

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

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»

Автореферат диссертации
на соискание учёной степени кандидата технических наук

Научный руководитель
профессор, д.т.н., Слепцов Владимир Владимирович

Москва – 2020

Общая характеристика работы

Актуальность работы

Сегодня можно смело утверждать, что все, проводимые руководством страны, реформы промышленности приоритетно направленные на развитие таких важных направлений как лидерство в энергетике, рост высокотехнологичных отраслей, совершенствование военной техники, транспорт, 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 энергетики должна максимально соответствовать основным стратегическим вызовам современного общества.

Перспективы развития мировой энергетики основываются на широком использовании возобновляемой энергии (ВЭ) и ростом эффективности и экологичности при использовании и генерации энергии.

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. Исключение составляет позиции по росту 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), а в последнее время начинает проявляться интерес к сверх ёмким

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 BMPOWER (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.

Целью работы являлась разработка и исследование перспективной конструкции гибридных конденсаторов и интеллектуальной системы накопления, хранения и транспортировки электрической энергии, интегрирующих два механизма накопления электрической энергии, в двойном электрическом слое и за счёт протекания химических процессов.

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 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, состоящего из ХИТ, СКС и системы контроля и управления (СКУ)

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

Научная новизна работы:

1. Теоретически изучены физико-химические основы и создана физико-математическая модель накопления электрической энергии в гибридных конденсаторных структурах, в которых энергия накапливается в ДЭС и за счет протекания химических процессов.

Установлено, что в результате формирования наноструктуры на высокоразвитой поверхности электродного 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 поверхностью (более $1000 \text{ м}^2/\text{г}$) 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°C, теряет 3,5% своей массы, а модифицированная титаном ткань типа «Бусофит140» теряет 2,5% своей массы, и процесс вплоть до 1000°C является экзотермическим. Модификация ткани типа «Бусофит» позволяет увеличить ёмкость конденсатора в 2-3 раза. Дополнительная модификация в растворах увеличивает величину потенциалов до 6,0 В и удельную ёмкость электродного материала до 40-60 Ф/г. При этом значение запасённой удельной энергии в электролитической ячейке может равняться 50-70 Вт·час/кг, а 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. Созданы теоретические основы повышению уровня безопасности работы гибридных конденсаторов за счёт снижения удельной плотности тока в электродных материалах, что приводит к снижению выделения тепла в электролитической ячейке.

2. Разработано оборудование и тонкоплёночная лабораторная технология получения электродных материалов на основе гибкой углеродной матрицы, с высокоразвитой поверхностью (более 1000 м²/г) для конденсаторных электролитических ячеек.

3. Разработан, изготовлен и испытан на работоспособность на стенде в комплекте с запорной арматурой трубопроводного транспорта гибридный интеллектуальный источник накопления и хранения электрической энергии, который обеспечивает нулевое время переключения от централизованного, сетевого питания на систему бесперебойного питания.

4. 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 проекта «№14.577.21.0275»)

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 выбраны направления исследования, сформулированы задачи и намечены пути их решения.

Автор проводил измерения свойств электродных материалов, принимал участие в разработке и сборки рулонной установки нанесения титана, 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

По результатам выполненных исследований опубликована 8 научных работ, 1 из которых опубликован в рекомендованных ВАК журналах, 2 опубликованы в международных журналах (Scopus) и 5 статей в сборниках материалов и международных конференций.

Основное содержание работы

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

В первой главе на основе опубликованных отечественных и зарубежных работ рассмотрены современные исследования в области создания электролитических ячеек для конденсаторов (включая гибридные конденсаторы и конденсаторы с псевдоёмкостью) и интеллектуальных источников тока. Определены достоинства и недостатки существующих технологий для создания гибридной электролитической конденсаторной ячейки. Выбраны наиболее перспективные направления дальнейших исследований. Показано, что существующие, современные, толстоплёночные

технологии для создания накопителей энергии источников тока не обеспечивают, дальнейшего роста, удельной энергоёмкости. Перспективными являются тонкоплёночные технологии для создания электродов, которые обеспечат необходимую динамику роста характеристик ХИТ и СКС. Такими 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 наноматериалы и новые конструкции конденсаторных структур (гибридных конденсаторов и конденсаторов с псевдоёмкостью).

Анализ литературы показал возможность создания гибридного интеллектуального источника тока и хранения электрической энергии на основе ХИТ, СКС с заданными свойствами. Отмечено, что современное развитие в области возобновляемой энергии требует высокоэффективных электродов для накопления энергии. Выбраны основные, перспективные направления получения и применения, полученных электродов для накопления энергии.

Во второй главе проведена и разработана физико-математическая модель накопления электрической энергии в гибридных конденсаторах, в которых накопление энергии происходит как в ДЭС, так и за счет протекания химических процессов.

Теоретически изучены механизмы накопления энергии в системе с последующим преобразованием её в электрическую энергию. Результаты расчета теоретической максимальной энергоёмкости при значениях рабочего напряжения (U), равный 5 В, что является максимально возможной величиной для полимерного электролита, представлен на рис.1

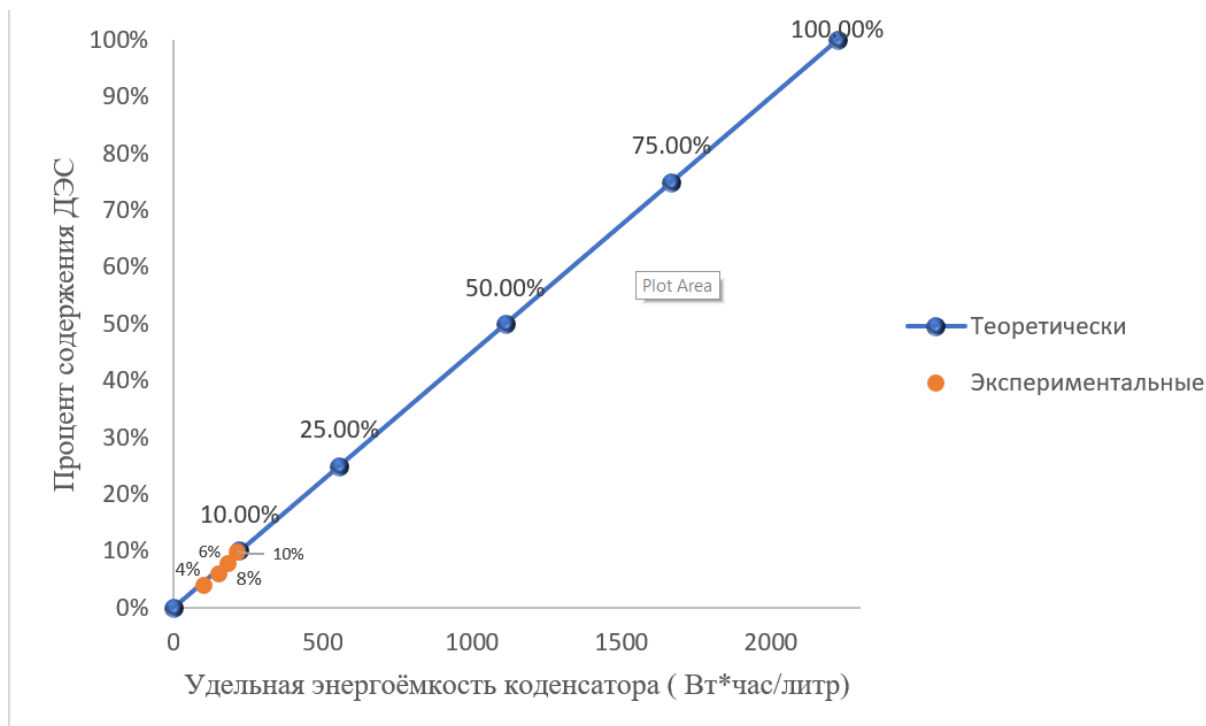


Рис.1 График зависимости $E_{уд}$ от процентного содержания ДЭС в конденсаторе.

Для расчета максимально возможной теоретической емкости на 1 см^3 толщину электролитической ячейки примем равной 1 нм . с учетом того, что толщина слоя графена составляет $0,1-0,2 \text{ нм}$.и он одновременно является токосъёмником. Физико-химическая модель такой электролитической ячейки аппроксимируется плоскопараллельными, проводящими пластинами, разделенными между собой узким (по сравнению с размерами пластин) промежутком. Емкость электролитической ячейки оценивается по формуле(1).

$$C = \frac{\varepsilon_0 \cdot A}{d}, \quad (1)$$

где ε_0 - диэлектрическая постоянная (по старой терминологии диэлектрическая проницаемость вакуума, равная $8.854 \cdot 10^{-12} \frac{\Phi}{\text{м}}$, A - площадь обкладок, d - расстояние между пластинами. Будем считать, что между пластинами находится вакуум. 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.

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

Тогда можно записать максимальную емкость в одном см³ как:

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

Рассчитаем теперь эту же величину через сумму потенциала, возбуждаемого свободными зарядами. Выражение для емкости электронной части двойного электрического слоя ДЭС можно записать в следующем виде.

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

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 $\varepsilon_s = \varepsilon_r \cdot \varepsilon_0$, а электронная плотность металла составляет величину порядка $\rho_e'' = 10^{22} \text{ см}^{-3}$ ($5 \cdot 10^{14}$ атомов на см^3). 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 с уравнением (4) вычисляем:

$$C_{\max 2}^T = \frac{10^{22} \cdot 8.85 \cdot 10^{-14}}{2 \cdot 10^{13} \cdot 4 \cdot 3.14} = 3.5 \cdot 10^{-6} \frac{\Phi}{\text{см}^2}. \quad (5)$$

Полученные двумя различными методами численные оценки дают достаточно хорошее совпадение ($C_{\max 1}^T = 2.95 \cdot 10^{-6} \frac{\Phi}{\text{см}^2}$, $C_{\max 2}^T = 3.5 \cdot 10^{-6} \frac{\Phi}{\text{см}^2}$).

Видно, что полученные данные разумно коррелируют друг с другом. Значения емкости позволяют рассчитать теоретическую максимальную запасенную электрическую емкость в одном см³.

$$C_{max2}^{cm^3} = \frac{3.5 \cdot 10^{-6}}{1 \cdot 10^{-7}} = 35 \frac{\Phi}{cm^3} \quad (6)$$

В качестве емкости возьмем среднюю величину $C_{max1}^{cm^3} = 32 \frac{\Phi}{cm^3}$. Тогда при напряжении 5 вольт мы получим максимальную энергоёмкость $32 \cdot 25/2 = 400 \frac{ДЖ}{cm^3}$ без диэлектрического промежутка между катодом и анодом. Результат $400 \frac{ДЖ}{cm^3}$ получается без учета эффектов поляризации.

Теоретическое осмысление протекающих процессов позволит подойти к созданию аккумуляторов электрической энергии, с существенно большей энергоёмкостью, чем существующие в настоящее время ($250 \frac{Вт \cdot час}{кг}$ и выше). Теоретический предел аккумуляторов электрической энергии с высокой степенью приближения можно оценить, как $1000 \div 2000 \frac{Вт \cdot час}{кг}$

. 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:

$$E_{уд} = 400 \cdot 20 \cdot 1000 / 3600 = 2222 \text{ Вт} \cdot \text{час} / \text{литр}. \quad (7)$$

Экспериментальные результаты по удельной энергоёмкости наноструктурированных материалов, в первую очередь графена, полностью подтверждают рассмотренную модель накопления электрической энергии в ДЭС. 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, когда объём составляет 5%. Экспериментальные точки отмечены на рис 1.

В реальном конденсаторе кроме хранения электрической энергии происходят и другие процессы, которые ограничивают объём занимаемый ДЭС.(процессы заряда и разряда-подвод и отвод энергии) 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:

$$E = T \cdot S \pm \sum_{i=0}^n A_i \quad (8)$$

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 закона Джоуля -Ленца:

$$E_{\text{тепло}} = I^2 \cdot R \cdot t \quad (9)$$

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

$$E_{\text{уд}} = I^2 \cdot R \cdot t + \frac{CU^2}{2} \quad (10)$$

Уравнение (10) 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 на рис.2.

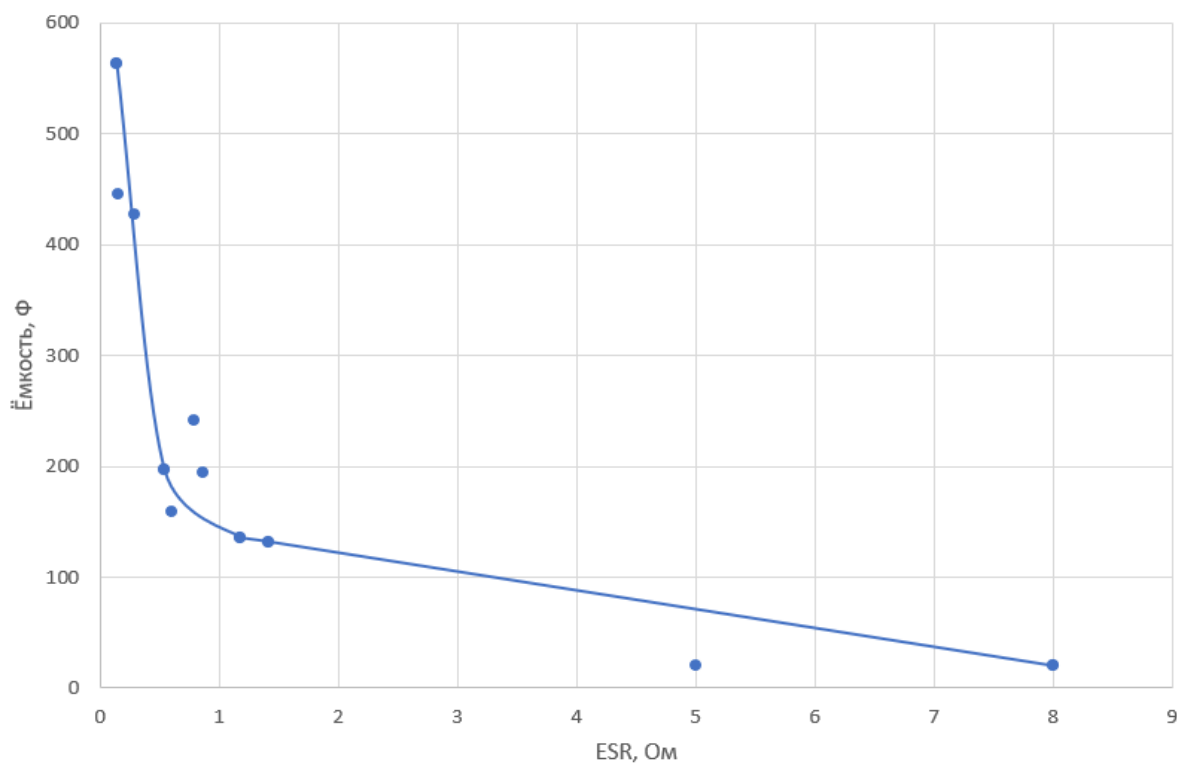


Рис. 2. Зависимость емкости конденсатора от его внутреннего сопротивления

Поэтому можно считать, что система взаимосвязанных уравнений (10) составляет физика - математическую модель накопления электрической энергии в ДЭС. Наш расчет показывает, что теоретическая энергоемкость ионистора не превышает емкости накопителей тока на основе ХИТ и имеет с ними соразмерную величину. Такой эффект соответствует физике процесса, т.к. и в том и другом случае разделяются равные электрические заряды, с примерно равной плотностью и равными электрическими барьерами.

2. Физико - химическая модель гибридной конденсаторной электролитической ячейки

В гибридной конденсаторной электролитической ячейки заряд накапливает не только за счет двойного электрического слоя, но и за счет обратимых окислительно-восстановительных реакций. Система взаимосвязанных уравнений, которые составляют физика - математическую модель накопления электрической энергии в электролитической ячейке гибридного конденсатора, записывается следующим образом:

$$dE = d(T \cdot S) + d(P \cdot V) + d(\delta \cdot F) + d(\varphi \cdot q) + d \sum (\mu_i n_i) \dots \quad (11)$$

где V , F , q , n – экстенсивные величины – объем, площадь, заряд и мольная доля прореагировавших веществ соответственно, а P , δ , φ , μ_i – интенсивные величины – давление, поверхностное натяжение, электрический потенциал, химический потенциал соответственно. Уравнение (11) показывает общий механизм накопления энергии в гибридных конденсаторных структурах.

Уравнение (12) позволяет определить максимальную энергоёмкость электролитической ячейки в зависимости от основных рабочих параметров

$$E_{\text{уд.}} = I^2 \cdot R \cdot t + \frac{CU^2}{2} + \sum \mu_i N_i \quad (12)$$

Данная физико-математическая модель позволяет провести оценку снижения удельной энергоёмкости электролитической ячейки, в зависимости от толщины химически активного слоя, наносимого на поверхность электродного материала используя уравнение $E_{\text{уд.}} = I^2 \cdot R \cdot t + \frac{CU^2}{2} + \sum N_i \mu_i$. $E_{\text{уд}}$ 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):

$$E_{\text{уд.}} = I_n \cdot U_n \cdot t \quad (13)$$

Поэтому уравнение (12) можно переписать в следующем виде:

$$I_n \cdot U_n \cdot t + I^2 \cdot R \cdot t = \frac{CU^2}{2} + \sum N_i \mu_i. \quad (14)$$

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 1. Расчёт тепловых потерь при разряде ХИТ по уравнению (14) показывают, что тепловые потери в зависимости от тока и температуры колеблются в диапазоне от 10% до 55%, что соответствует экспериментальным результатам представленным в таблице 1.

Таблица1. Экспериментальные результаты по выделению энергии в электролитической ячейке в виде тепла.

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

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 (16) может быть записано в виде:

$$I_n \cdot U_n \cdot t + I^2 \cdot r_{уд} \cdot H / S \cdot t = N_i \mu_i \quad (15)$$

Анализ уравнения (15) 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, соответственного роста удельной поверхности электродного материала. Этот результат позволяет сделать заключение о высокой перспективе развития гибридных конденсаторных структур, и тонкоплёночных технологий их изготовления.

В третьей главе разработаны 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. 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.

Изготовление 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)



Рис.3. - Вакуумная установка для металлизации МАГНА ТМ Р

С целью получения наиболее равномерного покрытия с наибольшей скоростью роста и стабильной работой магнетронного узла были выбраны следующие параметры нанесения пленки Ti:

- Давление рабочего газа аргона ($P_{\text{ар}}$) – 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;

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. орбент «Бусофит» представляет собой текстильный материал в виде лент. Скорость напыления определяли по свидетелю. В качестве свидетеля использовали пластину кремния.



Рис.4.Зависимость толщины покрытия Ti от времени

Фотографии полученного материала представлены на рис.5



а)



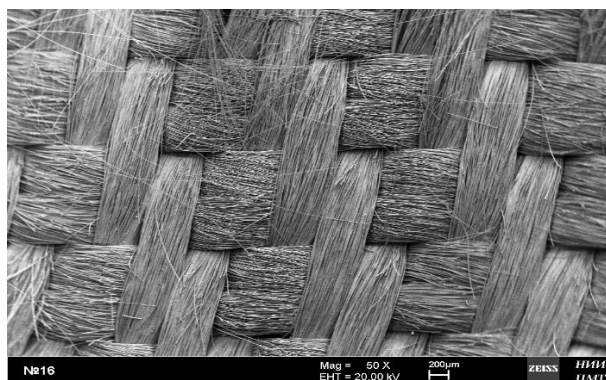
б)



в)

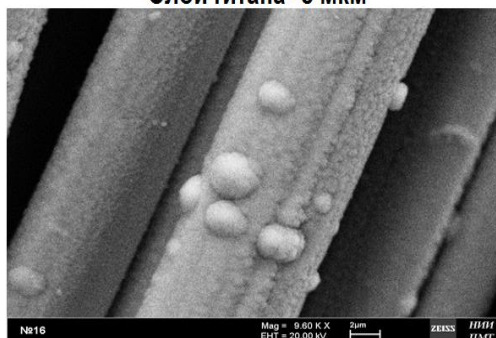
Рис. 5 – Внешний вид заготовок для электродных материалов (Бусофит): а) исходный материал; б) Бусофит с покрытием Тi толщиной 2 мкм; в) Бусофит с покрытием Тi толщиной 8 мкм;

На рис.6, 7 представлен снимки с электронного микроскопа и химический состав поверхности. Видно, что покрытие представляет собой слой титана.

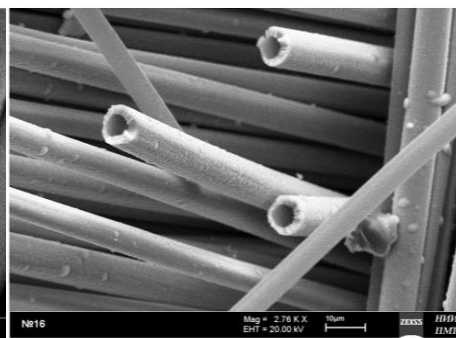


(а)

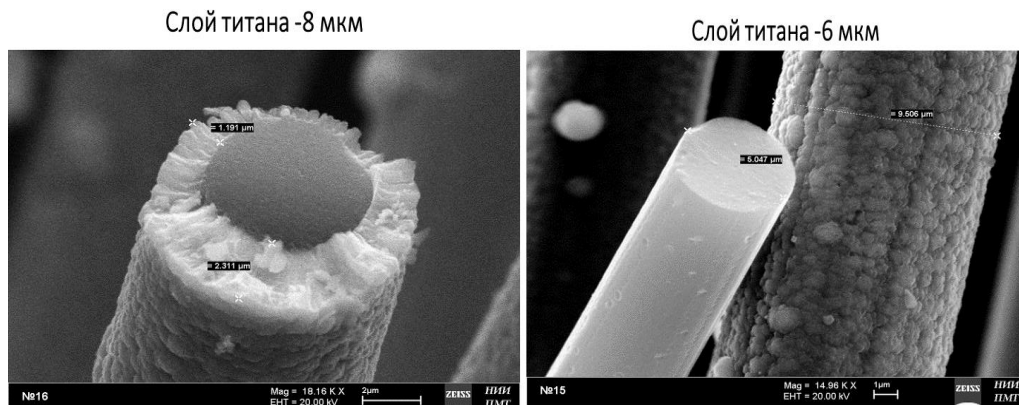
Слой титана -8 мкм



Слой титана -8 мкм



(б)



(в)

Рис.6 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).

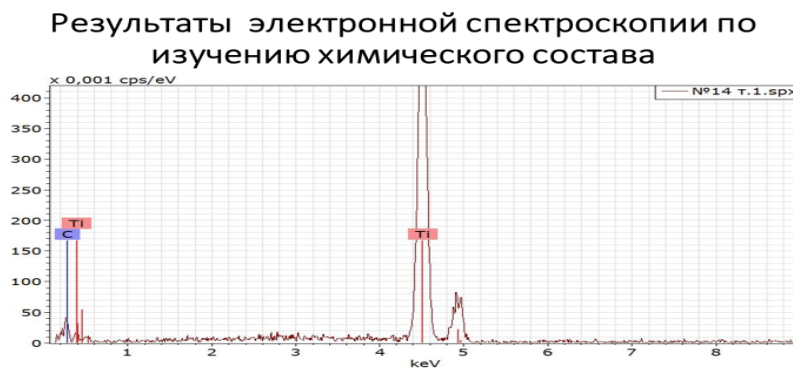


Рис.7. Химический состав покрытия

В конструкцию углеродной матрицы входит металлический токосъемник в виде тонкого слоя титана на поверхности ткни типа «Бусофит», который одновременно снижает внутреннее сопротивление ячейки за счет уменьшения величины сопротивления между контактирующими слоями электродного материала. 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 проводились измерения многослойной структуры (1 до 5 слоёв).

Таблица 2. Результаты измерения сквозного сопротивления углеродной Матрицы.

Фольга TiN, Бусофит TiN					
	R, Ом				
Кол-во слоёв P, Н/м ²	1	2	3	4	5
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 P, 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

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. Модифицированный

титаном бусофит теряет 2,5% своей массы и процесс вплоть до 1000 °C является экзотермическим.

Исследование электрохимических свойств углеродной матрицы, покрытой слоем титана, проводили методом импедансной спектроскопии. Исследование импеданса проводили на потенциостатическом комплексе IPC-FRA [75], 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. Проведенные измерения импеданса предоставленных образцов углеродной такни «Бусофит» показали, что их ёмкостные характеристики существенно увеличиваются для образцов с напылением титана и существенно (в 2-3 раза) превосходят характеристики материала в исходном состоянии.

Разработка и исследование свойств катодного материала для гибридных конденсаторных структур.

Для создания катода гибридного конденсатора исходную углеродную матрицу заполняли химически активным материалом на основе LiCoO_2 .

Предварительно проводили измельчение кобальтата лития в бисерной мельнице производства (неч) Netzsch, тип LabStar при скорости вращения основного вала 3000 об/мин в течение 8 часов, до размера частиц от 100 (ста) до 350 (трех ста пятидесяти) нанометров. Заполнение углеродной матрицы осуществляли методом вакуумной пропитки при давлении в камере (P) – 10^3 Па; температуре подогрева смеси (T) – 70 °C; время пропитки ($\tau_{\text{проп}}$) – 30 мин; время обезгаживания ($\tau_{\text{обезгаж}}$) – 15 мин.

Для пропитки катодного материала ХИТ использовался LiCoO_2 . В смеси с поликарбонатом, который является составной частью электролита, используемого при изготовлении электролитической ячейки.

. На рис.8 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.

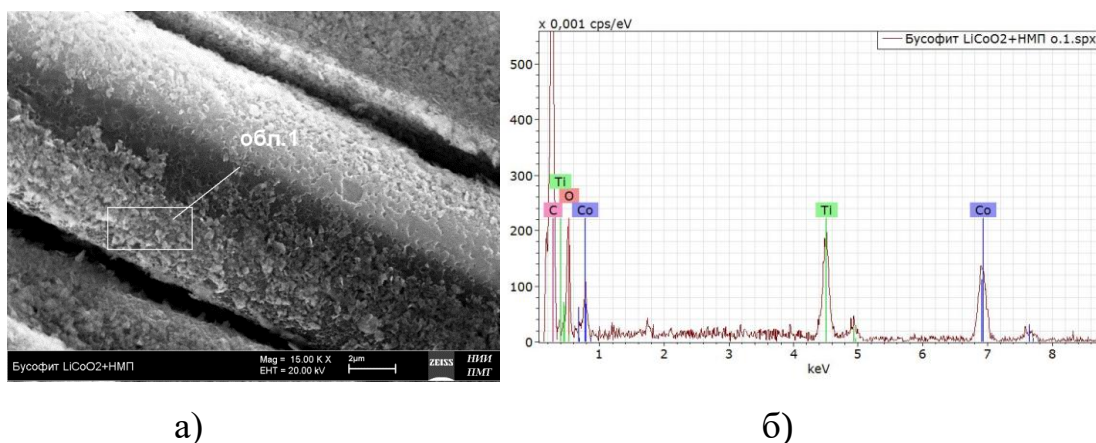


Рис.8. Снимок с растрового электронного микроскопа для наноразмеров LiCoO_2 , б – рентгеноспектральный анализ нанесенного слоя материала

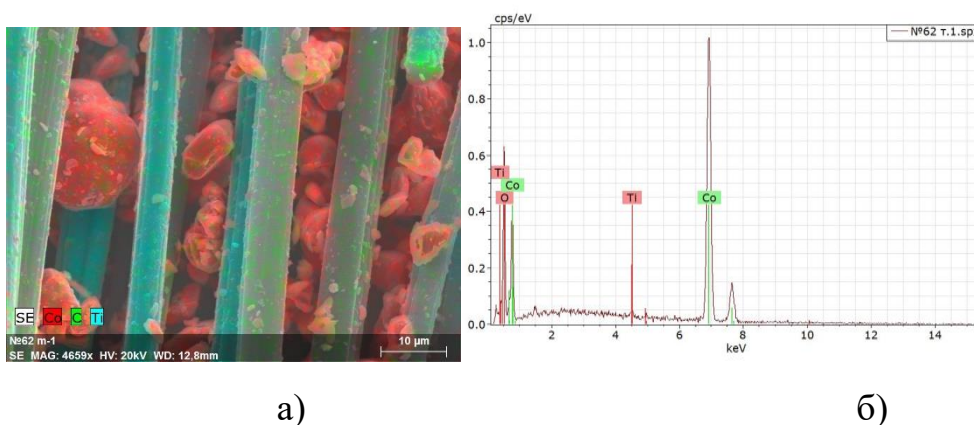


Рис. 9 – б рентгеноспектральный анализ нанесенного слоя материала, а – снимок с растрового электронного микроскопа для микронных размеров LiCoO_2 .

Видно, что тонко диспергированный LiCoO_2 распределяется по поверхности нити, а частицы микронного размера заполняют пространство между нитями ткани типа «Бусофит».

Приготовление электролита для изготовления экспериментальных образцов СКС

Для изготовления электролита использовали перхлорат лития (ТУ 2621-098-04806898-2003), пропиленкарбонат, аргон (ГОСТ 10157-79.)

В основе технологического процесса изготовления жидкого электролита лежит процесс выпаривания, предназначенный для концентрирования и обезвоживания растворов и заключающийся в частичном удалении растворителя путем его испарения при кипении. Для определения электрофизических характеристик приготовленного электролита были собраны экспериментальные ячейки, которые заполнялись полученным жидким неводным электролитом. Измерения проводимости проводились методом импедансной спектроскопии. На основании полученных результатов по частотно независимому сопротивлению для титановых электродов вычисляли проводимость электролита. Учитывая площадь электрода (S) и межэлектродное расстояние (d) и величину сопротивления R_e было получено значение проводимости электролита

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

где d - межэлектродное расстояние равное 2 мм,

S - площадь электрода равна 36 см².

Проведение вакуумной пропитки электролитом экспериментальных образцов ХИТ и СКС

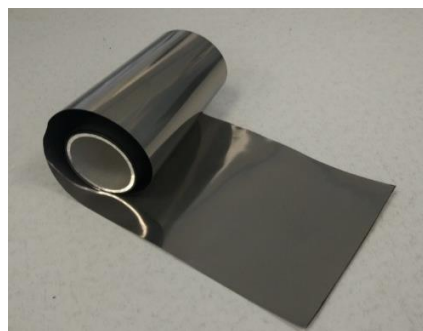
Использование вакуумной технологии пропитки электролитом электродных материалов в процессе изготовления ХИТ и СКС позволяет провести обезвоживание электролита и откачку излишней влаги из электродного материала, так как присутствие частиц воды негативно сказывается на характеристиках готового изделия.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

Сборки и укладки электродных материалов и сепараторов для изготовления экспериментальных образцов СКС

Между двумя электродами на основе Бусофита размещается сепаратор, в качестве которого используется мембрана из фторопласта (рис.10а). Для материала токовыводов используют титановую фольгу Вт-1-0 (рис.10 б).



а)



б)

Рис.14 а) Мембрана из фторопласта, б) Титановая фольга ВТ-1-0

Перед началом операции укладки и сборки проверяется комплектация.

Заготовки материалов представлены на рис.11

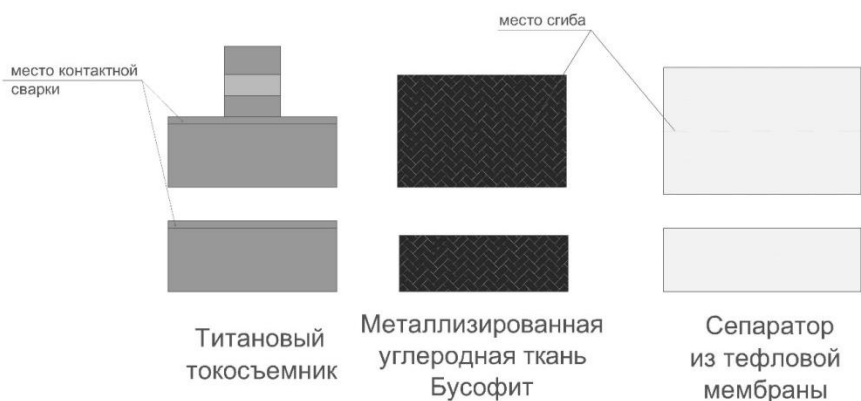


Рис.11 – Заготовки материалов для СКС

Готовую ячейку собирают в специальном боксе при отсутствии паров воды в атмосфере осушенного аргона, а затем помещают в вакуумный упаковщик для герметизации. Рис.12



Рис.12 – Сварка краев корпуса ячейки СКС

В результате получают конденсаторных структурах (СКС), внешний вид которых представлен на рис.14. Было показано, что емкость

конденсатора зависит в первую очередь от величины поверхности электродных материалов (рис. 17 а) . Нанесение слоя металла на ткань типа «Бусофит» приводит к снижению внутреннего сопротивления (ESR) на 32% и увеличению удельной емкости электролитической ячейки в 1,8 раз и впоследствии увеличению удельной энергоемкости материала на 63%, Конденсаторная ячейка с электроимпульсной металлизацией с площадью соприкосновения электродных материалов 670 см² может достичь удельной емкости 17 Ф/г (рис. 17 а) и ESR 0,1 Ом. (рис. 17 б).

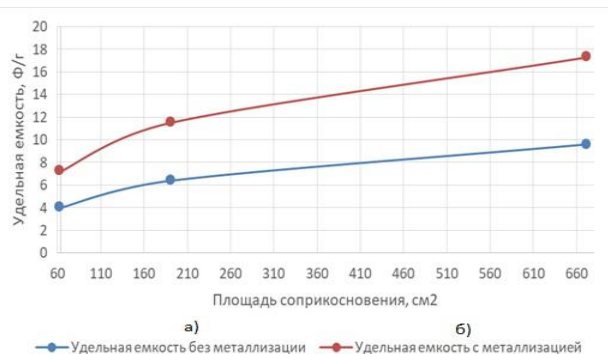


Рис.13 а) – Зависимость удельной электрической ёмкости от площади соприкосновения электродных материалов в ячейке: а) без металлизации; б) с металлизацией

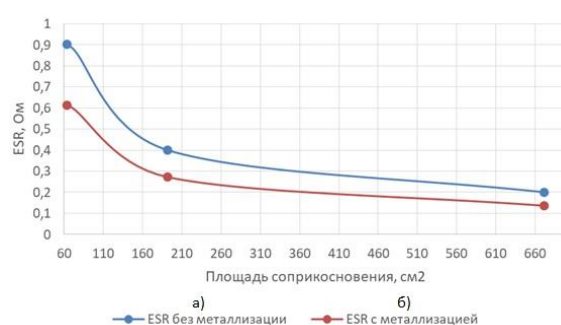


Рис.13 б) – Зависимость электрического сопротивления конденсаторной структуры (ESR) от площади соприкосновения электродных материалов: а) без металлизации; б) с металлизацией



Рис.14 – Внешний вид СКС

На рис.15 представлена зависимость удельной энергоемкости катода от процентного содержания химически активного материала (кобальтата лития). Максимальная удельная энергоемкость катода гибридного СКС достигается

при содержании в ячейке $\sim 100\%$ химически активного вещества от массы электродного материала, в результате чего удельная энергоемкость равна $63,5 \text{ Вт.ч/м}^2$. 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 (LiCoO_2) 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.

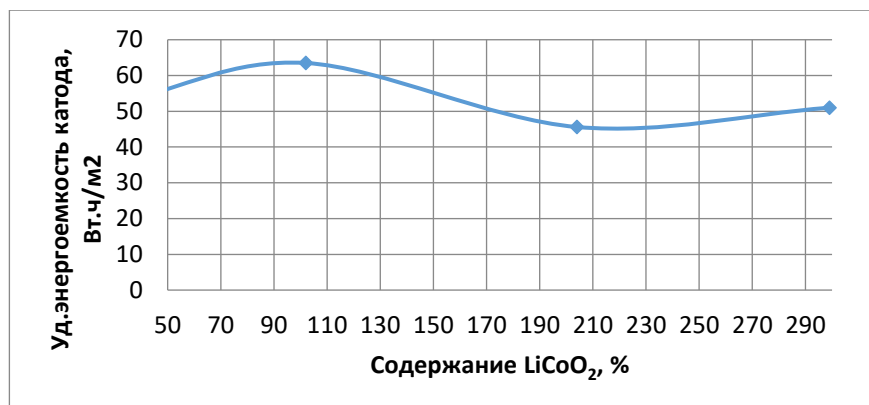


Рис.15 – Зависимость удельной энергоемкости катода от процентного содержания LiCoO_2 в углеродной матрице.

В рамках данной работы были изготовлены и исследованы гибридные СКС на основе оксида марганца (MnO_2). Удельная энергоемкость такого гибридного СКС в первую очередь зависит от весового содержания оксида марганца в ячейке (рис.16). Из графика на рис.17 видно, что увеличение удельного веса оксида марганца в 2 раза способствует увеличению удельной энергоемкости 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.

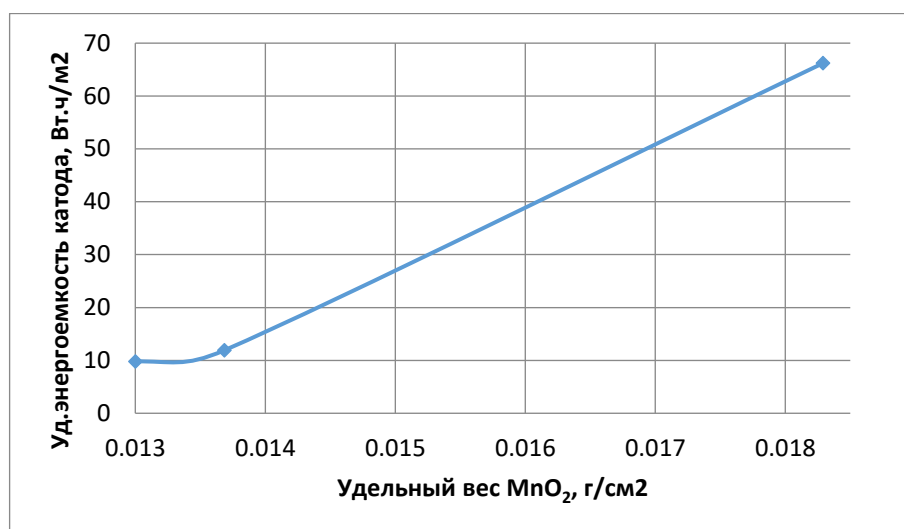


Рис.16– Зависимость удельной энергоёмкости катода от удельного веса MnO_2

На рис.18 представлена диаграмма значений удельных энергоёмкостей материалов разработанных и изготовленных образцов СКС и гибридных СКС [91]:

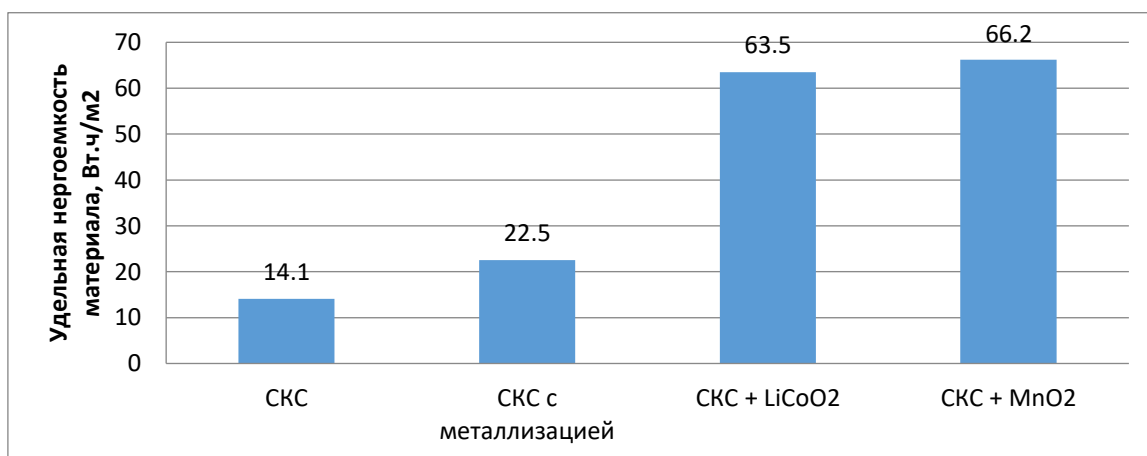


Рис.17. – Удельная энергоёмкость материалов изготовленных образцов СКС и гибридных СКС

В четвёртой главе проведено исследование и разработка бесперебойного источника питания в условиях ненадежного внешнего электроснабжения (например, запорной арматуры трубопроводного

транспорта). В его состав входит аккумуляторная батарея, батарея суперконденсаторов, преобразовательно-коммутационная аппаратура, устройства балансировки батарей, система стабилизации режима, микроконтроллерная система, приемо-передатчик Wi-Fi. Система управления и контроля обеспечивает:

- работу электропривода нагрузки запорной арматуры как при наличии напряжения питающей сети, так и при его отсутствии, в условиях повышенной нагрузки на привод;
- перетоки энергии между выпрямителем, литиевой аккумуляторной батареей и батареей на основе суперконденсаторов в рамках режимов;
- текущий контроль параметров работы системы при заряде, разряде и хранении, а также трансляцию текущих результатов на систему управления по радиоканалу;
- защиту составных частей от КЗ, переразряда и перезаряда;
- текущую диагностику состояния основных элементов и устройств и выдачу результатов на систему управления по радиоканалу.

Расширение возможности практического применения такой системы обеспечивает частотно управляемый инвертор. Устройство предназначено для питания стандартного трехфазного асинхронного двигателя 220/380В от источника постоянного тока $24\text{В} \pm 15\%$ с возможностью регулировки частоты вращения в пределах от -90 до +400% от номинальной частоты вращения (для самого распространенного двигателя с номинальной частотой вращения 2800 об/мин. частота вращения меняется в пределах от 280 до 11200 об/мин.). Устройство может применяться для питания оборудования, содержащего электроприводы и другие потребители электрической энергии. На рис.18 показан затвор трубопроводного транспорта, в сочетании с гибридным интеллектуальным источником бесперебойного питания.

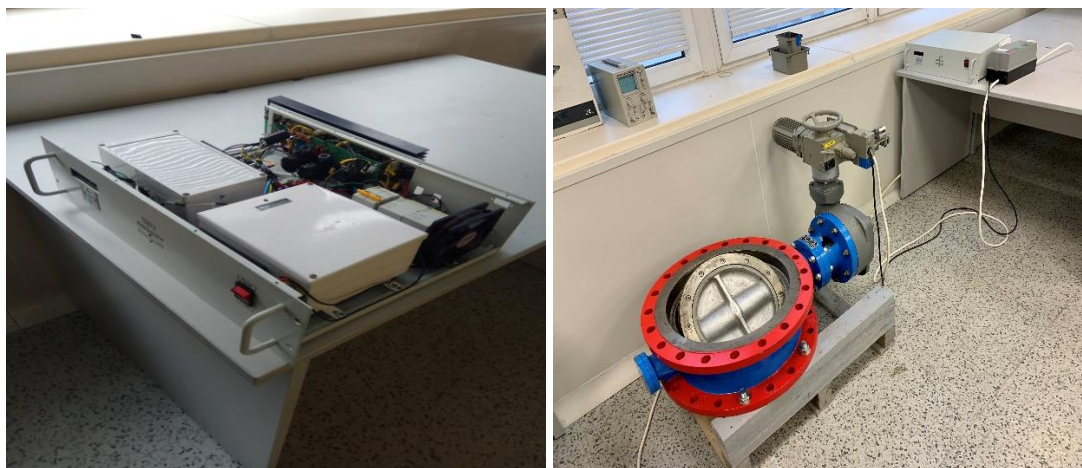


Рис.18.Запорная арматура трубопроводного транспорта, питаемая от гибридного источника питания с нулевым временем переключения.

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 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}).

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 хранения 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 источника 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 диссертации опубликованы в следующих работах:

1. В. Г. Гоффман, В. В. Слепцов, А. В. Гороховский, Н. В. Горшков, Н. Н. Ковынёва, А. В. Севрюгин, М. А. Викулова, А. М. Байняшев, А. Д. Макарова, Ч. Зо Лвин. Накопители энергии с бусофитовыми электродами, модифицированными титаном // Электрохимическая энергетика, Т. 20, № 1, (2020) 20–32. (БАК)

2. 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)

3. 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)

4. Слепцов В. В., Куликов Н. К., Чжо Зо Лвин, Щур П. А., Говоров В. А., Кукушкин Д. Ю. Тонкопленочные технологии формирования покрытий на пористых рулонных материалах для конденсаторных структур // Сборник тезисов 18-я Международной конференции "Авиация и космонавтика - 2019", 2019, 253. (РИНЦ)

5. Чжо Зо Лвин. Электродные материалы для сверхъёмких конденсаторных структур на основе углеродных волокнистых материалов // Международная молодёжная научная конференция «XLV Гагаринские чтения»: Сборник тезисов докладов XLV Международной молодежной научной конференции, 2020, 557. (РИНЦ)

6. Чжо Зо Лвин. Высокоёмкие тонкодисперсные катодные материалы для гибридных источников питания // Международная молодёжная научная

конференция «XLVI Гагаринские чтения»: Сборник тезисов докладов XLVI Международной молодежной научной конференции, 2020, 693(РИНЦ)

7. В. В. Слепцов, Д.Ю. Кукушкин, А.О. Дителева, Р.А. Цырков, Чжо Зо Лвин. Исследование и развитие вакуумных тонкоплёночных нанотехнологий для создания электродных материалов для источников тока // Вакуумная техника, материалы и технология. материалы XV международной научно-технической конференции, 2020.

8. В. В. Слепцов, Д.Ю. Кукушкин, А.О. Дителева, Р.А. Цырков, Чжо Зо Лвин. Физико-химические основы накопления энергии в гибридных конденсаторных структурах // Вакуумная техника, материалы и технология. Материалы XV международной научно-технической конференции, 2020.