лития возрастает в ряду:



Для изготовления экспериментальных образцов СКС с целью расширения рабочего диапазона напряжений использовался жидкий неводный электролит на основе перхлората лития (ПХЛ) и пропиленкарбоната (ПК).

Содержание воды в электролитах не должно превышать 50 ppm. Производимые промышленностью органические соединения, применяемые в качестве компонентов электролитных растворов, содержат от 150 до 1000 ppm воды, поэтому при приготовлении электролитных растворов их компоненты подвергаются предварительной осушке.

Среди способов осушки органических растворителей наибольшее распространение получили химическая обработка, адсорбция и ректификация.

Проведение химической обработки растворителей (осушка металлическим Na или K, пяти окисью фосфора и т.п.) сопряжено с возможностью дополнительного загрязнения жидкостей электроактивными примесями.

Адсорбция примесей воды молекулярными ситами (цеолитами) малоэффективна: используемый цеолит быстро отрабатывает, требует глубокой регенерации, выход осушенного продукта невелик.

Ректификация также не обеспечивает высокого выхода осушенного продукта из-за возможности образования азеотропных смесей с органическими примесями и водой.

Для относительно высококипящих и достаточно термически устойчивых растворителей (этиленкарбонат, пропиленкарбонат, бутиролактон, диметилсульфоксид, диметилформамид, сульфолан) рекомендуется вакуумная отгонка воды.

Характеристика исходного сырья и оборудования

В технологическом процессе изготовления жидкого электролита для экспериментальных образцов ХИТ и СКС использовались следующие материалы:

- литийхлорнокислый 3-водный (перхлоратлития), ТУ 2621-098-04806898-2003;
- пропиленкарбонат;
- аргон газообразный высший сорт ГОСТ 10157-79.

Перхлоратлития (ПХЛ) – соль щелочного металла лития и хлорной кислоты. Химическая формула LiClO_4 . Структурная формула ПХЛ представлена на рис.3.18. Молекулярная масса: 106,39 а.е.м. Температура плавления: 236°C . Температура разложения: 400°C . ПХЛ гигроскопичен, образует несколько кристаллогидратов: конгруэнтноплавящиеся моногидрат $\text{LiClO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (температура плавления 149°C) и наиболее устойчивый тригидрат $\text{LiClO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (температура плавления $95,1^\circ\text{C}$).

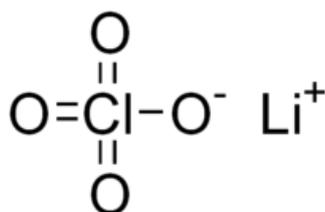


Рис.3.18 – Структурная формула перхлората лития

Пропиленкарбонат (ПК) – прозрачная, бесцветная жидкость со слабым эфирным запахом. Химическая формула пропиленкарбоната имеет вид $\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_3$. Структурная формула ПК представлена на рис.3.19. Температура плавления ПК равна $48,8^\circ\text{C}$, температура кипения составляет $241,7^\circ\text{C}$. Молекулярная масса ПК имеет значение 103 а.е.м.

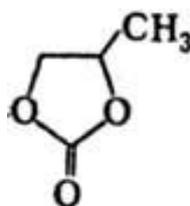


Рис.3.19 – Структурная формула пропиленкарбоната.

Аргон – инертный одноатомный газ без цвета, вкуса и запаха. Химическая формула Ar . Атомная масса: 39,948 а.е.м. По физико-химическим показателям аргон должен соответствовать нормам, указанным в таблице 3.11.

Таблица 3.11 – Нормы, предъявляемые к физико-химическим показателям аргона

Наименование показателя	Норма
Объемная доля аргона, %, не менее	99,993
Объемная доля кислорода, %, не более	0,0007
Объемная доля азота, %, не более	0,005
Объемная доля водяных паров, %, не более, что соответствует температуре насыщения аргона водяными парами при давлении 101,3 кПа (760 мм рт. ст.), °С, не выше	0,0009 минус 61
Объемная доля суммы углеродсодержащих соединений в пересчете на CO ₂ , %, не более	0,0005

Основное требование, предъявляемое к органическим электролитам и электролитным растворам – их химическая и электрохимическая устойчивость, которая должна исключать взаимодействие электролитов или содержащихся в них примесей с материалами электродов СКС. Кроме того, наличие воды и других примесей приводит к уменьшению области потенциалов электрохимической стабильности электролитов в условиях хранения и эксплуатации СКС.

В основе технологического процесса изготовления жидкого электролита для экспериментальных образцов СКС лежит процесс выпаривания – метод химико-технологической обработки, предназначенный для концентрирования и обезвоживания растворов и заключающейся в частичном удалении растворителя путем его испарения при кипении. При выборе моделей оборудования следует учитывать, что двигатель с редуктором должен обеспечивать точный контроль скорости, большой крутящий момент, постоянство скорости и число оборотов до 600 об/мин, а так же иметь взрывозащищенное исполнение.

Кроме того, предпочтительно наличие донного клапана для выгрузки материалов, обеспечивающего отсутствие «мёртвого объёма».

Проведенный анализ показал, что для решения, поставленных в проекте задач подойдет реактор, к характеристики которого сведены в таблицу 3.12.

Таблица 3.12 – Требуемые характеристики реактора.

Объём, л	10
Диаметр сосуда, мм	до 280
Диапазон рабочих температур, °С	от -80 до 250
Предельный вакуум, мбар	2
Скорость вращения, об/мин	0 -600
Крутящий момент	до 200 Нсм
Мощность смесителя	не менее 120 Вт
Материал ёмкости	боросиликатное стекло
Материал вала мешалки	износостойкое покрытие

Внешний вид реактора НЕВ-10 объемом 10 литров ООО «Русхим.ру» представлен на рис.3.20.



Рис.3.20 – Реактор 10 л стекло НЕВ-10

3.3.2. Приготовление электролита для изготовления экспериментальных

Использование в установке системы, создающей вакуум, позволяет достигать процесса кипения жидкости при температуре значительно ниже, чем в условиях нормального атмосферного давления. Благодаря данному принципу работы удаление растворителя из растворов становится более безопасным и может осуществляться при более низкой температуре, что дает возможность использовать этот способ для выпаривания растворов термически нестойких веществ.

Вакуумная выпарная установка для приготовления концентрата ПК + ПХЛ схематично изображена на рис.3.21, вакуумный выпарной реактор – на рис.3.22.

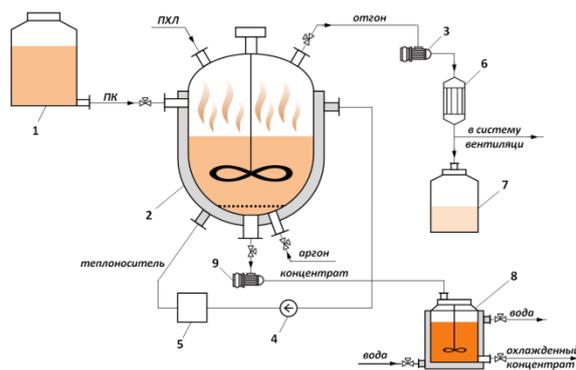


Рис.3.21 – Вакуумная выпарная установка для приготовления концентрата ПК + ПХЛ: 1 – мерник; 2 – выпарной реактор; 3, 9 – вакуумный насос; 4 – циркуляционный насос; 5 – блок нагрева реактора; 6 – холодильник; 7 – накопитель отгона; 8 – аппарат для охлаждения концентрата ПХЛ+ПК

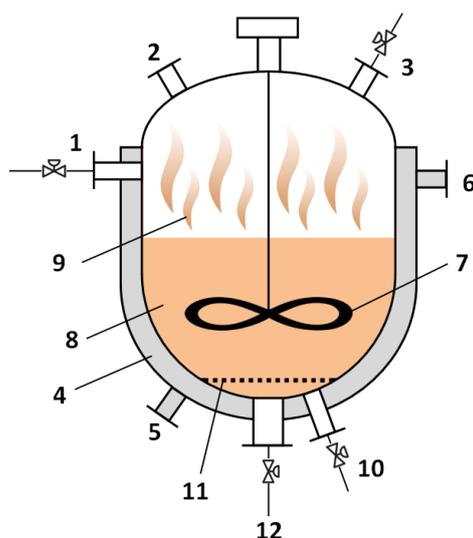


Рис.3.22 – Вакуумный выпарной реактор:

1 – патрубок с краном для подачи ПК; 2 – загрузочный люк для подачи ПХЛ;
 3 – патрубок с краном к вакуумному насосу для откачки отгона;
 4 – термостатирующая рубашка; 5 – патрубок «Вход теплоносителя»;
 6 – патрубок «Выход теплоносителя»; 7 – верхнеприводная мешалка;
 8 – раствор ПХЛ в ПК; 9 – пары ПК и воды; 10 – патрубок с краном для
 подачи аргона на барботаж; 11 – металлическая сетка для рассеяния
 подаваемого аргона; 12 – патрубок с краном к вакуумному насосу для
 откачки концентрата.

3.3.2.1. Описание процесса приготовления электролита для изготовления экспериментальных образцов СКС

В соответствии с разработанным на первом этапе выполнения проекта лабораторным технологическим регламентом приготовление неводного электролита для экспериментальных образцов СКС осуществлялось в два этапа: первоначально приготавливался концентрированный раствор ПХЛ в ПК с пониженным содержанием воды (концентрат ПК + ПХЛ), затем осуществлялось приготовление электролита с заданной концентрацией ПХЛ путем разбавления концентрата ПК. Концентрат ПК + ПХЛ изготавливался путем очистки раствора ПХЛ в ПК от воды отгонкой под вакуумом.

С целью предотвращения разложения ПК и связанного с ним образования органических примесей технологический процесс предусматривает:

- снижение температуры кипения за счет перегонки под вакуумом;
- максимальное сокращение времени нахождения концентрата при повышенной температуре (время сокращается за счет ускорения отгонки путем поддержания более глубокого вакуума, барботирования концентрата аргоном и быстрого охлаждения готового концентрата);
- исключение контакта с воздухом.

ПК наливался из тары поставщика в мерник до соответствующей метки. Затем при помощи вакуумного насоса (рис.3.21 поз. 3) ПК перекачивался из мерника в реактор и нагревался до температуры 50-55°C при постоянном перемешивании с помощью мешалки (рису.3.22 поз. 7). Далее в реактор загружался ПХЛ. Для равномерного и полного растворения ПХЛ в растворителе загрузка ПХЛ осуществлялась тремя равными порциями с интервалом в 15 минут. После завершения процесса растворения проводилась отгонка воды (с частью ПК) из раствора при температуре теплоносителя в рубашке реактора в диапазоне 130-160°C. В процессе отгонки воды давление в реакторе постепенно снижалось и достигало в конце отгонки 1,33-1,6 кПа (10-12 мм рт.ст), при этом массовая доля воды находилась на уровне 0,015-0,025%. После завершения отгонки воды концентрат перекачивался из реактора в аппарат для охлаждения, а отгон сливался из накопителя (рис.3.21 поз. 7) в емкость с маркировкой «Отходы производства электролита». Электролит готовится путем добавления расчетного количества ПК к концентрату ПК + ПХЛ. Расчет проводится исходя из результатов анализа концентрата по фактическому содержанию ПХЛ. Проведение исследовательских испытаний свойств приготовленного электролита для экспериментальных образцов СКС

3.3.3. Описание процесса проведения исследовательских испытаний свойств приготовленного электролита.

Для определения электрофизических характеристик приготовленного электролита были собраны экспериментальные ячейки, которые заполнялись полученным жидким неводным электролитом. Измерения проводимости проводились методом импедансной спектроскопии согласно разработанной программы и методики испытаний приготовленного электролита. Для исследования были собраны симметричные ячейки с титановыми электродами или с электродами из бусофита (чистого не обработанного и модифицированного титаном). Полученные типичные годографы импеданса $Im(Z)=f(Re(Z))$, где Z – полный импеданс системы, приведены на рис.3.23 – 3.24.

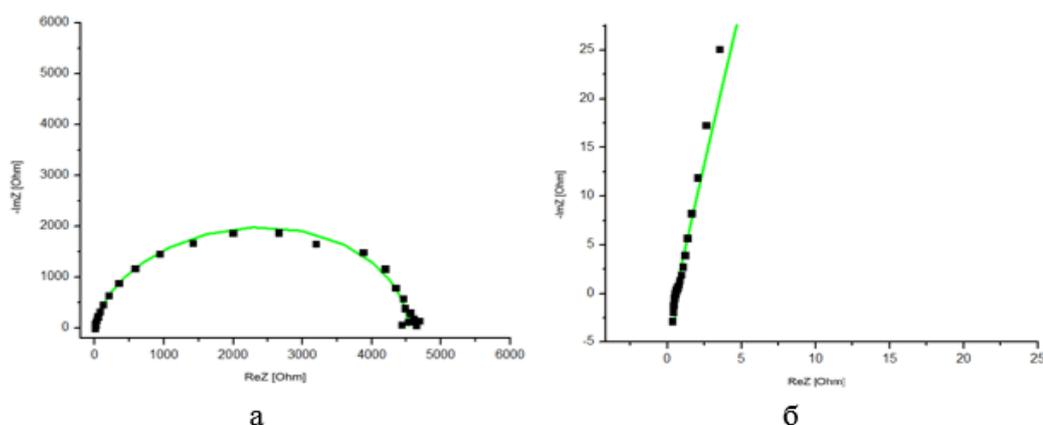


Рис.3.23- Экспериментальные (точки) и расчетные (линии) годографы импеданса ячейки Ti/бусофит/Ti в диапазоне частот 0,01Гц-1МГц (а) и в высокочастотной области (б)

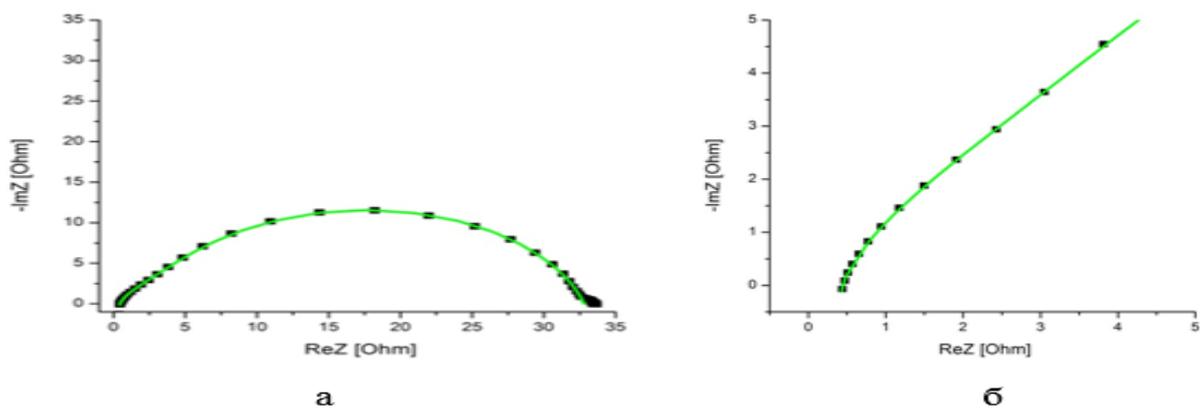


Рис.3.24 - Экспериментальные (точки) и расчетные (линии) годографы импеданса ячейки Ti/модифицированный бусофит/Ti в диапазоне частот 0,01Гц-1МГц (а) и в высокочастотной области (б)

В выбранной полосе частот годографы импеданса имеют форму полуокружности с выходом на вторую полуокружность в области высоких частот, которая слабо выражена и имеет малый радиус.

Согласно общей теории электрохимической импеданс метрии, точка пересечения высокочастотной области годографа с действительной осью импеданса соответствует омическому сопротивлению электролита, т.е. отвечает частотно независимому сопротивлению [88, 89]. В это сопротивление входит и сопротивление соединяющих проводов. Однако, оно мало по сравнению с сопротивлением электролита и им можно пренебречь. Точка скрещения низкочастотной области годографа с реальной осью импеданса описывает полное сопротивление электрохимической ячейки, которое состоит из омического сопротивления ячейки, сопротивления, обусловленного концентрационной поляризацией (сопротивления массопереносу), поляризационного сопротивления, обусловленного переносом заряда и других типов поляризационного сопротивления, возникающих, например, из-за процесса адсорбции и т.д. Для обеих образцов значение общего сопротивления не выше 1 Ом.

Интерпретацию годографов импеданса проводили с помощью свободно распространяемой программы *eisanalyser*, позволяющей подобрать эквивалентные схемы исследуемых систем и определить значения ее параметров.

Спектры импеданса экспериментальных ячеек моделировались с помощью эквивалентной схемы, изображенной на рис.3.25, где R_e – полное омическое сопротивление, $(R1, CPE1)$ и $(R2, CPE2)$ относятся к высоко- и низкочастотным дугам соответственно. В эквивалентную схему входят две последовательно соединенные цепочки с параллельным соединением сопротивления и элемента постоянной фазы (CPE или Q).

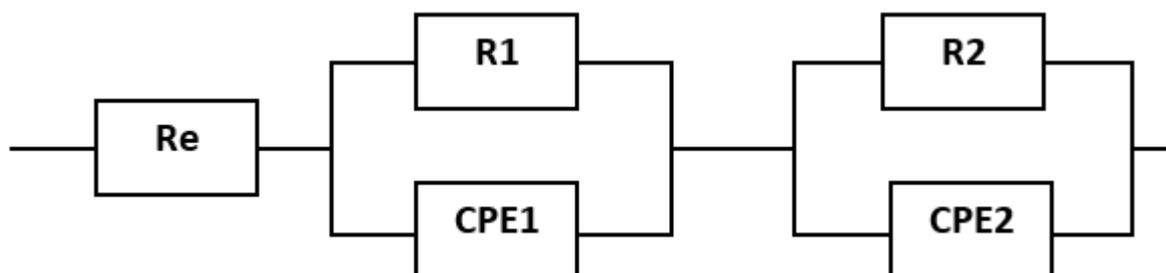


Рис.3.25 - Эквивалентная схема для расчета спектров импеданса.

Элемент постоянной фазы часто используется в эквивалентных схемах для моделирования импеданса и выражается в виде $Q = A^{-1}(j\omega)^{-n}$, где A – псевдоемкость, $\Phi \text{ см}^{-2} \text{ с}^n$; ω – угловая частота, рад с^{-1} ; $j = (-1)^{1/2}$ и n – показатель степени CPE. При $n = 1$ элемент постоянной фазы представляет собой чистую емкость, при $n = 0$ CPE является сопротивлением, а при $n = 0,5$ CPE превращается в элемент Варбурга и используется для моделирования диффузии реагентов. Присутствие элемента постоянной фазы в эквивалентной схеме возможно показывать о распределенной по поверхности реакционной способности, поверхностной неоднородности, шероховатости или фрактальной геометрии, пористости электродов, распределении тока и потенциала в соответствии с геометрией электродов.

С применением способа компьютерной оптимизации рассчитаны ценности параметров эквивалентной схемы (таблица 3.13).

Таблица. 3.13- Значения параметров эквивалентной схемы

Параметр эквивалентной схемы		Объект	
		Титановые электроды	Электроды из Бусофита
Re, Ом		0,49	0,35
R1, Ом		2738,4	2,98
CPE1	P1·10 ⁵ , Ф·с ⁿ	5,96	41,3
	n1	0,87	0,73
R2, Ом		1798,4	29,48
CPE2	P2·, Ф·с ⁿ	0,87926	2,08
	n2	1	0,83
L1·10 ⁷ , Гн		4,24	4,74

Показатель степени (n) как в высокочастотной, так и в низкочастотной области импеданса, близок к 1, что, согласно литературным данным, значит что элемент постоянной фазы представляет собой емкость.

На основании полученных расчетных результатов по частотно независимому сопротивлению для титановых электродов вычисляли проводимость электролита. Учитывая площадь электрода (S) и межэлектродное расстояние (d) и величину сопротивления Re было получено значение проводимости электролита

$$\sigma = (1/Re)*(d/S) = (1/0.49)*(0.2/36) = 0.011 \text{ См/см},$$

где d - межэлектродное расстояние равное 2 мм,

S - площадь электрода равна 36 см².

Для электродов на основе бусофита значение проводимости составило

$$\sigma = (1/Re)*(d/S) = (1/0.35)*(0.1/36) = 0.0079 \text{ См/см}.$$

Площадь бусофитового электрода оценивалась как эффективная площадь согласно паспорта и характеристик используемого бусофита.

3.3.3.1. Описание используемого оборудования

При проведении испытаний используется импедансметр Z2000 (рис.3.26).

Технические характеристики

Прибор предназначен для работы от сети переменного тока с напряжением (220 ± 22) В и частотой 50-60 Гц при нормальных условиях эксплуатации:

- диапазон рабочих частот: 2 МГц - 1 Гц;
- минимальный интервал между соседними частотами: 0.089 Гц;
- диапазон амплитуд переменного сигнала 1-125 мВ.
- диапазон измеряемых величин действительной и мнимой составляющих импеданса 0.01 Ом – 50 МОм;
- максимальное разрешение по действительной и мнимой составляющих импеданса 1 мОм;
- погрешность измерения $\pm 0,75\%$;
- максимальная скорость регистрации 15 т.в секунду (выше 1 кГц)
- количество периодов переменного сигнала в одной точке 1-1300.

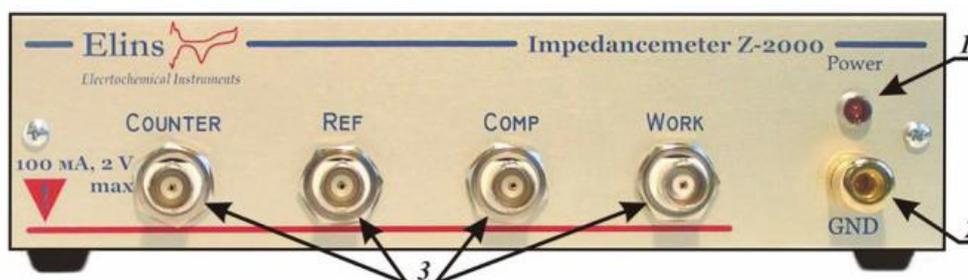


Рис.3.26 - Импедансметр «Z-2000». 1 – индикатор питания, 2 – разъем заземления и экранирования, 3 – разъемы подключения электродов, 4 – вентиляторы охлаждения, 5 – гнездо предохранителя, 6 – кнопка включения питания, 7 – разъем USB, 8 – разъем питания (220 В)

Основные схемы включения прибора Z2000

Существует два способа подключения импедансметра Z-2000 к исследуемому объекту - по двух- или трехэлектродной схеме (рис.3.27-3.28).

В 3-х электродном режиме прибор стабилизирует потенциал рабочего электрода ('Work' + 'Comp', соединенные вместе на рабочем электроде исследуемого образца) относительно электрода сравнения ('Ref'). Поляризующим электродом (вспомогательным) является 'Counter'.

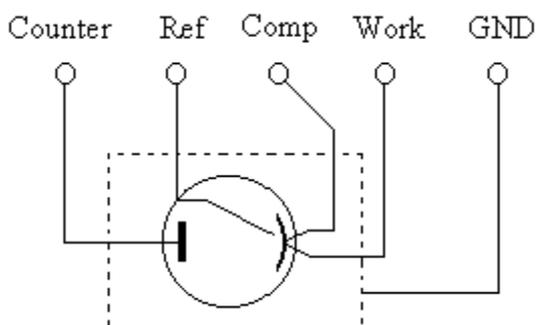


Рис.3.27 - Подключение по 3-х электродной схеме (здесь и далее пунктиром обозначен экран).

В 2-х электродном режиме, то же относительно вспомогательного электрода ('Counter'). Электрод сравнения считается со знаком "-" ('Work' и 'Comp' со знаком "+"). При этом, электроды 'Counter' и 'Ref' должны быть объединены на одном из выводов исследуемого образца.

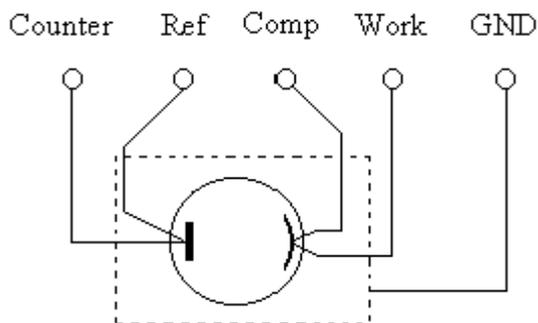


Рис.3.28 - Подключение по 2-х электродной схеме.

Рабочий электрод следует подключать к тому выводу исследуемого объекта, который больше по размерам или представляет собой объединение общих выводов для нескольких электрохимических ячеек. При неправильном

подключении несимметричного образца регистрируемые данные могут исказиться.

1. Выходы 'Comp' и 'Work' всегда должны быть объединены на выводах исследуемого объекта независимо от типа измерений, в противном случае не гарантируется точность регистрации напряжения (потенциала).
2. Входные каскады электрометров прибора напрямую подключаются к исследуемому образцу без развязывающих конденсаторов. Для обеспечения правильного режима работы прибора допускается ЭДС исследуемого образца не более удвоенной амплитуды переменного сигнала. В противном случае измеряемые данные могут иметь большой разброс.

Работа с программой Z2000

Программа для Z2000, поставляемая в комплекте с прибором, предназначена для полного управления и работы с ним.

Анализ полученных результатов

Исследовательские испытания электролита приготовленного на основе перхлората лития и полимерной матрицы – пропиленкарбоната, проводили в инертной атмосфере в боксе сериями по 3 измерения, на двух видах электродов, титановых и графитовых представляющих собой бусофит, при температуре 20С согласно «Программы и методики испытаний свойств приготовленного электролита», Приложение 3. Значение сопротивления электролита определялось как среднее в каждой серии. Далее значения сопротивления пересчитывались в значения удельной проводимости.

Определенные значения удельной проводимости электролита на основе перхлората лития и полимерной матрицы – пропиленкарбоната, при комнатной температуре 20С, составило 0,011 и 0,0079 См/см, что несколько превосходит значение для электролита, определенного в Техническом задании. Протокол исследовательских испытаний свойств приготовленного электролита приведен в приложении Л.

Значения удельной проводимости, полученные для электролита на основе перхлората лития и полимерной матрицы – пропиленкарбоната, составляют 0,011 и 0,0079 См/см для двух типах электродов при температуре 20С.

3.4. Описание процесса проведения вакуумной пропитки электролитом и химически активным материалом экспериментальных образцов.

Проведение вакуумной пропитки электролитом экспериментальных образцов ХИТ и СКС

Использование вакуумной технологии пропитки электролитом электродных материалов в процессе изготовления ХИТ и СКС позволяет провести обезвоживание электролита и откачку излишней влаги из электродного материала, так как присутствие частиц воды негативно сказывается на характеристиках готового изделия. Кроме того, процесс вакуумной пропитки сводит к минимуму попадание сторонних примесей в электролит и на электродный материал из окружающей среды.

В соответствии с техническим заданием проведена вакуумная пропитка углеродного волокна «Бусофит УЛ-050»:

- для СКС размерами 80x80 мм (20 шт.) и 80x240 мм (40 шт.) в электролите LiClO_4 +ПК;

- для ХИТ размерами 80x80 мм в химически активных веществах LiCoO_2 +ПК (10 шт.), LiCoO_2 +НМП (10 шт.) и LiCoO_2 +толуол (5 шт.).

Вакуумная пропитка проводилась на экспериментальной установке вакуумной пропитки жидким электролитом представленной на рис.3.29.

Для приготовления электролита для СКС трёхводный перхлорат лития $\text{LiClO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ обезвоживается и сушится при температуре 110С в ванночке вакуумной пропитки в условиях вакуума втечении 2,5 часов. Затем высушенный порошок смешивают с пропиленкарбонатом (ПК) и диметилформамидом (ДМФА) в соотношении 1:4:1. Полученная смесь непрерывно перемешивается в течение 2 – 2,5 часов на магнитной мешалке с

подогревом (110°C). Готовый электролит заливается в ванночку вакуумной пропитки. Для приготовления дисперсии химически активного вещества для ХИТ использовался оксид кобальта лития (LiCoO_2). LiCoO_2 , который измельчался в бисерной мельнице. В результате измельчения получены три вида дисперсий LiCoO_2 +ПК, LiCoO_2 +НМП и LiCoO_2 +толуол. Измерение размера полученных частиц в дисперсии показало, что удалось добиться размера частиц от 100 до 300 нм.



Рис.3.29 - Экспериментальная установка вакуумной пропитки жидким электролитом

Металлизированное углеродное волокно укладывается на специальный подъёмный механизм (рис.3.30), установленный над ванночкой для пропитки внутри вакуумной камеры. В ванночку, установленную на нагревательном элементе, заливается электролит, купол вакуумной камеры закрывается,

включается подогрев (70°C) и начинается процесс откачки. Откачка происходит до давления $\sim 5 \cdot 10^2 \div 1 \cdot 10^3$ Па, процесс поддерживается до тех пор, пока кипение электролита не перейдет из фазы объёмного в фазу поверхностного. После установления поверхностного кипения металлизированное углеродное волокно опускается подъёмником в электролит и пропитывается в нём в течение 30 минут. По истечении этого срока волокно извлекается из электролита и остается в подвешенном состоянии в течение $15 \div 20$ минут пока не стекут излишки электролита. В это время давление снова понижается до $\sim 5 \cdot 10^1 \div 1 \cdot 10^2$ Па, после чего происходит напуск атмосферного давления в камеру. Пропитанное металлизированное углеродное волокно на вакуумном упаковщике упаковывается в герметичную упаковочную пленку (рис.3.31) и передается на сборку.

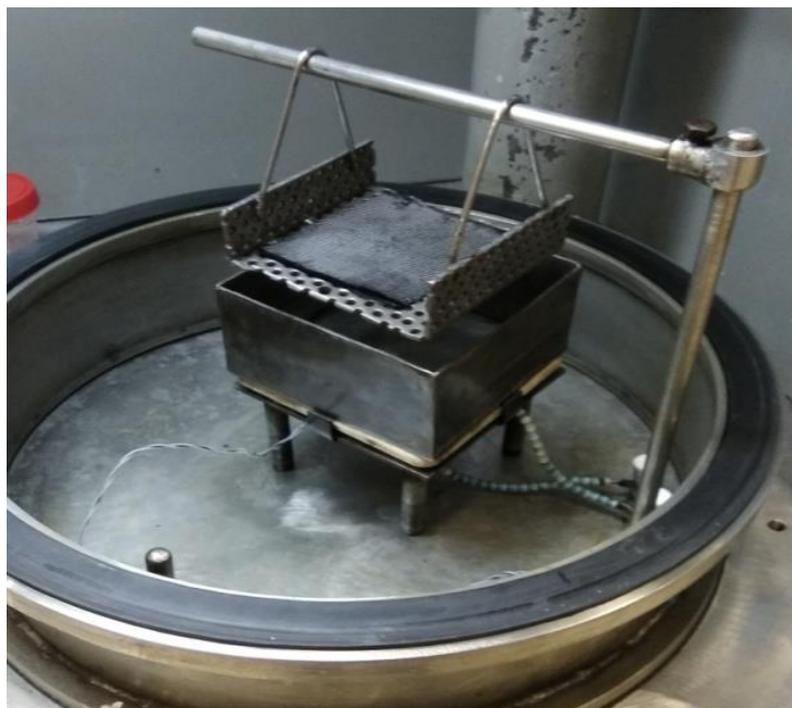


Рис.3.30 - Подъемный механизм



Рис.3.31– Пропитанный металлизированный электродный материал, герметично упакованный в защитную пленку

Полученными дисперсиями пропитывалась металлизированная углеродная ткань с целью максимально глубокого проникновения дисперсии вглубь материала.

Процесс пропитки осуществлялся намазыванием дисперсии на поверхность углеродного материала и дальнейшим ламинированием и фиксировался на сканирующем электронном микроскопе. На рис.3.32 представлено изображение металлизированного бусофита, полученное с помощью электронного микроскопа.

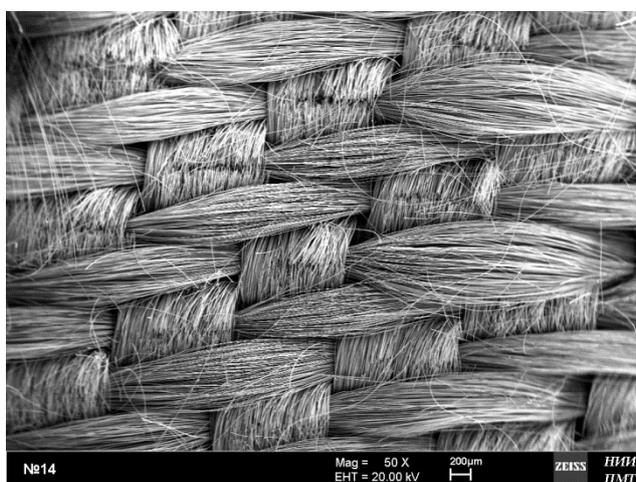
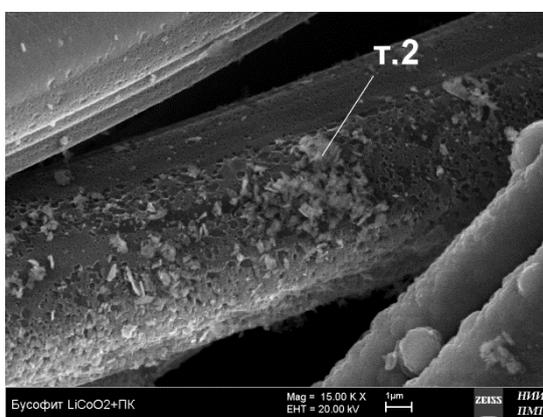
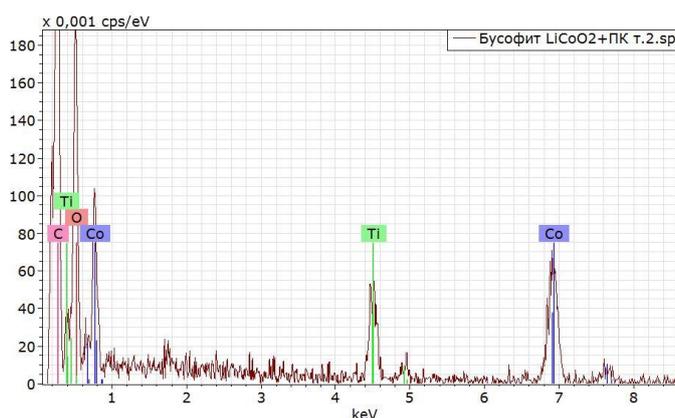


Рис.3.32. Металлизированный бусофит

После пропитки дисперсией LiCoO_2 + ПК бусофита, ПК начал постепенно впитываться в материал и спустя 1 минуту практически полностью прошел вглубь, за исключением некоторых мелких капель, которые адгезировались на отдельных волосках. LiCoO_2 частично ушел вглубь, но основная масса застыла на поверхности материала. На рис.3.33 изображена фотография нити углеродного материала пропитанного каплей дисперсии LiCoO_2 + ПК и график состава материала осевшего на нить. Полученные данные со СЭМ показывают, что диспергирование позволило получить необходимые размеры частиц LiCoO_2 меньше 300 нм и в сформированном покрытии нет лишних примесей



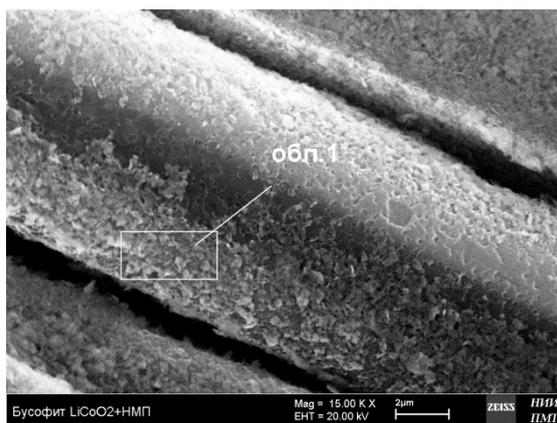
а)



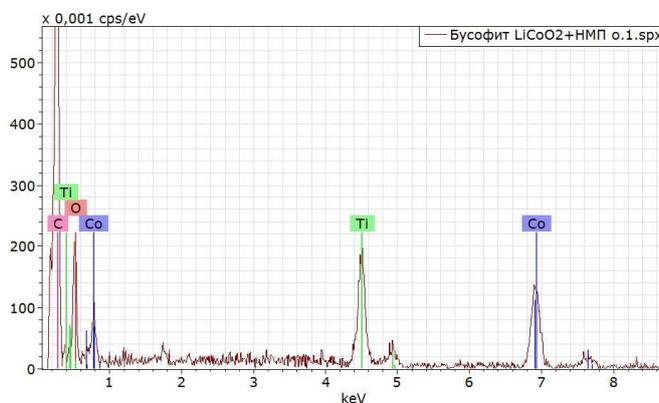
б)

Рис.3.33. Пропитка бусофита дисперсией LiCoO_2 + ПК
а – LiCoO_2 на нитях бусофита; б – рентгеноспектральный анализ нанесенного слоя материала

При пропитке LiCoO_2 + НМП на бусофите связи между нитями мгновенно рвутся и верхний слой материала моментально расплетается. LiCoO_2 частично прошел вглубь материала. На рис.3.34 изображена фотография со СЭМ нити углеродного материала, пропитанного дисперсией LiCoO_2 + НМП и рентгеноспектральный анализ состава материала. Рентгеноспектральный анализ не выявил каких-либо сторонних примесей в сформированном покрытии.



а)



б)

Рис. 3.34. Пропитка бусофита дисперсией LiCoO_2 + НМП
а – LiCoO_2 на нитях бусофита; б – рентгеноспектральный анализ нанесенного слоя материала

Металлизированный образец бусофита массой $m_{до}$ и размером 3x3 см взвешивался на аналитических весах, затем на него из шприца выдавливалась капля дисперсии и размазывалась по материалу, после чего образец взвешивался ($m_{лпр}$). Затем на образец в то же место снова выдавливалась капля

дисперсии и образец снова взвешивался ($m_{2к}$). Процесс повторялся до 3-й капли.

По итогам 3-х промазок и взвешиваний образец с пропиткой LiCoO_2 + НМП набрал 54,32% от первоначальной массы металлизированного бусофита без пропитки, а образец с пропиткой LiCoO_2 + ПК набрал 41,81% от первоначальной массы. Результаты измерений представлены в таблице 3.14.

Таблица 3.14. Изменение массы электродного материала после промазки

Масса	LiCoO_2 + НМП	LiCoO_2 + ПК
$m_{до}$	0,2218	0,2231
$m_{1пр}$	0,2508	0,2441
$m_{2пр}$	0,3291	0,2814
$m_{3пр}$	0,3423	0,3165

Результаты

1. Получена дисперсия с размером частиц LiCoO_2 менее 300 нм.
2. LiCoO_2 толщиной менее 500 нм частично осел на нитях металлизированного бусофита, при использовании дисперсии с ПК, однако основная часть активной массы осталась на поверхности.
3. Дисперсия LiCoO_2 + НМП разрушила плетение нитей на поверхности материала и ушла вглубь. LiCoO_2 практически полностью покрыл поверхность нитей.
4. Измерение массы материала показало, что количество LiCoO_2 осевшего в бусофите после намазки дисперсии LiCoO_2 + ПК увеличилось на 41,81%. После намазки LiCoO_2 + НМП масса материала увеличилась на 54,32%. Увеличение массы за счет проникновения активного материала вглубь материала позволяет прогнозировать увеличение энергоемкости ХИТ.

3.5. Проведение сборки и укладки электродных материалов и сепараторов для изготовления экспериментальных образцов СКС

3.5.1 Описание процесса проведения сборки и укладки электродных материалов и сепараторов для изготовления экспериментальных образцов СКС

В качестве материала накопительных электродов применяется металлизированное волокнистое углеродное полотно Бусофит-УЛ-50, представленное на рис.3.35.



а)



б)

Рис.3.35 - Волокнистое углеродное полотно Бусофит-УЛ-50

а) исходный материал, б) материал обработанный напылением.

Между двумя накопительными электродами на основе Бусофита размещается сепаратор, в качестве которого используется мембрана из фторопласта (рис.3.36). Для материала токосъемников используют титановую фольгу Вт-1-0 (рис.3.37).



Рис.3.36 – Мембрана из фторопласта

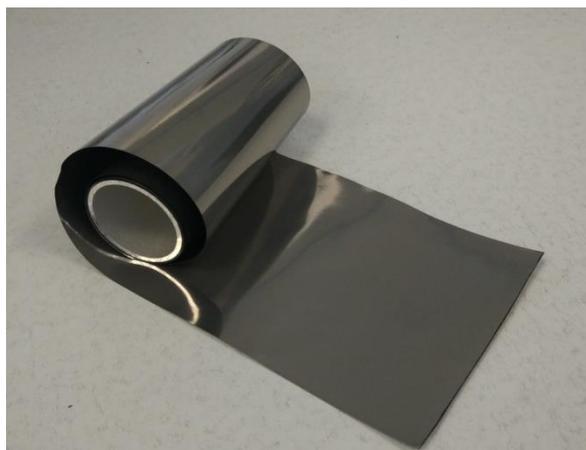


Рис.3.37 – Титановая фольга ВТ-1-0

Укладка и сборка электродных материалов и сепараторов для изготовления экспериментальных образцов СКС происходит после подготовительных операций, таких как металлизация углеродного полотна, подготовка электролита и пропитка электродных материалов.

Перед началом операции укладки и сборки проверяется комплектация. Заготовки материалов представлены на рис.3.38.

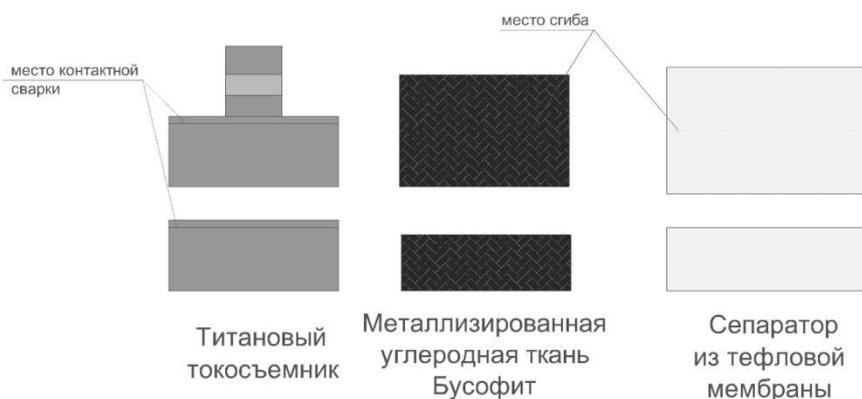


Рис.3.38 – Заготовки материалов для СКС

Сначала укладывают электродные материалы, сепаратор и токосъемники как показано на рис.3.39. Затем полученные заготовки накладывают друг на друга, чередуя ориентацию токосъемников, которые с каждой стороны ячейки впоследствии свариваются точечной сваркой. Сборка происходит в следующем порядке:

1. На сепаратор из мембранного материала укладывают металлизированный углеродный материал Бусофит, предварительно пропитанный электролитом.

2. На одну половину Бусофита укладывается токосъемник из титановой фольги и конструкция складывается пополам, при этом токосъемник располагается между двумя половинами углеродного материала.

3. Из полученных уложенных материалов, согласно рис.3.40, собирают ячейку из необходимого количества слоев и проверяют правильность укладки слоев ячейки.

4. Собранная ячейка без корпуса проходит операцию контактной сварки токосъемников, расположенных по обе стороны ячейки.

4. Полученную ячейку из необходимого количества слоев помещают в алюминиевую ламинированную фольгу и упаковывают с трех сторон (рис.3.41)

Во избежание короткого замыкания ячейки СКС токосъемники делают меньшего размера, чем углеродная ткань Бусофит, которая, в свою очередь, меньшего размера, чем сепаратор из тефлоновой мембраны.

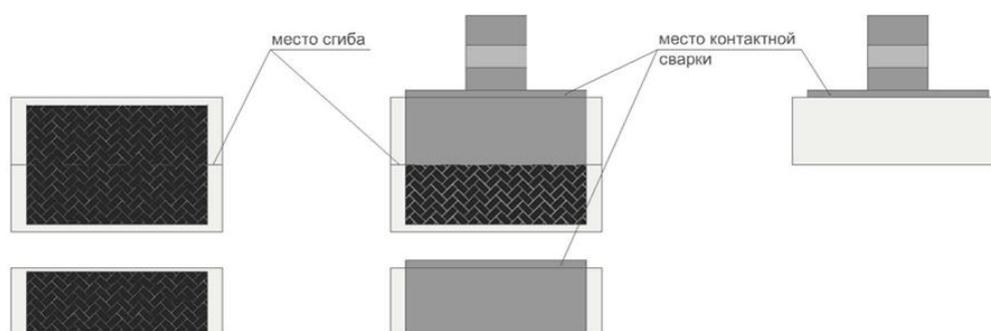


Рис.3.39 - Схема укладки материалов конденсаторной ячейки



Рис.3.40 – Схема сборки конденсаторной ячейки

Полученную ячейку из необходимого количества слоев устанавливают в вакуумный упаковщик.

Сначала сваривают длинные края корпуса (рис.3.41), проверяя отсутствие смещений слоев ячейки, затем сваривают оставшийся третий край оболочки. Корпус имеет технологический карман, который после тренировки образца СКС обрезается. Обрезанный край упаковки с ячейкой сваривается в вакуумном упаковщике. Готовую ячейку извлекают из вакуумного упаковщика и укладывают в технологическую тару.



Рис.3.41 – Сварка краев корпуса ячейки СКС

3.6. Исследование электрохимических характеристик макетных накопителей энергии, изготовленных на основе электродов, состоящих из модифицированного титаном графитового тканного материала типа «Бусофит».

Полученные электродные материалы были использованы в сверхъёмких конденсаторных структурах (СКС) с ДЭС, внешний вид которых представлен на рис.3.44. Было показано, что ёмкость конденсатора зависит в первую очередь от величины поверхности электродных материалов (рис.3.42 а) [90]. Нанесение слоя металла на ткань типа «Бусофит» приводит к снижению внутреннего сопротивления (ESR) на 32% и увеличению удельной ёмкости электролитической ячейки в 1,8 раз (рис.3.42) и впоследствии увеличению удельной энергоёмкости материала на 63%. Конденсаторная ячейка с электроимпульсной металлизацией с площадью соприкосновения электродных материалов 670 см² может достичь удельной ёмкости 17 Ф/г (рис. 3.42б) и ESR 0,1 Ом. (рис. 3.43б).

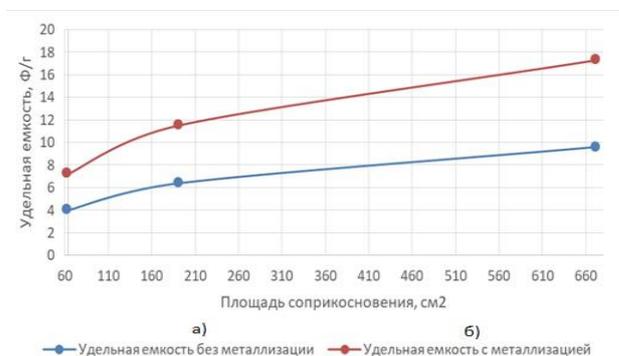


Рис.3.42 – Зависимость удельной электрической ёмкости от площади соприкосновения электродных материалов в ячейке: а) без металлизации; б) с металлизацией

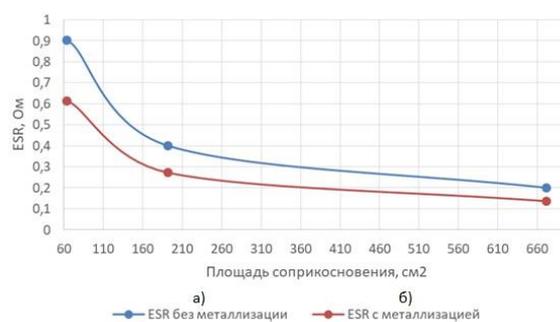


Рис.3.43 – Зависимость электрического сопротивления конденсаторной структуры (ESR) от площади соприкосновения электродных материалов: а) без металлизации; б) с металлизацией

Предположение о том, что снижение ESR приводит к увеличению удельной энергоёмкости, а тонкоплёночные технологии, в отличие от традиционных толстоплёночных технологий, в широких пределах могут

обеспечивать управление этим параметром подтверждается экспериментальными результатами (Рис.3.43). Конденсаторы после сборки тренировали на измерительном стенде с целью удаления следов воды. В результате удаётся увеличить рабочее напряжение до 4,5-5 вольт. Это соответствует максимальной удельной энергоёмкости 25-30 Вт*час/кг. В данной конструкции теоретически возможно повышение рабочего напряжения выше 5 вольт при сборке в «сухой» комнате при полном отсутствии влаги. В этом случае удельная энергоёмкость может превысить удельную энергоёмкость свинцовых аккумуляторов.



Рис.3.44 – Внешний вид СКС

Перспективными направлениями развития технологии и конструкции электродных материалов для СКС, представленных на рис.3.44, является увеличение их удельной энергоёмкости за счёт развития внешней пористости и увеличения рабочего напряжения существенно выше чем 5 вольт (10-100 В). При окислении слоя титана, расположенного на поверхности углеродной гибкой матрицы (до полититаната калия появляется слой диэлектрика с высокой диэлектрической проницаемостью. (рис.3.45) В результате растёт удельная электрическая ёмкость и рабочее напряжение. Увеличение рабочего напряжения более чем 5 вольт достигается за счёт формирования диэлектрика в виде полититаната калия. Волокно чистого бусофита представляет собой сравнительно гладкую нить со средним диаметром приблизительно 6 мкм с неглубокими дефектами. Модифицированная ткань типа «Бусофит» покрыта пленкой титана толщиной 1,5-2 мкм рельеф, которой представляет собой

семейство отдельных сростков, визуально плотно прижатых друг к другу, эффективный диаметр которых $\sim 0,2-1,0$ мкм. Границы сростков, по-видимому, могут быть проницаемы для жидкого электролита. Также во время напыления поверхность титановой пленки становится более активной за счет образования поверхностных функциональных групп, в которых титан может принимать переменную валентность, в том числе может находиться в виде диоксида титана TiO_2 . (Рис.3.45) Это приводит к увеличению эффективной поверхности и ее активации, что способствует увеличению емкостных характеристик.

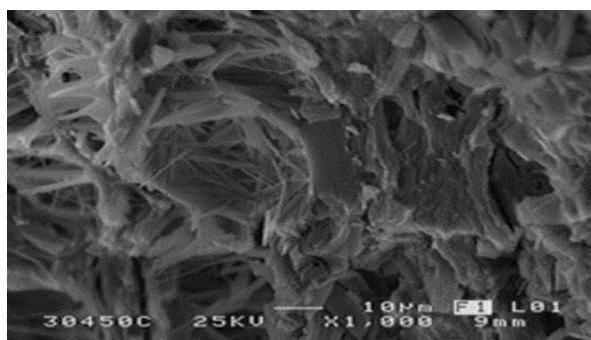
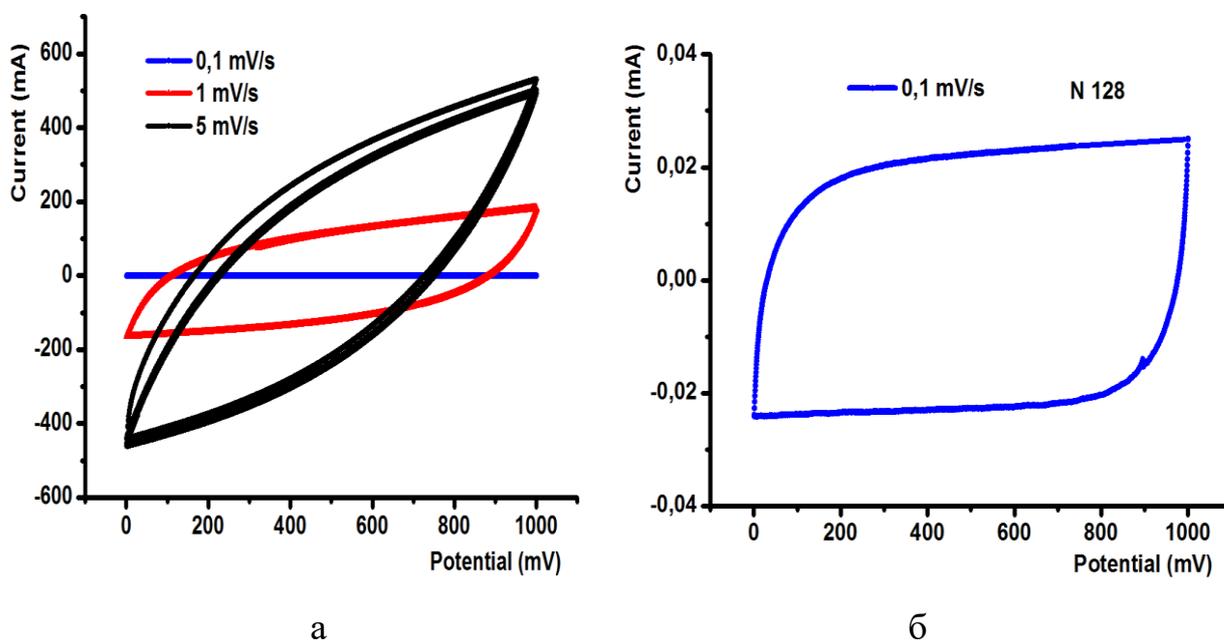
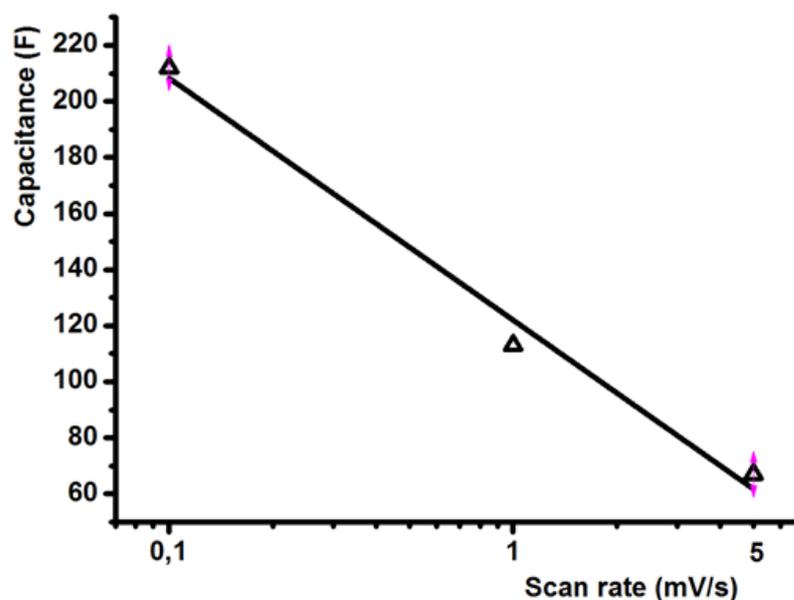


Рис.3.45. Слой полититаната калия (ПТК), выращенный на титане





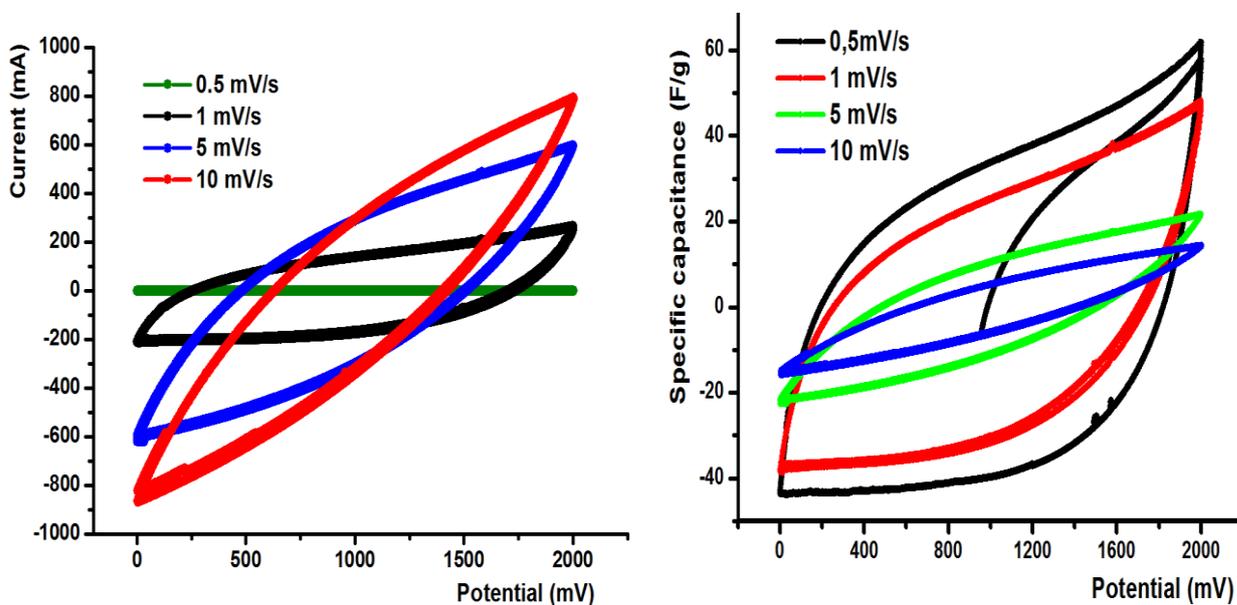
В

Рис.3.46. Циклические вольтамперограммы макетного симметричного НЭ с модифицированными титаном электродами при скоростях изменения потенциала от 0,1 до 5 mV/s и максимальном напряжении 1 В (а, б). Зависимость емкости НЭ от скорости развертки напряжения (в)

На циклических вольтамперных зависимостях для макетных НЭ (рис.3.46, а) при разных скоростях развертки напряжения наблюдается проявление псевдоёмкости. При уменьшении скорости развертки до 0,1 мВ/с вольтамперная зависимость стремится к типичной зависимости для суперконденсаторов. Следует заметить, что при потенциалах до 1 В признаков окислительно-восстановительных реакций и разложения электролита замечено не было. Зависимость емкости НЭ от логарифма скорости развертки (рис.3.46,в) имеет линейный характер с угловым коэффициентом 90. Такая зависимость подчеркивает наличие псевдоемкости, определяющейся диффузией носителей заряда в слоистую структуру, модифицированного титаном бусофита.

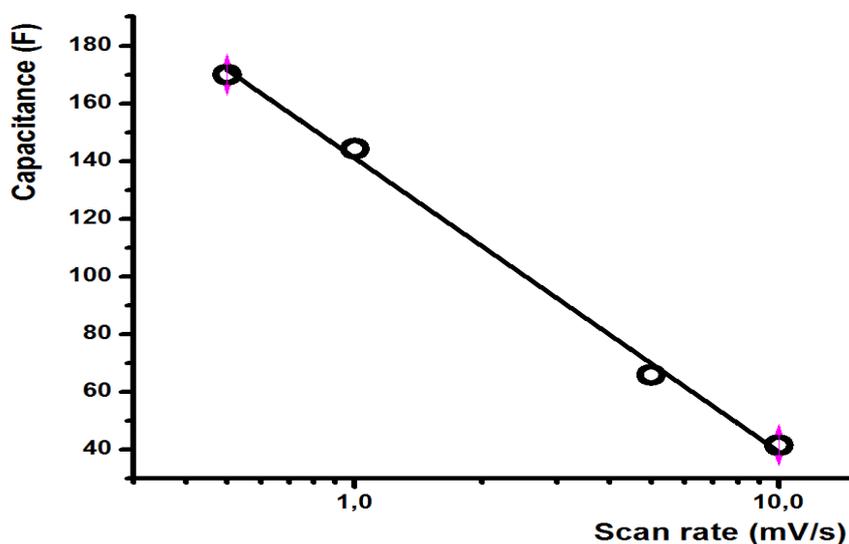
Далее были проанализированы вольтамперные и вольт-фарадные циклические зависимости для области напряжении 0–2000 мВ. Также характерных пиков окислительно-восстановительных реакций на вольтамперных зависимостях обнаружено не было. Замечено, что на вольт-

фарадной зависимости скорости при скорости 0,5 мВ/с вблизи потенциалов 1800–2000 мВ наблюдается небольшой подъем емкости, по-видимому, связанный с незначительным отклонением значений тока. Угловой коэффициент для более широкого окна потенциалов равен 100, что совпадает для окна потенциалов в 1000 мВ.



а

б



в

Рис.3.47. Циклические вольтамперограммы макетного симметричного НЭ с модифицированными титаном электродами при скоростях изменения потенциала от 0,5 до 10 мВ/с и окном потенциалов 2 В (а, б). Зависимость емкости НЭ от скорости развертки потенциала (в)

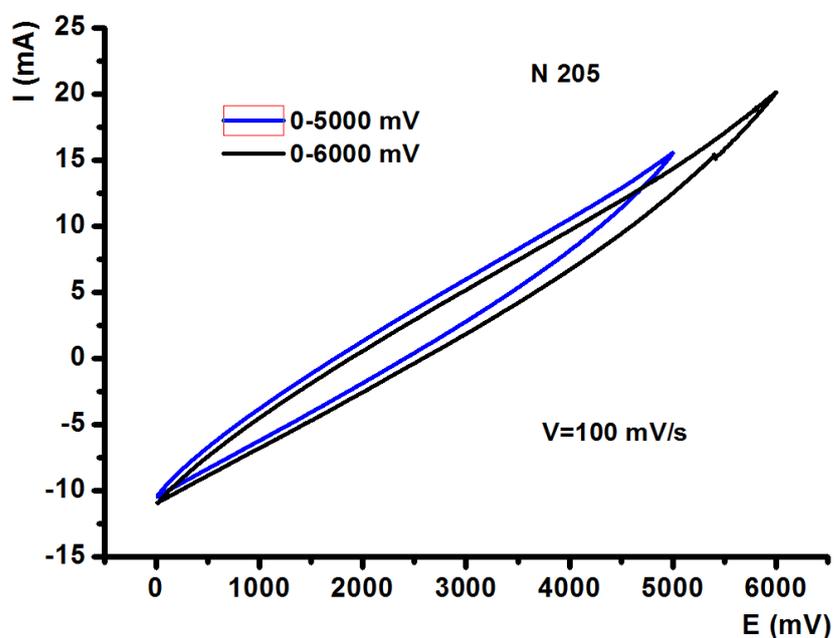
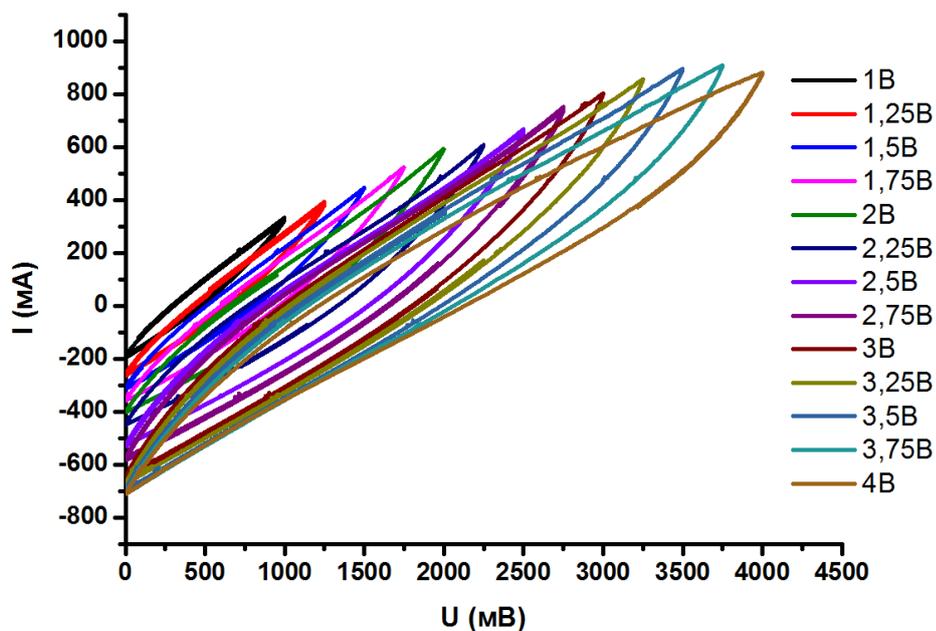


Рис.3.48. Циклическая вольтамперограмма (скорость изменения потенциала 10 mV/s) симметричного НЭ с модифицированными титаном электродами

Далее было проведено исследование НЭ с модифицированными титаном электродами с дополнительной обработкой последних в кислотных и щелочных растворах. Циклирование макетных НЭ (рис.3.48,а) до 50 циклов и более, показало устойчивую работу в области напряжений от нуля до 4000 мВ. Признаков разложения электролита в указанном интервале напряжений не наблюдалось. Такие же результаты были получены и для области напряжений от 0 до 6000 мВ (рис.8, б), которые характеризуются отсутствием признаков

электрохимического изменения электролита и окислительно-восстановительных реакций на электродах.

Увеличение рабочего напряжения может быть связано с распределением потенциала в слоистой структуре пленки состоящей из слоёв проводящего титана, оксидной пленки на поверхности титана сформированной при напылении титана и его последующем отжиге (диэлектрической пленке), так и слоя образовавшегося вследствие обработки модифицированных электродов в кислотно - щелочных растворах. Образовавшаяся поверхностная пленка тетратитаната калия является частично квазиаморфной и, возможно, включает в себя фазу полититаната калия, который характеризуется высокими значениями диэлектрической проницаемости и также проницаемостью по водороду.

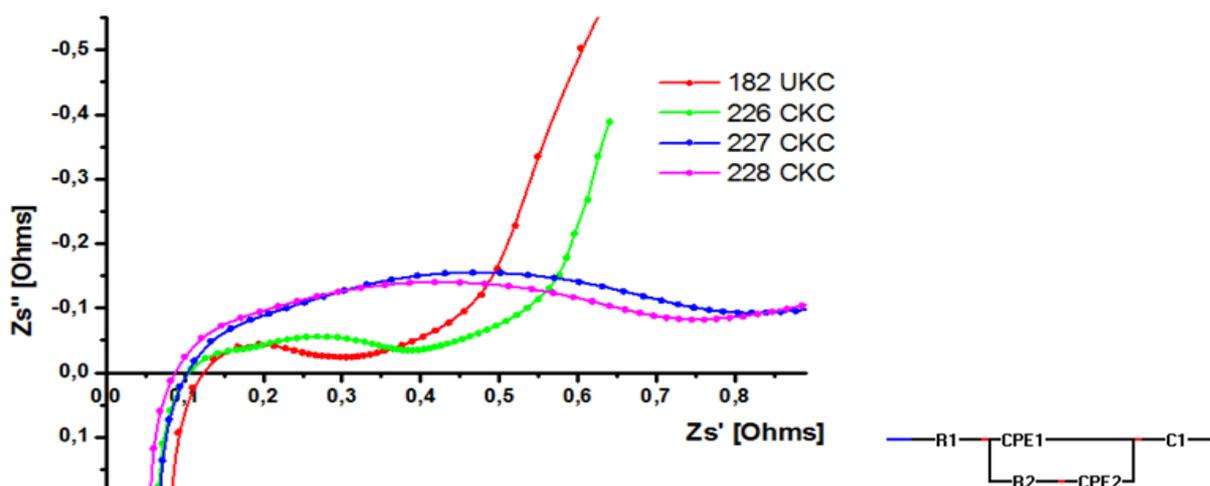


Рис.3.49. Нодографы импеданса накопителей энергии и эквивалентная схема

Определение приблизительных электрохимических характеристик НЭ также проводили на основании анализа полученных нодографов импеданса и построения модельных эквивалентных схем. Типичные нодографы представлены на рис.3.49. Обработку спектров импеданса проводили с помощью свободно распространяемой программы EIS Spectrum Analyser для анализа и моделирования импедансных спектров [92]. Результаты расчетов приведены в таблице 3.15.

Таблица 3.15 Параметры эквивалентной схемы накопителей энергии

Параметры экв. схемы	НЭ	
	228	226
R_1 , Ом	0.0047	0.15
R_2 , Ом см ²	0.36	1,31
CPE1, Ф/см ²	0.040	0.034
n_1	0.42	0.66
CPE2, Ом*см ² /с ^{0,5}	5.17	5.74
n_2	0.38	0.35
C_2 , Ф/см ²	176.2	515.6

Таблица 14 Параметры эквивалентной схемы накопителей энергии

Учитывая сложность такого объекта, как накопитель энергии, собранного на основе бусофита, покрытого многослойной пленкой модифицированного титана, была взята за основу простая эквивалентная схема (рис.3.49, вкладка) содержащая сопротивление объема НЭ независящего от частоты R_1 , емкость двойного слоя C_1 представленной элементом постоянного сдвига фаз CPE₁, сопротивления адсорбции R_2 , элемента CPE₂, который интерпретируется как импеданс Варбурга, связанный с псевдоёмкостными свойствами НЭ, и собственно емкостью НЭ C_2 .

Конденсаторы с псевдоёмкостью и гибридные СКС

Помимо сверхъёмких конденсаторных структур (СКС) были разработаны и изготовлены гибридные СКС на основе кобальтата лития (LiCoO₂) (рис.3.50-3.51) и конденсаторы с псевдоёмкостью н основе оксида марганца (MnO₂).

В качестве матрицы для LiCoO₂ и MnO₂ была выбрана углеродная высокопористая ткань «Бусофит» с удельной поверхностью 1000 м²/г. Химически активный материал (ХАМ) заполнил поры углеродной матрицы и покрыл нити Бусофита тонким слоем.

На рис.3.50 представлена зависимость удельной энергоёмкости катода от процентного содержания химически активного материала (кобальтата лития). Максимальная удельная энергоёмкость катода гибридного СКС достигается при содержании в ячейке ~ 100% химически активного вещества от массы электродного материала, в результате чего удельная энергоёмкость

равна 63,5 Вт.ч/м². При дальнейшем заполнении пор химически активным материалом (ХАМ) происходит уменьшение удельной поверхности Бусофита, что приводит к уменьшению энергоемкости гибридного СКС.

Так же была исследована зависимость удельной энергоемкости катода с кобальтатом лития от площади электродного материала. Было выявлено, что гибридные СКС на основе кобальтата лития (LiCoO₂) с одинаковыми материалами и условиями сборки и измерений, имеют зависимость удельной энергоемкости материала от площади электродного материала. По результатам измерений, увеличение площади электродного материала в 3 раза, позволяет повысить энергоемкость материала на 21%, а так же уменьшить внутреннее сопротивление (ESR) ячейки гибридного СКС в 2,5 раза.

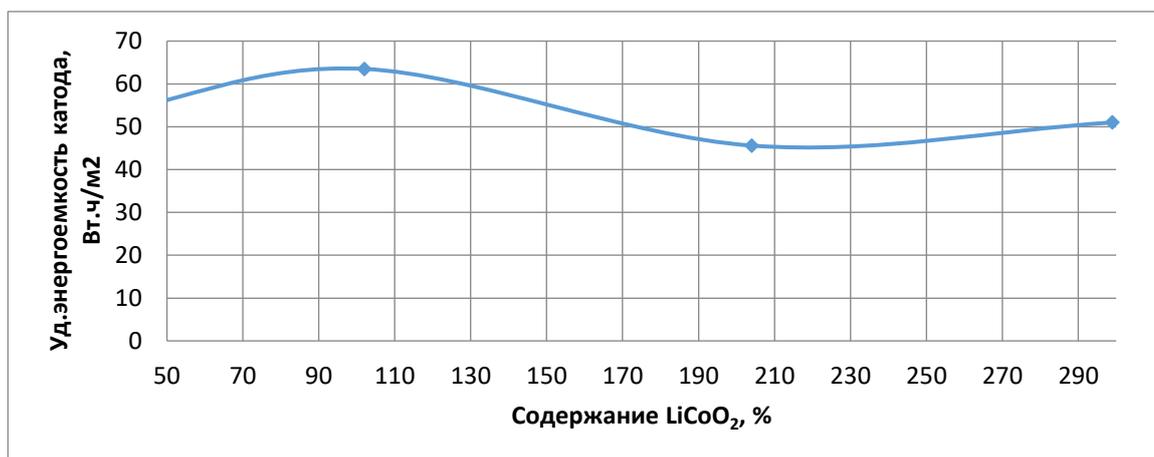
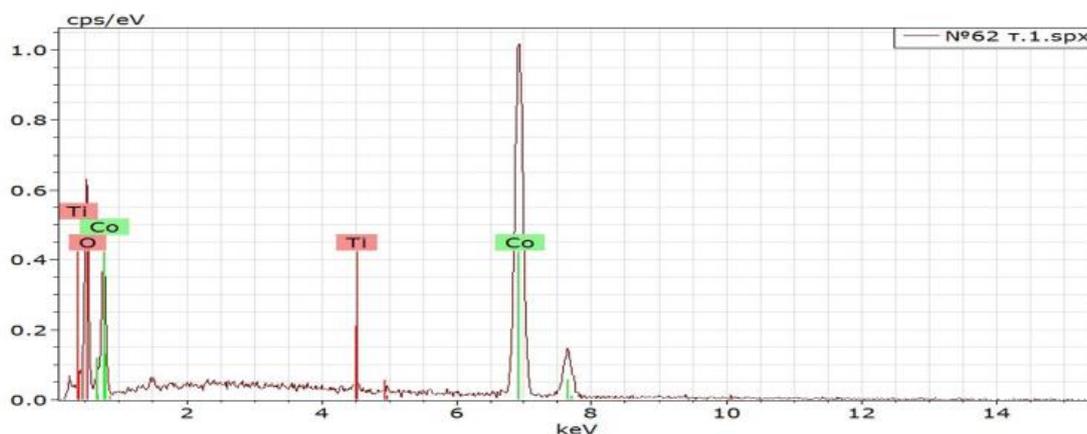
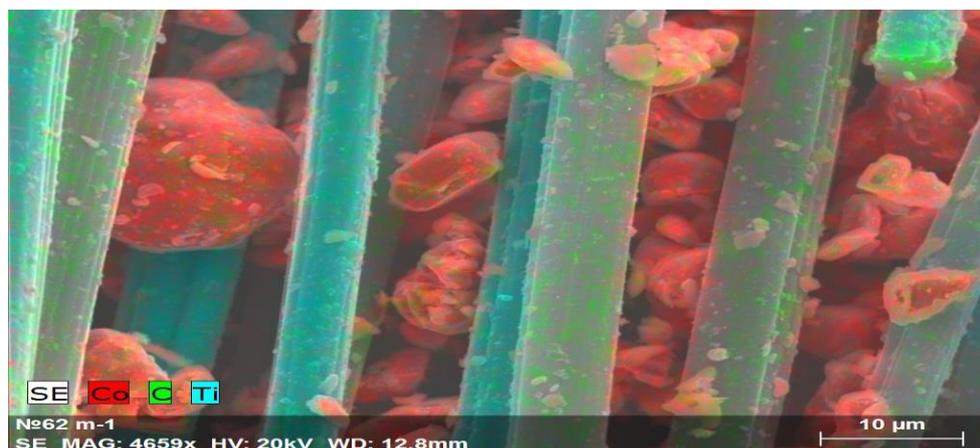


Рис.3.50 – Зависимость удельной энергоемкости катода от процентного содержания LiCoO₂ в углеродной матрице.



a)



б)

Рис.3.51 – Результаты электронной спектроскопии по исследованию химического состава (а) и снимок с электронного микроскопа распределения химически активного материала в эластичной, модифицированной, углеродной матрице

В рамках данной работы были изготовлены и исследованы гибридные СКС на основе оксида марганца (MnO_2). Удельная энергоёмкость такого гибридного СКС в первую очередь зависит от весового содержания оксида марганца в ячейке (рис.3.52).



Рис.3.52 – Зависимость удельной энергоёмкости катода от удельного веса MnO_2

Из графика на рис.3.52 видно, что увеличение удельного веса оксида марганца в 2 раза способствует увеличению удельной энергоёмкости

материала в 7 раз, а так же способствует увеличению рабочего напряжения в 1,8 раз. Удельная энергоёмкость материала гибридного СКС составляет 66,2 Вт.ч/м².

На рис.3.53 представлена диаграмма значений удельных энергоёмкостей материалов разработанных и изготовленных образцов СКС и гибридных СКС [91]:

- сверхъёмких конденсаторных структур (СКС) – 14,1 Вт.ч/м²;
- сверхъёмких конденсаторных структур с металлизацией – 22,5 Вт.ч/м²;
- гибридных СКС основе кобальтата лития (LiCoO₂) – 63,5 Вт.ч/м²;
- гибридных СКС на основе оксида марганца (MnO₂) – 66,2 Вт.ч/м².

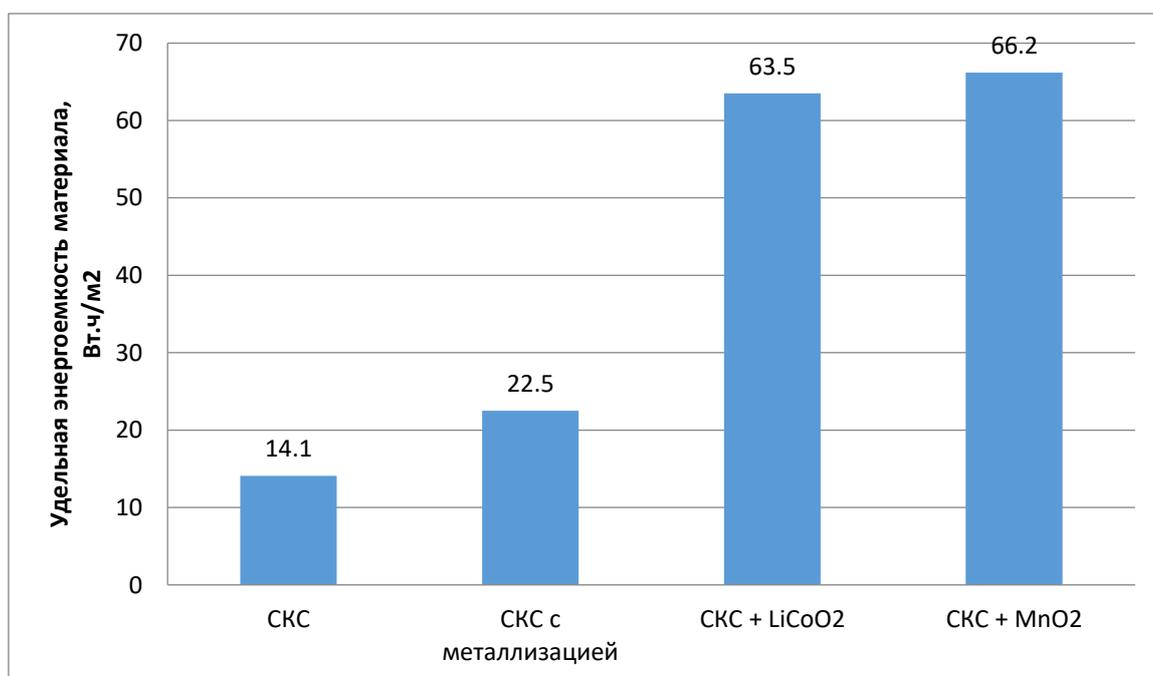


Рис.3.53 – Удельная энергоёмкость материалов изготовленных образцов СКС и гибридных СКС

Краткие выводы

1. Разработан комплекс вакуумных тонкоплёночных нанотехнологий создания электродных материалов для источников тока, позволяющий реализовывать перспективную технологию создания нового поколения электродных материалов на основе гибкой углеродной матрицы с высокоразвитой поверхностью.

2. Тонкоплёночные технологии, в отличие от толстоплёночных технологий, позволяют более эффективно использовать свойства поверхности, применяя наноструктурированные материалы и конструкции. В этом случае увеличивается число конструктивно–технологических решений, обеспечивающих создание устройств, накапливающих электрическую энергию. Наряду с традиционными ХИТ и СКС появляются конденсаторы с псевдоёмкостью и гибридные конденсаторы, которые интегрируют оба механизма накопления в системе электрической энергии (за счет проведения химических реакций и накопления энергии в двойном электрическом слое)

3. Анализ полученных результатов удельных энергоемкостей сверхъёмких конденсаторных структур (СКС), сверхъёмких конденсаторных структур с металлизацией, гибридных СКС на основе кобальтата лития и конденсаторы с псевдоёмкостью, изготовленных на основе оксида марганца и испытанных в одинаковых условиях, а так же имеющих одинаковую конструкцию и материалы, показывает, что удельные энергоемкости гибридных СКС на основе кобальтата лития и конденсаторы с псевдоёмкостью на основе оксида марганца, имеют значения превышающие удельную энергоемкость СКС в 4,5 и 4,8 раза соответственно.

Глава 4. Исследование и разработка гибридного интеллектуального источника накопления электрической энергии

В его состав входит аккумуляторная батарея, батарея суперконденсаторов, преобразовательно-коммутационная аппаратура, устройства балансировки батарей, система стабилизации режима, микроконтроллерная система, приемо-передатчик Wi-Fi. Предметом разработки является инвертор-частотного преобразователя с возможностью питания от низковольтного источника постоянного напряжения.

4.1 Исследование и разработка инвертора-частотного преобразователя

4.1.1 Принципиальные электрические схемы и спецификации инвертора-частотного преобразователя

Инвертор-частотный преобразователь структурно состоит из трех составных частей.

1. Частотный преобразователь.
2. Низковольтная часть цепей инвертора.
3. Высоковольтная часть цепей инвертора.

На рис.4.1 приведена схема инвертора-частотного преобразователя для трехфазных асинхронных электродвигателей с возможностью питания от низковольтного источника постоянного напряжения.

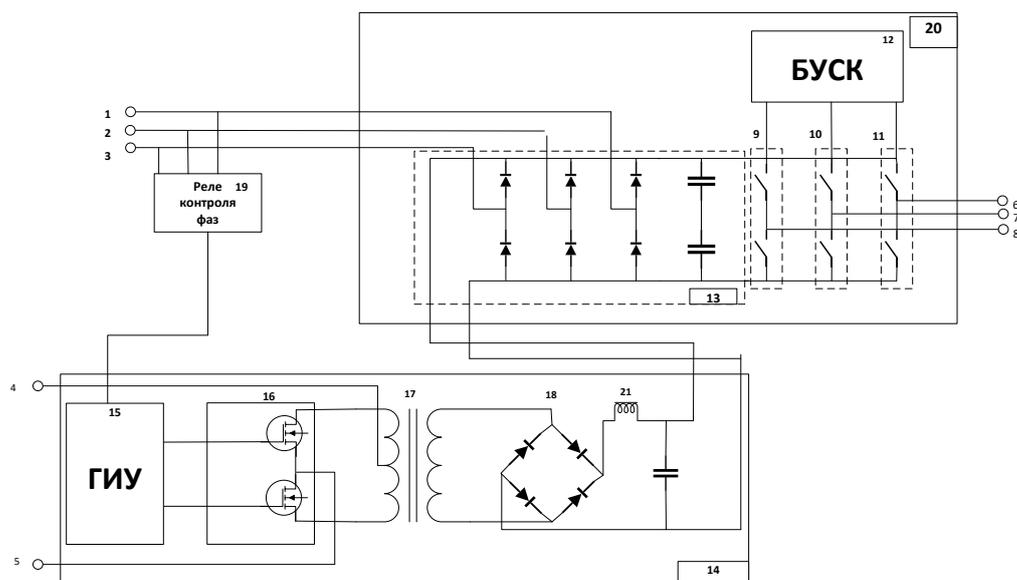


Рис. 4.1 Схема инвертора-частотного преобразователя для трехфазных

Входные выводы 1, 2 и 3 предназначены для подключения основного источника питания переменного тока 220/380 В, 50 Гц. А входные выводы 4 и 5 – для подключения резервного источника постоянного напряжения с аккумуляторной батареей и суперконденсатором. Выходные выводы 6, 7 и 8 служат для подключения трехфазного асинхронного двигателя. Преобразователь 20 содержит три блока 9, 10 и 11 однофазных силовых ключей, блок 12 управления этими ключами и трехфазный выпрямитель 13 с емкостным фильтром. Преобразователь содержит инвертор 14, включающий транзисторы 16 с силовыми ключами на основе MOSFET, генератор 15 управления импульсами повышающего трансформатора 17, вторичные обмотки которого подключены к мостовому выпрямителю 18 с L-C фильтром 21, положительные и отрицательные выходы которого подключены соответственно к положительным и отрицательным выводам трехфазного выпрямителя 13. Входы реле 19 контроля фаз подключаются к входным выводам 1, 2 и 3 основного источника питания, а выходы – к входу генератора 15.

На рисунках 4.2-4.10 представлены соответственно принципиальная электрическая схема, монтажная схема и трехмерная модель каждой составной части инвертора-частотного преобразователя.

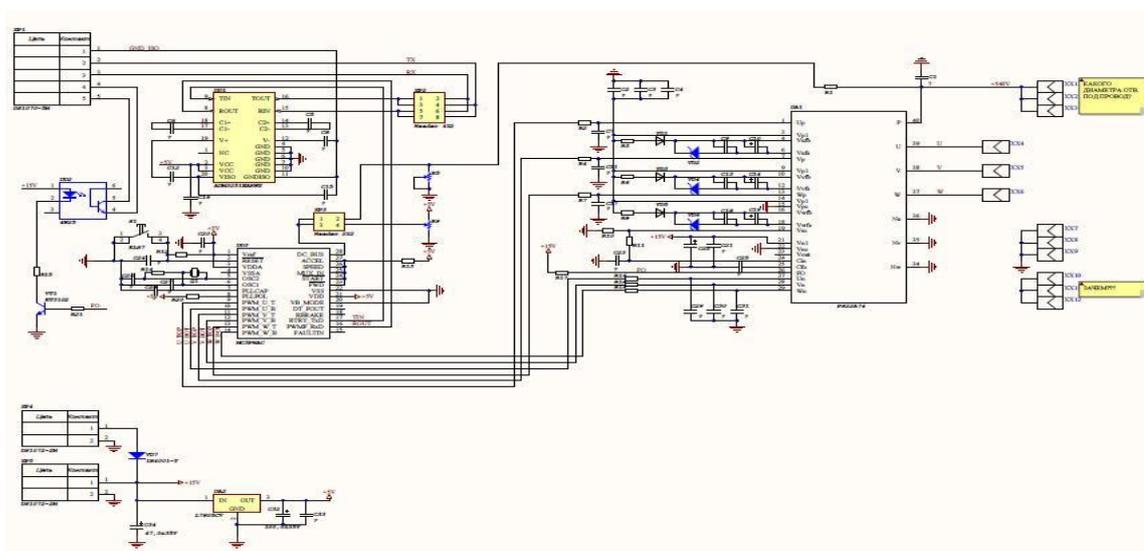


Рис. 4.2 Принципиальная электрическая схема частотного преобразователя

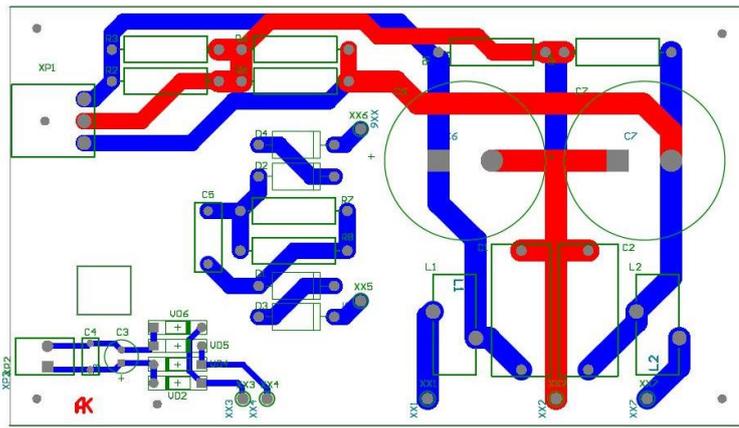


Рис 4.6 Монтажная схема низковольтной части цепей инвертора

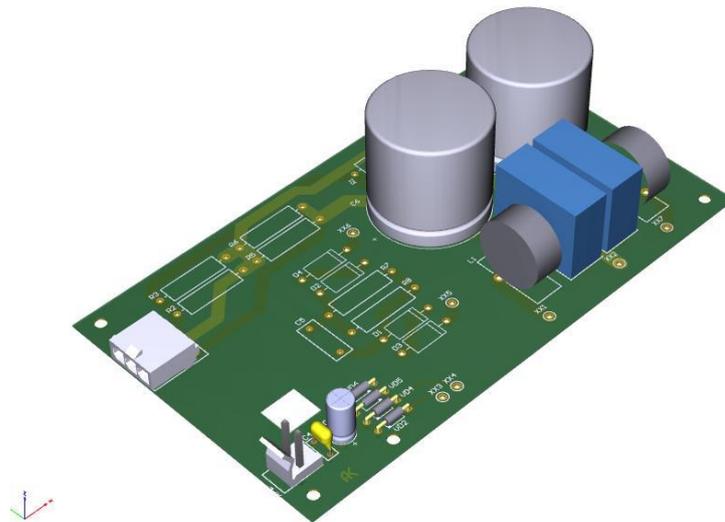


Рис 4.7 Трехмерная модель низковольтной части цепей инвертора

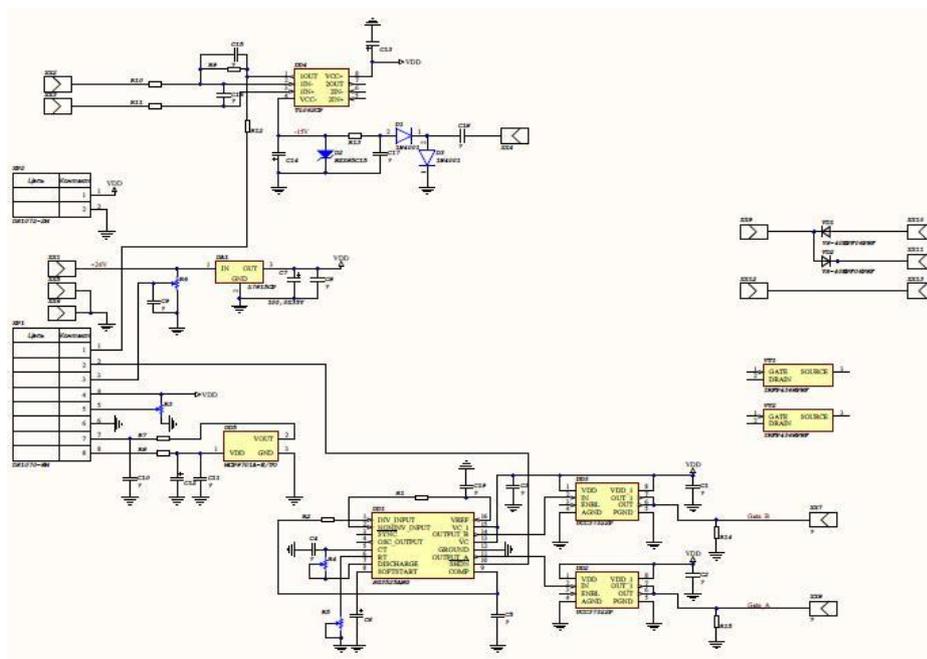


Рис 4.8 Принципиальная электрическая схема высоковольтной части цепей инвертора

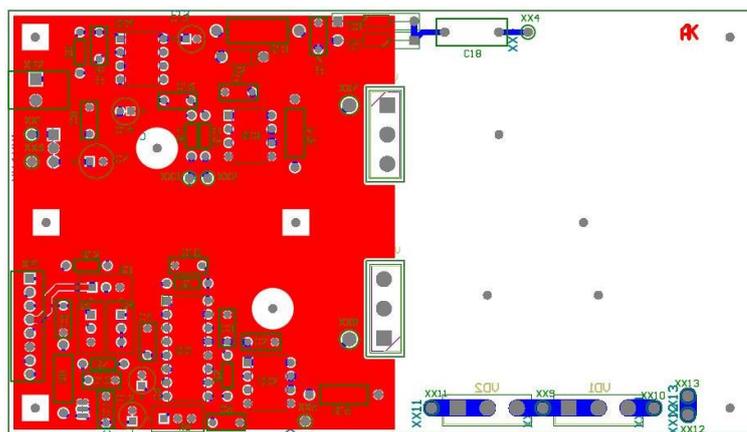


Рис 4.9 Монтажная схема высоковольтной части цепей инвертора

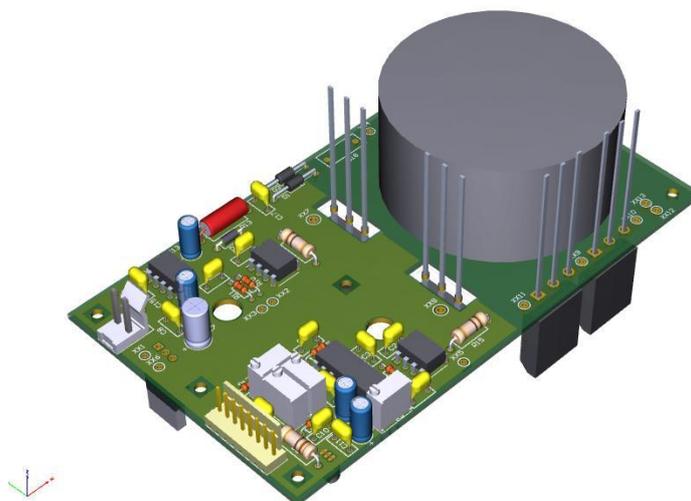


Рис 4.10 Трехмерная модель высоковольтной части цепей инвертора

4.1.2 Программы испытаний и результаты испытаний инвертора-частотного преобразователя

Для испытания источника бесперебойного питания на основе инвертора-частотного преобразователя мощностью 1,5 кВт была разработана программа, включающая следующие пункты.

1. Автономные испытания инвертора.
2. Автономные испытания частотного преобразователя
3. Комплексные испытания инвертора-частотного при изменении питающего напряжения в пределах возможного диапазона

4.1.2.1 Автономные испытания инвертора

В результате испытаний были получены следующие результаты и проведена доработка электрической схемы.

Генератор управляющих импульсов был построен на основе микросхемы SG3525AN. Микросхема SG3525A является широтно-импульсным модулятором в интегральном исполнении. Предназначена для обеспечения улучшенной производительности и уменьшением числа внешних деталей при использовании в проектировании всех видов импульсных источников питания.

В ходе испытаний контролировались следующие характеристики:

- форма выходных импульсов (амплитуда, длительность фронтов, наличие паразитных выбросов, относительное положение противофазных серий на предмет симметрии и отсутствия наложений);
- значение частоты и ее кратковременная и долговременная стабильность;
- значение защитного интервала (dead-time) и диапазон его регулировки;
- длительность промежутка времени «мягкого старта».

Проверка формы импульсов показала, что указанная микросхема генерирует импульсы амплитудой равной напряжению источника питания (15В) с формой близкой к прямоугольной. Длительность фронтов составляет порядка 60нс, что существенно лучше допустимой величины. Паразитные выбросы отсутствуют. Проверка взаимного положения показала, что противофазные серии полностью симметричны и отделены друг от друга с обеих сторон защитным интервалом одинаковой длительности. Защитные интервалы (dead-time) регулируются в пределах от 0.5 до 4.0 мкс.

В результате проверки частоты генератора была скорректирована величина емкости времязадающего конденсатора, так чтобы номинальная

частота 40КГц достигалась в среднем положении подстроечного резистора регулировки частоты.

Стабильность частоты проверялась в кратковременном и долговременном режимах на предмет зависимости от дестабилизирующих факторов (изменение напряжения питания и температуры). Проверки показали, что изменение напряжения питания практически не оказывает влияния на частоту, вследствие питания генератора от стабилизированного источника. По результатам проверки зависимости частоты от температуры был скорректирован тип времязадающего конденсатора по группе ТКЕ. В результате генератор показал достаточную стабильность частоты (в пределах 2%).

В результате проверки длительности интервала «мягкого старта» была уточнена величина емкости времязадающего конденсатора.

В качестве драйвера MOSFET транзисторов была выбрана микросхема UCC37322P исходя из величины максимально допустимого тока, поскольку модули MOSFET транзисторов имеют значительную подзатворную емкость, что приводит к значительным импульсным токам в момент фронтов управляющих импульсов. Драйвер может управлять большинством полевых MOSFET транзисторов в схемах, где нужен максимальный ток Миллера. Это устраняет необходимость в применении навесных элементов и снижает размеры схемы, ее сложность и стоимость.

Микросхема содержит цепи защиты от «залипания» выходного ключа и от электростатического разряда, и имеет функцию включения, дающую больше возможностей в управлении работой схемы.

В ходе испытаний проверялись следующие характеристики:

- форма выходных импульсов
- сохранение работоспособности при работе на емкостную нагрузку, соответствующую подзатворным емкостям MOSFET транзисторов.

Проверка формы импульсов показала, что при работе на чисто активную нагрузку форма импульсов близка к идеальной и совпадает с формой генератора управляющих импульсов.

В результате указанных проверок были определены требования по допустимым максимальным длинам проводников и выводов электронных компонентов, при которых указанные негативные явления не выходят за допустимые пределы. Для проверки сохранения работоспособности драйверов на емкостную нагрузку они были испытаны при подключении конденсаторов со значительно большей емкостью, чем реальная (10мкФ). В указанном режиме не было установлено повреждений и повышение температуры в течение длительного времени (несколько часов).

В качестве эквивалента нагрузки для испытаний MOSFET транзисторов марки IRFP4368PBF была использована чисто активная нагрузка в виде двух ламп накаливания мощностью 400Вт 30В. Благодаря большой токовой способности и низкому сопротивлению канала транзистор IRFP4368PBF используется в качестве силовых ключей в электронных устройствах и там где нужно коммутировать относительно большие токи при небольших напряжениях.

В ходе проверок было установлено, что транзисторы открываются и закрываются в полном соответствии с управляющими импульсами, причем остаточные помехи не приводят к нарушению последовательности переключения транзисторов. Длительность фронтов импульсов на стоках незначительны и не превышают длительность фронтов управляющих импульсов. Остаточное напряжение на стоках открытых транзисторов полностью соответствует характеристикам сопротивления открытых каналов используемых MOSFET транзисторов, указанных в технической документации (1.7 мОм). При этом они рассеивают незначительную мощность, при которой нагрев практически не заметен.

Для расчета трансформатора была разработана методика, реализованная в виде программного комплекса. Методика потребовалась вследствие того,

что к трансформатору предъявляются значительное множество взаимоисключающих требований и применение каких-либо известных методик оказался затруднителен. На рисунке 4.11 показан экран разработанного программного комплекса.

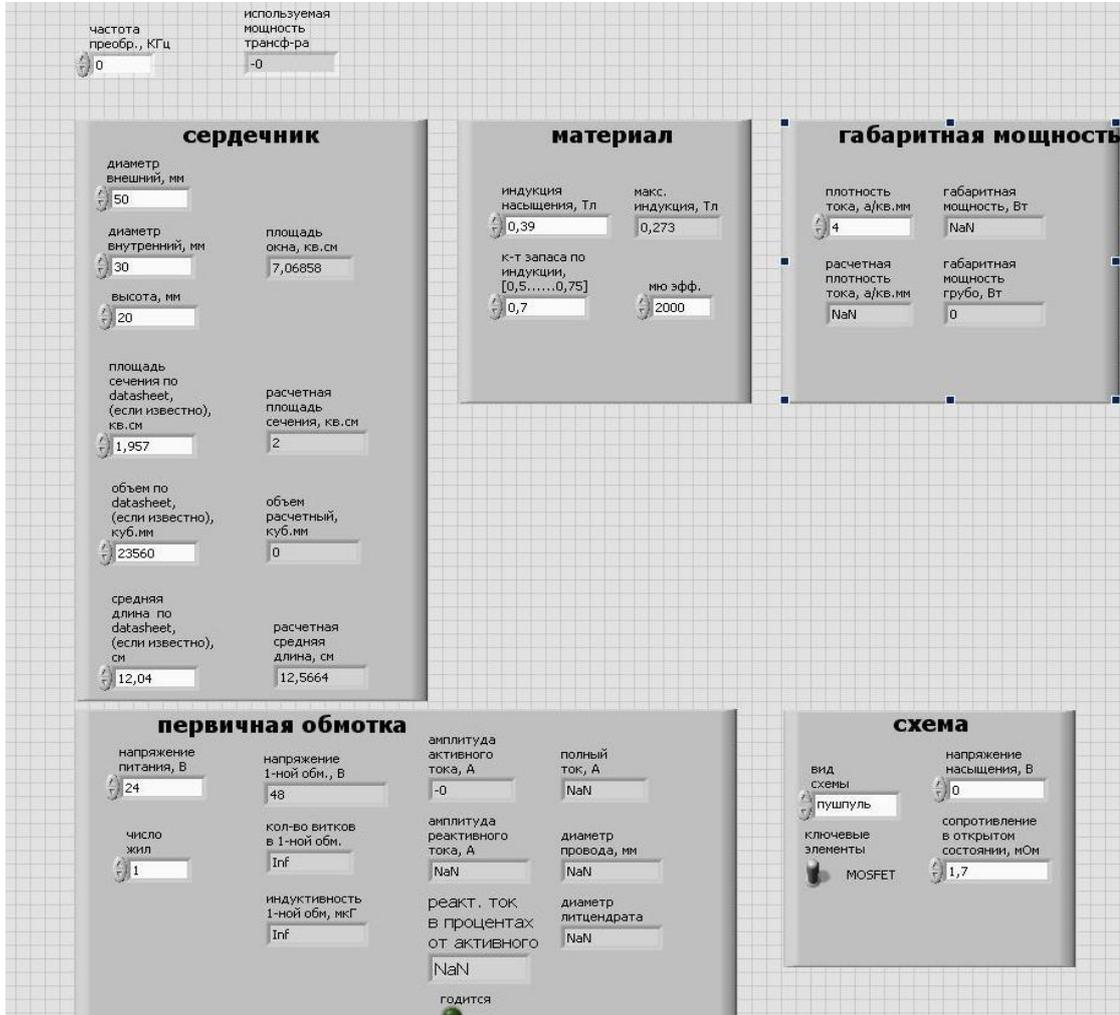


Рис.4.11 Программный комплекс расчета импульсного трансформатора

Расчет показал, что трансформатор, удовлетворяющий указанным требованиям, может быть реализован на основе тороидального ферритового сердечника на основе феррита N87. При этом число витков в первичной обмотке получается жестко определенным и не имеет возможность варьироваться. По этой причине рабочая частота трансформатора строго фиксирована. Было установлено, что форма напряжения на стоках является прямоугольной, но имеет значительный (двукратные) выбросы в моменты закрытия транзисторов по причине наличия индуктивности рассеивания. Выбросы столь значительной величины являются недопустимыми, поскольку

их амплитуда достигает максимально допустимой величины для примененных MOSFET транзисторов. Кроме того, указанные выбросы совершенно аналогично появляются на вторичной обмотке, что приведет к значительному превышению выходного напряжения после выпрямителя на холостом ходу. Поэтому потребовалось разработать комплекс мер для уменьшения выбросов до допустимых величин порядка 15-20%.

Схема уменьшения паразитных выбросов состоит из двух частей, которые подключены к первичной и вторичной обмоткам соответственно. К противоположным выводам первичной обмотки подключена демпферная цепь, состоящая из двух последовательно встречно включенных защитных диодов и параллельной R-C цепи.

Вторичная демпферная цепь состоит из двух одинаковых ветвей по причине того, что вторичной выпрямитель построен по схеме удвоителя. Каждая из ветвей состоит из катушки индуктивности, включенной последовательно с выпрямительным диодом.

В результате проведенных испытаний было установлено, что суммарная мощность выбросов составляет 10 Вт. Рассмотренный комплекс мер позволил снизить амплитуду выбросов до 20% от номинального напряжения.

Для контроля токов был использован трансформаторный метод: токи контролировались не в цепи токов, а в цепи истоков MOSFET транзисторов, для чего вокруг истоковых выводов наматывалось два витка провода, напряжение на котором контролировалось осциллографом. В результате была незначительно скорректирована рабочая частота генератора управляющих импульсов до 46.4 КГц, для подвода режима перемагничивания сердечника вплотную к границам линейного участка В от Н.

Проверка длительности защитного интервала показала, что MOSFET транзисторы имеют пренебрежимо малое время выключения. По этой причине длительность защитного интервала была установлена на минимальное значения в генераторе управляющих импульсов.

Проверка теплового режима проводилась путем измерения превышения температуры трансформатора над температурой окружающей среды в установившемся режиме. По результатам была оценена мощность рассеивания трансформатора, которая в режиме холостого хода практически полностью определялась потерями в сердечнике. Результаты были сравнены с расчетными и оказались ниже на 30%.

Вторичная обмотка рассчитывалась таким образом, чтобы амплитуда напряжения на ней под номинальной нагрузкой составляла 272 В (с учетом падения напряжения на диодах выпрямителя). На холостом ходу амплитуда должна составлять 275В с учетом отсутствия падения напряжения на активном сопротивлении обмоток трансформатора. В результате проверок количество витков вторичной обмотки было увеличено на два витка относительно расчетного и составило 58 витков.

В качестве эквивалента для испытания инвертора была использована чисто активная нагрузка в виде множества ламп накаливания 127 В 150 Вт. Каждая ступень повышения нагрузки состояла из двух указанных ламп, включенных последовательно. При этом их рабочее напряжение 254 В приблизительно соответствовало напряжению вторичной обмотки с некоторым превышением, которое не приводило к перегоранию ламп.

С учетом ступенчатости изменения нагрузки проверки проводились при значениях выходной мощности 300, 600, 900, 1200 и 1500 Вт. Общие результаты представлены в таблице 4.1.

Таблица 4.1

Мощность (Вт)	300	600	900	1200	1500
ΔT транзисторов	0	2-3	6-8	15-18	27-30
ΔT трансформатора	0	0	5	10	18

Анализ таблицы показывает, что при полной нагрузке в условиях максимально возможной температуры окружающей среды 49 градусов температура MOSFET транзисторов и трансформатора не превысит 70

градусов, что существенно ниже допустимых значений по их техническим характеристикам.

При работе инвертора под нагрузкой близкой к максимальной силовые цепи инвертора создают значительные электромагнитные помехи, которые вызывают паразитные наводки напряжения на всех близко расположенных цепях. В результате проверок были определены требования к расположению слаботочных компонентов инвертора, их расстояние от силовых цепей, кроме того, в схему были добавлены несколько блокировочных конденсаторов для уменьшения помех по цепям питания. Также было установлено, что реактивные токи через блокировочные конденсаторы силовых цепей имеют существенное значения, приводящие к нагреву указанных конденсаторов. Вследствие были изменены типы конденсаторов на другие, имеющие меньшее значения эквивалентного последовательного сопротивления, а также увеличения их количества.

В результате принятых комплексных мер слаботочные элементы полностью сохраняют свою работоспособность при нагрузке вплоть до максимальной.

При испытании инвертора под нагрузкой постоянного тока проводились аналогичные предыдущему случаю проверки. Дополнительно к этому проверялось:

- тепловые режимы диодов выпрямителя;
- корректность работы демпферных цепей для сокращения величин паразитных выбросов.

Было установлено, что падение напряжения на диодах выпрямителя, указанное в документации на диоды марки VS-40EPF06PBF и при полной нагрузке составляет 2 В. При этом на них рассеивается порядка 10Вт, в общей сложности, что существенно ниже их максимально допустимой рассеиваемой мощности.

Проверка демпферных цепей показала, что они совместно с демпфирующей цепью первичной обмотки трансформатора уменьшают

величину выбросов до значений порядка 20%, что является допустимым. При этом энергия выбросов утилизируется в виде тепла, выделяемого в основном на резисторах демпфирующей цепи и частично на защитных диодах. Следует отметить, что суммарная мощность потерь за счет накопленной энергии в паразитных индуктивностях не поддается теоретическим расчетам и может быть оценена экспериментальными методами. Проведенные оценки показали, что для данного инвертора они составляют величину порядка 20Вт при максимальной нагрузке, что составляет около 2%.

4.1.2.2. Автономные испытания частотного преобразователя

Блок управления силовых ключей частотного преобразователя был разработан на основе микросхемы МС3РНАС, представляющую микроконтроллер с жесткой программной реализацией, предназначенный для использования в частотных преобразователях для трехфазных асинхронных двигателей.

В ходе испытаний контролировались следующие характеристики:

- параметры выходных сигналов на предмет соответствия параметрам управляющих сигналов блока силовых ключей;
- характеристики широтно-импульсной модуляции на предмет возможного получения после фильтрации выходного напряжения близкого к синусоидальному;
- диапазон регулировки частоты ШИМ, которое определяет скорость вращения электродвигателя;
- вид характеристики $U(F)$, необходимой для правильной работы электродвигателя на пониженных оборотах.

В результате проведенных проверок было установлено, что параметры выходных сигналов соответствуют параметрам входных сигналов для блока силовых ключей. Для проверки соответствия формы был применен временный фильтр в виде R-C цепочки. Контроль с помощью осциллографа показал, что форма получаемого напряжения близка к синусоидальной. Отличие заключается в некотором уплощении синусоиды. Оценка итоговой величины

нелинейных искажений была получена на уровне порядка 5%, что является допустимым (нелинейные искажения стандартной электрической сети находятся в пределах 10-15%).

Проверка диапазона регулирования показала возможность управления скоростью вращения электродвигателя в пределах от 10% до 300% от номинального значения.

Проверка характеристики $U(F)$ показала, что характеристика соответствует требуемому линейному виду и позволяет изменять ее наклон в зависимости от характеристики конкретного электродвигателя.

При проверке частотного преобразователя с задействованным блоком силовых ключей, построенном на основе силовой сборке PS22A74, последний вначале подключался к источнику питания 15В с целью проверки правильности его работы для исключения случаев выхода его из строя при неправильных управляющих сигналах. Данная проверка показала, что ключи работают корректно.

Затем напряжение питания блока силовых ключей было увеличено до 300 В. В качестве источника указанного напряжения использовался временный выпрямитель с фильтром, питающийся от электрической сети 220В. При таком питании параметры выходных сигналов блока силовых ключей соответствуют параметрам трехфазной сети 127/220В. В ходе испытаний были проверены параметры выходных импульсов блока силовых ключей на холостом ходу и затем те же параметры при подключении эквивалентной нагрузки в виде ламп накаливания 127В 150Вт, подключенных по схеме «звезда» с постоянным увеличением нагрузки до номинала. При этом нагрузку можно было ступенчато менять путем добавления трех ламп. Проверка проводилась трех значений мощности 450 Вт, 900 Вт, 1350 Вт. Результаты измерений тепловых режимов представлены в таблице 4.2.

Таблица 4.2

Мощность (Вт)	450	900	1350
ΔT блока силовых ключей	2	4	7

Проверки производились при питании частотного преобразователя с выхода инвертора при штатном напряжении питания 540 В. Параметры выходного напряжения соответствуют трехфазной сети 220/380 В. Объем проверок был аналогичен п. 2.2, за исключением того, что они проводились на одном значении потребляемой мощности 1350 Вт. Причина этого состояла в том, что в качестве эквивалента нагрузки применялись те же лампы 127В 150Вт. Единственной комбинацией из этих ламп, исходя их параметров выходного напряжения (220 В при включении по схеме «звезда» или 380 В при включении по схеме «треугольник») является подключение трех последовательно соединенных ламп между тремя парами фаз. При таком включении блок силовых ключей показал корректную работу. Температурные режимы аналогичны пункту 2.2.

Испытание частотного преобразователя при работе совместно с двигателем на штатной нагрузке проводились путем имитации активной составляющей мощности с использованием эквивалента нагрузки в виде ламп накаливания, указанных выше, подключенных к каждой из трех фаз. При этом реактивную нагрузку создавал непосредственно реальный трехфазный асинхронный электродвигатель.

Указанная методика применялась ввиду отсутствия, стенда позволяющего использовать электродвигатель, работающий с регулируемым моментом нагрузки. Тем не менее, данная методика вполне применима поскольку реактивная мощность, потребляемая электродвигателем, мало зависит от его нагрузки, а активная электрическая мощность не зависит от способа ее создания.

Это позволило провести работоспособности частотного преобразователя с подключенным к нему трехфазным асинхронным двигателем по схеме треугольник. В ходе испытаний проводились следующие проверки:

- корректность работы электродвигателя и регулировка скорости его вращения;

- правильность наклона $U(F)$ при работе на пониженной скорости вращения на предмет перегрева двигателя;
- тепловой режим блока силовых ключей.

В ходе испытаний было установлено, что блок силовых ключей обеспечивает корректную работу электродвигателя, скорость вращения регулируется в заданных пределах. Нагрев двигателя отсутствует вплоть до минимальной скорости вращения. Температурные режимы аналогичны пункту 2.2.

Фильтры были построены по Г-образной схеме, состоящей из одной индуктивности и двух емкостей. При этом два конденсатора, используемые в фильтре в эквивалентной схеме по переменному току включены параллельно, но для симметрии подключены в реальности подключены к положительному и отрицательному полюсам напряжения питания соответственно. Параметры фильтров рассчитывались таким образом, чтобы они обеспечивали существенное ослабление сигнала с частотой 10 кГц, но при этом не оказывали бы заметное сопротивление для частоты соответствующих максимальным скоростям вращения двигателя (150Гц).

При этом к катушке помимо величины индуктивности предъявляется дополнительное требование: отсутствие насыщения при максимальной мощности. В качестве указанных катушек удалось применить промышленно выпускаемые индуктивности.

Проверки проводились в два этапа. На первом этапе питание блока силовых ключей осуществлялось от напряжения 15 В, фильтры подключались без нагрузки. Контролировалась форма выходного напряжения на предмет соответствия синусоидальной форме и отсутствия высокочастотной составляющей широтно-импульсной модуляции.

Также проводилась проверка корректности расчета фильтра на предмет величин реактивных токов с целью исключения выхода из строя блока силовых ключей при питании штатным напряжением. Указанная проверка проводилась путем сравнения тока, потребляемого блоком силовых ключей

при подключенных фильтрах по отношению к указанному току при отключенных фильтрах. Проверка показала, что потребляемый ток при подключенных фильтрах увеличивается на 10%.

В результате был сделан вывод о возможности проведения испытаний на штатном напряжении питания блока силовых ключей. Проверка фильтров на штатном напряжении не выявила отклонений в работе блока силовых ключей.

4.1.2.3. Комплексные испытания инвертора-частотного преобразования при изменении питающего напряжения в пределах возможного диапазона

Возможный диапазон изменения питающего напряжения определялся исходя из того, что в качестве источника питания будут применяться батареи литий-ионных аккумуляторов, состоящие из 7 элементов. Максимальное напряжение элемента при 100% зарядке составляет 4.2 В, а минимально допустимое 3.2 В. При этом получается, что питающее напряжение может меняться в диапазоне от 22.4 В до 29.4 В. При проведении испытаний использовалась полностью заряженная батарея. Преобразователь испытывался под нагрузкой 600 Вт до достижения минимально допустимого напряжения батареи. При этом контролировалось сохранение работоспособности и диапазон изменения выходного напряжения. Было установлено, что преобразователь сохраняет работоспособность при питании от напряжения в указанных пределах. Напряжение на выходе изменялось в пределах от 225 до 215 В.

4.2 Техническое описание источника бесперебойного питания на основе инвертора-частотного преобразователя

Основные технические характеристики представлены в таблице 4.3[93].

Таблица 4.3 Основные технические характеристики

№	Наименование параметра, единица измерения	Значение, диапазон
1	Напряжение сети, В	3Ф 380+114-190
2	Напряжение литиевой аккумуляторной батареи (ЛАБ), В	150....210
3	Напряжение на конденсаторах, В	260.....700
4	Мощность нагрузки , кВт	0.5.....7.5
5	Кратность пускового тока электропривода	3.....7
6	Ток предварительного заряда ЛАБ, % ном.	10
7	Ток основного заряда ЛАБ, % ном.	50
8	Ток разряда ЛАБ, не более, % ном.	500
9	Точность балансировки секций ЛАБ, мВ	10
10	Время закрытия запорной арматуры, с	30
11	Время отсутствия напряжения сети, час	До 72
12	Количество команд на работу ЗАТ при отсутствии сети	До 15
13	Точность измерения телеметрических параметров, %	0.5
14	Количество параметров в телеметрическом кадре	22
15	Дальность радиолинии, км	10

Система управления и контроля обеспечивает:

- работу электропривода перегрузки запорной арматуры как при наличии напряжения питающей сети, так и при его отсутствии, в критериях завышенной перегрузки на привод;

- - перетоки энергии меж выпрямителем, литиевой аккумуляторной батареи и батареи на базе суперконденсаторов в рамках режимов, обозначенных в таблице 4.3;

текущий контроль характеристик работы системы при заряде, разряде и хранении, также вещание текущих итогов на систему управления по радиоканалу;

- защиту составных частей от КЗ, переразряда и перезаряда;
- текущую диагностику состояния главных частей и устройств и выдачу итогов на систему управления по радиоканалу.

Увеличение практического использования такой системы поддерживается частотным управляемым инвертором. Устройство предназначено для питания стандартного трехфазного асинхронного мотора 220/380В от источника постоянного тока $24В \pm 15\%$ с возможностью регулирования частоты вращения в границах от -90 до +400% от номинальной частоты вращения (для самого всераспространенного двигателя с номинальной частотой вращения 2800 об/мин. частота вращения изменяется в границах от 280 до 11200 об/мин.). Устройство имеет возможность использоваться для питания оборудования, содержащего трехфазные асинхронные двигатели , требующие управления скоростью вращения путем регулирования частоты питающего напряжения в последующих вариантах:

- для питания трехфазных асинхронных двигателей в пространствах, где не имеется трехфазная сеть 220/380В;
- для обеспечения бесперебойной работы оборудования между делом отключения главной питающей сети [93].

ОСНОВНЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ИНВЕРТОРА

1. Напряжение питания – 24В постоянного тока $\pm 15\%$
2. Выходное напряжение – 220/380В чистая синусоида
3. Мощность номинальная 1,5 кВт, максимальная 2,5кВт
4. КПД на номинальной мощности – 94%
5. Диапазон регулировки частоты – 5Гц- 200Гц.
6. Режим работы при мощности, не превосходящей номинальную – продолжительный, при максимальной мощности – 15 мин.

7. При работе двигателя на пониженной скорости гарантирует автоматическую зависимость напряжения от частоты.

8. Обеспечивает возможность рекуперации энергии торможения[93].

В результате разработана конструкция и проведены испытания гибридного интеллектуального источника тока на основе ХИТ, СКС, системы контроля и управления (СКУ), которая обеспечивает нулевое время переключения от централизованного, сетевого питания на систему бесперебойного питания (рис.4.12.). Однако СКУ и другие элементы гибридного источника питания снижают его параметры по удельной энергоёмкости, что делает ещё более актуальной проблему разработку ХИТ и СКС с более высокой удельной энергоёмкостью.



а

б

Рис.4.12 а-экспериментальный стенд испытания гибридного интеллектуального источника тока на основе ХИТ, СКС, системы контроля и управления для запорной арматуры трубопроводного транспорта б-интеллектуальный источник накопления хранения и транспортировки электрической энергии.

Выводы

1. Разработана конструкция и проведены испытания гибридного интеллектуального источника тока на основе ХИТ, СКС, системы контроля и управления (СКУ), которая обеспечивает нулевое время переключения от централизованного, сетевого питания на систему бесперебойного питания.

2. Безопасность при накоплении, хранении и транспортировке обеспечивается встроенной системой контроля и управления, которая в широких пределах обеспечивает управление принимаемой и выделяемой мощностью.

3. Гибридный интеллектуальный источник тока на основе ХИТ, СКС, системы контроля и управления (СКУ) обеспечивает оперативный сбор, перераспределение и стабильность подачи электроэнергии и эффективную систему её учёта, хранения, распределения и потребления.

4. Гибридный интеллектуальный источник тока на основе ХИТ, СКС, системы контроля и управления (СКУ) подсоединяется к электроприводу асинхронного двигателя запорной арматуры трубопроводного транспорта и обеспечивает её работу при отключении основной сети.

Основные результаты и выводы:

1. Математическая модель накопления электрической энергии в электролитической ячейке позволяет сделать вывод, что накопление энергии происходит за счёт изменения энергии электронов, принимающих участие в химическом процессе или накапливающихся в ДЭС. Установлено, что в результате формирования наноструктуры на высокоразвитой поверхности материала, появляется возможность снижения удельной плотности тока при сохранении токовой нагрузки на ячейки, что приводит к снижению в ней выделения тепла и, соответственно, повышению уровня безопасности в процессе работы. Химический потенциал молекулы в окружении своих соседей, создающих некоторое эффективное поле E , равен работе поляризации этой молекулы.

2. На наноструктурированной границе раздела сред, где напряженность электрического поля может превышать $10^6 \div 10^7$ в, вклад в общую поляризацию индуцированных дипольных моментов будет более значительным за счёт индуцированной (наведенной) поляризации. В результате на наноструктурированной границе раздела сред, уравнение химический потенциал молекулы в окружении своих соседей, может быть существенно больше, чем на гладкой поверхности.

3. Предлагаемая Физика - математическая модель позволяет определить основные факторы, определяющие энергоёмкость электролитической ячейки. Повышение энергоёмкости таких систем достигается за счет подбора свойств рабочего тела и капиллярно-пористой матрицы. Используя в качестве вещества с большим объемом порового пространства, когда диаметр пор составляет $10 \div 15$ мкм, можно в 1 г матрицы получать тысячу и более квадратных метров поверхности. Таким образом, работа, совершаемая межфазной поверхностью, может достигать значений соизмеримых с работой, совершаемой при химических превращениях. В результате возможна интеграция энергии химической ($A_{ix.p.}$) и энергии образования поверхности (A_{is}).

4. Анализ механизмов накопления электрической энергии в гибридных конденсаторах, использующих два механизма накопления энергии (в ДЭС и за счет протекания химических реакций) позволяет сделать вывод о высокой перспективе использования тонкоплёночных технологий для создания нового поколения накопителей энергии на основе гибридных конденсаторных структур.

5. Разработан комплекс вакуумных тонкоплёночных нанотехнологий создания электродных материалов для источников тока, позволяющий реализовывать перспективную технологию создания нового поколения электродных материалов на основе гибкой углеродной матрицы с высокоразвитой поверхностью.

6. Тонкоплёночные технологии, в отличие от толстоплёночных технологий, позволяют более эффективно использовать свойства поверхности, применяя наноструктурированные материалы и конструкции. В этом случае увеличивается число конструктивно–технологических решений, обеспечивающих создание устройств, накапливающих электрическую энергию. Наряду с традиционными ХИТ и СКС появляются конденсаторы с псевдоёмкостью и гибридные конденсаторы, которые интегрируют оба механизма накопления в системе электрической энергии (за счет проведения химических реакций и накопления энергии в двойном электрическом слое)

7. Анализ полученных результатов удельных энергоемкостей сверхъёмких конденсаторных структур (СКС), гибридных СКС на основе кобальтата лития и конденсаторов с псевдоёмкостью, изготовленных на основе оксида марганца и испытанных в одинаковых условиях, а так же имеющих одинаковую конструкцию, показывает, что удельные энергоемкости гибридных СКС на основе кобальтата лития и конденсаторы с псевдоёмкостью на основе оксида марганца, имеют значения превышающие удельную энергоемкость СКС в 4,5 и 4,8 раза соответственно.

8. Разработана конструкция и проведены испытания гибридного интеллектуального источника тока на основе ХИТ, СКС, системы контроля и управления (СКУ), которая обеспечивает нулевое время переключения от централизованного, сетевого питания на систему бесперебойного питания. Безопасность при накоплении, хранении и транспортировке обеспечивается встроенной системой контроля и управления, которая в широких пределах обеспечивает управление принимаемой и выделяемой мощностью.

10. Систем хранения и накопления электрической энергии соответствует требованиям «цифровой экономики». Которые, в первую очередь, определяются эффективной системой учёта, хранения, распределения и потребления энергии. Она обеспечивает оперативный сбор, перераспределение и стабильность подачи электроэнергии.

11. Гибридный интеллектуальный источник тока на основе ХИТ, СКС, системы контроля и управления (СКУ) подсоединяется к электроприводу асинхронного двигателя запорной арматуры трубопроводного транспорта и обеспечивает её работу при отключении основной сети.

Список использованных источников

1. Слепцов В.В., Зинин Ю.В., Дителева А.О. Перспективы развития мобильной энергетики // Успехи в химии и химической технологии. 2019, т. XXXIII, № 1, с.28-30.
2. Склезнёв А.А. Анализ основных тенденций развития химических источников тока и других накопителей энергии // Отчёт, шифр «ТОК», Москва, 2017
3. Гоффман В.Г., Гороховский А.В., Бурте Э.П., Слепцов В.В., Горшков Н.В., Ковынева Н.Н., Викулова М.А., Никитина Н.В. Модифицированные титановые электроды для накопителей энергии // Электрохимическая энергетика, 2017, №.4, с. 225-234.
4. Хоан Ву Дык Исследование и разработка тонкоплёночных многослойных электролитических ячеек. // Дисс. ... канд. техн. наук. М., 2017.
5. Кицюк Е.П. Исследование и разработка процессов формирования наноструктурированных электродов электрохимических устройств накопления энергии // Дисс. ... канд. техн. наук. М., 2017.
6. В.В. Ворожейкин// Применение суперконденсаторов EDLC в возобновляемой энергетике. Мировая практика/ Энергосбережение журнал–2016.
7. Александр Деспотули, Александра Андреева. Суперконденсаторы для электроники (часть 1) // Современная электроника – №5. 2006.
8. Conway B.E. Electrochemical supercapacitors: scientific fundamentals and technological applications // New York: Springer, 1999. 698 p.
9. Burke A. Ultracapacitors: why, how, and where is the technology // Journal of Power Sources. 2000. Vol. 91. P. 37-50.
10. Rolison D.R., Nazar L.F. High performance electrochemical capacitors from aligned carbon nanotube electrodes and ionic liquid electrolytes // MRS Bulletin. 2011. Vol. 36. P. 486-493.
11. Kotz R., Carlen M. Principles and applications of electrochemical capacitors // Electrochimica Acta. 2000. Vol. 45, N 15-16, P. 2483-2498.

12. Т. А. Писарева. Физические основы накопления энергии и электродные материалы электрохимических конденсаторов // Физика и химия – 2014. Вып. 3.
13. Д. Д. Аманбае. Анализ гибридного источника энергии на основе суперконденсаторов и топливных элементов // Отчет на предприятии ООО «Тайтэн Пауэр Солюшн» - 2016
14. Nesscap Ultracapacitors, Supercapacitors & Modules // [Online]. Available: http://www.nesscap.com/ultracapacitor/EDLC/Supercapacitor/Small_cell_superpacitor_family/Lead_wired_capacitor.jsp. [Accessed: 02 - Jun - 2016].
15. K. Naoi, P. Simon, New Materials and New Configurations for Advanced Electrochemical Capacitors // Journal of the Electrochemical Society Interfaces, 2008. 17: p. 4.
16. Conway, B. E. Transition from “Supercapacitor” to “Battery” Behavior in Electrochemical Energy Storage // Journal of The Electrochemical Society. – 1991. – V. 138. – No. 6. – P. 1539.
17. Anthony J. Stevenson, Denys G. Gromadskyi, Di Hu, Junghoon Chae, Li Guan, Linpo Yu, and George Z. Chen. Supercapatteries with Hybrids of Redox Active Polymers and Nanostructured Carbons // 2015 Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Boschstr. 12, 69469 Weinheim, Germany
18. Conway, B.E. Electrochemical Supercapacitors // Springer, New York (1999).
19. Chae J.H., Ng K.C., and Chen G.Z.. Nanostructured materials for the construction of asymmetrical supercapacitors // Proc. Inst. Mech. Eng., Part A: J. Power Energy, 224, 479–502(2010).
20. Peng, C., Zhang, S., Jewell, D., and Chen, G.Z. (2008). Carbon nanotube and conducting polymer composites for supercapacitors // Prog. Nat. Sci., 18, 777 – 788.
21. Xu Y, Lin Z and Zhong X et al. Holey graphene frameworks for highly efficient capacitive energy storage // Nat Commun 2014; 5: 4554.
22. Zhu Y, Murali S and Stoller MD et al. Carbon-based supercapacitors produced by activation of graphene // Science 2011; 332: 1537–41.

23. Kim T, Jung G and Yoo S et al. Activated graphene-based carbons as supercapacitor electrodes with macro- and mesopores // ACS Nano 2013; 7: 6899–905.
24. Giri S, Ghosh D and Das CK. In situ synthesis of cobalt doped polyaniline modified graphene composites for high performance supercapacitor electrode material // J Electroanal Chem 2013; 697: 32–45.
25. Wu S, Chen W and Yan L. Fabrication of a 3D MnO₂/graphene hydrogel for high-performance asymmetric supercapacitors // J Mater Chem A 2014; 2: 2765–72.
26. Kai LengFan ZhangLong ZhangTengfei ZhangYingpeng WuYanhong LuYi HuangYongsheng Chen. Graphene-based Li-ion hybrid supercapacitors with ultrahigh performance // Nano Research, August 2013, Volume 6, Issue 8, pp 581–592
27. Jon Ajuria, Maria Arnaiz, Cristina Botas, Daniel Carriazo, Roman Mysyk, Teofilo Rojo, Alexandr V.Talyzin, Eider Goikolea. Graphene-based lithium ion capacitor with high gravimetric energy and power densities // Journal of Power Source Volume 363, 30 September 2017, Pages 422-427
28. Lee S.-W., Kim J., Chem S. and etc. Carbon nanotube/manganese oxide ultrathin film electrodes for electrochemical capacitors // ACS Nano. 2010. Vol. 4, N 7. P. 3889-3896.
29. Ghosh A., Ra E.J., Jin M. and etc. High pseudocapacitance from ultrathin V₂O₅ films electrodeposited on self-standing carbon-nanofiber paper // Advanced Functional Materials. 2011. Vol. 21, N 13. P. 2541-2547.
30. Fang W.C. Synthesis and electrochemical characterization of vanadium oxide/carbon nanotube composites for supercapacitors // Advanced Functional Materials. 2008. Vol. 112, N 30. P. 11552-11555.
31. Wang W.-C., Casalongue H.S., Liang Y., Dai H. Ni(OH)₂ nanoplates grown on graphene as advanced electrochemical pseudocapacitor materials // Journal of the American Chemical Society. 2010. Vol. 132, N 21. P. 7472-7477.
32. Харанжевский Е.В., Писарева Т.А. Дисперсность материалов электрохимических конденсаторов, полученных маханоактивацией и

лазерным спеканием систем Al–C // Коллоидный журнал. 2012. Т. 74, No 3. С. 400-407.

33. An J., Liu J., Ma Y. and etc. Fabrication of graphene/polypyrrole nanotube/MnO₂ nanotube composite and its super-^[11]capacitor application // The european physical journal applied physics. 2012. Vol. 58, N 3. P. 30403-30412.

34. Hou Y., Cheng Y., Hobson T., Liu J. Design and synthesis of hierarchical MnO₂ nanospheres/carbon nano- tubes/conducting polymer ternary composite for high performance electrochemical electrodes // Nano Letters. 2010.

35. Battery University. BU-205: Types of Lithium-ion. [В Интернете] http://batteryuniversity.com/learn/article/types_of_lithium_ion.

36. Q. Xiao, B. Li, F. Dai, L. Yang, M. Cai. Application of Lithium Ion Batteries in Vehicle Electrification // Electrochemical Energy: Advanced Materials and Technologies. 2016 г.

37. P. Kurzweil, O. K. Dietlmeier. Elektrochemische Speicher: Superkondensatoren, Batterien, Elektrolyse-Wasserstoff, Rechtliche Grundlagen // Springer Fachmedien Wiesbaden. 2015 г.

38. Kurzweil, P. Post-Lithium-Ion Battery Chemistries for Hybrid Electric Vehicles and Battery Electric Vehicles //Advances in Battery Technologies for Electric Vehicles. Elsevier Ltd., 2015 г.

39. J. Dahn, G. M. Ehrlich. Lithium-Ion Batteries. Linden's Handbook of Batteries: 4th edition // McGraw-Hill Companies, 2011 г.

40. Johnson Matthey. Battery Systems // Our Guide to Batteries. 2012.

41. M. Hocking, J. Kan, P. Young, C. Terry, D. Begleiter. Welcome to the Lithium-Ion Age: DB Global Markets // Research. б.м.: Deutsche Bank, 2016.

42. Козадеров, О. А. Современные химические источники тока // Уч. пособие – 2-е изд., стер. Санкт-Петербург: Лань, 2017. ISBN 978-5-8114-2121-3.

43. Miller JR and Simon P. Materials science: electrochemical capacitors for energy management// Science 2008; 321: 651–2.

44. Xuli Chen, Rajib Paul, Liming Dai. Carbon-based supercapacitors for efficient energy storage // National Science Review, Volume 4, Issue 3, May 2017, Pages 453–489. DOI: 10.1093/nsr/nwx009.
45. Jian Li, Xiaoqian Cheng, Alexey Shashurin, Michael Keidar. Review of Electrochemical Capacitors Based on Carbon Nanotubes and Graphene // Graphene Vol.1 No.1, July 24, 2012.
46. Xu H, Hu X and Yang H et al. Flexible asymmetric micro-supercapacitors based on Bi₂O₃ and MnO₂ nanoflowers: large areal mass promises higher energy density // Adv Energy Mater 2015; 5: 1401882.
47. Zandi M. et al. Energy management of a fuel cell/supercapacitor/battery power source for electric vehicular applications // IEEE transactions on vehicular technology. – 2011. – T. 60. – №. 2. – C. 433-443.
48. Burke A., Miller M. The power capability of ultracapacitors and lithium batteries for electric and hybrid vehicle applications //Journal of Power Sources. – 2011. – T. 196. – №. 1. – C. 514-522.
49. Thounthong P. et al. Energy management of fuel cell/solar cell/supercapacitor hybrid power source //Journal of power sources. – 2011. – T. 196. – №. 1. – C. 313-323.
50. Rehman S. et al. Feasibility study of a wind–pv–diesel hybrid power system for a village //Renewable Energy. – 2012. – T. 38. – №. 1. – C. 258-268.
51. Lin W. M., Hong C. M., Chen C. H. Neural-network-based MPPT control of a stand-alone hybrid power generation system //IEEE transactions on power electronics. – 2011. – T. 26. – №. 12. – C. 3571-3581.
52. Lahyani A. et al. Battery/supercapacitors combination in uninterruptible power supply (UPS) // IEEE transactions on power electronics. – 2013. – T. 28. – №. 3. – C. 1509-1522.
53. Zhan Y., Wang H., Zhu J. Modelling and control of hybrid UPS system with backup PEM fuel cell/battery // International Journal of Electrical Power & Energy Systems. – 2012. – T. 43. – №. 1. – C. 1322-1331.

54. Nehrir M. H. et al. A review of hybrid renewable/alternative energy systems for electric power generation: Configurations, control, and applications // IEEE Transactions on Sustainable Energy. – 2011. – Т. 2. – №. 3. – С. 392-403.
55. Balaguer I. J. et al. Control for grid-connected and intentional islanding operations of distributed power generation // IEEE transactions on industrial electronics. – 2011. – Т. 58. – №. 1. – С. 147-157.
56. Jain P. et al. A review of high-frequency power distribution systems: for space, telecommunication, and computer applications // IEEE Transactions on Power Electronics. – 2013. – Т. 29. – №. 8. – С. 3852-3863.
57. Alfares A., Niapour S. M., Amirabadi M. High frequency AC microgrid based on a highly reliable single-stage converter // Energy Conversion Congress and Exposition (ECCE), 2015 IEEE. – IEEE, 2015. – С. 2361-2367.
58. Herbst J. D., Gattozzi A. L. MVDC and HFAC Electric Power System Architectures for the Transformable Sea Base Connector (T-Craft) // CEM Publications. – 2011.
59. Díaz-González F. et al. A review of energy storage technologies for wind power applications // Renewable and sustainable energy reviews. – 2012. – Т. 16. – №. 3. – С. 2154-2171.
60. Vangari M., Pryor T., Jiang L. Supercapacitors: review of materials and fabrication methods // Journal of Energy Engineering. – 2012. – Т. 139. – №. 2. – С. 72-79.
61. Upadhyay S., Sharma M. P. A review on configurations, control and sizing methodologies of hybrid energy systems // Renewable and Sustainable Energy Reviews. – 2013. – Т. 38. – С. 47-63.
62. Слепцов В.В. «Физико-химические основы наноматериалов и нанотехнологий» // ООО «Сам Полиграфист» Москва 2015г.
63. Р. Салем «Физическая химия. Начала теоретической электрохимии» // Издательство: "КомКнига" 2009 г.
64. Б. Б. Дамаскин, О. А. Петрий, Г. А. Цирлина. «Электрохимия» издательство «Химия» 2010г.

65. Льюис Дж. Рендил.М «Химическая термодинамика». Издательств «ОНТИ Химтеорет» Москва 1936 г.
66. Салем Р.Р. «Теория двойного слоя» // Издательство Физматлит Москва 2003 г.
67. Антропов Л.И. «Теоретическая электрохимия» // Издательство «Высшая школа», Москва 1975 г.
68. Матвеев А.Н. «Электричество и магнетизм» // Издательство Лань Санкт-Петербург-Москва 2010 г.
69. Б. И. Седунов, Д. А. Франк-Коменецкий «Диэлектрическая проницаемость биологических объектов» // Успехи физических наук, апрель 1963г. т. LXXIX, вып. 4 стр. 617-639.
70. Мэлвин-Хьюз Э.А. «Физическая химия» // Издательство И.Л Москва 1962г.
71. Герасимов Я.И; Древинг В.П; Еремин Е.Н и др общ.ред Герасимов А.А. «Курс физической химии» // Издательство Химия, Москва 1969 г.
72. Пригожин М. и Дефэй Р. «Химическая термодинамика» // Издательство «Бином» Москва 2010г.
73. Фихтенгольц Г.М «Курс дифференциального и интегрального исчисления» // Издательство «Физико-математической литературы» Москва 1969 г.
74. Р. Фейман Р., Лейтон М. Сэндс Фейнмановские лекции по физике, т.5,электричество // Издательство «МИР»М.1966г. стр. 145-147.
75. Б.А.Беляев, Н.А.Дрокин Спектры импеданса тонких пермалоевых пленок с nanoостровковой структурой // Физика твердого тела,2012,том 52, вып.2 стр.340-346,13,15.
76. Раков Э.Г. Химия и применение углеродных нанотрубок // Успехи химии, 2001.-Т.70. №10. С.934-967.
77. Справочник под ред. И.С. Григорьева, Е.З. Мелихова, «Физические величины» // Издательство Энергоатомиздат, Москва, 1991г.

78. Фенолов В.Б. Пористый углерод.- Новосибирск: ИК СО РАН, 1995.- 513с.
79. Холобова В.А. Каталитический синтез углеродных материалов и их применение в катализе // Соровск. образ. журн., 1997. №5. С.35-42.
80. 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.
81. Францевич И.Н. Анодные покрытия на металлах и анодная защита// Киев: Наковадумка.-1985. 280 с.
82. В.П. Бонч-Бруевич, С.Г. Калашников «Физика полупроводников» // Издательство «Наука», Москва, 1977 г.
83. Patermarakis G. Interpretation of the promoting effect of sulphate salt additives on the development of nonuniform pitted porous anodic Al₂O₃ films in H₂SO₄ electrolyte by a transport phenomenon analysis theory // Corro. Sci.- 2002. V.44. P.1737.
84. Кукушкин Дмитрий Юрьевич. Исследование и разработка электроимпульсного метода наноструктурирования жидких сред наночастицами металлов // Дисс. ... канд. техн. наук. М., 2019.
85. Потенциостат-гальваностат: руководство по эксплуатации. – СПб. Вольта, 2011. -43с
86. Виноградова С.С., Исхакова И.О., Кайдриков Р.А., Журавлев Б.Л. Метод импедансной спектроскопии в коррозионных исследованиях. - Казань: КНИТУ, 2012. - 96 с.
87. Houyi Ma, Xiaoliang Cheng, Guiqiu Li, Shenhao Chen, Zhenlan Quan, Shiyong Zhao, Lin Niu. The influence of hydrogen sulfide on corrosion of iron under different conditions // Corrosion Science. – 2000. - V. 42. – P. 1669-1683.
88. Battery University. BU-205: Types of Lithium-ion // [В Интернете] http://batteryuniversity.com/learn/article/types_of_lithium_ion.
89. Warner, J. The Handbook of Lithium-Ion Battery Pack Design: Chemistry, Components, Types, and Terminology // Elsevier Inc. 2015 г.

90. V. V. Sleptsov, N. K. Kulikov, Kyaw Zaw Lwin, P. A. Shchu, V. A. Govorov and D. Yu. Kukushkin. Thin-film coating technologies on porous materials for chemical current sources // 18th International Conference "Aviation and Cosmonautics – 2019: IOP Conference Series: Materials Science and Engineering, Vol. 868 (2020) 012014 (Scopus)
91. V. V. Sleptsov, M. N. Ushkar, Yu. V. Zinin, P. A. Shchu, A. O. Diteleva and K. Z. Lwin. Study of the specific energy of universal electrode materials for hybrid ultra-high-volume capacitor systems // 18th International Conference "Aviation and Cosmonautics – 2019: IOP Conference Series: Materials Science and Engineering, Vol. 868 (2020) 012013. (Scopus)
92. EIS Spectrum Analyser. Available at: <http://www.abc.chemistry.bsu.by/vi/analyser/> (accessed 18 February 2020).
93. Слепцов В. В., Зинин Ю.В., Дителева А.О.. Перспективы развития мобильной энергетики // Химическая промышленность сегодня, 3/2019 стр 48-53.