

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

Дителева Анна Олеговна

Разработка конструкции и технологии изготовления гибридных  
конденсаторных структур

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

Автореферат диссертации  
на соискание ученой степени кандидата технических наук

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

Москва – 2023

## Общая характеристика работы

### Актуальность работы

Для стабильного развития транспорта на электродвигателях, систем индивидуального обеспечения электроэнергией жилых и промышленных помещений, систем безопасности и ряда других областей применения эксперты называют необходимую удельную энергоёмкость для многоразовых источников электрической энергии – 350-500 Вт·час/кг на первом этапе и затем 1000 Вт·час/кг на втором этапе. В настоящее время наиболее энергоёмкими источниками тока, которые производятся по толстоплёночной технологии, являются литиевые химические источники тока (ЛИТ), максимальная энергоёмкость которых составляет 260 Вт·час/кг. Эта технология основывается на формировании электродов электролитической ячейки за счёт нанесения химически активного материала толщиной 200-400 мкм на металлическую фольгу, которая выполняет роль токосъёмников. В настоящее время уже в течение более 10 лет удельная энергоёмкость не растёт, а в более поздних разработках наблюдается тенденция существенного снижения удельной энергоёмкости с целью повышения уровня безопасности и долговременности функционирования. Поэтому можно сделать предположение о том, что существующая толстоплёночная технология практически исчерпала свой ресурс по увеличению энергоёмкости, безопасности эксплуатации и снижению времени зарядки. Это означает, что для достижения указанных величин необходимо использовать новые технологии, материалы и конструкции, которые обеспечат рост удельной энергоёмкости в 2-4 раза по сравнению с серийно выпускаемыми ХИТ. В дорожной карте [1], характеризующей этапы развития перспективной элементной базы, показано, что на первом этапе рост функциональных характеристик накопителей энергии в период с 2020 до 2027 года будет расти за счёт роста удельной энергоёмкости анода. При этом принципиально меняется конструкция анода, которая представляет из

себя углеродную матрицу с высокой удельной поверхностью (500-2000 м<sup>2</sup>/г), заполненную наночастицами материалов (Si, Ge, Sn, P, и Sb).

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

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

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

Литература:

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

### **Цель и задачи работы**

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

Постановка задач:

1. Разработать физическую и математическую модели базовых перспективных конструкций электролитических ячеек гибридных конденсаторов с удельной энергоёмкостью для многоразовых ячеек 350-500 Вт·час/кг на первом этапе и 1000 Вт·час/кг на втором этапе. Определить теоретически основные конструктивные и технологические решения, обеспечивающие кратный рост энергоёмкости электродных материалов в результате накопления энергии электродных материалов в двойном электрическом слое и за счёт протекания электрохимического процесса.

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

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

### **Научная новизна работы**

1. Научная новизна работы состоит в создании базовых принципов создания конструкции и технологии изготовления гибридных электролитических ячеек, обеспечивающих рост их удельной энергоёмкости до 300-500 Вт·час/кг и выше. В настоящее время максимальная удельная энергоёмкость достигнута у литиевых ХИТ и составляет 260 Вт·час/кг, у конденсаторов – 5-10 Вт·час/кг. Традиционная толстоплёночная технология производства ХИТ и конденсаторных структур не обеспечивает необходимой динамики роста удельной энергоёмкости ХИТ и сверхъёмких конденсаторных структур (СКС). Кардинальное увеличение удельной ёмкости может быть достигнуто за счёт разработки тонкоплёночных нанотехнологий обеспечивающих создание новых наноструктурированных

электродных материалов, представляющих из себя исходную матрицу с высокой удельной поверхностью (более 1 000 м<sup>2</sup>/г), в которой располагается химически активный материал и двойной электрический слой (ДЭС) с туннельно-тонким диэлектриком с высокой диэлектрической проницаемостью и пробивным напряжением.

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

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

### **Практическая значимость работы**

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

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

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

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

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

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

### **Основные положения, выносимые на защиту**

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

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

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

## **Личный вклад автора**

Автором выполнен аналитический обзор в области перспективных накопителей энергии на основе сверхъёмких конденсаторных структур, химических источников тока и гибридных конденсаторов, конструкции и технологий получения электродных материалов и современных ячеек и их характеристик. Совместно с научным руководителем сформированы основные цели и задачи и пути их решения. Разработана математическая модель и на основании этой модели определены конструкции перспективных накопителей энергии. К таким конструкциям относятся гибридные конденсаторы, гибридные конденсаторы с туннельно-тонким диэлектриком, гибридные конденсаторы с металл-воздушной системой, которые смогут обеспечить удельную энергоемкость более 350 – 500 Вт·ч/кг. Автором исследовано влияние на теоретическую удельную энергоемкость величины удельной поверхности, диэлектрической проницаемости двойного электрического слоя (ДЭС), рабочего напряжения ячейки, количества химически активного вещества, нанесенного на поверхность углеродной матрицы. Автор непосредственно разрабатывал тонкопленочную нанотехнологию изготовления электродных материалов, собирал электролитические ячейки и проводил измерения их характеристик. Результаты, приведенные в диссертационной работе, опубликованы в российских и зарубежных журналах.

## **Апробация работы**

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

## **Публикации по теме диссертации**

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

## **Достоверность полученных результатов**

Обоснованность и 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.

## **Структура и объем диссертации**

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

## **Основное содержание работы**

Во **введении** обоснована актуальность темы работы, сформулированы цели и конкретные задачи исследования, сформулирована научная новизна и практическая значимость работы и основные научные положения, выносимые на защиту.

В **первой главе** на основании отечественной и зарубежной литературы проведен анализ перспективных накопителей энергии, таких как накопители на основе сверхъёмких структур и гибридных конденсаторов, и технологий их изготовления. Проанализированы достоинства и недостатки используемых электродных материалов и технологий их изготовления.

Показано, что литий ионные аккумуляторы по своим емкостным характеристикам (~200 Вт·ч/кг) последние двадцать лет не претерпевают кардинального улучшения, так как электродные материалы, по сути, не изменились. Совершенствование и рост параметров накопителей энергии возможен за счет совершенствования анодного материала. В качестве электродных материалов доминирующее положение сейчас занимают углеродные материалы (графит, аморфный углерод). Альтернативой аноду на основе графиту выделяют более безопасные аноды на основе титаната лития, которые способны выдержать большое количество циклов заряда-разряда (до 7000 циклов) и являются безопасными для их использования и имеют более низкую себестоимость производства. Усовершенствование такого материала возможно за счет покрытия наноразмерных частиц ЛТО электропроводящим (например, углеродным) слоем или за счет распределения частиц титаната в объеме мезопористой углеродистой матрицы. Анод представляет из себя углерод в виде высокопористой матрицы (500-1000 м<sup>2</sup>/г), в которой находятся наночастицы материалов Si, Ge, Sn, P, Sb. Показано, что наиболее перспективным направлением кардинального улучшения свойств аккумуляторов является использование наноматериалов, которые за счет структурирования на нано уровне приобретают уникальные физические и химические свойства, а энергоёмкость определяется в первую очередь удельной энергоёмкостью электродных материалов. Для реализации создания ХИТ и СКС на основе наноматериалов и наноструктур необходимо использовать вместо толстоплёночных технологий тонкопленочные технологии, которые позволяют более эффективно использовать свойства поверхности, применяя наноструктурированные материалы и конструкции. Дальнейший рост удельной энергоёмкости ХИТ до 500 Вт·ч/кг и выше связан с созданием металл-сернистых и металл-воздушных ХИТ, где такой анод соединяется с катодом, обеспечивающим движение к нему кислорода или серы соответственно. Во всех случаях электродные материалы представляют из

себя углеродную матрицу с высокой удельной поверхностью, которая заполняется функциональными материалами в виде химически активных и сопутствующих материалов по тонкопленочной технологии. Перспективными материалами для заполнения углеродной матрицы являются Li и его сплавы, Si, Al, Na, Sn, Mg, Zn, Ni, Co, Ag и ряд других материалов и их соединений.

Во **второй главе** описана разработанная физическая модель накопления электрической энергии в конденсаторных структурах и гибридных конденсаторах, в которых накопление энергии происходит как в ДЭС, так и за счет протекания химических процессов. Определены факторы, влияющие на параметры накопителей энергии и технологические решения, обеспечивающие создание электродных материалов на основе гибкой матрицы с высокоразвитой поверхностью, содержащей наноструктурированный химически активный материал.

При теоретическом рассмотрении процесса накопления электрической энергии в электродных материалах гибридных конденсаторов на основе термодинамического подхода, заключающегося в суммировании всех видов энергии в системе, была выведена формула баланса энергии в гибридном конденсаторе (1):

$$\frac{C U_k^2}{2} + \sum M_i N_i = I_H U_H t + I_k^2 R_{ESR} t, \quad (1)$$

где  $C$  – ёмкость;  $U_k$  – напряжение на конденсаторе;  $M_i N_i$  – количество химически активного элемента, которое преобразуется в результате электрохимической реакции;  $I_H$  – ток в нагрузке;  $U_H$  – напряжение в нагрузке;  $t$  – время разрядки или зарядки;  $I_k$  – ток в конденсаторе;  $R_{ESR}$  – сопротивление конденсатора.

Энергия, поступающая в нагрузку из гибридного конденсатора, зависит от площади электродных материалов. При росте поверхности соприкосновения основной вклад в величину внутреннего сопротивления конденсаторных структур вносят электродные материалы и поэтому развитие

математической модели велось в направлении изучения влияния конструкции электродных материалов на их удельную энергоёмкость. Создание электродных материалов с высокоразвитой поверхностью повышает скорость электрохимических процессов в пересчете на геометрическую поверхность контакта химически активный материал – электролит, что приводит к снижению времени зарядки и тепловыделения.

Второй важной задачей при разработке новых перспективных накопителей электрической энергии является увеличение рабочего напряжения. Рост напряжения в ДЭС возможен за счёт правильного подбора электролита и материала, имеющего высокую удельную поверхность (более  $1\ 000\ \text{м}^2/\text{г}$ ) и металлическую проводимость, т.е. за счет формирования тонкого слоя диэлектрика на границе раздела электролит-проводящий материал с высокой удельной поверхностью по тонкопленочным технологиям. Вторым механизмом накопления электрической энергии является возможность в широких пределах увеличивать диэлектрическую проницаемость в ДЭС. Конструкция такого электродного материала представляет из себя высокопористую углеродную матрицу с тонким слоем диэлектрика. Третьим механизмом роста накопления энергии в электродных материалах является химически активный материал (Li и его сплавы, Si, Al, Na, Sn, Mg, Zn, Ni, Co, Ag и др.), расположенный тонким слоем на поверхности матрицы с высокой удельной поверхностью. Такая конструкция является гибридным конденсатором. Повышение рабочего напряжения такой конструкции можно добиться за счет формирования в ДЭС туннельно-тонкого диэлектрического слоя.

Показано, что основные параметры электролитической ячейки определяются свойствами ДЭС, который определяет диапазон рабочих токов и напряжений. Разработанная модель перспективного электродного материала представляет из себя электродный материал на основе токопроводящей углеродной матрицы с высокой удельной поверхностью с туннельно-тонким слоем диэлектрика с высокой диэлектрической

проницаемостью и наноструктурированным химически активным материалом (Li и его сплавы, Si, Al, Na, Sn, Mg, Zn, Ni, Co, Ag и др.), изготовленным по тонкопленочной технологии. Конденсатор с такими электродами является гибридным конденсатором, в котором энергия накапливается как в ДЭС, так и за счет протекания химических реакций

В третьей главе было проведено математическое моделирование конструкций систем накопления, хранения и транспортировки электрической энергии. На основании разработанной физической модели были проведены расчёты теоретической удельной энергоёмкости перспективных конструкций гибридных ячеек.

Исследование влияния увеличения удельной площади электродного материала на рост теоретической удельной энергоёмкости ячеек показали, что существенного прорыва по росту энергоёмкости на этом пути получить не удаётся. Максимальная теоретическая удельная энергоёмкость гибридных конденсаторов с удельной площадью  $3000 \text{ м}^2/\text{г}$  составила  $\sim 66 \text{ Вт}\cdot\text{ч}/\text{кг}$ .

Расчеты теоретической удельной энергоёмкости гибридных конденсаторов с туннельно-тонким диэлектриком в двойном электрическом слое (ДЭС), у которого в широком диапазоне варьируется диэлектрическая проницаемость (до  $10^5$ ) за счет формирования туннельно-тонкого диэлектрика, толщиной 10-20 нм, показали существенный прорыв по росту энергоёмкости на этом пути. Максимальная теоретическая удельная энергоёмкость для конденсаторов на водных электролитах может достигать  $\sim 9 \text{ кВт}\cdot\text{ч}/\text{кг}$ , для конденсаторов с полимерным электролитом  $\sim 30 \text{ кВт}\cdot\text{ч}/\text{кг}$ . Эти результаты можно считать приблизительными, так как математическая модель может ещё совершенствоваться за счёт учёта влияния электролита и рабочего напряжения, но они позволяют осуществить существенный прорыв по росту энергоёмкости на этом пути. При наличии тонкого слоя диэлектрика в ДЭС, может возрастать рабочее напряжение существенно выше, чем у ХИТ.

Теоретическая удельная энергоёмкость гибридных конденсаторов с химически активным материалом  $\text{LiNi}_{0,8}\text{Co}_{0,15}\text{Al}_{0,05}\text{O}_2$  показала перспективу роста не более 350-400 Вт·ч/кг (рисунок 1). Теоретическую удельную энергоёмкость  $\sim 600$  Вт·ч/кг возможно достичь при использовании конструкции ячейки гибридного конденсатора с химически активным материалом и с туннельно-тонким диэлектриком с диэлектрической проницаемостью  $10^2$  для полимерного электролита.

Дальнейший рост удельной энергоёмкости свыше 500 Вт·ч/кг связан с созданием гибридных конденсаторов с металл-воздушной системой ZnO и  $\text{LiO}_2$ . Зависимости теоретических удельных энергоёмкостей гибридных конденсаторов на полимерном и водном электролите с металл-воздушной системой  $\text{LiO}_2$  представлены на рисунке 2.

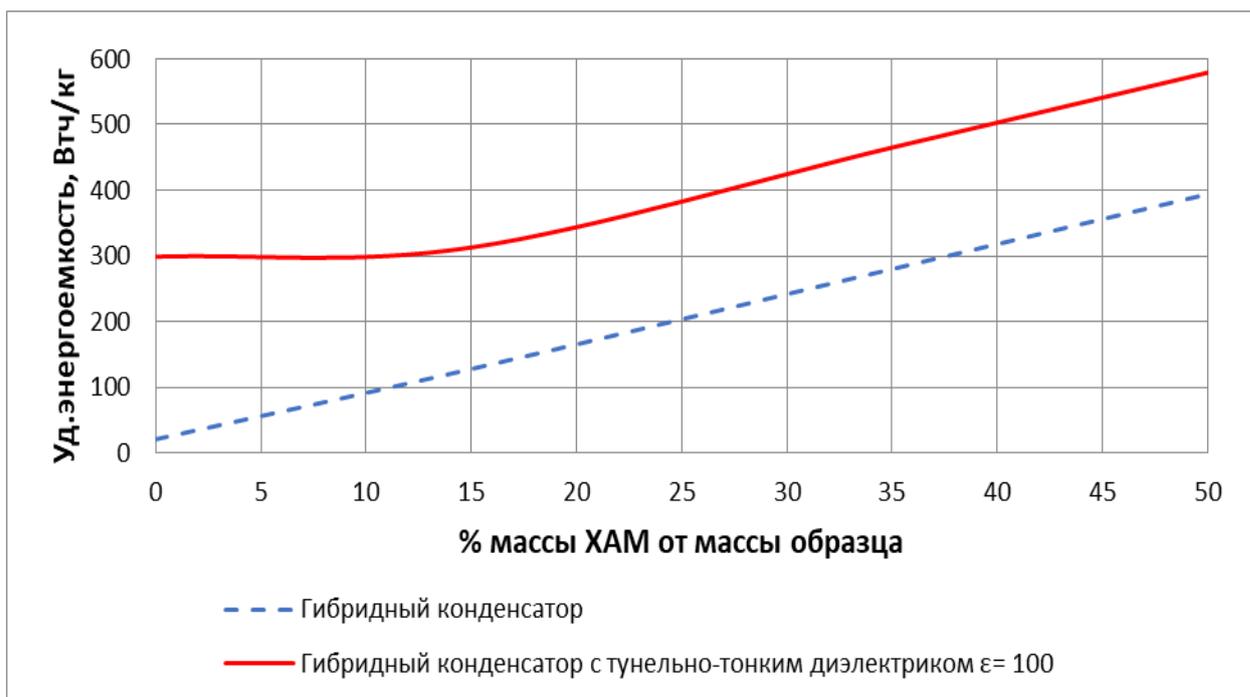


Рисунок 1 – Зависимость теоретических удельных энергоёмкостей гибридного конденсатора и гибридного конденсатора с туннельно-тонким диэлектриком ( $\epsilon=10^2$ ) на полимерном электролите при добавлении химически активного вещества

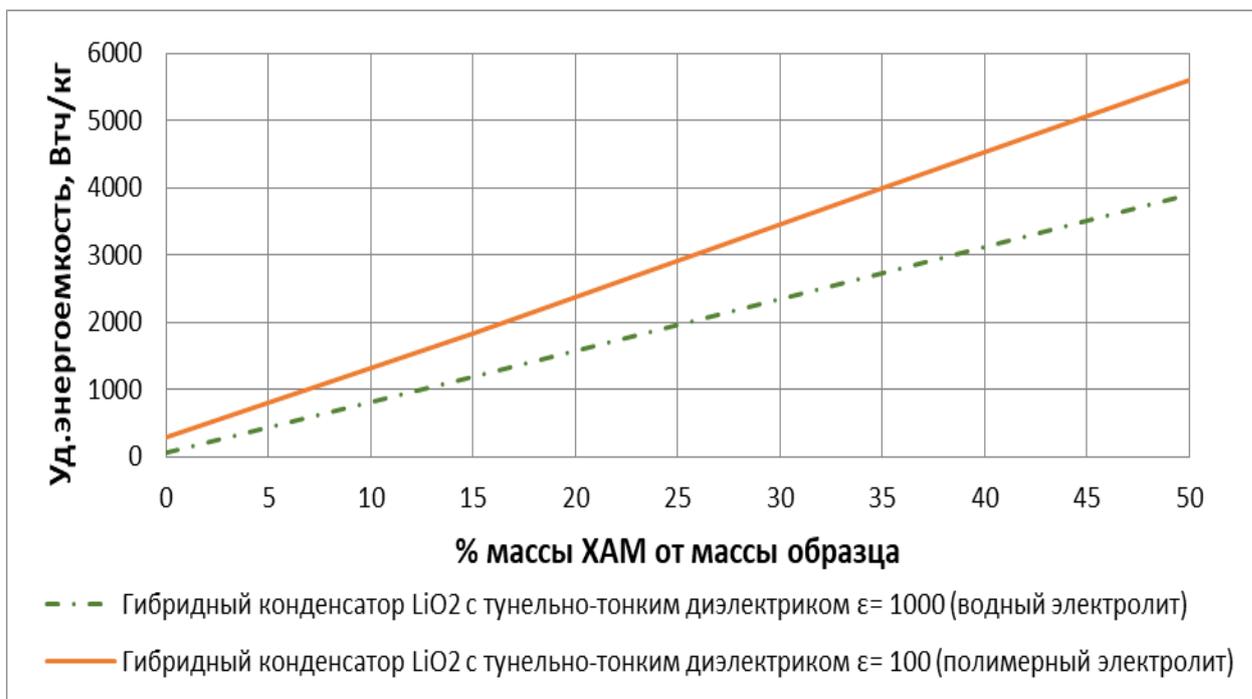


Рисунок 2 – Зависимость теоретических удельных энергоемкостей гибридных конденсаторов на водном и полимерном электролите с металл-воздушной системой  $\text{LiO}_2$

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

Теоретический анализ перспективных электролитических ячеек позволяет сделать вывод о необходимости создания тонкоплёночного технологического комплекса, обеспечивающего создание нового поколения электродных материалов, конструкция которых представляет собой углеродную матрицу с высокоразвитой поверхностью, в которой находится туннельно-тонкий диэлектрик, на поверхности которого размещен химически активный материал. Основная задача такого технологического комплекса состоит в умении наносить функциональные наноструктурированные слои на углеродную матрицу, имеющую высокую удельную поверхность (450-500

м<sup>2</sup>/г и выше). При этом достижение высокой удельной энергоёмкости, по результатам теоретического анализа, получаются за счёт создания гибридного конденсатора с туннельно-тонким диэлектриком в двойном электрическом слое (ДЭС) и химически активного материала. Для решения поставленной задачи необходим технологический комплекс, который обеспечивает формирование матрицы с высокой удельной поверхностью, на которой сформирован туннельно-тонкий диэлектрик, на котором расположен химически активный материал. Перспективным направлением является тонкопленочная технология.

**Четвертая глава** посвящена разработке технологии изготовления электролитических ячеек, являющихся основой для создания гибридных конденсаторов с высокой удельной энергоемкостью, на основе унифицированного электродного материала. В работе описывается тонкопленочная нанотехнология производства электродных материалов. Электродным материалом для гибридных конденсаторов являлся высокопористый (1200 м<sup>2</sup>/г) углеродный наноструктурированный материал с оксидированной пленкой титана.

Первичная металлизация титаном углеродного материала типа «Бусофит» осуществлялась на вакуумной технологической установке металлизации типа УМРМ-1. На рисунке 3а представлены фотографии поверхности исходного углеродного материала типа «Бусофит» без покрытия, а на рисунке 3б – с нанесённым слоем металла на поверхность материала типа «Бусофит». Толщина покрытия титана составила 2 мкм. Слой металла выполняет одновременно функцию токосъёмника. На рисунке 3в представлена отдельно взятая нить ткани, где видно, что титан наносится на всю поверхность нити.

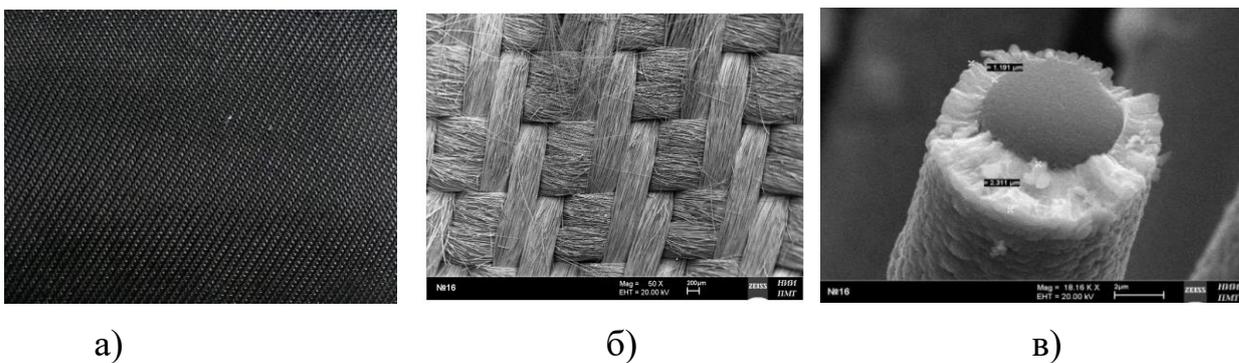


Рисунок 3 – Фотография исходной ткани типа «Бусофит»  
 а – исходный углеродный материал Бусофит; б - углеродный материал Бусофит с покрытием титаном; в – отдельно взятая нить ткани углеродного материал Бусофит, покрытого титаном (2,311 мкм)

Для проработки более глубоких слоев и формирования нужной наноструктуры применялась электроимпульсная технология, позволяющая одновременно получать наночастицы металлов и осаждать их на электродный материал в одной электроимпульсной установке. На рисунке 4 представлена фотография с электронного микроскопа Бусофита с нанесенными наночастицами серебра по электроимпульсной технологии.

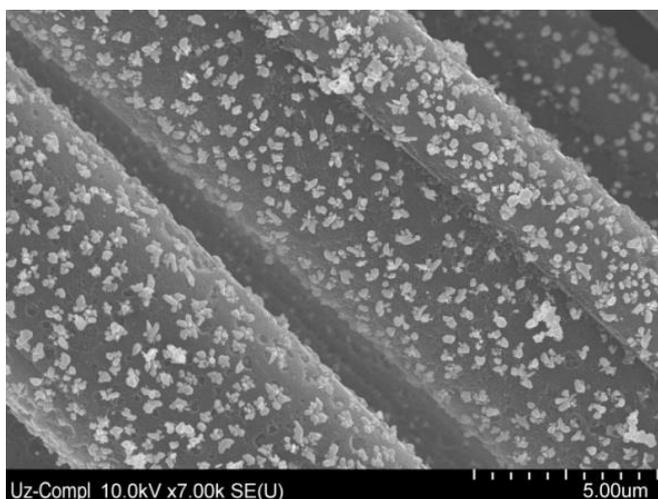


Рисунок 4 – Углеродный материал Бусофит с покрытием серебра по электроимпульсной технологии

С помощью электроимпульсной технологии получилось нанести тонкопленочное покрытие на пористый углеродный материал Бусофит, а также получить покрытие с высокой удельной поверхностью. По данной

технологии также возможно осаждение других наночастиц металлов, таких как цинк, магний, титан и др.

Были изготовлены ячейки с водным (10%NaCl в дистиллированной воде) и полимерным (литий хлорный трехводный с пропилен карбонатом) электролитами. Пропитка электродного материала электролитом производилась в вакуумной установке для пропитки УВС 33.079.001. В данной установке пропитка осуществлялась как полимерным, так и водным электролитом.

Токосъемники были изготовлены из титановой фольги Вt1-0, толщиной 50 мкм. В качестве сепаратора использовалась тефлоновая мембрана для конденсаторов на полимерном электролите и конденсаторная бумага для водного электролита. Ячейка, помещенная в корпус из алюминиевой ламинированной фольги, герметизировалась в вакуумном упаковщике BossVacuum Z3000.

Исследования электрических характеристик ячеек и их тестирование проводились на лабораторном стенде для исследовательских многоциклических испытаний ЭСК-2.21, позволяющим измерять емкость при заряде/разряде, напряжение заряда/разряда, время заряда/разряда, время цикла, количество циклов заряда/разряда и выводить кривые заряда/разряда через окно программы на ПК. Удельная энергоемкость конденсаторов с водным электролитом составила  $\sim 5 \text{ Вт}\cdot\text{ч}/\text{кг}$  с рабочим напряжением 2,6В. Нанесение наночастиц серебра электроимпульсной технологией на поверхность металлизированного титаном электродного материала позволило снизить ESR на 70% и увеличить удельную энергоемкость на 32%.

Удельная энергоемкость конденсаторов на полимерном электролите составила  $\sim 21 \text{ Вт}\cdot\text{ч}/\text{кг}$  с рабочим напряжением 4,5В. Циклирование конденсаторов с дополнительной обработкой электродных материалов в кислотных и щелочных растворах показало их устойчивую работу при 6В. Такой конденсатор является гибридным конденсатором. Факт увеличения его рабочего напряжения и удельной энергоемкости является

экспериментальным доказательством положений, которые сформулированы в разделе 1, что рост удельной энергоёмкости возможен за счёт увеличения рабочего напряжения и протекания электрохимического процесса.

### **Основные результаты и выводы**

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

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

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

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

## Список научных публикаций по теме работы

1. В.В. Слепцов, В.И. Бердник, А.В. Савкин, А.В. Иванов, Д.Ю. Кукушкин, А.О. Дителева. Исследование электро-импульсного метода синтеза нанокластеров металлов и осаждения их на поверхность пористых материалов методом электрофореза. Материалы XIV международной научно-технической конференции (Москва, КВЦ «Сокольники», 2019, 16-17 апреля) «Вакуумная техника и технологии». 2019. С. 195-202
2. Слепцов В.В., Зинин Ю.В., Дителева А.О. Перспективы развития мобильной энергетики. Успехи в химии и химической технологии: сб. науч. Тр. Том XXXIII, У78 №1 – М.:РХТУ им. Д.И. Менделеева, 2019, С. 28-30
3. В.В. Слепцов, Л.В. Кожитов, Д.Г. Муратов, А.В. Попкова, А.В. Савкин, А.О. Дителева, А.П. Козлов. Тонкопленочные вакуумные технологии для получения электролитических конденсаторных структур высокой емкости. Труды 26-й всероссийской научно-технической конференции с международным участием «Вакуумная техника и технологии – 2019». 2019. С. 169-172
4. V.V. Sleptsov, L.V. Kozhitov, D. G. Muratov, A. V. Popkova, A.V. Savkin, A.O. Diteleva, A.P. Kozlov. Thin film vacuum technologies for a production of highly-capacitive electrolytic capacitors. Journal of Physics Conference Series 1313(26th International Conference on Vacuum Technique and Technology 18–20 June 2019, Saint Petersburg, Russian Federation) · September 2019
5. V V Sleptsov, A V Savkin, D Yu Kukuskin, A O Diteleva, A Yu Fursik. An affordable way to get silver nanoparticles for conductive inks and pastes. Journal of Physics Conference Series 1281:012075 · July 2019
6. V Sleptsov, A Savkin, V Berdник, D Kukushkin, A Diteleva, N Samotaev. Investigation of the synthesis of nanoparticles by the method of spark erosion with overvoltage of the discharge gap. IOP Conference Series Materials Science and Engineering 498:012033 · April 2019

7. V Sleptsov, A Savkin, D Kukushkin, A Diteleva, N Samotaev. Investigation of the deposition of metal nanoclusters on the surface of porous electrode materials by electrophoresis. IOP Conference Series Materials Science and Engineering 498:012032 · April 2019
8. V. V. Sleptsov, A. V. Savkin, E. A. Trunova, D. Yu. Kukushkin, A. O. Diteleva. Electrosark Dispersion in Nanopowder Production for Additive Technologies. Russian Engineering Research 39(2):133-136 · February 2019
9. Слепцов В.В., Зинин Ю.В., Дителева А.О. Перспективы развития мобильной энергетики. Научно-технический журнал «Химическая промышленность сегодня», 3/2019. С. 48-53
10. В.В. Слепцов, А.В. Савкин, Е.А. Трунова, Д.Ю. Кукушкин, А.О. Дителева. Особенности электроискрового диспергирования материалов для получения нанопорошков токопроводящих металлов. Научно-технический и производственный журнал «Вестник машиностроения», 11/2019
11. Sleptsov, V.V., Savkin, A.V., Trunova, E.A., Kukushkin, D.Y., Diteleva, A.O. Electrosark Dispersion of Metal Nanopowder. Russian Engineering Research, 40, pages127–129(2020) March 2020
12. V V Sleptsov, M N Ushkar, Yu V Zinin, P A Shchur, A O Diteleva and K Z Lwin. Study of the specific energy of universal electrode materials for hybrid ultra-high-volume capacitor systems. IOP Conference Series: Materials Science and Engineering, 868 (2020) 01201318th International Conference "Aviation and Cosmonautics
13. В. В. Слепцов, Л. В. Кожитов, А. О. Дителева, Д. Ю. Кукушкин, А. А. Нагаев. Новое поколение нанокompозитных материалов на основе углерода и титана для использования в суперконденсаторных накопителях энергии. Известия высших учебных заведений. Материалы электронной техники. 2019; 22(3).
14. V. V. Sleptsov, L. V. Kozitov, A. O. Diteleva, D. Yu. Kukushkin, A. A. Nagaev. A new generation of nano-composite materials based on carbon and

titani-um for use in supercapacitor energy storage de-vices. Russian Microelectronics Vol. 49, No. 8, pp. 1–6, 2020

15. 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 (Москва, КВЦ «Сокольники», 2020 С.202-216

16. В.В. Слепцов, Д.Ю. Кукушкин, А.О. Дителева, Чжо Зо Лвин. Физико-химические основы накопления энергии в гибридных конденсаторных структурах. Вакуумная техника, материалы и технология. Материалы XV международной научно-технической конференции С.235-242, 2020 г.

17. Дителева А.О., Дителева Е.О. Анализ современного состояния в области модификации электродных материалов для улучшения рабочих характеристик суперконденсаторов. В книге: Гагаринские чтения - 2020. Сборник тезисов докладов. 2020. С. 658-659.

18. В.В. Слепцов, Д.Ю. Кукушкин, С.Н. Куликов, А.О. Дителева. Тонкопленочные нанотехнологии в создании источников энергоснабжения. Научно-технический и производственный журнал «Вестник машиностроения», 02/2021

19. V. Sleptsov, A. Diteleva. Thin-film technology for creating flexible supercapacitor electrodes based on a carbon matrix. High Temperature Material Processes (An International Quarterly of High-Technology Plasma Processes. Том 24, выпуск 3

20. Слепцов В.В., Савилкин С.Б., Мацыкин С.В., Зинин Ю.В., Дителева А.О. Состояние и перспективы развития мобильной энергетики. Сборник трудов Всероссийская конференция «XXXVI Сибирский теплофизический семинар», октября 2020, Новосибирск

21. Слепцов В.В., Кукушкин Д.Ю., Дителева А.О., Цырков Р.А. Исследование и развитие вакуумных тонкопленочных нанотехнологий для создания электродных материалов для источников тока. Нанотехнологии: разработка, применение – XXI век. Т. 12. № 3. 2020 г. С. 13–21
22. Слепцов В.В., Савилкин С.Б., Мацыкин С.В., Зинин Ю.В., Дителева А.О. Современное состояние и тенденции развития мобильной энергетики. Тезисы докладов 2-ой научно-практической конференции учёных России и Хорватии в Дубровнике. Москва, 2020. С. 75.
23. Дителева А.О., Слепцов В.В., Савилкин С.Б., Мацыкин С.В., Гранько А.В. Состояние и перспективы интеллектуальных систем накопления хранения и транспортировки электрической энергии. 19-я Международная конференция «Авиация и космонавтика». Тезисы 19-ой Международной конференции. Москва, 2020. С. 223-224.
24. Mogilnaya T.Y., Krit B.L., Morozov N.V., Kuvshinov V.V., Sleptsov V.V., Vasiliev A.M., Fedotikova M.V., Pagava L.L., Gorozheev M.Y., Diteleva A.O. The effect of nonmetallic impurities on the occurring of the surface plasmon resonance at the deposition of nanocluster coatings onto the surface of photoelectric converters. Optics Communications, 4941 (127065), 2021
25. Слепцов В.В., Кукушкин Д.Ю., Дителева А.О., Цырков Р.А. Исследование и развитие вакуумных тонкопленочных нанотехнологий для создания электродных материалов для источников тока. Научные технологии. Т. 22. № 1. С. 65-76, 2021
26. Слепцов В.В., Дителева А.О., Кукушкин Д.Ю., Куликов С.Н. Тонкопленочные нанотехнологии для создания источников энергоснабжения. Вестник машиностроения. 2021. № 2. С. 65-67.
27. Sleptsov, V.V., Kukushkin, D.Y., Kulikov, S.N., Diteleva, A.O., Tsyrcov, R.A. Producing Electrodes for Innovative Power Sources by Thin-Film Technology. Russian Engineering Research [this link is disabled](#), 2021, 41(12), pp. 1175–1178

28. Diteleva A., Sleptsov V., Savilkin S., Matsykin S., Granko A. Hybrid capacitor based on carbon matrix for intelligent electric energy storage and transportation system. Journal of Physics: Conference Series. 19. Ser. "19th International Conference "Aviation and Cosmonautics", AviaSpace 2020" 2021. С. 012083.

29. Дителева А.О., Дителева Е.О. Перспективные металло-воздушные аккумуляторы как альтернатива литий-ионным аккумуляторам. XLVII Гагаринские чтения 2021. Сборник тезисов работ XLVII Международной молодёжной научной конференции. Москва, 2021. С. 569-570.

30. Слепцов В.В., Дителева А.О., Кукушкин Д.Ю., Цырков Р.А., Дителева Е.О. Вакуум как континуальная среда, формирующая энергетические неоднородности с высокой плотностью энергии в жидкой фазе. Известия высших учебных заведений. Материалы электронной техники. 2022. Т. 25. № 2. С. 146-153.

31. Sleptsov V.V., Diteleva A.O., Kukushkin D.Yu., Tsyrcov R.A., Diteleva E.O. Vacuum as a continuum medium forming energy inhomogeneities with a high energy density in the liquid phase. Modern Electronic Materials. 2022. Т. 8. № 2. С. 73-78.

32. Слепцов, В. Г. Гоффман, А. О. Дителева, Т. В. Ревенок, Е. О. Дителева. Физическая модель электродного материала для гибридных конденсаторов. Физикохимия поверхности и защита материалов, 2023, Т. 59, № 2, стр. 149-154

33. Установка для электроимпульсного управляемого получения наночастиц токопроводящих материалов. Патент RU 2756189 С1 Рос. Федерация. Дителева Анна Олеговна, Кукушкин Дмитрий Юрьевич, Савкин Алексей Владимирович, Слепцов Владимир Владимирович. 2021

34. Химический источник тока с тонкопленочным токосборником. Патент RU 191063 U1 Рос. Федерация. Слепцов Владимир Владимирович,

Кукушкин Дмитрий Юрьевич, Дителева Анна Олеговна, Щур Павел Александрович. 2019

35. Способ изготовления электродов химического источника тока. Патент RU 2696479 С1. Слепцов Владимир Владимирович, Кукушкин Дмитрий Юрьевич, Дителева Анна Олеговна, Щур Павел Александрович. 2019

36. Устройство для модификации поверхности материалов наночастицами металлов. Патент RU 209747 U1. Кукушкин Дмитрий Юрьевич, Цырков Роман Александрович, Слепцов Владимир Владимирович, Дителева Анна Олеговна, Осипов Владислав Вадимович, Савилкин Сергей Борисович. 2022