

Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Национальный исследовательский технологический университет «МИСИС»

На правах рукописи

Галимзянов Руслан Равильевич

**РАЗРАБОТКА ЭЛЕКТРОЛИТОВ ДЛЯ ДВОЙНОСЛОЙНЫХ СУПЕРКОНДЕНСАТОРОВ С
РАСШИРЕННОЙ НИЖНЕЙ ГРАНИЦЕЙ ТЕМПЕРАТУРНОГО ИНТЕРВАЛА
ЭКСПЛУАТАЦИИ**

2.6.9 – «Технология электрохимических процессов и защита от коррозии»

Диссертация на соискание ученой степени кандидата технических наук

Научный руководитель:

к.х.н., доцент Стаханова Светлана Владленовна

Москва – 2024

СОДЕРЖАНИЕ

СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ И ОБОЗНАЧЕНИЙ.....	4
1. ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР	12
1.1. История создания суперконденсатора	12
1.2. Принцип работы суперконденсаторов	15
1.3. Электродные материалы для суперконденсаторов.....	21
1.4. Область применения суперконденсаторов	22
1.5. Электролиты для СК.....	23
1.5.1. Водные электролиты	25
1.5.2. Кислотные электролиты	27
1.5.3. Щелочные электролиты	27
1.5.4. Нейтральные электролиты.....	28
1.5.5. Органические электролиты	28
1.5.6. Твердотельные/полимер-гелевые электролиты.....	29
1.5.7. Ионные жидкости	31
1.6. Основные закономерности, определяющие характеристики органических электролитов	32
1.6.1. Электропроводность электролитов.....	32
1.6.2. Электрохимическая стабильность электролита	32
1.6.3. Растворители для органических электролитов.....	36
1.6.4. Ионогены для органических электролитов.....	39
1.6.5. Электролиты для работы в расширенном интервале температур	44
1.7. Выводы и постановка задач диссертации.....	53
2. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ	56
2.1. Методика приготовления многокомпонентных электролитов.....	56
2.2. Методика изготовления ячеек для проведения электрохимических испытаний	56
2.3. Инструментальные методы исследования	57
2.3.1. Методика измерения удельной поверхности электродного материала	57
2.3.2. Измерение удельной электропроводности электролитов.....	59
2.3.3. Газовая хроматография и масс-спектрометрия	59
2.4. Электрохимические методы измерения ячеек	60
2.4.1. Циклическая вольтамперометрия	60
2.4.2. Гальваностатический заряд-разряд.....	61
2.4.3. Спектроскопия электрохимического импеданса.....	61
3. ПОДБОР КОМПОНЕНТОВ ЭЛЕКТРОЛИТОВ.....	65
3.1. Выбор органического растворителя.....	65

3.2. Выбор основного сорастворителя и соли ионогена	67
4. РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЯ.....	72
4.1. Характеристика электролитов на основе ацетонитрила и этилацетата для работы суперконденсаторов в широком диапазоне температур.....	72
4.2. Характеристика смеси электролитов на основе ацетонитрила и этилацетата с добавками для расширения низкотемпературного интервала	91
4.3. Полноразмерные ячейки	111
ВЫВОДЫ	118
ПРИЛОЖЕНИЕ 1	128
ПРИЛОЖЕНИЕ 2	129
ПРИЛОЖЕНИЕ 3	131

СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ И ОБОЗНАЧЕНИЙ

СК - суперконденсатор

КДЭС – электрохимический конденсатор с двойным электрическим слоем

АУ – активированный уголь

БЭТ – теория Брунауэра-Эммета-Теллера

АН- ацетонитрил

РС- пропиленкарбонат

ВС- виниленкарбонат

DE – диэтиловый эфир

TL- толуол

TEMAF₄ - тетрафторборат метилтриэтиламмония

TEAF₄ - тетрафторборат тетраэтиламмония

DMPBF₄ - тетрафторборат 1,1-диметилпирролидиния

SBPBF₄ – тетрафторборат спиро-(1,1')-бипирролидиния

ПФГ – поверхностные функциональные группы

ДЭС – двойной электрический слой

DFT - теория функционала плотности

ВЖН- теория Баррета-Джойнера-Халенда

УНТ - углеродные нанотрубки

УНВ – углеродные нановолокна

ЦВА - циклическая вольтамперометрия

ГЗР - гальваностатический заряд-разряд

СЭИ - спектроскопия электрохимического импеданса

ЭПС - эквивалентное последовательное сопротивление

СДС – сопротивление диффузионного слоя

НКЭ – насыщенный каломельный электрод

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность темы.

Реализация концепции устойчивого развития человечества, развитие альтернативной энергетики, гибридного и электротранспорта, систем резервного электропитания требует создания эффективных накопителей энергии. К таким системам относятся, например, литий-ионные, никель-металлогидридные, проточные редокс-батареи, механизм запасаения энергии в которых обеспечивается протеканием фарадеевских процессов.

Важнейшим преимуществом двойнослойных суперконденсаторов (СК) как накопителей энергии является отсутствие фарадеевских процессов при его заряде и разряде. Эта особенность делает СК незаменимыми в тех случаях, когда требуется высокая мощность и импульсный характер отдачи энергии, например, при запуске двигателей автомобилей, тепловозов, турбин, рекуперации энергии торможения транспорта и т.п. Среди систем хранения энергии СК имеют лучшее соотношение удельной мощности и циклической стабильности [1-3]. Кроме того, отсутствие фарадеевских процессов, скорость которых резко снижается при понижении температуры, делает СК практически единственными устройствами, в которых мощностные и энергетические характеристики потенциально могут сохраняться на приемлемом уровне при экстремально низких температурах, вплоть до минус 70-80 °С.

Большинство серийно выпускаемых СК имеют рекомендуемый диапазон рабочих температур от $-40\text{ }^{\circ}\text{C}$ до $+60\text{ }^{\circ}\text{C}$. Нижний предел температурного диапазона ограничен температурой кристаллизации органических апротонных растворителей, обычно используемых в составе неводных электролитов СК – ацетонитрила ($-44\text{ }^{\circ}\text{C}$) и пропиленкарбоната ($-48\text{ }^{\circ}\text{C}$) [4-6]. Однако для СК снижение рабочей температуры часто коррелирует со значительным падением мощности из-за увеличения сопротивления электролита. Напротив, повышение рабочей температуры приводит к снижению долговечности устройств из-за ускоренной деградации электродов и электролита.

В большинстве коммерческих СК используются электролиты на основе систем тетрафторборат триэтилметиламмония/ ацетонитрил и тетрафторборат тетраэтиламмония/ ацетонитрил ($\text{TEMABF}_4/\text{AN}$ и TEABF_4/AN). Такие электролиты обладают достаточно высокой электропроводностью при комнатной температуре, достигающей 50–60 мСм/см. При понижении температуры до $-40\text{ }^{\circ}\text{C}$ электропроводность снижается до значения порядка 10 мСм/см, при этом удельная емкость практически не изменяется [7, 8]. Электролиты на

основе пропиленкарбоната (ПК) используются реже, поскольку высокая вязкость ПК приводит к более низкой электропроводности электролита. Вязкость таких электролитов резко возрастает с понижением температуры, что приводит в свою очередь к резкому снижению ёмкостных характеристик.

В настоящее время одним из основных приемов разработки низкотемпературных электролитов для СК является поиск и введение в состав электролитов на основе ацетонитрила новых соразтворителей и ионогенов с высокими значениями электрохимической стабильности, полярности, а также низкой токсичностью. Чаще всего в качестве соразтворителей используются циклические простые эфиры (2-метилтетрагидрофуран, диоксолан), а также сложные эфиры с низкой температурой кипения (метилацетат, этилформиат и др) [9]. Проведенные исследования показали, что нижний предел работоспособности СК на основе этих электролитов может достигать $-70\text{ }^{\circ}\text{C}$ и даже $-100\text{ }^{\circ}\text{C}$. Однако введение таких соразтворителей резко снижает ресурсную стабильность многокомпонентных электролитов уже при комнатной температуре, причем эффект становится гораздо более заметным при повышении температуры до $60\text{ }^{\circ}\text{C}$ из-за высокого давления пара и низкой электрохимической стабильности соразтворителя.

Таким образом, требуется разработка электролитов, которые обеспечивали бы работоспособность СК в диапазоне температур от $-70\text{ }^{\circ}\text{C}$ до $+60\text{ }^{\circ}\text{C}$ без существенного изменения емкостных, ресурсных и других эксплуатационных характеристик.

Использование таких электролитов с расширенной нижней границей температурного интервала эксплуатации в СК наиболее важно во время холодного запуска турбин, двигателей и разгона транспортных средств в условиях Арктики и Крайнего Севера. СК с такими электролитами могут найти применение в качестве накопителей энергии и компонентов систем ее резервного хранения для самолетов, космических кораблей, полярных станций и т. д.

Установление закономерностей, обуславливающих взаимосвязь качественного и количественного состава многокомпонентных электролитов на основе системы апротонных соразтворителей с их физико-химическими свойствами и эксплуатационными характеристиками СК также является актуальной научной задачей.

Целью данной работы является разработка неводных электролитов на основе двухкомпонентных и трехкомпонентных систем апротонных растворителей для эксплуатации двойнослойных суперконденсаторов в диапазоне температур от $-65\text{ }^{\circ}\text{C}$ до $+60\text{ }^{\circ}\text{C}$.

В соответствии с поставленной целью решались **следующие задачи**:

- выбор ионогена и системы соразтворителей электролита, обеспечивающего высокие эксплуатационные характеристики СК в заданном интервале температур;
- определение оптимального количественного состава электролитов на основе двухкомпонентных систем соразтворителей и изучение электрохимических характеристик ячеек СК с разработанными электролитами;
- определение оптимального количественного состава электролитов на основе трехкомпонентных систем соразтворителей и изучение электрохимических характеристик ячеек СК с разработанными электролитами;
- изучение эксплуатационных свойств разработанных электролитов в составе промышленно выпускаемых полноразмерных элементов СК.

Научная новизна работы

- впервые разработаны электролиты на основе двухкомпонентной системы соразтворителей ацетонитрил-этилацетат и ионогена TEMABF_4 , которые позволили существенно расширить нижнюю границу температурного диапазона эксплуатации СК с сохранением высоких емкостных характеристик и ресурсной стабильности во всем интервале температур;
- показано, что среди электролитов с двухкомпонентной системой соразтворителей наилучшие емкостные и эксплуатационные характеристики демонстрирует электролит состава ацетонитрил (70 %) – этилацетат (30 %) с концентрацией соли TEMABF_4 1,2 моль/л;
- предложены соразтворители, введение которых в состав электролита на основе этилацетата и ацетонитрила расширяет нижнюю границу температурного диапазона эксплуатации ячеек СК на 7–8 °С;
- показано, что среди электролитов с трехкомпонентной системой соразтворителей наилучшие емкостные и эксплуатационные характеристики демонстрирует электролит состава ацетонитрил (68 %) – этилацетат (29 %) – винилкарбонат (3 %) с концентрацией соли TEMABF_4 1,2 М.

Практическая значимость работы

Проведенные исследования позволили разработать серию электролитов на основе двух- и трехкомпонентных систем апротонных органических соразтворителей и соли TEMABF_4 в качестве ионогена, обеспечивающих работоспособность СК в диапазоне температур от -65 до $+60^\circ\text{C}$ без существенного снижения ёмкостных и эксплуатационных характеристик во всем интервале температур. Особое внимание при определении качественного и количественного состава системы соразтворителей было уделено обеспечению высокой растворимости соли-ионогена, что позволило поддерживать достаточную удельную электропроводность электролита при температурах, соответствующих нижней границе температурного интервала эксплуатации. Показано, что разработанные электролиты могут быть использованы для создания элементов СК в комбинации с серийно выпускаемыми электродными материалами. Показана высокая ресурсная стабильность и низкая скорость саморазряда ячеек СК с разработанными электролитами. Разработанные электролиты прошли испытания в полноразмерных элементах СК производства ООО «ТЭЭМП», часть электролитов внедрена в производство.

Положения, выносимые на защиту

- теоретическое обоснование выбора компонентов неводных электролитов для эксплуатации СК в интервале температур от -65°C до 60°C ;
- состав и способ приготовления электролита на основе системы растворителей ацетонитрил-этилацетат, обеспечивающего высокие емкостные и эксплуатационные характеристики СК в интервале температур от -60°C до 60°C ;
- способ модификации свойств электролита на основе системы растворителей ацетонитрил-этилацетат путем введения дополнительного соразтворителя – диэтилового эфира, или толуола, или винилкарбоната;
- состав и способ приготовления электролита на основе системы растворителей ацетонитрил-этилацетат-винилкарбонат, обеспечивающего высокие емкостные и эксплуатационные характеристики СК в интервале температур от -68°C до 60°C .

Личный вклад автора

Диссертация Р.Р. Галимзянова является самостоятельной научно-исследовательской работой, свидетельствующее о высокой профессиональной квалификации автора. Все экспериментальные данные, представленные в работе, были получены лично автором. Автор самостоятельно определял условия проведения экспериментов и осуществлял анализ полученных данных. Автор разработал методики проведения экспериментов, включая подбор компонентов и приготовление электролитов, удаление следов воды из электролитов, оптимизацию количественного состава каждого из электролитов, а также сборку и тестирование ячеек и полноразмерных элементов суперконденсаторов при различных температурах.

Апробация работы

Основные результаты диссертационной работы были представлены на российских и международных конференциях:

- V Международная конференция-школа по химической технологии, Волгоградский государственный технический университет, Россия, 16–20 мая 2016, Многокомпонентные неводные электролиты для работы суперконденсаторов при экстремально низких температурах.
- Теоретическая и экспериментальная химия (органическая, общая и неорганическая, аналитическая, физическая, коллоидная и др.). МКХТ-2021, Органические электролиты для суперконденсаторов с расширенной нижней границей температурного интервала эксплуатации.
- Всероссийская научно-практическая конференция с международным участием «Ресурсосберегающие и Экологобезопасные процессы в химии и химической технологии». Пермь, Россия, 6–8 декабря 2021, Разработка органического многокомпонентного электролита для эксплуатации двойнослойных суперконденсаторов в интервале температур от -65 до 65 °С.
- «Альтернативная и Интеллектуальная энергетика», Воронеж, Россия, 16–18 сентября 2020, Многокомпонентные неводные электролиты для эксплуатации суперконденсаторов в расширенном интервале температур.

Публикации

По материалам диссертации опубликовано 5 статей в реферируемых журналах, включенных перечень ВАК, 4 тезисов в сборниках трудов конференций, получен 1 патент, 1 награда.

Достоверность полученных результатов

Достоверность полученных результатов диссертационной работы основана на использовании современного прецизионного оборудования, аттестованных методиках исследования, взаимодополняющих методов анализа и статистической обработки результатов исследований.

Структура и объем работы

Диссертация состоит из введения, четырех глав, выводов и списка литературы. Работа изложена на 129, страницах, содержит 46 рисунка, 20 таблиц и список литературы из 154 наименований.

1. ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР

1.1. История создания суперконденсатора

История создания суперконденсаторов (СК) насчитывает более шестидесяти лет. Американская компания General Electric в 1957 г. запатентовала конденсатор с пористыми угольными электродами, который обладал «высокой способностью накопления электрического заряда». Но в патенте предполагалось, что электрическая энергия запасается в порах электродов. Чуть позже, в 1966 г. американский химик, сотрудник компании Standart Oil Company (SONIO), подал заявку на получение патента на устройство, в котором описывался механизм сохранения электрической энергии в конденсаторе в результате образования двойного электрического слоя на границах раздела электрод-электролит[10].

В 1971 г. японская компания Nippon Electric Company (NEC) купила лицензию на технологию изготовления накопителей энергии и представила первые экземпляры СК на рынок, как устройства резервного питания памяти в компьютерах. В 1978 г. японской фирмой Panasonic был создан накопитель Gold Capacitor с принципом работы аналогичным СК для электропитания устройств оперативной памяти.

Первые СК в СССР были разработаны в 1970 годах во Всероссийском научно-исследовательском инструментальном институте им. Н.С. Лидоренко. Они были названы «молекулярными накопителями электрической энергии» или «ионисторами» [11].

В 90-е годы 20 века на суперконденсаторы обратили внимание в связи с запросами на разработку гибридного электрического транспорта. Департамент энергетики США в 1998–2003 годах инициировал краткосрочные, а после 2003 года и долгосрочные исследовательские работы по этой теме.

По величинам удельной энергии суперконденсаторы приближаются к энергиям аккумуляторов, а по удельной мощности — к обычным конденсаторам. Преимущество перед аккумуляторами заключается в том, что суперконденсаторы обладают возможностью работы при низких температурах без существенного снижения работоспособности, характеризуются гораздо большей циклируемостью (свыше 10 лет и 100000 циклов заряда-разряда) и лучшими показателями по скорости отдачи энергии. По сравнению с обычными конденсаторами суперконденсаторы обладают большей емкостью и долговечностью [1].

Для сравнительной оценки различных накопителей электрической энергии удобно представлять в виде «диаграммы Рагоне» (англ. Ragone plot), на которой по оси абсцисс откладывается плотность запасённой энергии, а по оси ординат – плотность мощности. Наклонные прямые на диаграммах Рагоне отражают время полной зарядки и разрядки устройства при данном отношении удельной плотности энергии к удельной плотности мощности тока в цепи. Диаграмма Рагоне представлены на рисунке 1 [12].

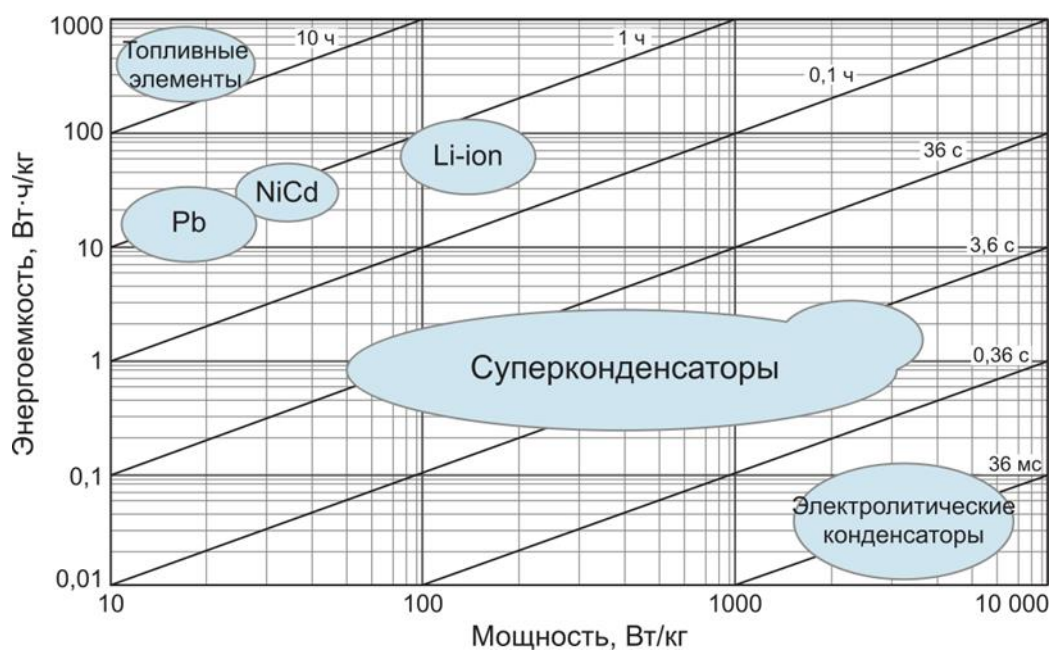


Рисунок 1 – Рагоновские графики и области корреляций для современных устройств хранения электрической энергии [12]

В Таблица 1 приведены основные характеристики аккумуляторов, конденсаторов и суперконденсаторов [13].

Таблица 1 – Сравнительная характеристика различных устройств хранения энергии

Характеристики	Конденсатор	Суперконденсатор	Аккумуляторы			
			<i>Pb</i>	<i>Li-ион</i>	<i>NiCd</i>	<i>NiMH</i>
Уд. энергия, Втч/кг	0,1	1-10	30	120	50	100
Уд. мощность, Вт/кг	100000	10000	400		100	175
Время заряда	10^{-3} – 10^{-6} с	0,25–30 с	1-3ч	0.1-0.5ч		
Время разряда	10^{-3} – 10^{-6} с	0,2 5–30с	0,3 - 5ч	0.1-1.5ч		
Число циклов	>500000	>100000	250	1200	1000	1000
Саморазряд, %	0,1	1	3	8	15	15
Цена за Втч, €	20	1	0,15			

Фундаментальные основы электрохимических конденсаторов

По сути, СК — это особый тип конденсатора, который отличается от классических электростатических конденсаторов тем, что в них имеется дополнительный пористый (углеродный) электродный материал. Основные свойства электрохимического конденсатора (ЭХК) можно описывать несколькими базовыми характеристиками – такими как механизм накопления заряда, электролит, материал электрода и структура ячейки. Кроме того, в зависимости от механизма накопления заряда ЭХК можно разделить на три категории:

- Конденсаторы с двойным электрическим слоем (КДЭС), в которых емкость создается за счет разделения электростатических зарядов на границе раздела между электродом и электролитом (рисунок 2). Для максимального увеличения емкости конденсатора электродные материалы обычно изготавливаются из высокопористых углеродных материалов.
- Псевдоемкостные конденсаторы, в которых накопление заряда происходит за счет быстрых и обратимых окислительно-восстановительных (фарадеевских) реакций.

- Гибридные ЭХК, в которых используется два механизма хранения заряда: электростатические и фарадеевские (рисунок 2).

К разработкам в области создания гибридных ЭХК можно отнести некоторые новые устройства аккумуляторного типа, такие как литий-ионные конденсаторы (ЛИК) и конденсаторы на основе углерода/ PbO_2 . Эти устройства считаются гибридными ЭХК, так как они имеют один электрод двойнослойного типа (ДЭС) или псевдоемкостный электрод, совмещенный с другим электродом типа перезаряжаемой батареи.

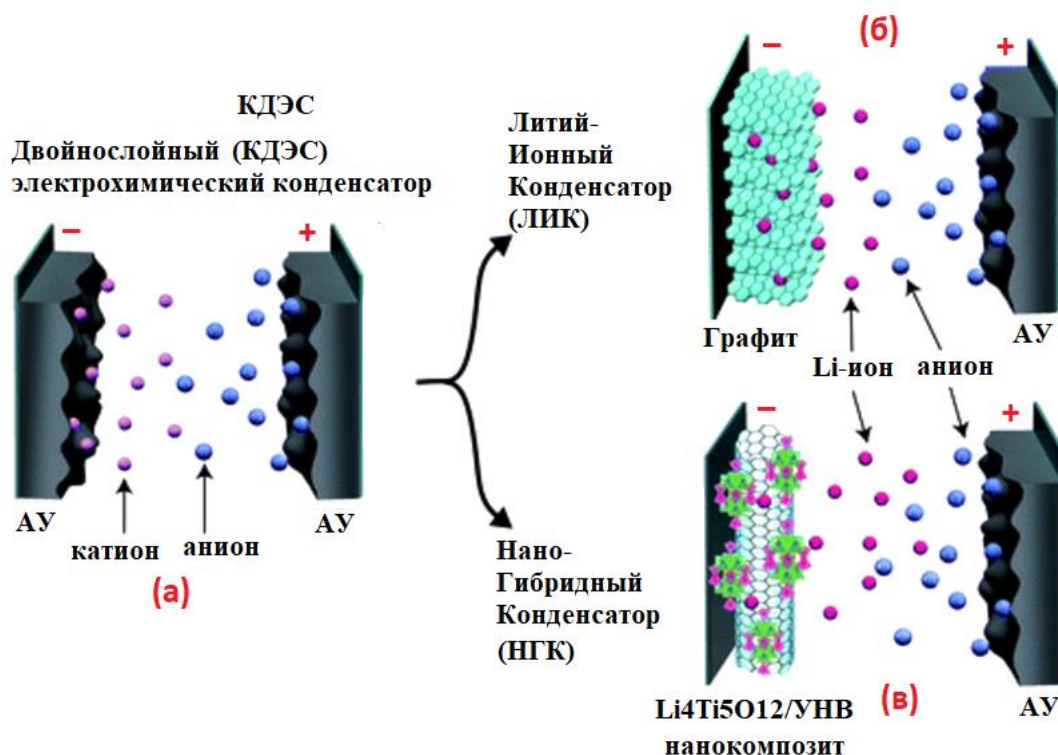


Рисунок 2 – Иллюстрация типов суперконденсаторов: а) двойнослойный СК, б–в) гибридные СК

1.2. Принцип работы суперконденсаторов

Принцип работы суперконденсатора основан на адсорбции ионов на поверхности электрода при создании разности потенциалов, которое приводит к образованию двойного электрического слоя (ДЭС) на границе раздела между поверхностью электрода и электролита. Данное явление было впервые описано в работе Гельмгольца (рисунок 3а), в которой

говорится, что разделение зарядов происходит на границе раздела электрод-электролит с расстоянием между зарядами равным d (формула 1). Емкость СК может быть аппроксимирована соотношением для параллельного плоского конденсатора [14]:

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

где ε и ε_0 диэлектрические постоянные в электролите и в вакууме, S – удельная площадь поверхности на границе раздела электрод-электролит.

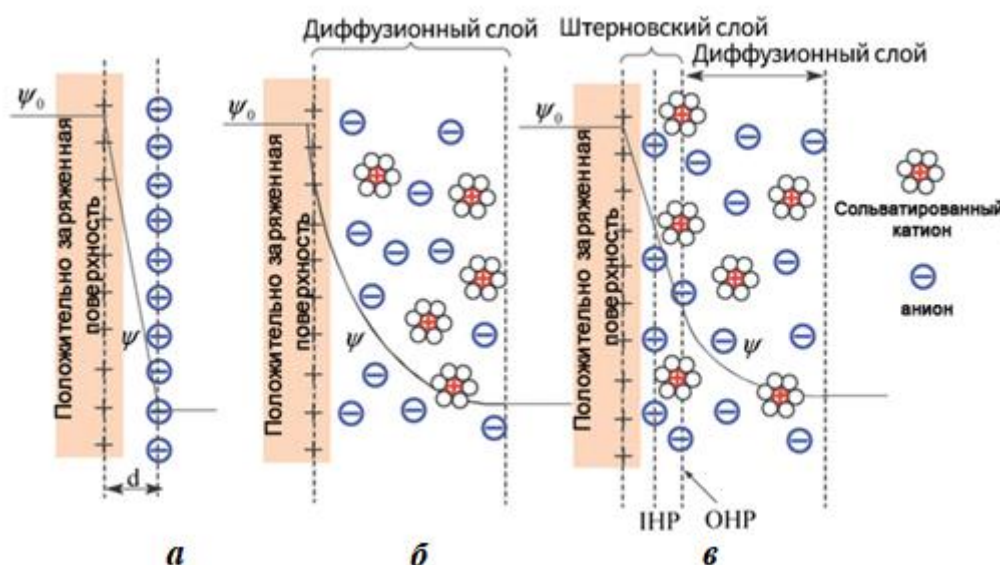


Рисунок 3 – Модели образования двойного электрического слоя СК [14]

Позже, модель ДЭС была дополнена и усовершенствована. Гуи и Чапмен [15] ввели понятие диффузионный слой, которое учитывало непрерывное распределение ионов в электролите, обусловленное тепловым движением (рисунок 2б). В этой модели потенциал ДЭС убывает экспоненциально от поверхности электрода в объем электролита. Однако в модели Гуи и Чапмен емкость ДЭС, образованная ионами, возникающая вблизи поверхности электрода, завышена. В 1924 году Штерн [16] разработал двухслойную модель, объединив две предыдущие модели, связав компактный слой ионов, предложенный Гельмгольцем, с диффузным слоем Гуи и Чапмен, который распределен по всему объему электролита (рисунок 3).

Таким образом емкость двойного электрического слоя (ДЭС) ($C_{дэс}$) электрода составляет комбинацию из компактной двухслойной емкости Гельмгольца (Γ) и емкости диффузионной области ($C_{диф}$), которая может быть выражена следующим уравнением:

$$\frac{1}{C_{дэс}} = \frac{1}{C_{\Gamma}} + \frac{1}{C_{диф}} \quad (2)$$

Образование двойного электрического слоя в симметричном СК

Двухслойный суперконденсатор состоит из двух пористых электропроводящих электродов и разделяющего их сепаратора. Вся система заполнена электролитом (Рисунок 4). Процесс запасания энергии в ДСК осуществляется путем разделения зарядов на двух электродах с достаточно большой разностью потенциалов между ними. Разность потенциалов обычно определяется величиной напряжения, при котором начинается разложение электролита. Эта величина составляет приблизительно 1,23 В для водных электролитов (растворов солей, щелочей и кислот) и 2,5–4 В для органических электролитов и ионных жидкостей [17].

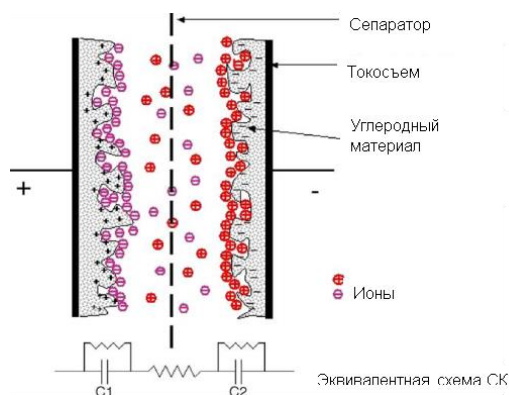


Рисунок 4 – Схема ячейки двухслойного суперконденсатора

Каждая часть СК – электрод/электролит представляет собой конденсатор, и, следовательно, упрощенная эквивалентная схема полного устройства может быть представлена двумя последовательно соединенными конденсаторами, как показано на рисунке 3 [17], а общая емкость C , выраженная уравнением (3) [1, 18] определяется электродом с наименьшей емкостью:

$$\frac{1}{C} = \frac{1}{C_{анод}} + \frac{1}{C_{катод}} \quad (3)$$

Энергоёмкость СК определяется по формуле:

$$W = \frac{CU^2}{2} \quad (4)$$

где C – электрическая ёмкость в фарадах, а U – рабочее напряжение (В).

Как видно из формулы (4), энергия, запасенная в ячейке суперконденсатора, зависит от емкости электродов, и пропорциональна квадрату напряжения. В зависимости от типов используемых электролитов диапазон рабочих напряжений может меняться от 1 В до 3–4 В, что значительной степени влияет на количество запасенной энергии в СК.

Более поздние модели двойного электрического слоя учитывают физическую природу межфазной области на границе раздела электрод-электролит. Очевидно, что в биполярных растворителях, таких как вода, должно существовать взаимодействие между электродом и диполями. То, что это важно, подтверждается тем фактом, что концентрация растворителя всегда намного выше, чем концентрация растворенного вещества [19]. Например, чистая вода имеет концентрацию 55,5 моль/л.

Модель предложенная Бокрисом, Деванатаном и Мюллером признает эту ситуацию и показывает преобладание молекул растворителя вблизи границы раздела (Рисунок 5). Диполи растворителя ориентированы в соответствии с зарядом электрода, где они образуют слой вместе со специально адсорбированными ионами [19].

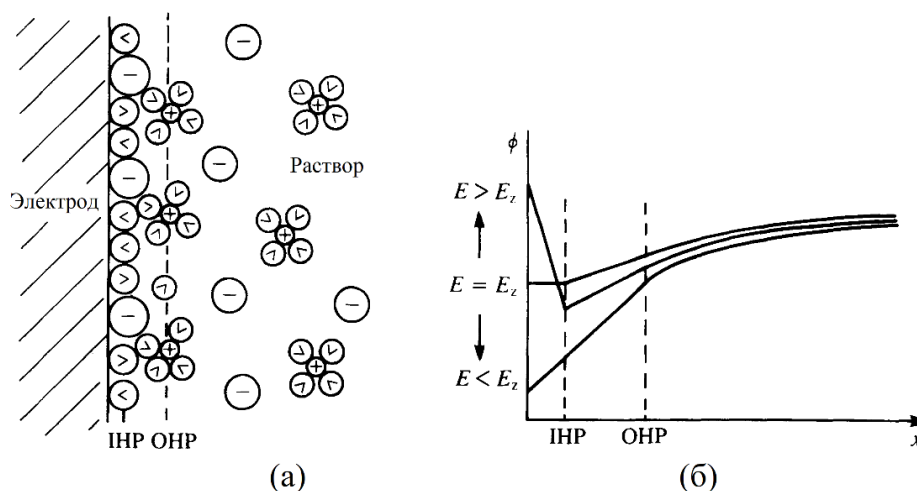


Рисунок 5 – Модель образования двойного слоя, предложенная Бокрисом, Деванатаном и Мюллером. а) расположение ионов и молекул растворителя (кружок со стрелкой внутри – молекула воды), б) изменение электростатического потенциала как функция расстояния [19]

В этой модели электрод рассматривается как гигантский ион, а молекулы растворителя образуют его первый сольватный слой. ИНР (внутренний слой Гельмгольца) представляет собой плоскость, проходящую через центр этих диполей и специфически адсорбированных ионов. Аналогичным образом, ОНР (внешний слой Гельмгольца) относится к адсорбции сольватированных ионов, которые можно идентифицировать со вторым сольватным слоем, а снаружи идет диффузный слой. Необходимо отметить, что фактический профиль изменения электростатического потенциала с расстоянием (рисунок 5б) в качественном отношении такой же, как и в модели Грэма (рисунок 3).

Авторами также было изучено определение плоскости сдвига, не обязательно совпадающую с внешней плоскостью Гельмгольца, что чрезвычайно важно для электрокинетических эффектов. Данная плоскость сдвига ограничивает зону, где перестает действовать жесткое удержание ионов за счет заряда электрода. Потенциал этой плоскости называется дзета или электрокинетическим потенциалом.

Приведенные концепции двухслойной структуры (образования) далека от того, чтобы быть установленной и оцененной. Представленные выше модели в основном делают упор на электростатические соображения. Были разработаны химические модели, учитывающие электронное распределение атомов в электроде, связанное с их работой выхода.

Исходя из выше сказанного нужно отметить, что данные теории или модели двойного электрического слоя могут быть применены для идеально-плоского конденсатора, что не совсем корректно по отношению к электрохимическим конденсаторам, из-за пористости материалов электродов, неоднородного распределения пор, шероховатости и нелинейной плотности тока. На практике из-за неидеального поведения двухслойный электрохимический конденсатор заменяют на элемент с постоянной фазой (СРЕ), который является не чистым конденсатором. Во многих случаях СРЕ размещают в цепи параллельно межфазному (граница раздела между электродом и электролитом) резистору (рисунок 6) [20].

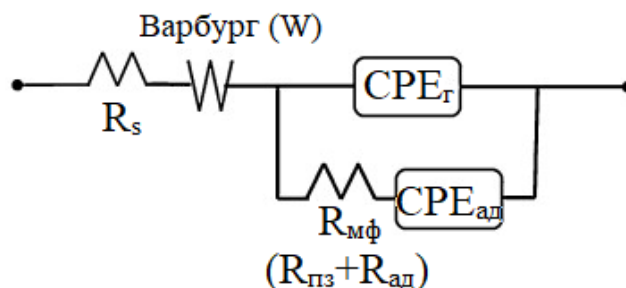


Рисунок 6 – Обычная модель эквивалентной межфазных процессов в двойном слое [20]

Межфазное сопротивление в области границы раздела электрод-электролит ($R_{мф}$)

На границе двойного слоя электрохимическая реакция обычно состоит из переноса заряда, адсорбции и массопереноса. Следовательно, межфазное сопротивление связано: а) с сопротивлением переносу заряда ($R_{пз}$), где граница раздела электрод/электролит не поляризована идеальным образом, которая приводит к утечке тока, б) сопротивление адсорбции ($R_{ад}$), представляющему собой сопротивление образованию $C_{дэс}$ в результате кинетики специфически адсорбированных ионов на межфазном слое [20-22].

Сопротивление переносу заряда, $R_{пз}$ в основном связано с градиентами потенциалов между электроактивными частицами (например, ионами водных и органических электролитов) в электролитах и на поверхности электродов, что приводит к явлениям переноса заряда. Эта реакция переноса заряда контролируется кинетикой электрохимических реакций и диффузией ионов вблизи поверхности электрода [22]. Сопротивление адсорбции или импеданс адсорбции зависит от зарядов, связанных со специфической адсорбцией заряженных частиц (дегидратированных ионов или молекул растворителя) во внутреннем слое Гельмгольца как части адсорбционного слоя (рисунок 2). Адсорбированные частицы обычно не обмениваются электронами непосредственно с электродом и не производят чистый фарадеевский ток, но они изменяют поверхностную плотность заряда, что приводит к межфазному пути протекания тока [22-24]. Сопротивление $R_{ад}$ является неотъемлемой частью физического явления, которое приводит к образованию $C_{дэс}$ без переноса заряда.

1.3. Электродные материалы для суперконденсаторов

Основной частью СК являются электроды, или точнее, материалы из которых они изготовлены. Проведённый анализ литературы позволяет выделить несколько основных направлений в материалах, используемых для изготовления электродов для них. Это:

- различные формы активированных углей;
- углеродные аэрогели и ксерогели;
- ткани, войлоки, ленты на основе углеродного волокна;
- электроды на основе углеродных нанотрубок и нановолокон.

Активированные угли, обладая высокой удельной поверхностью, позволяют получать электроды с высокой удельной ёмкостью. К их преимуществам относятся невысокая стоимость, однако изготовление электродов из них требует особых манипуляций: обязательного использования связующего материала (фторопластовые суспензии) для придания им структурной стабильности и добавления различного рода перколяторов для увеличения электропроводности, что удорожает стоимость СК с электродами из активированных углей на этапе производства [25-27].

Углеродные аэрогели и ксерогели обладают высокой удельной поверхностью (до 500–900 м²/г), низкой плотностью, высокой электропроводностью и объёмной пористостью. В зависимости от условий получения, в таких материалах можно добиться распределения пор в диапазоне от 3 до 13 нм, что позволяет добиться максимальной доступности поверхности материала для электролита. Однако получение аэрогелей и ксерогелей связано со сложными процессами формирования органических аэрогелей с дальнейшим их пиролизом с целью графитизации [17, 28].

Ткани, войлоки и ленты из углеродного волокна позволяют достичь значений ёмкости, сравнимой или даже превышающей ёмкости электродов на основе активированных углей. Технологии получения углеродных тканей имеют достаточно продолжительную историю, хорошо отработаны. Получаемые ткани войлоки и ленты имеют сравнительно невысокую стоимость [28-31].

Электроды на основе углеродных нанотрубок и нановолокон (УНТ и УНВ) демонстрируют высокие удельные характеристики, однако для их достижения требуются особые условия получения УНТ, позволяющие получать нанотрубки, определённым образом упорядоченными на поверхности электрода, что усложняет и удорожает и без того достаточно сложные и дорогие процедуры получения УНТ. На данный момент всё это делает нанотрубки на основе углерода материалом, выгодным для изготовления СК только в весьма отдалённой перспективе [32-35].

Однако на данный момент практически во всех коммерческих суперконденсаторах применяются электроды из порошков активированных углей с высокоразвитой поверхностью, благодаря их относительно низкой стоимости и высокой стабильности в процессе эксплуатации [8]. Ведутся также исследования по изготовлению активированных углей из биологических отходов, а также органических отходов производства [27, 36-38].

1.4. Область применения суперконденсаторов

СК применяются для хранения и передачи импульсной энергии. Используются как отдельно, так и совмещаясь с аккумуляторами в системах хранения энергии. Такие системы нашли широкое применение в гибридных транспортных средствах для рекуперации энергии при торможении, а также в качестве источника питания при запуске двигателей, турбин, а также использование в особых климатических условиях [2, 3, 39]. Одним из ключевых преимуществ СК по сравнению с литий-ионными батареями является высокая стабильность ресурса - до миллиона циклов заряд-разряд без существенного ухудшения ёмкостных характеристик и повышения внутреннего сопротивления. Кроме того, СК способны работать в широком диапазоне температур от -70 до 150 °C. Сектор возобновляемых источников энергии представляет собой стратегически важную область, где внедрение электрохимических систем хранения энергии приобретает особое значение из-за непостоянства производства электроэнергии. Использование гибридных систем способствует снижению пиковой мощности, плавному распределению энергии, выравниванию нагрузки, а также сокращению затрат на батареи и увеличению их срока службы.

СК широко используются в различных областях возобновляемой энергетики, включая солнечную, ветровую и приливную, где они применяются как для накопления, так и для передачи энергии (рисунок 7).



Рисунок 7 – Применение суперконденсаторов [9]

Разрабатываются новые типы суперконденсаторов, основанные на передовых технологиях, таких как термически заряжаемые, а также на основе самовосстанавливающихся пьезоэлектрических материалов и материалов с памятью формы [39]. Одной из инновационных технологий являются фотосуперконденсаторы, привлекающие значительный интерес исследователей, предоставляя преимущества как в области сбора энергии, так и ее мгновенного хранения [40-42].

Кроме того, квантовые суперконденсаторы считаются футуристической технологией, которая потенциально может использоваться в квантовых компьютерах в будущем. Однако на данный момент эти устройства находятся на начальной стадии разработки, и для их внедрения потребуется некоторое время [41].

1.5. Электролиты для СК

Электролит является ключевым компонентом в работе СК, играющий ключевую роль в транспортировке и перераспределении зарядов между двумя электродами, а следовательно определяют электрическую мощность устройства, а также долговечность и безопасность. На сегодняшний день идеального электролита, полностью удовлетворяющего всем требованиям

электрохимического устройства, не существует, и в промышленных СК преимущественно используются водные и органические электролиты [18, 43].

В зависимости от условий использования СК, используются различные электролиты. Так для работы в условиях повышенных температур, предлагается использование ионных жидкостей (ИЖ) в качестве ионогенов. Эти жидкости могут быть использованы как самостоятельно, так и в смеси с органическими растворителями. Суперконденсаторы, работающие на водных электролитах, характеризуются высокой проводимостью и емкостью, однако они обладают низкой плотностью энергии, низкой циклической стабильностью и высокими токами утечки. Органические электролиты и ионные жидкости (ИЖ), несмотря на их способность работать при более высоких напряжениях, обычно имеют более низкую ионную проводимость. Твердотельные электролиты характеризуются низкой утечкой тока, но обладают очень низкой электропроводностью. Электролиты типа "вода в соли" обладают перспективными свойствами, такими как невоспламеняемость, широкий диапазон электрохимической стабильности и устойчивость к влаге, что делает их потенциально перспективными для накопителей энергии [44, 45]. Тем не менее, их высокая вязкость, низкая электропроводность и осаждение солей при низких температурах оказывают влияние на функционирование энергосберегающих устройств.

Развитие и применение электродных материалов связано с поиском совместимых электролитов. Следовательно, разработка электролитов играет решающую роль в создании безопасных и эффективных сверхёмкостных устройств. Ниже представлена схема классификации электролитов (рисунок 8).

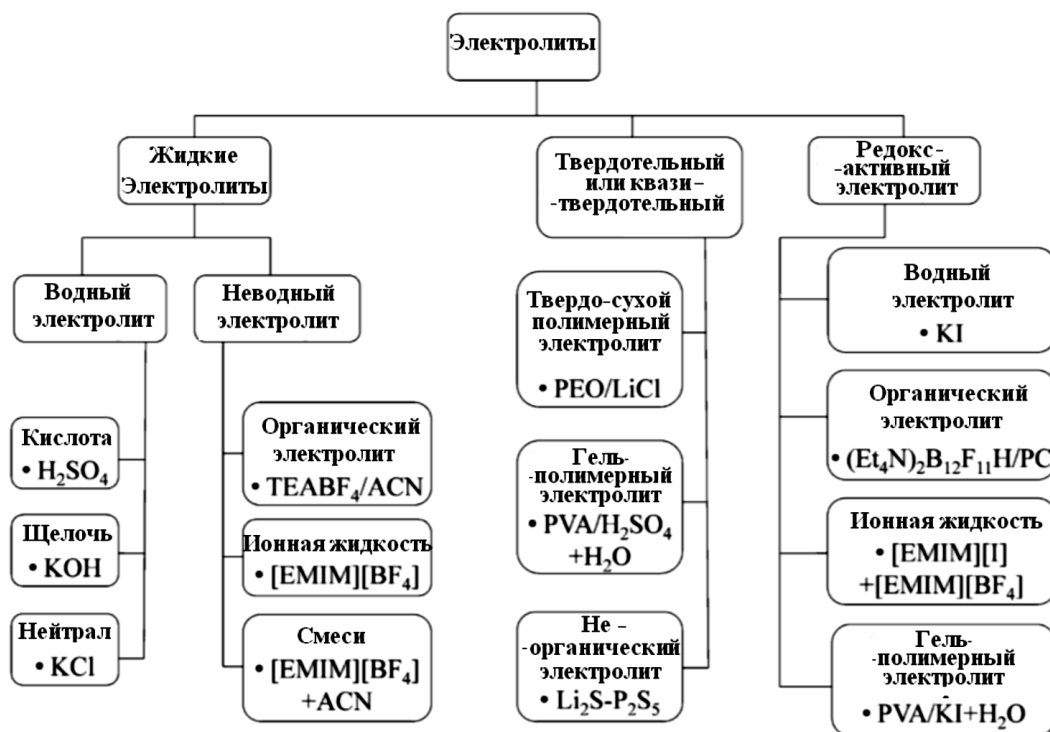


Рисунок 8 – Схема классификации электролитов для СК [44, 45]

1.5.1. Водные электролиты

Устройства, использующие водные электролиты, выделяются рядом преимуществ по сравнению с суперконденсаторами, использующими органические электролиты или ионные жидкости. Они обеспечивают высокую ионную проводимость, что является ключевым фактором для достижения высокой плотности мощности. Кроме того, устройства с водными электролитами обладают повышенной электротермической безопасностью, что способствует обеспечению стабильной и безопасной работы.

Несмотря на ряд преимуществ, таких как доступность, экологическая безопасность и простота производства СК, водные электролиты становятся все менее популярными в их применении. Это обусловлено ограничениями электрохимического окна воды (1,23 В), что ограничивает рабочее напряжение СК с водными электролитами до уровня, не позволяющего достичь тех удельных энергетических характеристик, которые доступны СК с органическими электролитами.

Значительным недостатком водных электролитов является их ограниченная эффективность при низких температурах, где минимальная рабочая температура составляет минус 20 °С [46]. Тем не менее, удельная электропроводность водных электролитов превосходит электропроводность органических электролитов и ионных жидкостей в десять раз, что обеспечивает СК на водных электролитах низкое ЭПС и высокую мощность.

При выборе ионогенов для водных электролитов учитываются различные параметры, включая размеры свободных и гидратированных катионов и анионов, подвижность ионов, воздействующая на ионную проводимость и удельную емкость (таблица 2). Кроме того, важными факторами являются ширина электрохимического окна (разность потенциалов окислительно-восстановительных процессов) и коррозионная устойчивость электролита [48,49].

Таблица 2 – Размеры свободных и гидратированных ионов и величины молярной электропроводности. [47-50]

Ион	Размер иона (Å)	Размер сольватированного иона (Å)	Молярная электропроводность (См·см ² /моль)
H ⁺	0.54	2.80	350.1
Li ⁺	0.94	3.82	38.69
Na ⁺	1.17	3.58	50.11
K ⁺	1.49	3.31	73.55
NH ₄ ⁺	1.48	3.31	73.7
Mg ²⁺	0.72	4.28	106.12
Ca ²⁺	1.00	4.12	119
Ba ²⁺	1.35	4.04	127.8
Cl ⁻	1.81	3.32	76.31
NO ₃ ⁻	2.64	3.35	71.42
SO ₄ ²⁻	2.90	3.79	160.0
OH ⁻	1.76	3.00	198
ClO ₄ ⁻	2.92	3.38	67.3
PO ₄ ³⁻	2.23	3.39	207
CO ₃ ²⁻	2.66	3.94	138.6

1.5.2. Кислотные электролиты

Один из вариантов электролитов, используемых в СК, - кислотные. Одно из основных преимуществ данного типа электролита является высокая ионная проводимость. В большинстве сравнительных исследований отмечается, что удельная емкость СК основанных на электролите H_2SO_4 выше по сравнению с конденсаторами на основе нейтральных электролитов [51, 52]. Более того, ЭПС СК на основе электролитов H_2SO_4 ниже относительно нейтральных электролитов благодаря более высокой ионной проводимости первых.

Была также выявлена прямая зависимость между удельной емкостью активированных углей и проводимостью электролита (так как последняя тесно связана с подвижностью ионов). В литературе за последние несколько лет сообщалось о значениях удельной емкости ДЭС на основе сильнокислотных электролитов, составляющих от 100 до 300 Ф/г, [53, 54], которые в среднем выше относительных значений, получаемых с органическими электролитами. На самом деле, большая часть удельной емкости зависит от углеродных электродов, на чем концентрируется внимание во многих обзорах [55, 56], и в меньшей мере зависит от электролита.

С другой стороны, кислотные электролиты обладают ограниченным электрохимическим окном, что ограничивает рабочее напряжение СК. Также существенным недостатком является возможная коррозия электродных материалов под воздействием кислот, что сокращает срок службы устройства. Кроме того, кислоты могут быть менее эффективны при низких температурах, ограничивая область их применения.

1.5.3. Щелочные электролиты

Щелочные электролиты являются одними из наиболее распространенных водных электролитов. Так, в отличие от сильнокислотных электролитов, в качестве токоприемников для СК могут использоваться недорогие металлы (например, никель). Среди различных щелочных электролитов чаще всего выбирают КОН благодаря его высокой ионной проводимости (максимальное значение 0.6 См/см при концентрации 6 моль/л при 25 °C), но рассматриваются и другие, к примеру, NaOH и LiOH. Эти щелочные электролиты могут быть использованы в ДЭС на основе углеродных материалов, псевдоконденсаторах (например, $\text{Ni}(\text{OH})_2$ и Co_3O_4) и гибридных СК [57].

1.5.4. Нейтральные электролиты

Помимо кислотных и щелочных электролитов, в суперконденсаторах также широко используют нейтральные водные электролиты. Они отличаются более широким электрохимическим окном напряжения, меньшей склонностью к химическим превращениям и высоким уровнем безопасности. Среди типичных ионогенов для таких нейтральных электролитов встречаются соли лития (LiCl , Li_2SO_4 , и LiClO_4), натрия (NaCl , Na_2SO_4 , и NaNO_3), калия (KCl , K_2SO_4 , и KNO_3), а также соли кальция ($\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$) и магния (MgSO_4). Из различных вариантов нейтральных электролитов раствор Na_2SO_4 [58] выделяется как особенно подходящий, показавший свою эффективность в качестве электролита для различных псевдоемкостных материалов, в особенности, материалов на основе MnO_2 .

Большинство заявленных значений удельной емкости для двойнослойных конденсаторов с нейтральными электролитами составляло около 100 Ф/г, что ниже, чем при использовании высококонцентрированных кислотных или щелочных электролитов. Однако следует отметить, что электрохимические системы на основе углеродных электродов с нейтральными электролитами обладают широким диапазоном рабочего напряжения (приблизительно 2,2 В), благодаря высокой стабильности электролитов по сравнению с кислотными и щелочными водными электролитами [59]. Это свойство обусловлено низким содержанием H^+ и OH^- по сравнению с кислотами и щелочами, что увеличивает электрохимическую стабильность нейтральных электролитов [60].

1.5.5. Органические электролиты

Органические электролиты для СК, как правило, включают в себя органические растворители, в которых растворены проводящие соли (ионогены). В настоящее время устройства на основе органических электролитов преобладают на коммерческом рынке из-за их широкого диапазона напряжений (от 2,6 до 2,9 В). Недостатком органических электролитов является более высокое удельное сопротивление, чем у водных электролитов, из-за большого размера их ионов, которые требуют больших размеров пор в электродах. Природа растворителей и солей (размер ионов, взаимодействие ионов с растворителем, проводимость и вязкость) оказывает сильное влияние на характеристики СК на основе органических электролитов [61].

Электропроводность электролита зависит как от концентрации свободных носителей, так и от подвижности ионов, которая определяется свойствами растворителя. Эти свойства определяются такими параметрами как растворимость ионогена в выбранном растворителе, степень диссоциации, а также возможность образования ионных пар свободными ионами.

Растворимость неорганических солей, достаточно слабая, что не позволяет добиться приемлемых значений электропроводности. Кроме того, из-за меньшей величины диэлектрической проницаемости органических жидкостей по сравнению с водой, растворение соли может не сопровождаться ее диссоциацией на ионы, или степень диссоциации оказывается существенно более низкой, чем для водных растворов. Сольватированные ионы в органических растворителях имеют гораздо более высокую тенденцию к образованию ионных пар. Этому способствует более низкая диэлектрическая проницаемость органических растворителей, меньший дипольный момент, большие размеры ионов и молекул растворителя. Всё сказанное определяет более низкую плотность заряда сольватированных ионов. Фактически, органические электролиты ведут себя как слабые водные электролиты. Все эти факторы приводят к более низкой электропроводности электролитов на основе органических растворителей по сравнению с водными.

В целом, как фундаментальные подходы, так и выбор растворителей и солей органических электролитов для СК остаются такими же, как и для литий-ионных батарей. Но электролиты для каждого из этих устройств имеют свои особенности. Так, в электролитах для литий-ионных источников необходимо применение солей лития, что порождает ряд проблем. Так, сочетание литиевых солей и пропиленкарбоната нежелательно из-за разрушения последнего в присутствии лития. В электролитах для СК более предпочтительно использование четвертичных солей алкиламмония, в частности, тетраэтиламмония, электропроводность которых в несколько раз выше, чем для литиевых солей.

1.5.6. Твердотельные/полимер-гелевые электролиты

Твердотельные электролиты обладают многими преимуществами, такими как высокая гибкость устройства, компактность, простота упаковки и отсутствие необходимости в дополнительных сепараторах. Жидкие электролиты обычно добавляют для повышения их проводимости и повышения производительности. В зависимости от типа электролита твердотельные/полимер-гелевые электролиты можно разделить на следующие категории:

содержащие органические растворители, содержащие воду, и содержащие ионные жидкости. Температура влияет на ионную проводимость полимерных электролитов и, таким образом, влияет на их характеристики [62-67].

Полимерные электролиты, содержащие органические растворители.

Обширные исследования полимерных электролитов, содержащих органические растворители, в твердотельных литий-ионных батареях были проведены в работах, среди которых полимерные гели на основе поливинилиденфторида (PVdF) демонстрируют превосходные характеристики с точки зрения механических и электрических свойств по сравнению с другими полимерными гелями [62]. Однако, электрохимические свойства этих электролитов в суперконденсаторах мало изучено, особенно при экстремальных температурах, по сравнению с литий-ионными батареями. Высокая емкость суперконденсаторов на основе этого типа электролитов объясняется быстрой подвижностью ионов из-за наличия множества непрерывных путей проводимости через растворитель. Ячейка суперконденсатора монетного типа на основе гелевых электролитов PVdF-HFP/PC/EC/TEABF₄ и электродов из активированного угля показала удельную емкость 123 Ф/г и хорошую циклируемость [68].

Водосодержащие полимерные электролиты

Влияние температуры на ЭПС водосодержащих полимерных гелевых электролитов является значительным из-за существенной температурной зависимости контактного сопротивления на границе раздела между электроактивными материалами и полимер-гелевым электролитом. Кроме того, от температуры также существенно зависит ионная проводимость полимерных электролитов [69]. При более высоких температурах способность полимерной матрицы сдерживать адсорбированные ионы уменьшается, что приводит к увеличению подвижности адсорбированных ионов. Аналогичным образом, понижение температуры, ведёт к увеличению внутреннего сопротивления. Это явление иллюстрируется результатами спектроскопии электрохимического импеданса(EIS) суперконденсаторов на основе щелочного полимер-гелевого электролита.

Полимерные гелевые электролиты содержащие ИЖ

Полимерные гелевые электролиты на основе ИЖ демонстрируют лучшие электрохимические характеристики при высоких температурах из-за повышенной ионной проводимости по сравнению с низкими температурами [70]. По сравнению с другими типами полимерных гелевых электролитов, влияние температуры на емкость более существенно:

емкость при высоких температурах может быть до 2500% выше ёмкости при комнатной температуре. ЭПС уменьшается с повышением температуры. Это явление может быть связано с уникальным взаимодействием ионных жидкостей с молекулами полимеров и изменением ионной проводимости электролитов с температурой. Повышение ионной проводимости при более высоких температурах можно объяснить следующими возможными факторами:

- увеличенной подвижностью ионов и полимерных цепей при высокой температуре,
- более крупными аморфными доменами и проводящими путями, которые набухают при высоких температурах,
- снижением кристалличности после добавления полимера.

1.5.7. Ионные жидкости

Ионные жидкости представляют собой органические соли, которые обычно плавятся при температуре ниже 100 °С и полностью состоят из заряженных частиц. Ионные жидкости в качестве электролитов имеют несколько преимуществ, таких, как высокая термическая, химическая и электрохимическая стабильность, крайне низкая летучесть и невоспламеняемость (зависит от комбинации катионов и анионов) [71, 72]. Более того, физические и химические свойства ИЖ можно изменять благодаря большому (практически неограниченному) разнообразию комбинаций катионов и анионов [73]. Возможность «подгонять» характеристики электролита под определенные условия эксплуатации открывает множество перспектив – можно получить СК с высоким рабочим напряжением, широким диапазоном рабочих температур, низким ЭПС (связано с ионной проводимостью) и т. д. К сожалению, для большинства ИЖ характерны довольно серьезные недостатки – высокая вязкость, низкая ионная проводимость и высокая стоимость, что ограничивает их применение в качестве электролитов для СК. Низкая проводимость и высокая вязкость электролитов ИЖ сказывается на значительно более высоких значениях ЭПС СК, что ограничивает мощность и параметры функционирования в зависимости от тока, если потеря удельной мощности из-за увеличенного ЭПС не может быть компенсирована ростом напряжения элемента. Проблема сильнее всего проявляется при комнатной и низких температурах, согласно результатам сравнительных исследований по органическим электролитам и ИЖ [74, 75]. Значения удельной емкости КДЭС на основе ИЖ также зачастую ниже по сравнению с КДЭС на основе водных и

органических электролитов, особенно при высоких частотах сканирования или высокой скорости заряда/разряда, возможно, из-за высокой вязкости ИЖ [76].

1.6. Основные закономерности, определяющие характеристики органических электролитов

1.6.1. Электропроводность электролитов

Электролиты являются ключевым компонентом в работе СК, определяющим высокую мощность и плотность энергии, длительный срок службы и безопасность.

Оценка эффективности электролитов включает важные параметры, такие как ионная подвижность и проводимость. По сравнению с неводными и твердыми электролитами, проводимость водных электролитов обычно выше благодаря их низкой динамической вязкости. Электропроводность (σ) соединений тесно связана с ионной подвижностью (μ), концентрацией носителей заряда (n), элементарным зарядом (e) и величиной валентности зарядов подвижных ионов (z) [61]:

$$\sigma = \sum_i n_i \mu_i z_i e \quad (5)$$

Переменные в приведенном выше уравнении зависят от эффекта сольватации, миграции сольватированных ионов и энергии решетки соли. Таким образом, все составляющие, включая растворители, добавки и соли влияют на электропроводность электролитов.

1.6.2. Электрохимическая стабильность электролита

Одним из важнейших требований к электролиту, предъявляемому при его работе в СК, является электрохимическая стабильность (электрохимическое окно). Электрохимическая стабильность тесно связана с безопасностью и сроком службы СК. Верхний и нижний пределы окислительно-восстановительных реакций электролитов являются выражением окна электрохимической стабильности. Электрохимическое окно определяется как стабильностью соли, так и стабильностью растворителя. В чистом виде при работе на инертных электродах (платина, стекло-углерод) компоненты электролита демонстрируют широкое электрохимическое окно: до 5,5–6,0 В (Рисунок 9) [4].

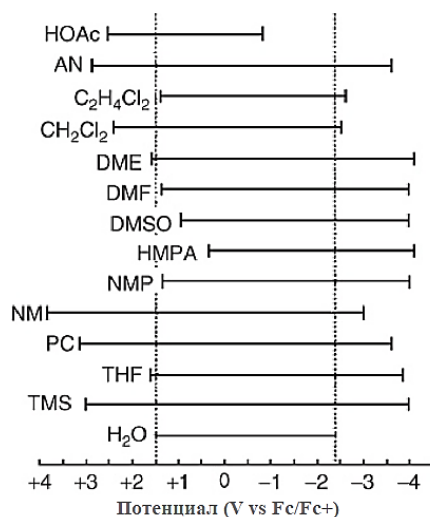


Рисунок 9 – Электрохимическое окно для растворителей, применяемых для получения электролитов [4]

Однако в реальных СК наблюдается деградация как компонентов электролита, так и электродных материалов, что приводит к снижению ёмкостных и эксплуатационных характеристик и газовыделению. Если электролит чистый и стабильность его высокая, то только взаимодействие его с другими компонентами приводит к его разрушению. Наличие следов воды и кислотных поверхностно-функциональные групп (ПФГ) приводят к преждевременному разрушению электролита [77] (рисунки 10-11).

Электролиты на основе РС менее электрохимически устойчивы, причем потенциал восстановления определяется как катионом тетраэтиламмония, так и РС. При восстановлении происходит образование полимера и выделение газов: углекислого газа, пропилена и триэтиламина [78]. В отношении окисления анионы BF₄ и PF₆ более устойчивы, чем РС, а анионы ClO₄ и CF₃SO₃ менее устойчивы. Чем выше разность потенциалов, тем больше влияние этих факторов. Поэтому реальное электрохимическое окно электролитов на основе РС оставляет 2,3–2,5 В. При работе ячейки на основе электролита 1М TEABF₄/РС при 2,6 В выделяются газы – пропен, СО, СО₂, Н₂, которые блокируют поры. Важна сушка всех компонентов СК, в том числе и сепаратора. Основной выделяющийся газ – СО. Хотя сам РС не токсичен, выделение СО в процессе работы делает его менее предпочтительным. Из-за газовыделения СК, работающие с органическими электролитами, должны иметь значительную механическую прочность. Ведущие производители патентуют различные решения этих проблем, например с помощью мембран для отвода газов [78, 79]

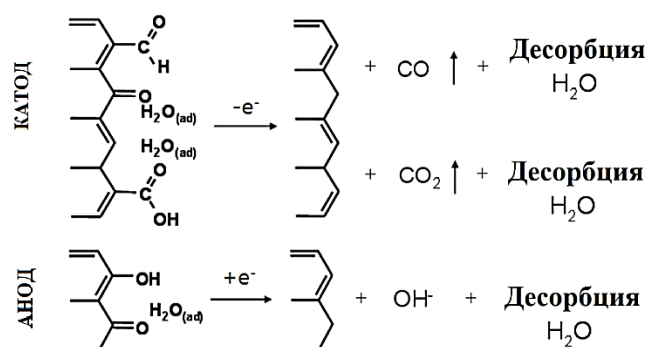


Рисунок 10 – Возможные процессы, протекающие на катоде и аноде СК с участием кислородсодержащих ПФГ [79]

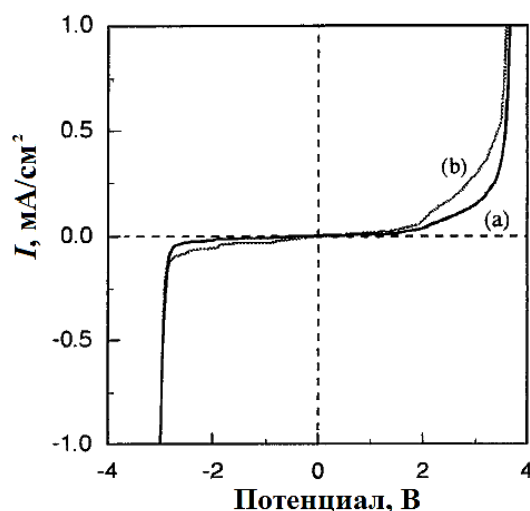


Рисунок 11 – Влияние содержания влаги на величину электрохимического окна электролита на основе пропиленкарбоната и TEABF₄ (а – содержание влаги 30 ppm; б – содержание влаги 100 ppm) [80]

По отношению к РС, АН более устойчив к электрохимическому разложению. В его случае границы электрохимического окна ограничиваются устойчивостью соли. На положительном электроде BF₄ взаимодействует с адсорбированной влагой. Образуются HF и H₃BO₃. Освободившийся H⁺ катализирует разложение РС. Одновременно H⁺ движется к отрицательному электроду и там разряжается, что увеличивает токи утечки [79].

Механизмы деградации электролитов на основе ацетонитрила были подробно исследованы в работе [81], в которой было отмечено, что ацетонитрил не сможет быть заменен электролитами приемлемой стоимости в ближайшем будущем. С целью изучения

деградационных механизмов авторы выдержали различные коммерчески производимые СК при 2.3 В при 90 °С в течение трех месяцев. Во всех случаях наблюдалось снижение ёмкости в пределах 20–80%, и повышение ЭПС. Продукты, получившиеся после длительной выдержки (старение), были изучены различными физико-химическими методами. Были сделаны следующие выводы:

- следы влаги в электролите, а также следы адсорбированной влаги в углеродных материалах приводят к гидролизу ацетонитрила, продуктами которого (при напряжении ниже 4 В) являются ацетамид и органические кислоты. При напряжении выше 6 В наблюдается образование фторуксусной кислоты;
- в жидкой фазе образуются гетероциклические соединения (пиразины), в ходе чего образуется вода;
- катион алкиламмония разрушается с выделением этилена и триэтиламина, который затем окисляется;
- анион тетрафторбората разрушается с образованием фтора, фтороводорода и борной кислоты;
- в СК наблюдается образование коричневой массы, состоящей из остатков электролита и активированного угля, органических кислот, ацетамида и полиолов. Этот коричневый остаток воспроизводится при электролизе насыщенного раствора TEABF₄ в ацетонитриле;
- углеродные электроды разрушаются с образованием силоксанов (соединение, содержащие в молекуле чередующие атомы кремния и кислорода) и ароматических соединений даже при комнатной температуре, разрушение идет главным образом, за счет анодных реакций. Электроды из активированного угля также катализируют разложение TEABF₄;
- оксидная пленка на поверхности алюминия разрушается под действием фтористых соединений;
- при электролизе воды и фторировании органических кислот выделяется водород.

Исследование термического старения электролита показало, что чистый электролит в отсутствии электродного материала (ЭМ) термически стабилен. В присутствии ЭМ при нагревании до 70 °С в течение 500 часов наблюдается образование продуктов разложения, но

в следовых количествах. Таким образом, старение электролита вызвано не химическими, а электрохимическими процессами.

Далее был проведен электролиз электролита при разности потенциалов 4 В, и проведен анализ выделяющихся газов. В газовой фазе обнаружены: избыток ацетонитрила, CO_2 , этилена, $\text{CH}_3(\text{C}_2\text{H}_5)\text{N}=\text{CH}_2$, а также CF_3CONH . Углекислый газ образуется при окислении ЭМ и декарбоксилировании карбоновых кислот. Обнаруживаются также следы борной кислоты, образующейся в результате гидролиза аниона тетрафторобората.

Водород может выделяться не только в результате электролиза следов воды, но и в результате фторирования карбоновых кислот. Вода, к сожалению, как указывают авторы, не может быть полностью удалена из угольных электродов при сушке до 150 °С. Нагрев выше невозможен из-за возможного разложения полимерного связующего.

Практическим результатом этих работ являются рекомендации по более тщательной сушке всех компонентов СК, исключения по возможности некоторых компонентов, например связующего, поиск добавок, связывающих промежуточные продукты распада, чтобы разорвать цепь происходящих реакций, в которых вновь генерируется вода.

1.6.3. Растворители для органических электролитов

Компоненты растворителя сильно влияют на проводимость электролитов. Двумя основными свойствами растворителей, которые непосредственно влияют на проводимость электролита, являются диэлектрическая проницаемость и вязкость, поскольку диэлектрическая проницаемость определяет диссоциацию солей, а вязкость определяет ионную подвижность соли. По данным литературных источников установлено, что растворитель с высокой вязкостью также имеет высокую диэлектрическую проницаемость. Поэтому общепринятым методом поиска подходящей системы растворителей для суперконденсаторов является смешивание растворителя с низкой вязкостью и высокой диэлектрической проницаемостью [8, 82].

Кроме того, важной характеристикой растворителя является донорное число (д.ч) — величина, характеризующая степень или меру основности растворителя; а также акцепторное число (а.ч) — величина, определяющая меру кислотности растворителя. За меру донорного числа принято выбрать теплоту, выделяющуюся при смешивании моля растворителя с молем

довольно сильной апротонной кислоты – пятихлористой сурьмы SbCl_5 [83]. Оно достаточно высокое у простых эфиров: диметоксиэтана, тетрагидрофурана и др.[84]. Ниже в таблице 2 приведены данные донорных и акцепторных чисел для некоторых растворителей.

Таблица 3 – Донорное и акцепторное число растворителей [83]

Растворитель	д.ч	а.ч	Растворитель	д.ч	а.ч
Ацетон	17.0	12.5	Метанол	19.0	41.3
Ацетонитрил	14.1	18.9	Нитробензол	4.4	14.8
Бензол	0.1	8.2	Нитрометан	2.7	20.5
Вода	18.0	54.8	Пиридин	33.0	14.2
Гидразин	44.0	-	Пропиленкарбонат	15.1	18.3
Диметилсульфоксид	29.8	19.3	Тetraгидрофуран	20.0	8.0
Диметилформамид	26.6	16.0	Уксусная кислота	-	52.9
Диоксан	14.8	10.8	Этанол	19.2	37.1
Диэтиловый эфир	19.2	3.9			

Для обеспечения высокой электропроводности электролита растворитель должен обладать высокой диэлектрической проницаемостью и низкой вязкостью в широком интервале температур (рисунок 12). Обязательным требованием является его высокая электрохимическая стабильность. Набор таких растворителей ограничен, поскольку довольно большое число растворителей, имеющих высокую диэлектрическую проницаемость, исключаются из рассмотрения из-за недостаточно широкого температурного интервала существования жидкой фазы и низкой температуры кипения растворителя или низкого потенциала окисления.

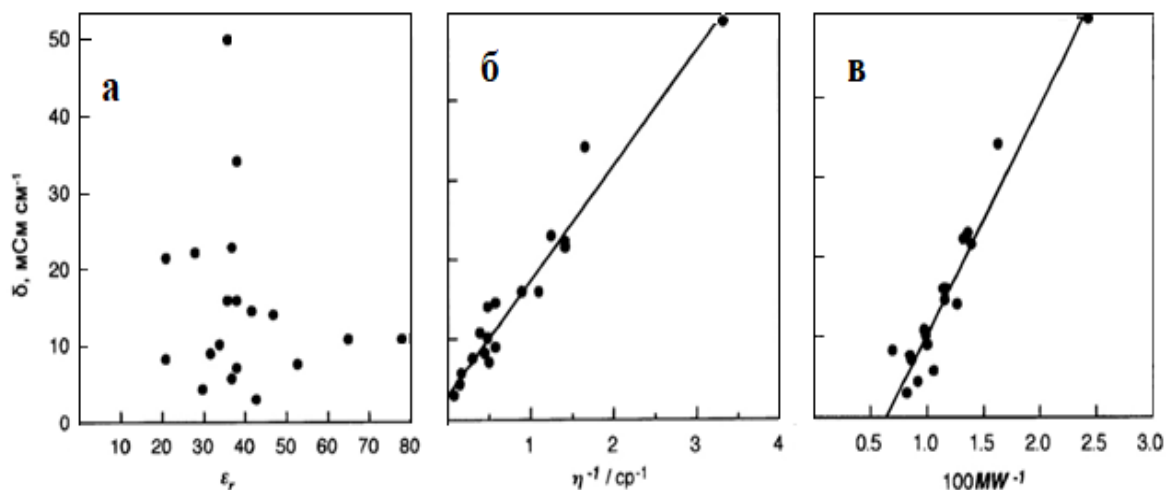


Рисунок 12 – Зависимость электропроводности электролита от диэлектрической проницаемости (а), вязкости (б) и молекулярной массы (в) растворителя [85]

По всем названным показателям оптимальными характеристиками обладает ацетонитрил. Действительно, электропроводность растворов на его основе оказывается для большинства солей в несколько раз более высокой, чем для РС, гамма-бутиролактона (GBL) и диметилформамида (DMF), приближающихся к ацетонитрилу по своим характеристикам [86]. Электролиты на основе AN как правило, сохраняют работоспособность до -40°C . Однако верхний предел эксплуатации СК с такими электролитами ограничен из-за невысокой температуры кипения AN (82°C) и высокого давления его паров.

В некоторых странах AN уже много лет не используется из-за высокой токсичности и низкой температуры возгорания (к примеру, в Японии). В качестве альтернативы AN в коммерческих СК обычно используется пропиленкарбонат (PC). Он, в отличие от AN, не токсичен и обладает широким электрохимическим окном [87, 88].

Однако PC обладает существенно более высокой вязкостью по сравнению с AN, что снижает подвижность ионов и, в свою очередь, удельную электропроводность растворов на его основе.

Известны также исследования аналогов ацетонитрила, в частности, адипонитрил (ADN) [91]. СК с электролитом 0,7 моль/л TEABF₄/ADN способен функционировать при напряжении 3,75 В, хорошо сохраняя емкость после 35000 циклов, при напряжении 3,5 В. Но ионная проводимость данного электролита гораздо ниже по сравнению с электролитами на основе AN.

Несмотря на высокое рабочее напряжение разрабатываемых электролитов, их относительно высокая вязкость и низкая ионная проводимость, особенно при комнатной температуре, ограничивают мощность СК.

Одним из важнейших направлений, позволяющих оптимизировать характеристики электролита, является поиск новых подходящих растворителей с улучшенными свойствами и более широким электрохимическим окном.

В литературе имеются сведения об использовании алкилированных циклических карбонатах в качестве растворителей, которые стабильно функционируют при напряжении выше 3,0 В [89]. Также следует обратить внимание на фторсодержащие растворители, которые обладают более высокой химической и электрохимической стабильностью из-за высокой электроотрицательности и низкой поляризуемости атома фтора [84, 90].

1.6.4. Ионогены для органических электролитов

Электропроводность различных солей в одном растворителе может варьироваться из-за взаимодействия между анионами и катионами, а также и от различия размеров их [92]. Кроме того, электропроводность также меняется в зависимости от концентрации соли в той же системе. Количество свободных ионов преобладает при низкой концентрации соли, поэтому оптимальная концентрация соли также может увеличить ионную проводимость.

При выборе или разработке подходящих солей для определенных растворителей необходимо учитывать несколько факторов, таких как растворимость, проводимость, стабильность, безопасность и стоимость. Изначально для электролитов СК пробовали использовать те же литиевые соли, что и для литий-ионных источников. Однако четвертичные алкиламмониевые соли быстро заменили их, благодаря более высокой растворимости и электропроводности, а также меньшей склонности к образованию ионных пар из-за большего размера. Такие соли лучше растворяются в органических растворителях из-за гидрофобной оболочки. Свойства алкиламмониевых солей определяются как свойствами катионов, так и свойствами анионов. Помимо тетраэтиламмоний тетрафторобората (TEABF₄), многие другие соли были изучены или разработаны с целью улучшения свойств электролитов, таких как растворимость, ионная проводимость, стабильность и улучшение температурных характеристик [93].

Установлено, что максимальной электропроводностью обладают растворы асимметричных четвертичных аммониевых солей с катионом размеры которого занимают промежуточное положение между размерами катионов Et_4N^+ и Me_4N^+ (таблица 4).

Электропроводность солей снижается в следующем порядке:

для катионов: $\text{Et}_4\text{N}^+ \Rightarrow \text{Pr}_4\text{N}^+ \Rightarrow \text{Bu}_4\text{N}^+ \Rightarrow \text{Me}_4\text{N}^+$;

для анионов: $\text{BF}_4^- \Rightarrow \text{PF}_6^- \Rightarrow \text{ClO}_4^- \Rightarrow \text{CF}_3\text{SO}_3^-$

Таблица 4 – Электропроводность растворов различных солей алкиламмония в сравнении с солями лития в различных растворителях. Концентрация соли – 1.3М.

Электролит	Пропиленкарбонат, мСм/см	Гамма- бутиролактон, мСм/см	Диметилформа мид, мСм/см	Ацетонитрил, мСм/см
LiBF_4	3.4	7.5	22	18
Me_4NBF_4	2.7	2.9	7.0	10
Et_4NBF_4	13	18	26	56
Pr_4NBF_4	9.8	12	20	43
Bu_4NBF_4	7.4	9.4	14	32
LiPF_6	5.8	11	21	50
Me_4NPF_6	2.2	3.7	11	12
Et_4NPF_6	12	16	25	55
Pr_4NPF_6	6.4	11	19	42
Bu_4NPF_6	6.1	8.6	13	31
LiClO_4	5.6	11	20	32
Et_4NClO_4	11	16	24	50
Pr_4NClO_4	6.3	11	17	35
Bu_4NClO_4	6.0	8.1	12	27
LiCF_3SO_3	1.7	4.3	16	9.7
$\text{Me}_4\text{NCF}_3\text{SO}_3$	9.0	14	24	46
$\text{Et}_4\text{NCF}_3\text{SO}_3$	11	15	21	42
$\text{Pr}_4\text{NCF}_3\text{SO}_3$	7.8	11	15	31
$\text{Bu}_4\text{NCF}_3\text{SO}_3$	5.7	7.4	11	23
$\text{Et}_3\text{MeNBF}_4$	15	-	-	60

Следует отметить, что характеристики соли-ионогена, входящей в состав электролита, также могут значительно влиять на функционирование СК. Среди разнообразных солей, используемых в качестве ионогена в СК, как упоминалось ранее, соли четвертичных аммониевых оснований получили наибольшее применение благодаря широкому электрохимическому окну, высокой растворимости и ионной проводимости [79].

Однако в большинстве широко используемых растворителей растворимость солей ограничивается 1 моль/л, чего недостаточно для достижения высокой проводимости электролита. Чтобы решить эту проблему, были разработаны асимметричные соли тетраалкиламмония, а также циклические соли четвертичных аммониевых оснований, включая соли на основе триэтилметиламмония (TEMAF₄), 1-этил-1-метилпирролидиния (MEPYBF₄) и тетраметилпирролидиния (TMPYBF₄). Эти соли способны растворяться в органических растворителях в больших концентрациях, что позволяет достигать более высокие значения проводимости [77, 94]. Как показано на рисунке 13, растворимость этих солей в PC оказалась намного выше, чем TEABF₄ [99]. Однако, поскольку соли составляют важную часть общей стоимости электролитов, следует учитывать баланс между концентрацией соли и эффективностью СК.

В последнее время большое внимание привлекла четвертичная аммониевая соль спиротипа, спиро-(1,1')-бипирролидиний-тетрафторборат (SBPBF₄), благодаря меньшему размеру катиона и более высокой растворимости, чем обычный TEABF₄ [95]. Было обнаружено, что растворимость SBPBF₄ в PC в три раза выше, чем у TEABF₄, а его электрохимическая стабильность аналогична стабильности TEABF₄ и ТЕМАВF₄. Высокая растворимость SBPBF₄ также была обнаружена в других растворителях, помимо карбонатных растворителей. Было обнаружено, что растворимость SBPBF₄ в различных линейных сульфонах значительно выше, чем у TEABF₄ и ТЕМАВF₄ [100]. Исследования проведенные авторами работы [101] показали, что степень искажения формы кривых ЦВА, полученных для ДЭСК с электролитом SBPBF₄/PC (17,0 мСм/см), была ниже, чем у ТЕМАВF₄/PC (14,6 мСм/см) при высокой скорости сканирования 200 мВ/с, что свидетельствует о большей подвижности катионов SBP[102]. Это свидетельствует о том, что электролит SBPBF₄/PC привлекателен для использования в мощностных СК.

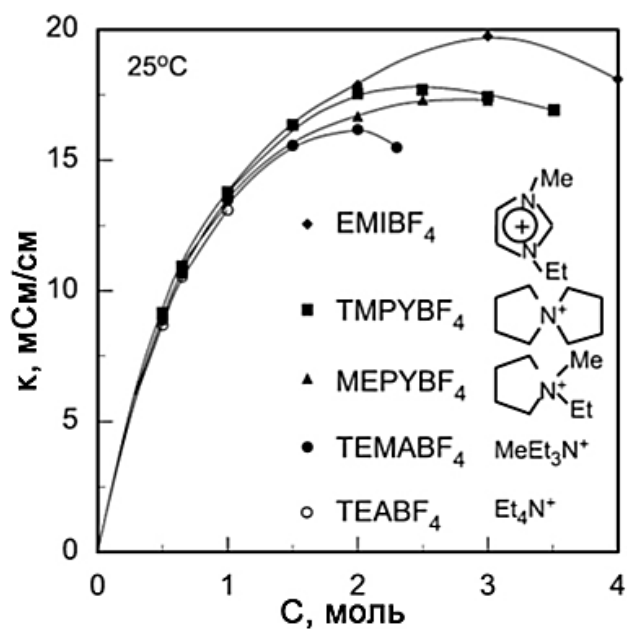


Рисунок 13 – Зависимость удельной электропроводности растворов тетрафторборатов четвертичных аммониевых оснований в РС от концентрации [95]

Еще раз отметим, что в чистом виде при работе на инертных электродах (платина, стекло-углерод) все компоненты электролита – как растворители, так и соли проявляют широкое электрохимическое окно: не менее 5,5–6,0 В (Таблица 5).

Таблица 5 – Электропроводность и данные об электрохимической стабильности некоторых солей, применяемых для получения электролитов* [96].

Ионоген	Структурная формула	σ , мСм/см*	$E_{\text{окисл}}$, В / НКЭ**	$E_{\text{восст}}$, В / НКЭ
Et ₄ NBF ₄	$\begin{array}{c} \text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_3 \\ \quad \quad \\ \text{N}^+ \\ \quad \quad \\ \text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_3 \end{array}$ $\begin{array}{c} \text{F} \quad \text{F} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{B} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{F} \quad \text{F} \end{array}$	10,55	-3,0	3,6
Et ₃ MeNBF ₄	$\begin{array}{c} \text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-CH}_3 \\ \quad \quad \\ \text{N}^+ \\ \quad \quad \\ \text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_3 \end{array}$ $\begin{array}{c} \text{F} \quad \text{F} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{B} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{F} \quad \text{F} \end{array}$	14,6*	-3,0	3,6
SBP-BF ₄	$\begin{array}{c} \text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2 \\ \quad \quad \\ \text{N}^+ \\ \quad \quad \\ \text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2 \end{array}$ $\begin{array}{c} \text{F} \quad \text{F} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{B} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{F} \quad \text{F} \end{array}$	17,0*	-3,2	3,6
DMP-BF ₄	$\begin{array}{c} \text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_3 \\ \quad \quad \\ \text{N}^+ \\ \quad \quad \\ \text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_3 \end{array}$ $\begin{array}{c} \text{F} \quad \text{F} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{B} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{F} \quad \text{F} \end{array}$	17,5*	-3,2	3,6
Et ₄ NPF ₆	$\begin{array}{c} \text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_3 \\ \quad \quad \\ \text{N}^+ \\ \quad \quad \\ \text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_3 \end{array}$ $\begin{array}{c} \text{F} \quad \text{F} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{P} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{F} \quad \text{F} \end{array}$	9,64	-3,0	3,6
Et ₄ NCIO ₄	$\begin{array}{c} \text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_3 \\ \quad \quad \\ \text{N}^+ \\ \quad \quad \\ \text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_3 \end{array}$ $\begin{array}{c} \text{O} \quad \text{O}^- \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{Cl} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{O} \quad \text{O} \end{array}$	9,94	-3,0	3,1
Et ₄ NCF ₃ SO ₃	$\begin{array}{c} \text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_3 \\ \quad \quad \\ \text{N}^+ \\ \quad \quad \\ \text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_3 \end{array}$ $\begin{array}{c} \text{F} \quad \text{F} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{C} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{F} \quad \text{F} \end{array}$ $\begin{array}{c} \text{O} \quad \text{O} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{S} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{O} \quad \text{O} \end{array}$	9,38	-3,0	3,1
* Для растворов с концентрацией 1,5 моль/л.				
**НКЭ- Насыщенный каломельный электрод.				

Неоднократно было показано, что повышение рабочего напряжения СК при использовании любого известного коммерческого электролита до 3 В и выше является крайне сложной задачей. Негативно на этот параметр может повлиять наличие примесей и следов влаги в составе электролита [77].

Для стандартных СК с электролитами на основе AN или PC предельное напряжение составляет около 2,8 В; при превышении этого значения может начаться распад электролита и нежелательных примесей, а также могут начаться необратимые реакции на поверхности активированного угля. Такие реакции могут привести к реакциям с выделением газа и образованию пассивирующей пленки на поверхности электродов [79, 81, 98].

Таблица 6 – Электропроводность и данные об электрохимической стабильности электролитов на основе солей [8, 94, 95]

Ионоген	Растворитель	Концентрация (моль/л)	σ , мСм/см		Длительное Циклирование	
			30°C	-40°C	Начальная емкость, Ф	Емкость после 3000ч, Ф
SBPBF ₄	PC	2,5	20,41	1,53	1,55	1,41
PSP BF ₄	PC	2,5	19,11	1,45	1,55	1,44
TEA BF ₄	PC	0,69	11,21	1,31	1,57	1,34
TEMA BF ₄	PC	1,8	16,15	1,45	1,55	1,3
TMI BF ₄	PC	2,5	20,27	1,08	1,58	0,68

При выборе концентрации соли следует учитывать несколько факторов, определяющих оптимальные параметры. Существует минимальная пороговая концентрация, необходимая для достижения максимальной энергии, после которой характеристики емкости СК перестают улучшаться при увеличении концентрации соли. Для большинства солей такой пороговый уровень достигается при концентрациях в пределах 0,5 М. С другой стороны, электропроводность растворов может продолжать расти при увеличении концентрации соли до 1,5–2 М. Важно отметить, что при работе с растворами, близкими к насыщенным, необходимо соблюдать осторожность. Кроме того, следует учитывать, что соли могут подвергаться кристаллизации в порах электродного материала [103].

1.6.5. Электролиты для работы в расширенном интервале температур

Поиск энергосберегающих устройств, способных работать в широком температурном интервале, когда летом температура может достигать 60 °С, а зимой от –40 °С до –60 °С, становится все более актуальным. Эти области требуют эффективных систем хранения энергии в дополнение к автономным источникам энергии. СК, являющиеся эффективным средством накопления и хранения электрической энергии, превосходят аккумуляторы разных типов в условиях отрицательных температур, так как их процессы заряда-разряда не зависят от химических реакций [3]. Температурный интервал работы СК зависит от свойств электролита, включая температуру кристаллизации растворителей, таких как ацетонитрил (–44 °С) и

пропиленкарбонат ($-48\text{ }^{\circ}\text{C}$). Производители обычно рекомендуют эксплуатацию в пределах от $-40\text{ }^{\circ}\text{C}$ до $+60\text{ }^{\circ}\text{C}$.

Критические значения температуры, как низкие, так и высокие, крайне негативно влияют на характеристики СК. Так, при низких температурах, происходит увеличение вязкости электролита, падение ионной проводимости, падение емкости. А при высоких температурах наблюдается ускорение деградации характеристик СК – падение емкости и увеличение внутреннего сопротивления, ускорение процессов газообразования. В связи с чем, задача по созданию электролита, который бы сохранял свои характеристики в широком интервале температур представляется крайне сложной задачей.

В большинстве коммерческих СК на основе органических электролитов в качестве растворителей используются AN или PC. Влияние температуры на электрохимические характеристики гораздо более выражено для электролитов на основе PC, чем для электролитов на основе AN. Современные серийно выпускаемые СК имеют ограниченные возможности при эксплуатации в условиях экстремально низких (ниже -40°C) и высоких (выше $+60^{\circ}\text{C}$) температур, а также ограниченный ресурс работы при больших циклах заряда – разряда, в особенности в диапазонах экстремальных температур. AN имеет высокую температуру плавления (-45°C), что неприемлемо, например, для авиационной промышленности, где нижний предел диапазона рабочих температур достигает -55°C . Это ограничивает использование традиционных СК на основе AN в указанной области. Использование PC вместо AN приводит к еще большему ограничению эксплуатации СК при низких температурах (ниже -25°C) из-за более низкой его электропроводности [104, 105].

Существует относительно небольшое количество исследований влияния температуры на характеристики СК, использующие водные электролиты [106, 107]. В данных исследованиях показано, что температура влияет на емкость и ЭПС суперконденсаторов на основе водных электролитов аналогично СК с органическими электролитами. ЭПС увеличивается с понижением температуры, а удельная емкость уменьшается. Это явление можно объяснить повышенным удельным сопротивлением водных электролитов при понижении температуры. Когда температура падает до очень низких значений (например, ниже $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$), водные электролиты могут затвердеть, и, таким образом, ЭПС значительно возрастет, обычно в несколько раз или даже на порядок выше, чем у жидкой фазы, что

приводит к резкому падению емкости. Увеличение ионной проводимости водных электролитов является ключом к улучшению характеристик при низких температурах. При более высокой температуре (выше точки кипения воды –100°C), вода быстро испаряется, что приводит к более высокой концентрации электролита и, возможно, к более низкой ионной проводимости, поскольку ионная проводимость зависит от двух противоположных влияний температуры и концентрации электролитов. Повышение температуры увеличивает ионную проводимость электролитов, в то время как более высокая концентрация электролита ухудшает ее. Таким образом, рабочий диапазон температур суперконденсаторов на основе водных электролитов, согласно данным, обычно составляет от –30 до 80°C.

Для расширения диапазона рабочих температур суперконденсаторов авторы исследования разработали электролит на основе воды и ацетона в молярном соотношении 1:4 с концентрацией соли ($\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$) 1 моль/л [108]. Показано, что представленная система работала при напряжении 1,4 В без заметной деградации. Емкость представленной системы составило около 28 Ф/г (на общую активную массу) и при 1,5 В кулоновская эффективность составляла 95%. Граница нижней рабочей температуры данной системы составляла –40°C, близкой температуре замерзания электролита. Авторы предлагают использовать полученный водный электролит как экологически чистый и дешевый продукт, альтернативой органическим растворителям [108].

Ионные жидкости в основном демонстрируют хорошие характеристики при высоких температурах из-за значительного увеличения ионной проводимости и снижения вязкости, что приводит к уменьшению ЭПС. Электролиты на основе ИЖ хорошо работают при температурах выше или равных 60 °C; однако характеристики суперконденсаторов на основе ИЖ при комнатной температуре, необходимые для большинства практических применений, остаются низкими из-за высокой вязкости ИЖ и низкого коэффициента ионной диффузии. Хотя электролиты на основе ИЖ демонстрируют высокую ионную проводимость при высоких температурах, их низкая ионная подвижность при низких температурах препятствует использованию таких электролитов во многих областях, особенно при температурах ниже 0°C. При низких температурах их характеристики резко ухудшаются из-за увеличения вязкости и, как следствие, увеличения ЭПС [15, 106].

Авторами работы [109] был разработан гибкий и пригодный для носки (носимый) суперконденсатор с превосходной механической деформацией и устойчивостью к сверхнизким температурам с использованием пленки MXene/ карбоксиметилцеллюлоза

(КМЦ) в качестве гибких электродов и гидрогеля ПВА/LiCl в качестве электролита. Благодаря высокоэффективным отдельным компонентам и прочной межфазной адгезии собранный суперконденсатор обеспечивает высокую удельную емкость и впечатляющее сохранение емкости при различных механических деформациях, даже при сверхнизкой температуре -40°C .

В следующей работе представлена стратегия проектирования ГПЭ, интеграция отдельно стоящей сшитой пленки и вязкотекучего полимерного электролита на основе PPEGMA для квазитвердотельных СК на основе AN с использованием электродов переменного тока. Эти результаты дают новое представление о разработке твердотельных электролитов, которые можно эффективно использовать в широком диапазоне температур для практического применения в гибких и носимых устройствах [110].

Как известно, большинство исследований в области электрохимических накопителей в основном сосредоточены на жидкие и квазитвердые электролиты, из-за их простоты использования, относительно высокой электролитической проводимости. А последние исследования показали, что газообразные полярные вещества тоже могут использоваться в качестве электролитных материалов на основе сжиженных газов (LGE) [2, 111, 112]. Использование электролитов на основе систем растворителей, в которых используются исключительно компоненты, которые обычно являются газообразными в стандартных условиях, демонстрирует стабильности широкого диапазона окна напряжения и отличные характеристики в расширенном диапазоне температур. В частности, на основе расчетов предполагают, что фторметан (ФМ) и дифторметан (ДФМ) являются хорошими кандидатами по улучшению электрохимической стабильности по сравнению с тетрагидрофураном (ТГФ) и этиленкарбонатом (ЭК). На примере дифторметана (CH_2F_2), было показано, что суперконденсатор на основе этого электролита демонстрировал относительно хорошие характеристики в диапазоне температур от -78° до $+65^{\circ}\text{C}$ при повышенном рабочем напряжении около 3В [111].

Позднее, та же группа авторов провела исследования, направленные на смягчение некоторых основных проблем, возникающих при использовании LGE на основе фторометана (ФМ) и дифторометана (ДФМ) в литий-ионных аккумуляторах [99]. Исследование показало, что новый электролит на основе ДФТ обладает более низким давлением, меньшей воспламеняемостью и более высокой максимальной рабочей температурой по сравнению с предыдущими электролитами на основе ФТ. Важно отметить, что ДФМ все еще обладает

многими свойствами, которые делают ФТ привлекательным растворителем, такими как низкая вязкость и широкий электрохимический диапазон.

Новое направление в применении сжиженных газовых электролитов действительно представляет собой значительный прорыв в области электрохимических накопителей энергии. Однако газообразная природа таких электролитов вызывает серьезные проблемы с безопасностью и практичностью этих систем. В системах, где применяются сжиженные газовые электролиты, могут потребоваться модифицированные процессы с учетом технологичности, высокая герметичность и умеренное давление для предотвращения непредвиденных химических реакций. Также необходимо обеспечить совместимость растворителей с обычно используемыми материалами такие как сепараторы и электроды, чтобы обеспечить надежное и долговечное функционирование системы.

Исследователи прикладывают значительные усилия для разработки новых систем электролитов, электродных материалов и конструкций устройств, чтобы расширить пределы эксплуатации суперконденсаторов при сверхнизких температурах и обеспечить их практическое применение в экстремальных условиях [100-104]. Особое внимание уделяется электролитам, поскольку они имеют наибольшее влияние на характеристики суперконденсаторов при низких температурах. Низкие температуры прямо влияют на ионную проводимость и стабильность электролитов в течение длительных циклов работы.

Одним из методов расширения низкотемпературного интервала (повышение точки кипения и понижения точки замерзания раствора) добавления соразтворителей с низкими температурами плавления в электролитные системы [5]. Как правило, такими соразтворителями являются метилформиат (МФ), метилацетат (МА), этилацетат (ЭА) и 1,3-диоксолан [5]. Физические свойства этих растворителей перечислены в Таблица 7. Эти соразтворители были выбраны благодаря их низкой температуре плавления, относительно низкой вязкости и умеренных значений диэлектрической проницаемости. Также были изучены свойства смесей TEMABF₄ и SBPBF₄ с AN и MF. В работе [86] в качестве соразтворителя AN был выбран МА из-за его низкой температуры плавления (–98 °С) и низкой вязкости (0,364 Па·с). Эти электролитные смеси были использованы в ячейках СК производства Batscap (600 Ф, 12 Вт). Чтобы проверить возможность применения этих электролитов при низких температурах, было проведено циклирование (заряд/разряд) при температурах до –55 °С и ресурсные испытания при температурах до –60 °С.

Таблица 7 – Физические свойства соразтворителей для низкотемпературных применений [5]

Растворитель	Точка замерзания растворителя (°C)	Точка кипения (°C)	Диэлектрическая проницаемость (ε)	Вязкость (Па·с)
Ацетонитрил	-45,7	81,6	37,5	0,345 (25 °C)
Метилформиат	-100	32	8,5	0,319 (20 °C)
Метилацетат	-98	56,9	6,68	0,380 (20 °C)
Этилацетат	-83,8	77,1	6	0,426 (25 °C)
1,3 -Диоксолан	-95	78	7,3	0,60 (20 °C)

Было найдено, что электропроводность электролитных смесей с МА ниже проводимости электролитов без добавок. (рис.13). Электролиты с добавками МА проводили ток даже при -55°C с наивысшим значением проводимости 9 мСм/см для раствора с концентрацией МА, равной 25%. От $+20^{\circ}\text{C}$ до -40°C емкость всех трех ячеек с этими электролитами практически не изменяется. Емкость ячейки на основе чистого АН больше емкости ячеек со смесями, среди которых наибольшей емкостью обладает электролит, содержащий 25% МА (Рисунок 14). При -55°C , емкость СК с АН электролитом равна нулю, тогда как для 25 % и 33% растворов МА емкость равнялась 95% и 91% от емкости при $+20^{\circ}\text{C}$ соответственно. Добавление МА в стандартный электролит на основе АН позволяет успешно расширить нижнюю границу диапазона рабочих температур коммерческого суперконденсатора с емкостью 600 Ф до -55°C . СК на основе 25% раствора МА может также функционировать при высоких температурах, что было доказано длительным испытанием при напряжении 2,7 В и температуре $+60^{\circ}\text{C}$, длившимся 1 месяц.

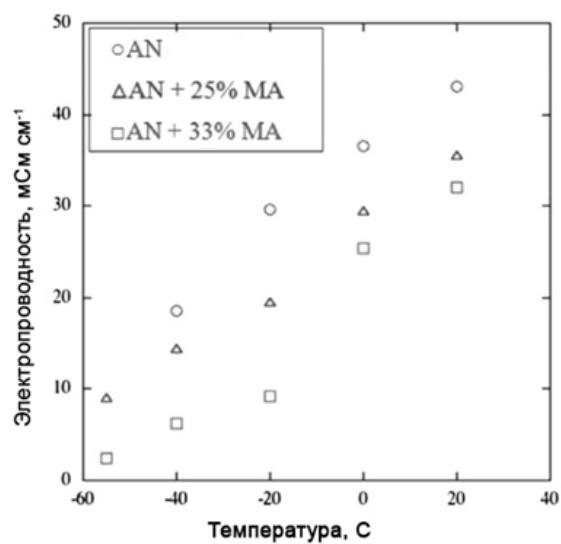


Рисунок 14 – Температурная зависимость электропроводности электролитов на основе AN и TEABF₄ с различным содержанием метилацетата (MA) [86]

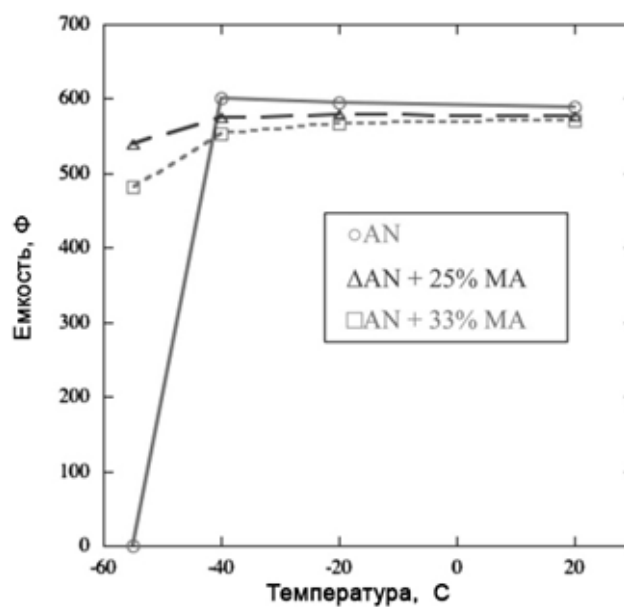


Рисунок 15 – Температурная зависимость емкости ячеек СК с электролитами на основе AN и TEABF₄ с различным содержанием метилацетата (MA) [86]

Аналогичные данные были получены и в работе [113]. Были приготовлены несколько растворов ацетонитрила (без соли TEABF_4) с органическими формиатами, сложными эфирами или циклическими простыми эфирами в соотношении 3:1, температура замерзания была определена методом дифференциальной сканирующей калориметрии (Таблица 8). Наблюдалось ожидаемое падение проводимости с уменьшением температуры, что объясняется увеличением вязкости раствора и, как следствие, уменьшением подвижности ионов (Рисунок 15). С увеличением концентрации соли проводимость электролита растет.

Следует отметить, что все рассматриваемые электролитные системы проводили ток при температуре ниже точки замерзания ацетонитрила (где он не проявляет измеряемой электролитной проводимости), и в некоторых случаях проводимость составляли более 10 мСм/см при -60°C . За исключением раствора 0,25 моль TEABF_4 в растворе AN-MA (3:1), наблюдалось выпадение различного количества осадка на дне кондуктометрической ячейки после обратного нагревания до комнатной температуры.

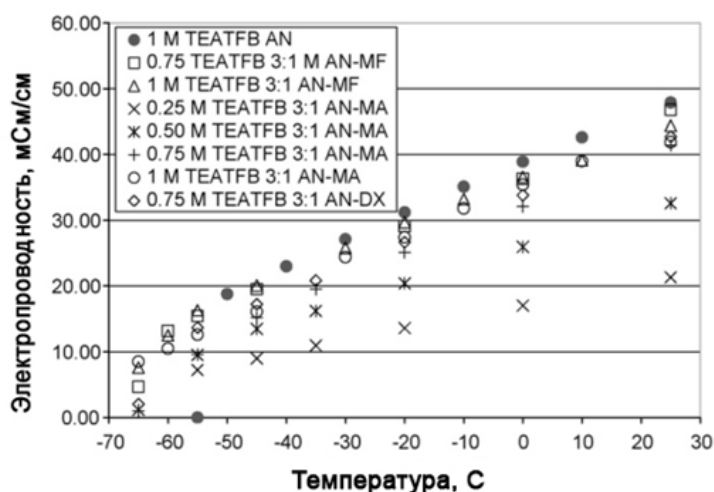


Рисунок 16 – Температурная зависимость электропроводности электролитов на основе AN с добавками различных со-растворителей [5]

Были проведены испытания ячеек на основе 1М соли TEABF_4 в растворе 3:1 AN-MA и 3:1 AN-MF. Видно, что большинство ячеек показывают схожее поведение при снижении температуры до -55°C , кроме ячейки на основе 0,75М соли TEABF_4 в AN-MA (3:1). Поведение последнего элемента обусловлено низкой скоростью выпадения осадка. Описанные четыре раствора составляют основу электролитов для наиболее перспективных элементов, способных функционировать при температурах вплоть до -55°C .

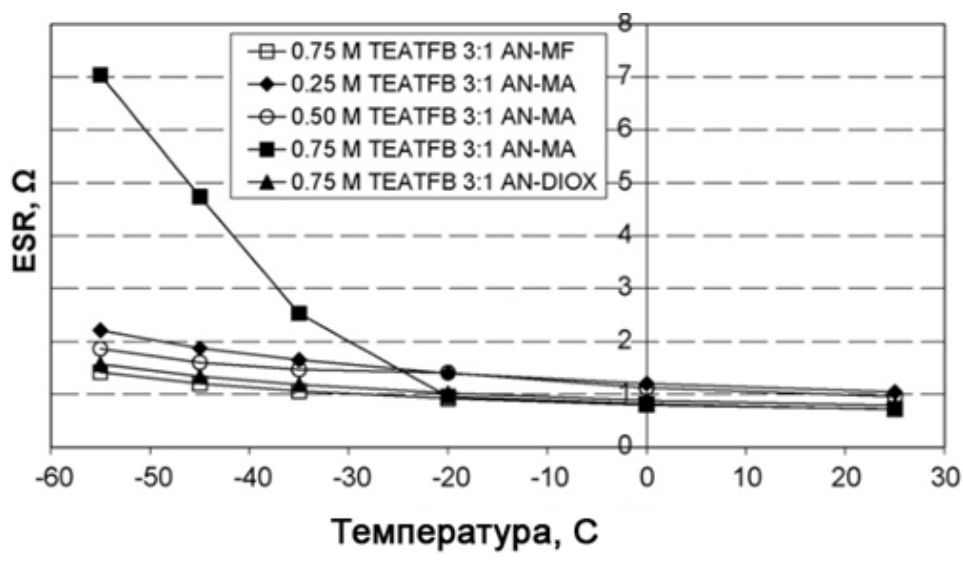


Рисунок 17 – Зависимость внутреннего сопротивления (ЭПС) ячеей СК на основе AN с различными соразтворителями от температуры [5]

В данной работе [5] с помощью метода спектроскопии импеданса рассматривается функционирование СК при низких температурах. Отмечено, что при понижении температуры до -40°C не происходит существенного уменьшения емкости СК. Однако наблюдается рост ЭПС , особенно значительный в случае использования электролитов на основе РС. С уменьшением температуры значительно снижаются токи утечки, причем по графикам зависимости этих процессов от температуры сделана попытка оценить энергию активации токов утечки, что дало бы возможность пролить свет на механизм саморазряда.

Калифорнийским институтом технологий запатентован ряд электролитов для СК, позволяющих работать при экстремально низких температурах — до -80°C [6].

Таблица 8 – Температуры плавления смесей ацетонитрила с сорастворителями [6]

Со-растворители	Соотношение в смеси Ацетонитрил: со-растворитель	Температура замерзания, °С
1,3- диоксалан	1:1	–85,6
Пропионитрил	1:1	–84,4
этилацетат	3:1	–72,0
метилформиат	3:1	–71,0
метилацетат	3:1	–70,0
1,3- диоксалан	3:1	–67,9
триэтиламин	3:1	–62,3

1.7. Выводы и постановка задач диссертации

Таким образом, на проведенный анализ литературных источников позволяет сделать следующие выводы.

Удельные энергоемкость и мощность СК определяются свойствами пары электродный материал – электролит, а диапазон температурного интервала эксплуатации зависит от свойств электролита. Несмотря на то, что в последние годы был предложен целый ряд разработок электролитов, обеспечивающих работоспособность СК при экстремально низких температурах, задачу создания электролита, обеспечивающего высокие эксплуатационные характеристики во всем требуемом интервале температур, нельзя считать решенной. Все предложенные разработки предусматривают единую стратегию создания «низкотемпературных» электролитов, а именно введение в их состав низкоплавкого низковязкого сорастворителя, присутствие которого позволяет снизить температуру плавления электролита в целом и дает возможность поддержать его удельную электропроводность на приемлемом уровне. В качестве сорастворителей используют циклические простые эфиры, такие как 2-метилтетрагидрофуран, 1,3-диоксалан, сложные эфиры, такие как метилформиат и метилацетат; алкилнитрилы, алкилнитраты и т.п.

Использование ацетонитрила в качестве единственного растворителя в составе электролита гарантирует работоспособность двухслойных конденсаторов в температурном интервале от минус 40 °С до 65 °С. Введение сорастворителя в состав электролита на основе AN позволяет обеспечить работоспособность СК при экстремально низких температурах,

вплоть до минус 70 °С. Однако низкоплавкие компоненты обладают невысокими температурами кипения и значительным давлением паров уже при комнатной температуре, поэтому электролиты с этими компонентами не обеспечивают ресурсной стабильности при температурах выше 25 °С.

Характерной особенностью электролитов с линейными или циклическими карбонатами в качестве растворителей является значительное повышение их вязкости при снижении температуры, что ведет к уменьшению подвижности ионов, и, как следствие, значительному снижению удельной ёмкости уже при минус 20 °С. При более низких температурах, хотя карбонатные электролиты остаются еще жидкими, заряд и разряд СК достаточно высокими плотностями тока они не обеспечить не могут.

Таким образом, основной проблемой, связанной с существующими к настоящему времени электролитами с расширенной нижней границей температурного интервала эксплуатации, являются ограничения в их использовании при умеренно высоких температурах, низкая электрохимическая стабильность, сохранение ресурсной стабильности. Другими словами, нет единого электролита, который бы охватывал широкий диапазон рабочих температур с сохранением комплекса свойств (высокая ресурсная стабильность, сохранение стабильных значений емкостей и энергии при различных плотностях тока).

Однако для ряда областей применения, таких как энергообеспечение в условиях Крайнего Севера и Арктики, требуются СК с диапазоном рабочих температур от минус 65 до 60 °С, сохраняющие высокие емкостные и мощностные характеристики во всем интервале температур.

Также, при разработке низкотемпературных электролитов уделяется особое внимание электродным материалам, играющих важную роль в характеристиках СК. Физические характеристики углеродных материалов, например структура пор, влияют на поведение переноса ионов на границе электродов и электролита. Это влияние более выражено при низких температурах. В то время как длина диффузии ионов и их скорость переноса определяют плотность мощности суперконденсаторов. Следовательно, взаимодействие между электродами и ионами электролита также является важным фактором, влияющим на низкотемпературные характеристики. При сверхнизких температурах движение ионов в маленьких порах электродного материала еще более затруднено из-за высокого сопротивления поскольку тепловой энергии может быть недостаточно, чтобы вызвать искажение или частичное удаление оболочек сольватации ионов

Другим немаловажным фактором в создании многокомпонентных электролитов для расширенного диапазона рабочих температур СК играет выбор соразтворителя и ионогена. В связи с областью применения суперконденсаторов: рекуперация энергии торможения, системы пуска, суперконденсаторы должны обладать не только высокой мощностью и высокой ёмкостью, но и целым комплексом свойств. Совершенно необходимыми свойствами это наличие высокого КПД, близкого к 100%, высокая ресурсная стабильность, сохранение стабильных значений емкостей и энергии при различных плотностях тока.

Постановка задачи данной работы заключается в разработке электролита, который мог бы работать от -60 до $+60$ °С, сохраняющий во всем диапазоне температур мощностные и емкостные характеристики. Который также бы обладал высокой ресурсной стабильностью, обеспечивал бы низкий саморазряд и высокое значение КПД.

Для решения поставленной задачи мы оптимизировали состав электролита на основе многокомпонентной системы соразтворителей путем выполнения многоэтапной процедуры. Первый этап работы был направлен на выбор компонентов – растворителей и солей-ионогенов, обладающих необходимыми характеристиками для придания электролитам требуемого комплекса свойств. Второй этап был направлен на оптимизацию количественного состава электролитов на основе двухкомпонентной системы растворителей. Последний этап работы связан с оптимизацией созданного нами электролита (поиск дополнительных добавок, определение оптимальной концентрации) для стабилизации работы СК в низкотемпературном диапазоне с целью обеспечения, а также повышения устойчивости сохранения электрохимических свойств СК. Свойства полученных электролитов, а также эксплуатационные характеристики ячеек СК с данными электролитами исследованы в широком диапазоне температур (от -68 до $+60$ °С) с использованием различных электрохимических и физико-химических методов. В заключении были проведены испытания полноразмерных элементов СК с разработанными электролитами.

2. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

2.1. Методика приготовления многокомпонентных электролитов

В качестве растворителей для электролита использовался ацетонитрил (AN), этилацетат (EA), пропилацетат (PA), бутилацетат (BA) («Компонент-реактив», РФ), диоксолан (DOX) (Sigma Aldrich). Для удаления возможной примеси уксусной кислоты этилацетат выдерживали не менее 12 часов над кальцинированной содой, затем очищали перегонкой. Другие растворители дополнительно не очищали.

В качестве солей-ионогенов использовали тетрафторборат метилтриэтиламмония $(\text{CH}_3)(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{NBF}_4$, (TEMA BF_4); тетрафторборат N,N-диметилпирролидиния $(\text{C}_4\text{H}_8)(\text{CH}_3)_2\text{NBF}_4$, (DMPBF $_4$); тетрафторборат спиро-(1,1')- бипирролидиния $(\text{C}_4\text{H}_8)_2\text{NBF}_4$ (SBPBF $_4$) (CapChem, Китай).

Для получения электролита с заданной концентрацией компонентов соразтворители смешивали в заданном объемном соотношении, и необходимое количество соли растворяли в полученной смеси. Все растворы готовили в перчаточном боксе в атмосфере аргона. Полученный электролит сушили до остаточной влажности не более 20 ppm, с использованием молекулярного сита 3A от Sigma Aldrich. Остаточную влажность контролировали кулонометрическим титрованием по Фишеру с использованием прибора Mettler Toledo V10S Compact.

Растворы, содержащие трехкомпонентную систему соразтворителей, готовили добавлением в смесь AN+EA (3:1) в количестве 10, 15 и 20% для диэтилового эфира и толуола, и 0.1, 1, 3 и 5% для виниленакарбоната.

2.2. Методика изготовления ячеек для проведения электрохимических испытаний

В качестве электродной ленты была использована лента GMCC (производство Китай) с двухсторонним электродным слоем. Для проведения электрохимических измерений изготавливали электроды размерами 3x3 см (площадь активной поверхности 9 см²). Толщина электродной ленты составляла 120 мкм. Размер токовывода составил 2x1 см. Внешний вид электрода с токовыводом приведен на Рисунок 18. Электродный слой с одной из поверхностей

ленты предварительно отмывали для исключения его влияния на электрохимические характеристики СК.



Рисунок 18 – Внешний вид электрода из ленты GMCC с токовыводом. Площадь активного слоя 9 см²

Сборку лабораторных ячеек СК для исследований осуществляли следующим образом: между двумя электродами помещали два слоя бумажного сепаратора TF-40–30 (производства Японии). Для вклеивания алюминиевого токовывода в ламинированную фольгу OKURA – 801 (производства Японии) создавали переходный слой из адгезивной ленты OKURA 714-G, который был предварительно приклеен при температуре 200 °С. Далее ячейку помещали в герметичный бокс, к которому был присоединён вакуумный шкаф. Ячейку сушили в вакуумном шкафу в течение 72 часов при температуре 120 °С. Затем ячейку перемещали в бокс с инертной атмосферой (аргон) и заправляли электролитом в количестве 1,5 мл.

2.3. Инструментальные методы исследования

2.3.1. Методика измерения удельной поверхности электродного материала

Характеристика пористой структуры углеродного материала является одним из важных параметров при изучении его адсорбционных свойств. Для расчета площади поверхности и распределения пор по размерам образцов углеродных материалов использовали данные по адсорбции и десорбции азота, которые измеряли на приборе TriStar 3000 – Micromeritics при температуре –196 °С. Перед измерениями сорбционных характеристик проводили дегазацию образцов при 300 °С в течение 3 часов. Площадь поверхности рассчитывали по уравнению

Брунауэра, Эммета и Теллера (БЭТ), с использованием данных адсорбции N_2 в пределах относительного давления от 0,05 до 0,35 p/p_0 . Распределение пор по размерам определялась методами NLDFIT (нелокальная теория функционала плотности, Рисунок 19б). Объем микропор оценивали по методу t -plot. Общий объем пор рассчитывался исходя из количества адсорбированного N_2 при $p/p_0 = 0,99$. Объем мезопор был получен из адсорбционной ветви изотермы с использованием метода Баррета – Джойнера – Халенды (БДХ). В Таблица 9 приведены параметры площади поверхности и характеристики пор углеродной ленты марки GMCC. Материал углеродный ленты получен путем карбонизации и активации кокосовой скорлупы. Углеродная лента GMCC имеет широкое распределение пор с узким распределением мезопор и широким распределением микропор размером менее 2,5 нм (рис.18). Форма кривых изотерм соответствует изотермам I(b)-типа классификации Международного союза теоретической и прикладной химии (IUPAC), а петля гистерезиса соответствует типу H4 [114].

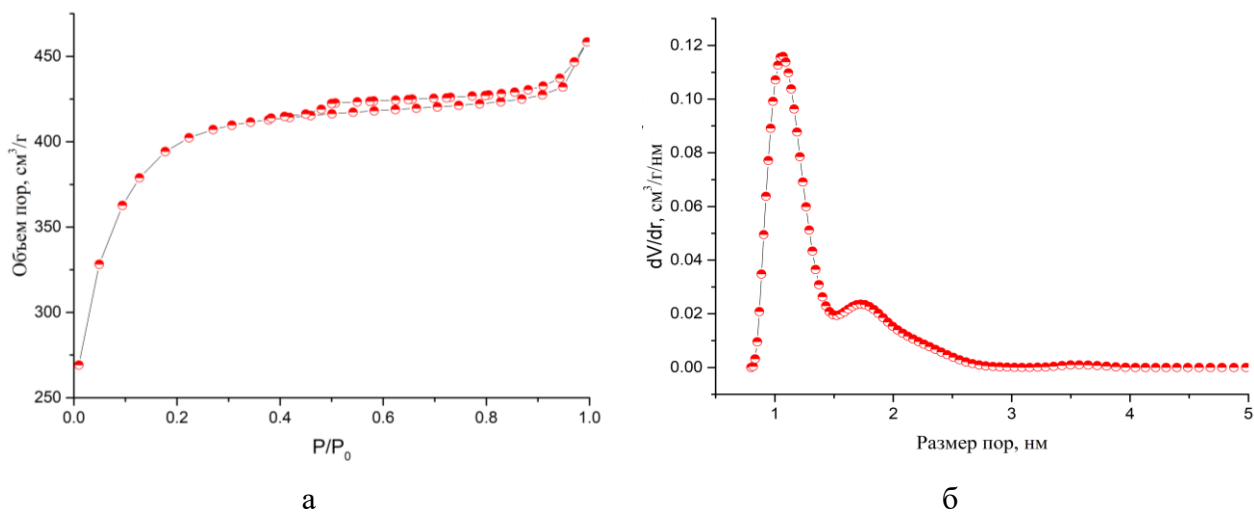


Рисунок 19 – Кривые адсорбции и десорбции азота при -196 °C (а) и распределение размера пор, рассчитанные по NLDFIT методу для углеродной ленты GMCC.

Таблица 9 – Параметры площади поверхности и характеристики пор углеродной ленты GMCC

$S_{\text{БЭТ}}, \text{м}^2/\text{г}$	$S_{\text{микро}}, \text{м}^2/\text{г}$	$S_{\text{мезо}}, \text{м}^2/\text{г}$	$V_{\text{микро}}, \text{см}^3/\text{г}$	$V_{\text{мезо}}, \text{см}^3/\text{г}$	$V_{\text{общ}}, \text{см}^3/\text{г}$
1292	716	575	0.359	0.249	0.701

2.3.2. Измерение удельной электропроводности электролитов

Измерения удельной электропроводности электролитов проводили с использованием двухэлектродных платиновых ячеек (ячейка погружного типа, InLab 720 фирмы Mettler Toledo). Измерительная ячейка подключалась к кондуктометру «Эксперт-002» фирмы Эконикс-Эксперт.

Измерения проводили в климатической камере, где удельная электропроводность была измерена в диапазоне температур от 25 до -70 °C. Для исключения попадания влаги в электролит измерения проводили в герметичной ячейке. Сборка ячейки проходила в перчаточном боксе.

Температуры плавления смесей соразтворителей и электролитов на их основе определяли методом дифференциальной сканирующей калориметрии. Измерение проводили на приборе DSC 822e Mettler-Toledo. Образцы растворителей, смесей соразтворителей и электролитов различного состава сначала охлаждали до -145 °C, а затем нагревали со скоростью 1 °C/мин. Температуры плавления определяли экстраполяцией нисходящей области эндотермической кривой ДСК к базовой линии, то есть путем определения точки отклонения кривой ДСК от базовой линии [115].

2.3.3. Газовая хроматография и масс-спектрометрия

Анализ газов, выделяющихся при циклировании ячеек СК, проводили на газовом хроматографе Focus GC и масс-спектрометре DSQ. Хроматографическое разделение газовой смеси проводили на неполярной капиллярной колонке TC-VolVD/Q длиной 30 м и внутренним диаметром 0,32 мм. В качестве носителя использовался гелий, отфильтрованный перед вводом в колонку. Скорость потока газа в колонке 1,2 мл/мин, температура печи колонки 60 °C, температура инжектора 80 °C, температура переходного моста хроматограф/масс-спектрометр

поддерживается на уровне 60 °С, температура источника ионов составляла 180 °С. Забор проб газов и жидкостей из полостей ячеек осуществляли с помощью микрошприца путем прокола его оболочки и последующей герметизацией проколотой оболочки лейкопластырем. Пробы газа отбирали с помощью газонепроницаемого шприца на 100 мкл, пробы жидкости отбирали с помощью микрошприца на 10 мкл. Объем пробы, вводимой в хроматографическую колонку, варьировался от 60 до 100 мкл при вводе газа и 1-2 мкл при вводе жидкости.

Температура источника ионов составляла 150°С, энергия ионизирующих электронов 70 эВ, ускоряющее напряжение 3 кВ. Исследованные атомные массы были в диапазоне 1-120 а.е.м. Идентификацию компонентов проводили по масс-спектрам с использованием библиотеки NIST (Программа масс-спектрального поиска NIST для NIST/EPA/ NIH Библиотеки масс-спектров версии 2.0a), а также сравнением полученных значений RI со значениями из расширенного варианта той же базы.

2.4. Электрохимические методы измерения ячеек

2.4.1. Циклическая вольтамперометрия

Циклическая вольтамперометрия позволяет оценить ёмкость из величины тока I , текущего через конденсатор при приложении к нему потенциала, меняющегося линейно со скоростью v :

$$C = \frac{I}{v} \quad (5)$$

Кроме того, по виду кривой, получаемой в координатах ток–потенциал при циклическом изменении направления развёртки потенциала, можно судить об электрохимических процессах, протекающих на электродах. Электрохимические характеристики ячеек определяли методом циклической вольтамперометрии на потенциостате Elins в диапазонах напряжений 0–2,7 В при скоростях развёртки потенциала 10 и 100 мВ/сек.

2.4.2. Гальваностатический заряд-разряд

Метод гальваностатического заряда-разряда состоит в заряде ячейки постоянным током I до заданного напряжения U и последующем её разряде током такой же величины. При этом, зная время t , затраченное на заряд ячейки или на её разряд.

Электрохимические характеристики ячеек определяли данным методом на анализаторе КИТ АСК2.5.10.8 в диапазонах напряжений 0–2,7 В при плотностях тока 5 и 10 мА/см². Методом гальваностатического заряда-разряда также проводили ресурсные испытания, которые заключались в многократном непрерывном повторении циклов заряда и разряда (до 10 000 циклов) в диапазоне напряжений от 1,35 до 2,7 В при плотности тока 10 мА/см².

Емкость ячеек рассчитывается по формуле:

$$C_{\text{ячейка}} = I \cdot \Delta t / \Delta U \quad (6)$$

где I - ток разряда (А); Δt - продолжительность разряда (с); ΔU - изменение напряжения ячейки за время разряда.

Вычисление удельной мощности и удельной энергии ячеек проводилась с использованием следующих уравнений:

$$E_o = \frac{C_o \cdot V_{\max}^2}{2 \cdot m_o} \quad (7)$$

$$P_{\max} = \frac{V_{\max}^2}{4 \cdot m_o \cdot R_{\text{ячейка}}} \quad (8)$$

где C_o – емкость ячейки, m_o – средняя масса активного слоя одиночного электрода, $V_{\max}$ – максимальное напряжение ячейки, $R_{\text{ячейка}}$ – эквивалентное последовательное сопротивление ячейки (ЭПС), полученное из данных измерения импеданса.

2.4.3. Спектроскопия электрохимического импеданса

Измерение электрохимического импеданса ячеек проводили с использованием анализатора *VoltaLab*, позволяющего измерять импеданс ячейки по методу Фурье. Принципиально прибор состоит из генератора синусоидальных сигналов и двух анализаторов.

Исследуемый объект последовательно с опорным сопротивлением включается в цепь генератора, один из анализаторов подключают параллельно опорному сопротивлению (таким образом, измеряется сила тока), а другой – параллельно объекту (он измеряет падение напряжения на объекте). После необходимых преобразований результаты измерений представляют в виде спектров импеданса или адмиттанса в прямоугольных и полярных координатах. Спектры были сняты в диапазоне частот от 100 кГц до 10 МГц при потенциале разомкнутой цепи с напряжением переменного тока 10 мВ.

Характеристики свойств суперконденсатора, зависящих от частоты (ω) можно рассматривать как комбинацию серии омического сопротивления (R) и емкости (C). В этом случае импеданс можно записать в комплексной форме:

$$Z(w) = R(w) + \frac{1}{jC(w)w} \quad (9)$$

Принимая во внимание метод, использованный Таберна и соавторами [116] полное сопротивление (Z) будет равно:

$$Z(w) = R(w) + \frac{1}{jC(w)w} = \frac{1}{jKw} \quad (10)$$

где K в свою очередь равно:

$$K(w) = \frac{C(w)}{1 + jR(w)C(w)w} = \frac{C(w)}{1 + R^2(w)C^2(w)w^2} - \frac{jC^2(w)Rw}{1 + R^2(w)C^2(w)w^2} \quad (11)$$

отсюда

$$K = C' - jC'' \quad (12)$$

Далее комбинируя формулы (10, 11) и (12), значение действительной и мнимой частей удельной емкости были вычислены по следующим формулам:

$$C'(w) = -\frac{Z''(w)}{w|Z(w)|^2} \quad (13)$$

$$C''(w) = \frac{Z'(w)}{w|Z(w)|^2} \quad (14)$$

где $Z''(w)$ и $Z'(w)$ представляют мнимую и действительную часть импеданса.

Значения комплексной мощности могут выражены следующим выражением [116]:

$$S(w) = P(w) + jQ(w) \quad (16)$$

$$P(w) = [\Delta V_{rms}^2 / |Z(w)|] \times \cos \phi \quad (17)$$

$$Q(w) = -[\Delta V_{rms}^2 / |Z(w)|] \times \sin \phi \quad (18)$$

Уравнения (13) и (18) позволяют записать активную часть мощности следующим образом:

$$P(w) = w \cdot C''(w) |\Delta E_{rms}|^2 \quad (19)$$

Реактивная часть принимает следующий вид:

$$Q(w) = -w \cdot C'(w) |\Delta E_{rms}|^2 \quad (20)$$

где $|\Delta E_{rms}|^2 = \Delta E_{max}^2 / 2$ (E_{max} – максимальная амплитуда переменного потенциала, 10 Мв). Идеальный конденсатор (система с идеальным емкостным поведением) не имеет действительной части сопротивления. В этом случае уравнение 6 может быть представлено следующим образом:

$$S(w) = jQ = -\frac{j\Delta E_{rms}^2}{|Z''|} = -jwC\Delta E_{rms}^2 \quad (21)$$

Системы с идеальным резистивным поведением не имеют мнимой части, так как данный компонент рассеивает только энергию, и комплексная мощность принимает вид:

$$S(w) = \frac{\Delta E_{rms}^2}{|Z|} \quad (22)$$

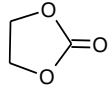
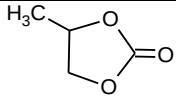
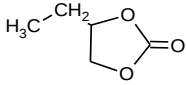
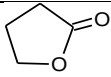
3. ПОДБОР КОМПОНЕНТОВ ЭЛЕКТРОЛИТОВ

3.1. Выбор органического растворителя

Для решения поставленной задачи расширения температурного диапазона эксплуатации СК в область низких температур было предложено разработать электролит на основе двух- или трехкомпонентной системы соразтворителей. Первым этапом работы был выбор компонентов электролита, как соразтворителей, так и ионогена, по ряду параметров.

Прежде всего, все компоненты электролита должны обладать максимально возможной электрохимической стабильностью, обеспечивать широкий диапазон существования жидкой фазы, а также обеспечивать максимально высокую удельную электропроводность электролита во всем интервале температур. Для обеспечения высокой электропроводности электролита как минимум один из соразтворителей должен обладать высокой полярностью, то есть иметь высокую диэлектрическую проницаемость. Высокополярные апротонные растворители, свойства которых отвечают заданным требованиям, представлены в таблице. Предварительные испытания электролитов на основе различных растворителей (ацетонитрил, пропиленкарбонат, этиленкарбонат, сульфолан) показали, что для обеспечения достаточной электропроводности в области низких температур ключевым параметром является также низкая вязкость электролита. Поэтому по совокупности параметров в качестве основного растворителя был выбран ацетонитрил.

Таблица 10 – Физические свойства, и характеристики наиболее распространенных органических растворителей, а также растворов TEABF₄ на их основе [84] (НКЭ -Насыщенный каломельный электрод) [67]

Название, аббревиатура	Химическая формула	$T_{пл},$ °C	$T_{кип},$ °C	$\eta,$ мПа·с, (25 °C)	ϵ (25°C)	$\sigma,$ мСм см ⁻¹	$E_{окисл},$ В / НКЭ	$E_{восст},$ В / НКЭ
Ацетонитрил	CH ₃ CN	-49	82	0,3	36	49,6	-2,8	+3,3
Пропионитрил	C ₃ H ₅ N	-93	97	0,5	26	не раств.	-2,8	-
Глутаронитрил	NC-(CH ₂) ₃ -CN	-29	286	5,3	37	5,7	-2,9	5,0
Адипонитрил	NC-(CH ₂) ₄ -CN	2	295	6,0	30	4,3	-2,7	5,2
Метоксиацетонитрил	CH ₃ -O-CH ₂ -CN	-35	120	0,7	21	21,3	-2,7	3,2
3-Метоксипропионитрил	CH ₃ -O-(CH ₂) ₂ -CN	-57	165	1,1	36	15,8	-	3,1
Этиленкарбонат		36,4	248	1,90 (40 °C)	89,78	15,2	-3,0	+3,2
Пропиленкарбонат		-48,8	242	2,53	64,92	10,6	-3,0	+3,6
Бутиленкарбонат		-53	240	3,2	53	7,5	-3,0	+4,2
γ-бутиролактон		-43,5	204	1,73	39	14,3	-3,0	+5,2

Согласно аналитическому обзору литературы, был сделан вывод о том, что основной стратегией разработки низкотемпературных электролитов является введение в основной электролит соразтворителей, обладающих широким интервалом температур пребывания в жидком состоянии, низкой вязкостью, а также высокой диэлектрической проницаемости. Исходя из этих соображений выбор падает на органические растворители, которые обладают рядом преимуществ: более широкое электрохимическое окно, а также широкий интервал рабочих температур.

В связи с этим органические растворители должны быть апротонными, электрохимически стабильными, высокополярными и температурный интервал жидкой фазы должен быть широкий. Несмотря на то, что растворителей достаточно много, через эти требования проходят немногие растворители. Наилучшими свойствами обладает ацетонитрил,

как представитель органических нитрилов. По комплексу свойств он считается лучшим: высокая диэлектрическая проницаемость, высокая растворимость солей, низкая вязкость, низкая молекулярная масса и т. д. Кроме ацетонитрила, также применяются высокополярные органические циклические карбонаты. Но из-за высокой вязкости, электролиты на основе карбонатов показывают низкую электропроводность при низких температурах (ацетонитрил – около 60 мСм/см, пропиленкарбонат – около 20 мСм/см).

3.2. Выбор основного соразтворителя и соли ионогена

Основной стратегией создания электролитов, обеспечивающих эксплуатацию СК при ультранизких температурах, является введение в их состав соразтворителя, который должен иметь низкую температуру плавления и вязкость в сочетании с высокой электрохимической стабильностью. К соразтворителям предъявляются те же требования, что и к основным растворителям, причем безусловным требованием остается электрохимическая стабильность. Другим ключевым требованием к соразтворителю является его способность эффективно снижать температуру плавления электролита, что достигается низкой собственной температурой плавления соразтворителя, его низкой вязкостью, низкой молекулярной массой. В то же время температура кипения соразтворителя не должна быть ниже верхнего предела температурного интервала эксплуатации СК. Менее жестким требованием является полярность соразтворителя, однако среди возможных соразтворителей с близкими свойствами следует выбирать те, которые обладают наиболее высокой диэлектрической проницаемостью. Это обеспечит хорошую взаимную растворимость с основным электролитом, а также обеспечит растворимость соли-ионогена в системе соразтворителей.

Предъявляемым требованиям соответствуют органические растворители, относящиеся, преимущественно, к классам простых эфиров (тетрагидрофуран, 2-метилтетрагидрофуран, диметоксиэтан, диоксолан), и сложных эфиров (метилацетат, этилацетат, пропилацетат, бутилацетат), линейные органические карбонаты.

В качестве предварительного исследования был проведен скрининг соразтворителей предложенных классов, а именно диметилкарбоната (ДМС) в качестве линейного карбоната, диоксолана как представителя класса простых эфиров, и этилацетата в качестве сложного эфира. Было экспериментально показано, что введение в электролит на основе АН линейных карбонатов приводит к резкому увеличению вязкости и снижению электропроводности

электролита, особенно в области низких температур. Кроме того, при понижении температуры ниже 0 °С существенно снижаются и емкостные характеристики ячеек СК с карбонатными соразтворителями.

Использование простых эфиров, например, диоксолана (ДО), хотя и обеспечивает эффективное снижение температуры плавления электролита, приводит к снижению ресурсной стабильности. Так, на рисунке 20 приведены результаты ресурсных испытаний ячейки СК с электролитом, содержащим в качестве растворителя систему ДО (15 об. %): AN(85 об.%). Видно, что уже после 1000 циклов заряда-разряда в диапазоне напряжений 1,35-2,7 В происходит снижение ёмкости ячейки до 30% от первоначальной. Это явление связано с электрохимической нестабильностью простых эфиров, и, в частности, со способностью ДО к полимеризации, продукты которой блокируют поры электродного материала.

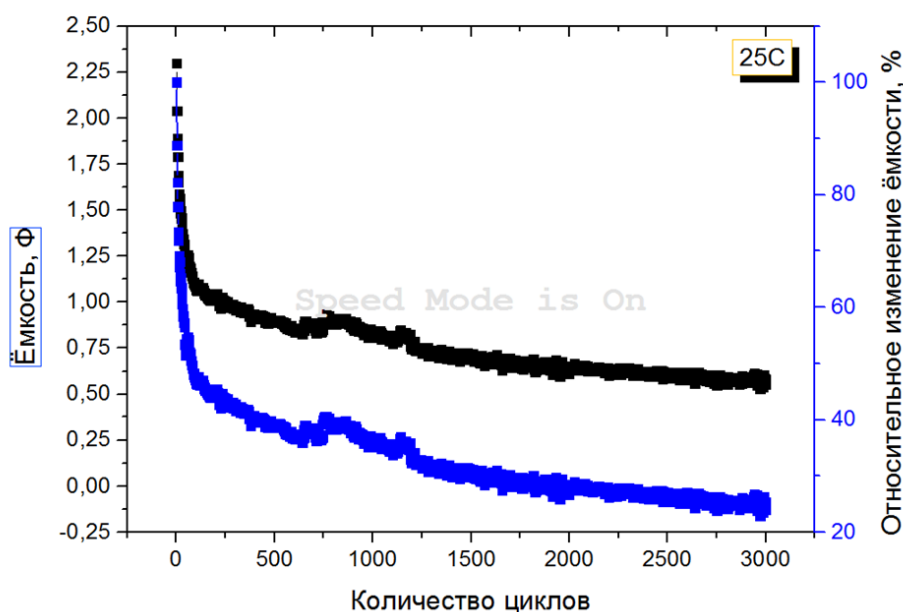


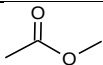
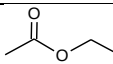
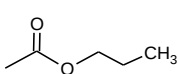
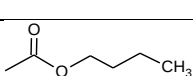
Рисунок 20 – Изменение абсолютной и относительной емкости ячеек СК от количества циклов заряда-разряда при плотности тока 10 мА/см² для ячейки на основе смеси электролита ацетонитрила и диоксолана (85:15)

Предварительные испытания электролитов с этилацетатом в качестве соразтворителя продемонстрировали в отношении электрохимической и ресурсной стабильности положительные результаты. Кроме того, добавление сложных эфиров позволило достаточно эффективно расширить температурный интервал эксплуатации в область низких температур.

Таким образом, для дальнейших исследований в качестве компонентов системы соразтворителей были выбраны АН (основной высокополярный растворитель) и сложные эфиры с подходящим температурным интервалом существования жидкой фазы.

Выводы предварительных испытаний подтверждаются также литературными данными о том, что сложные эфиры являются более подходящими соразтворителями, способными расширить температурный диапазон работоспособности СК [4, 5, 8, 84, 113, 117-121]. Следует отметить, что авторы использовали сложные эфиры со слишком низкой температурой кипения, что ограничивало возможность эксплуатации СК при температурах выше комнатной. Сложные эфиры образуют гомологические ряды, в которых температуры кипения веществ повышаются с увеличением их молекулярной массы (таблица 9). Это дает возможность выбрать среди представителей данного класса компоненты с желаемой совокупностью свойств. На основе анализа физических свойств сложных эфиров (таблица 11) этилацетат, пропилацетат и бутилацетат были предложены в качестве лучших кандидатов в соразтворители. Их точки плавления ниже желаемого нижнего рабочего предела для СК, а их точки кипения значительно выше верхнего предела для чистого ацетонитрила. Кроме того, эти соразтворители имеют довольно низкую вязкость и относительно высокую диэлектрическую проницаемость.

Таблица 11 – Физические свойства сложных эфиров

Название	Химическая формула	$T_{\text{плav.}}, ^\circ\text{C}$	$T_{\text{кип.}}, ^\circ\text{C}$	η , мПа·с, (25 °C)	ϵ , (25 °C)
Метилформиат		–100	32	0,34	8,5
Метилацетат		–98	57	0,38	6,7
Этилацетат		–84	77	0,43	6,0
Пропилацетат		–95	102	0,58	5,6
Бутилацетат		–78	126	0,68	5,1

Чтобы оценить эффективность предложенных соразтворителей с точки зрения снижения температуры плавления электролитов, были приготовлены смеси ацетонитрила со сложными эфирами в объемном соотношении 3:1, и был проведен анализ этих смесей методом ДСК. Хотя пропилацетат имеет самую низкую температуру плавления среди рассмотренных соразтворителей, оказалось, что смесь с этилацетатом наиболее эффективно снижает температуру плавления электролита. В соответствии с этим в дальнейшем в качестве соразтворителя использовался этилацетат.

Таблица 12 – Температуры плавления смесей ацетонитрил-эфир с объемной долей сложного эфира 25 об.%

Соразтворители	Температура плавления, °C
Этилацетат	–58,5
Пропилацетат	–57,9
Бутилацетат	–56,1

После нахождения подходящего соразтворителя был осуществлён подбор соли-ионогена. В большинстве работ [5, 122-124] в качестве ионогенов для низкотемпературных электролитов используются тетрафторборат тетраэтиламмония и тетрафторборат 1,1'-спиробипиридиния (SBPBF₄). Как показано в работе [5], тетрафторборат тетраэтиламмония имеет существенный недостаток для получения низкотемпературных электролитов из-за низкого значения его растворимости по сравнению с другими коммерчески доступными солями четвертичных аммониевых оснований. Также он имеет наиболее низкую ионную проводимость среди тетрафторборатов четвертичных аммониевых оснований. Для предотвращения затвердевания солей в порах электрода при низких температурах и связанного с этим увеличения ЭПС авторам пришлось использовать электролиты с достаточно низкой концентрацией соли, в основном 0,25–0,5 М, что приводило к снижению их удельной электропроводности. Для подбора подходящего ионогена было изучено три соли с целью определения влияния типа соли на температуру плавления электролита. Введение соли в электролит, содержащий этилацетат, приводит к снижению температур плавления в зависимости от природы соли (таблица 13). Электролиты, содержащие соль TEMABF₄, имеют самую низкую температуру плавления.

Таблица 13 – Температуры плавления электролитов, содержащих различные типы солей при концентрации 1 моль/л, с объемной долей этилацетата в ацетонитриле 25%

Соль	Температура плавления, °С
DMPBF ₄	–58,5
TEMABF ₄	–62,7
SBPBF ₄	–61,2

Далее было исследовано изменение температуры плавления электролита в зависимости от концентрации соли TEMABF₄ в этилацетате. Было показано, что все электролиты с концентрацией 1,2 М TEMABF₄, содержащие не менее 20 об.% этилацетата, имеют довольно низкие температуры плавления (Таблица 14).

Таблица 14 – Температуры плавления смеси со-растворителей с различным содержанием этилацетата и электролитов на их основе

Объемная доля EA, %	Температура плавления смеси AN + EA, °С	Температура плавления электролитов AN + EA + TEMABF ₄ (1.2 мол/л), °С
0	–44,0	–54,9
20	–56,9	–61,8
30	–59,1	–65,4
40	–62,1	–67,8
50	–66,8	–69,2

4. РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЯ

4.1. Характеристика электролитов на основе ацетонитрила и этилацетата для работы суперконденсаторов в широком диапазоне температур

Для оценки свойств электролитов в зависимости от содержания этилацетата и концентрации соли была измерена при комнатной температуре удельная электропроводность электролитов. На рисунке 21 представлена температурная зависимость электропроводности электролитов с различным объемным содержанием этилацетата. Увеличение доли этилацетата приводит к снижению ионной проводимости смесей. При этом все электролиты, содержащие этилацетат, являются жидкими при $-60\text{ }^{\circ}\text{C}$, однако при увеличении концентрации соразтворителя от 40 до 50% удельная проводимость резко снижается во всем температурном диапазоне (рисунок 21).

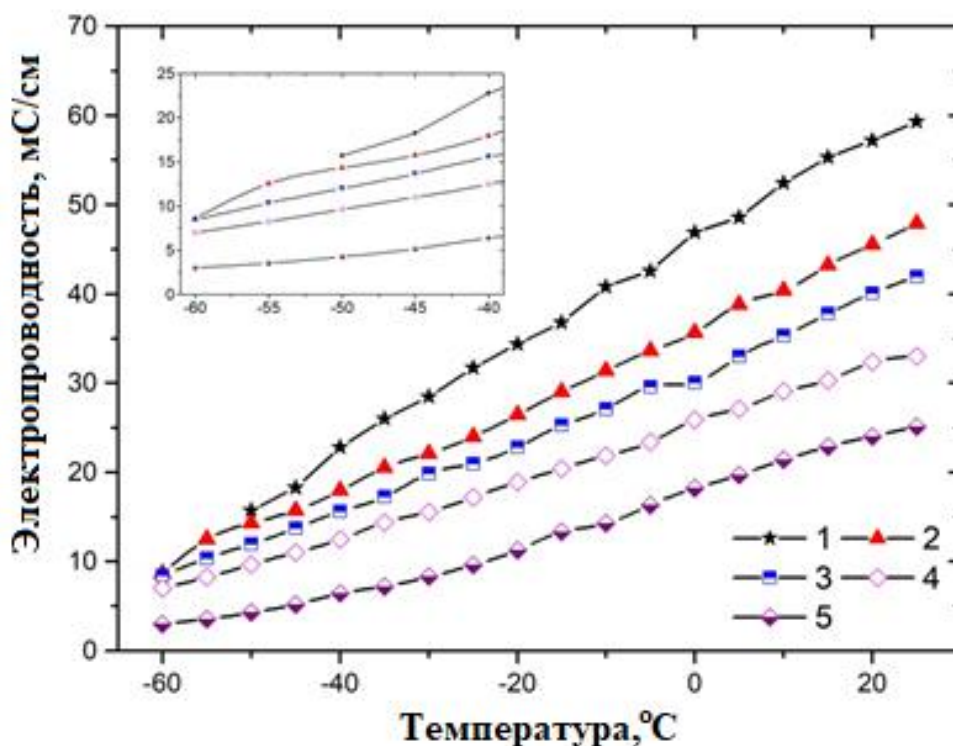


Рисунок 21 – Температурная зависимость электропроводности электролитов с различной объемной долей этилацетата: 1–0% EA; 2–25% EA; 3–30% EA; 4–40% EA; 5–50% EA

Таким образом, полученные данные показывают, что электролиты с содержанием этилацетата от 20% до 40% и концентрацией соли ТЕМABF₄ 1–1,2 моль/л могут использоваться для работы СК при температуре –60 °С.

Задачей следующей части работы был выбор оптимального содержания этилацетата и концентрации соли-ионогена в электролите с целью достижения максимальных ёмкостных и энергетических характеристик СК.

На Рисунок 22 приведены кривые спектроскопии электрохимического импеданса (EIS) ячеек СК в зависимости от концентрации соли при температурах +25, –50 и –60°С. Объёмная доля этилацетата во всех случаях равна 30%.

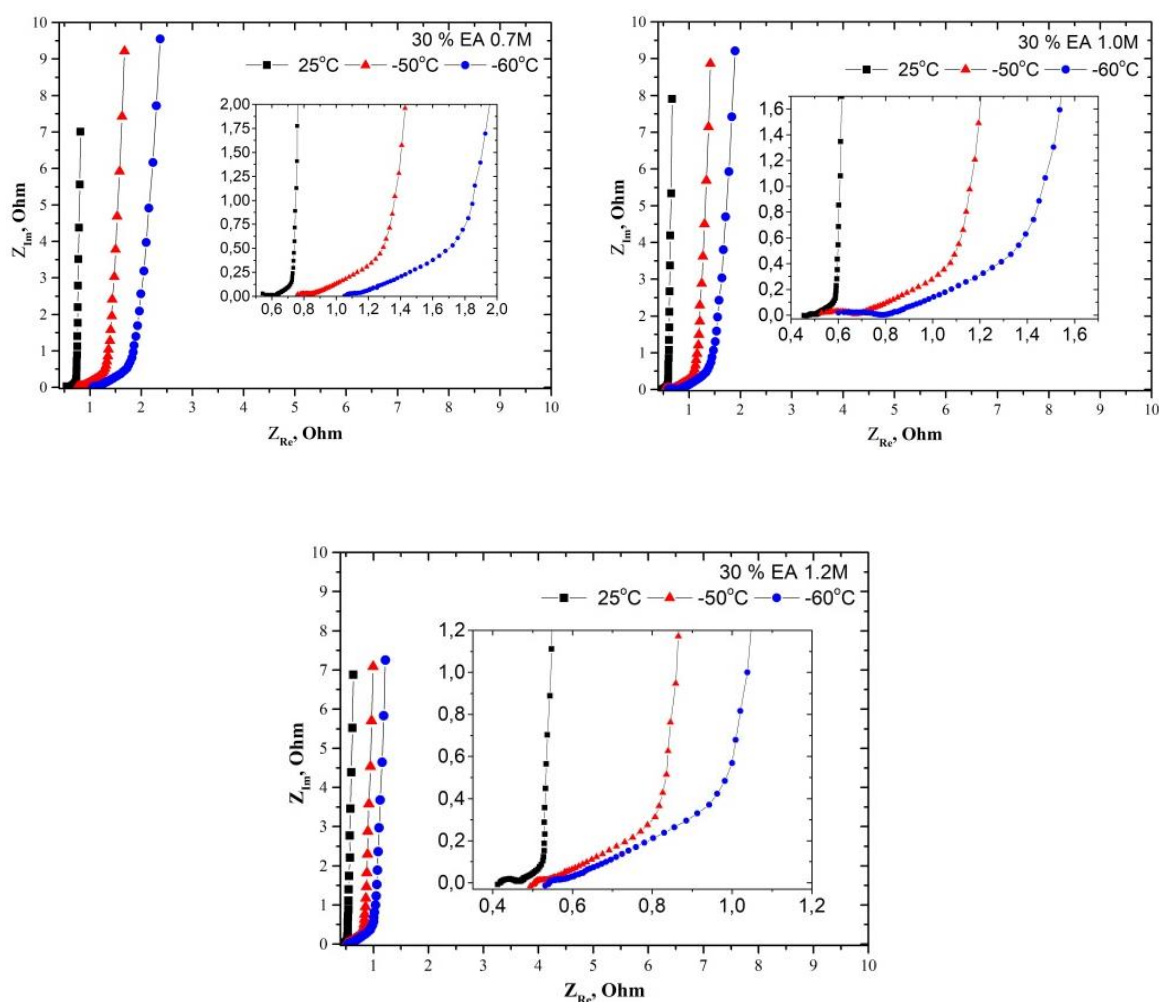


Рисунок 22 – Графики Найквиста ячеек СК с различными концентрациями солей ТЕМABF₄ (объёмная доля этилацетата в электролите 30%)

Для всех ячеек в диапазоне средних частот (1–100 Гц) существует область с наклоном около 45 градусов (импеданс Варбурга), что может быть связано с распределенным характером ионной проводимости в пористой структуре электрода. На низких частотах (<1 Гц) ячейки демонстрируют емкостное поведение с небольшим отклонением от вертикальной линии, которое увеличивается с понижением температуры, что может быть следствием задержки в процессе выравнивания плотности заряда [16, 18, 116, 125]. В первом приближении поведение ячеек суперконденсатора в этой области можно описать эквивалентной схемой, соответствующей идеально поляризуемому электроду (RC) с ёмкостью, практически не зависящей от частоты.

Рисунок 23 демонстрирует, что с увеличением концентрации соли внутреннее сопротивление системы уменьшается во всем диапазоне частот, включая область Варбурга. Необходимо отметить, что сопротивление диффузного слоя – DLR значительно уменьшается с температурой и увеличивается с уменьшением концентрации соли. Для ясности мы отдельно выбрали части DLR из графика Найквиста и провели экстраполяцию, чтобы найти значения DLR ячеек. Эти цифры ясно показывают различия в DLR для всех образцов и температур. Соответствующие графики и данные представлены на рисунке 19. Для электролита 0,7 М значение DLR изменяется от 0,10 до 0,65 Ом, для электролита 1,0 М – от 0,09 до 0,61 Ом, для электролита 1,2 М – от 0,05 до 0,38 Ом при изменении температуры от 25 до –60 °С.

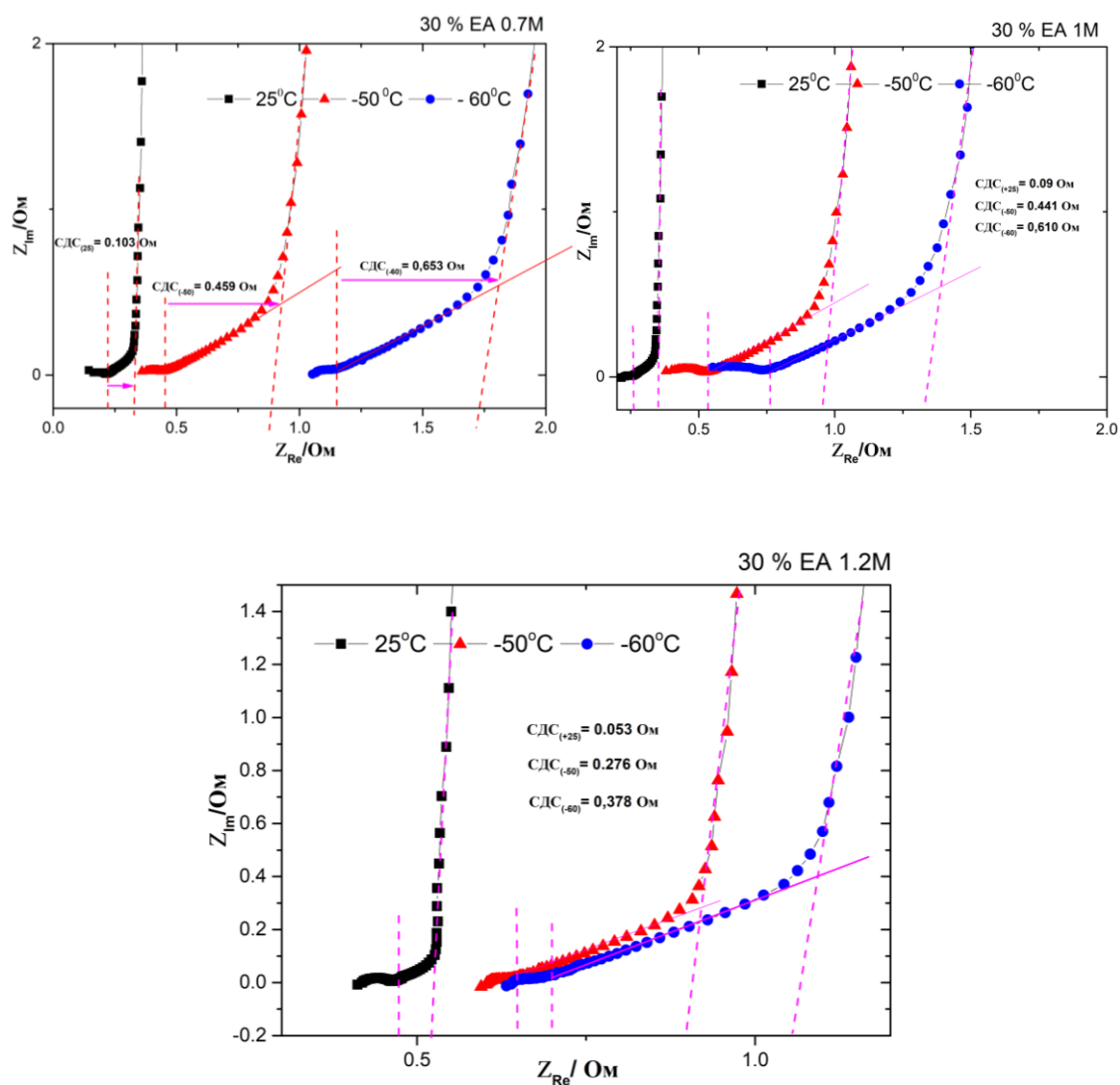


Рисунок 23 – Отдельно выбранные части сопротивление диффузного слоя (СДС)) из графиков Найквиста и экстраполяции, сделанные для нахождения значений СДС ячеек.

Важно отметить, что при использовании в СК таких соразтворителей, как метилацетат, метилформиат и диоксолан, увеличение концентрации соли выше 0,7 М при низких температурах приводит к снижению ионной проводимости ячейки. Это явление связано с увеличением вязкости электролита и уменьшением растворимости солей при низких температурах [113]. В нашем случае мы показали, что ЕА в качестве соразтворителя при высокой концентрации соли не приводит к снижению ионной проводимости ячейки СК. И наоборот, использование электролита с низкой концентрацией соли увеличивает внутреннее сопротивление. Расхождение экспериментальных данных с другими исследователями может быть связано с различиями в пористой структуре электродных материалов, которые могут,

прежде всего, влиять на проводимость твердой фазы электродов, а также существенной разницей в растворимости солей, в соли ТЕМА она значительно выше по сравнению с ТЕА, что объясняется асимметрией катиона.

Рисунок 24 показывает зависимости действительной (C') и мнимой (C'') частей ёмкости (рассчитанной по RC -цепи) от частоты для образцов с одинаковой объемной долей этилацетата и различной концентрации соли при +25 и –60 °C. В качестве ориентира здесь приведена емкость для стандартного электролита (без этилацетата). Как известно емкостные и резистивные характеристики СК можно разделить по их частотной зависимости, измеренной по двухэлектродной схеме. Значения действительной и мнимой частей удельной емкости рассчитывались по уравнениям (12-15). Спектр действительной части емкости при разных температурах демонстрирует, что наибольшее значение емкости при комнатной температуре соответствует электролиту без этилацетата.

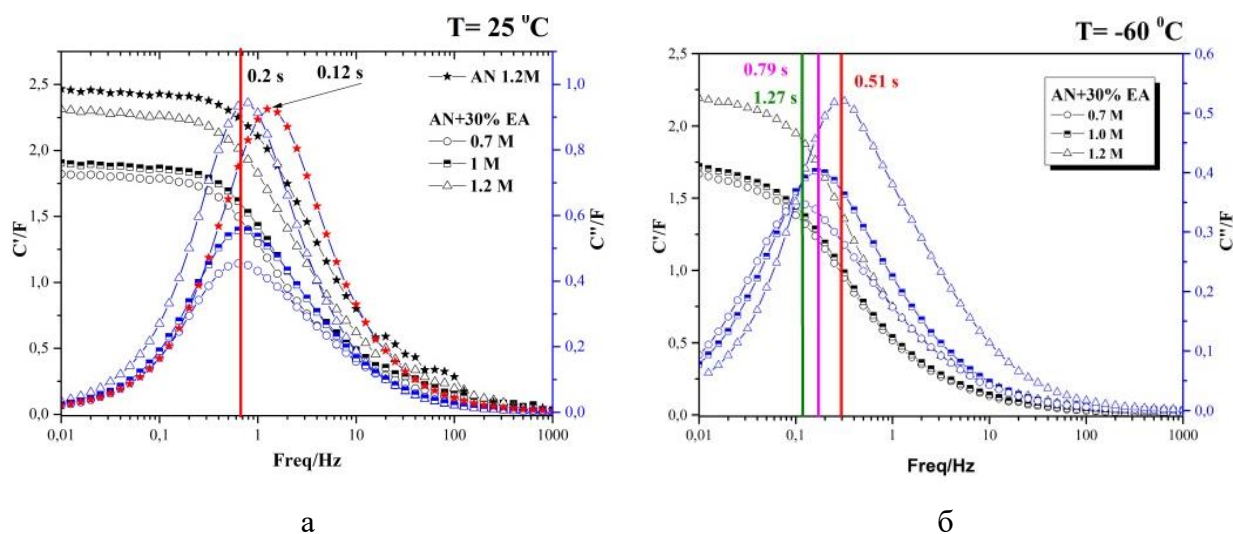


Рисунок 24 – Значения мнимой и действительной частей емкостей ячеек в зависимости от объемной доли этилацетата и концентрации соли при температурах: а) +25 и б) –60 °C

Влияние концентрации соли в электролите на емкость имеет два конкурирующих эффекта: во-первых, разбавление электролита (низкая концентрация ионов) ослабляет ионно-парные взаимодействия и снижает эффект экранирования чрезмерного заряда; с другой стороны, разбавление электролита также снижает количество адсорбированных ионов на поверхности электрода, что приводит к уменьшению емкости [103, 126]. Как показано

(рисунок 24 а), в исследуемой системе преобладает второй эффект, то есть увеличение концентрации ионов приводит к увеличению емкости при +25 °С.

При понижении температуры до –60 °С действительная часть емкости уменьшается для всех концентраций солей. При концентрации 1,2 М значение действительной части емкости незначительно изменяется с понижением температуры, в то время как для растворов с меньшей концентрацией соли наблюдается значительное уменьшение емкости. То есть впоследствии уменьшение концентрации соли приводит к повышению температуры замерзания электролита и снижает ионную проводимость.

Величина, обратная характерной частоте, дает постоянную времени τ_0 , которая является количественной мерой того, как быстро устройство может заряжаться и разряжаться обратимо – минимальное время, необходимое для разрядки всей энергии из ячейки суперконденсатора с эффективностью > 50% [127]. Мнимая часть емкости проходит через максимум на некоторой частоте f_0 . Характерное время может быть определено следующим образом: $\tau_0 = 1/2\pi f_0$ постоянная времени диэлектрической релаксации, чем меньше значение τ_0 , тем выше подвижность ионов. Значения τ_0 для образцов с содержанием этилацетата выше (0,2 с), чем для исходного образца (0,12 с). Изменение τ_0 связано с различием вязкости и изменением диэлектрической проницаемости системы (диэлектрическая проницаемость этилацетата равна 6,02, что намного ниже проницаемости ацетонитрила ~ 38). Величина τ_0 зависит от температуры и концентрации соли. Наименьшее значение τ_0 (0,51 с) наблюдается для образца с концентрацией соли 1,2 М, что означает, что суперконденсатор, содержащий 30% ЕА с концентрацией соли 1,2 М, испытанный при –60 °С, покажет наилучшие энергетические характеристики по сравнению с образцами, имеющими иную концентрацию соли.

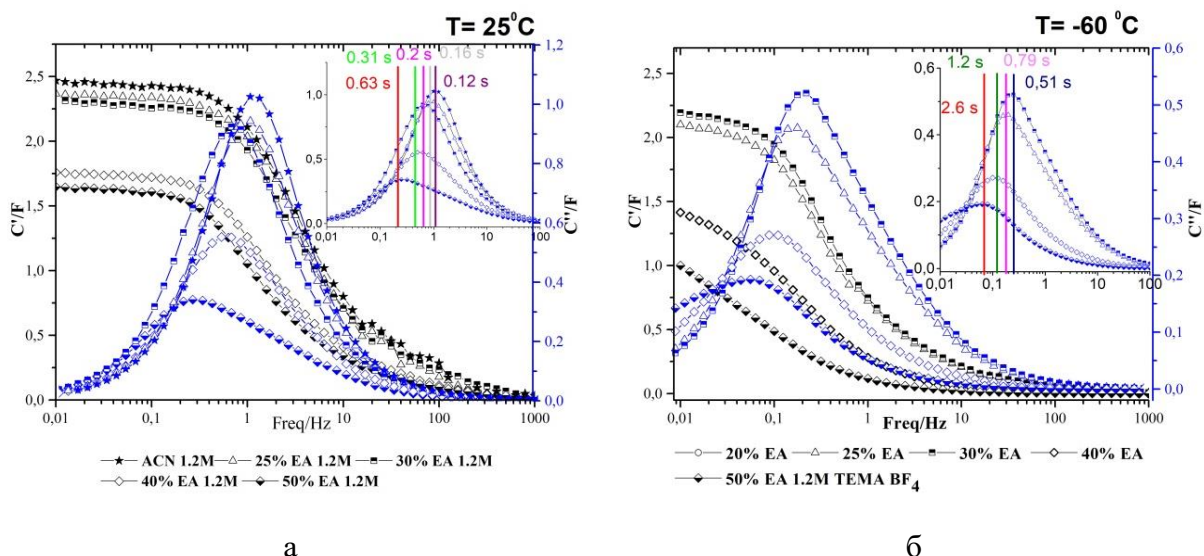


Рисунок 25 – Зависимости мнимой и действительной частей емкости от частоты переменного тока для ячеек с различной объемной долей этилацетата и концентрацией соли

На рисунке 25 показаны зависимости мнимой и действительной емкости от частоты переменного тока для ячеек с различной объемной долей этилацетата и концентрацией соли. Рисунок 25а, показывает, что действительная часть емкости уменьшается с увеличением объемной доли этилацетата в электролите. С уменьшением объемной доли этилацетата пороговая частота, при которой начинается уменьшение емкости, смещается в сторону высоких частот. Таким образом, добавление этилацетата приводит к снижению подвижности ионов, которые не могут участвовать в образовании двойного электрического слоя с увеличением частоты. Кроме того, добавление этилацетата снижает реальную часть емкости: она максимальна для образца электролитов без этилацетата и уменьшается с увеличением количества этилацетата. Этот эффект можно объяснить более высокой диэлектрической проницаемостью этилацетата по сравнению с ацетонитрилом, что влияет на проникновение ионов в поры.

Величина τ_0 также зависит от объемной доли этилацетата: чем выше объемная доля, тем выше значение τ_0 (0,63 для 50 об.% ЕА и 0,12 для электролита без этилацетата). Картина существенно меняется с понижением температуры. На низких частотах ($f < 0,1$ Гц) действительная часть емкости для смеси электролитов с 40 и 50 об.% ЕА имеет

экспоненциальный характер с отсутствием плато. Это указывает на резкое снижение подвижности ионов из-за высокого диффузионного сопротивления [1, 18, 128]. Для образцов с меньшей долей этилацетата (25 и 30 об.%) пороговая частота, при которой емкость резко падает с понижением температуры, незначительно уменьшается. Для образцов с большой объемной долей этилацетата τ_0 в 2–3 раза меньше, что свидетельствует о лучшей электропроводности и подвижности ионов. Более точную оценку постоянной времени можно получить с помощью анализа графиков комплексных мощностей, рассчитанные из данных импеданса ячеек по уравнениям (16–20).

Зависимости нормированных действительной ($|P|/|S|$) и мнимой частей ($|Q|/|S|$) мощности от частоты переменного тока представлены на рисунке 26. Важной характеристикой этой зависимости является время релаксации τ_{02} , которое определяет границу между резистивным и емкостным поведением конденсатора [116, 127].

$$\tau_{02} = 1/2\pi f_{int} \quad (23)$$

где f_{int} — это пересечение действительной и мнимой частей мощности.

Рисунок 26 показывает частотные зависимости мнимой и действительной частей мощности для ячейки с 1,2 М 30%ЕА, измеренные при различных температурах. По мере увеличения частоты суперконденсатор начинает вести себя как идеальный резистор, и вся мощность рассеивается. Наблюдается, когда $|P|/|S|$ уменьшается с уменьшением частоты. Мнимая часть $|Q|/|S|$ увеличивается с уменьшением частоты, что соответствует уравнению (18). Это означает, что на низких частотах суперконденсатор действует как идеальный конденсатор и демонстрирует только поведение вида реактивной мощности.

Пересечение двух кривых происходит, когда $|P| = |Q|$ при $\varphi = 45$, что соответствует постоянной времени, определяющей границу между резистивным и емкостным поведением.

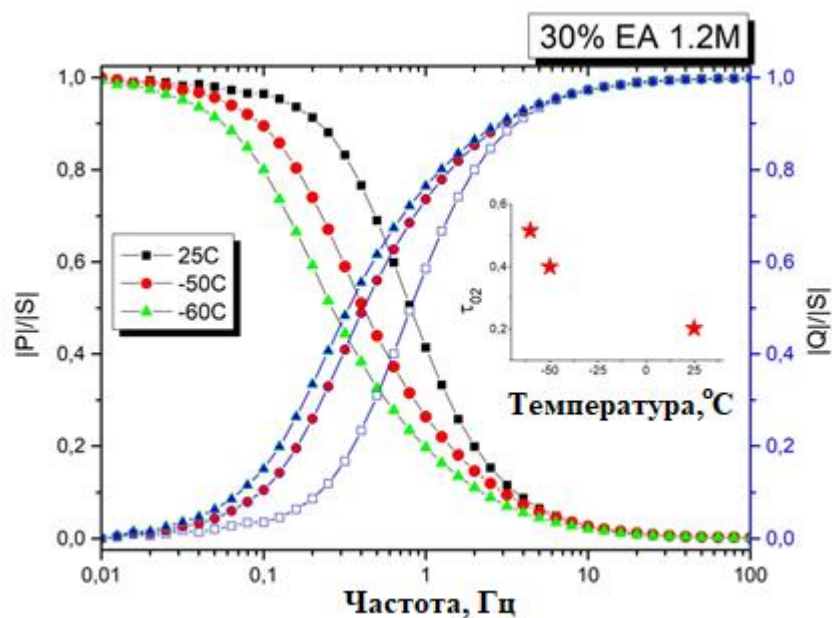
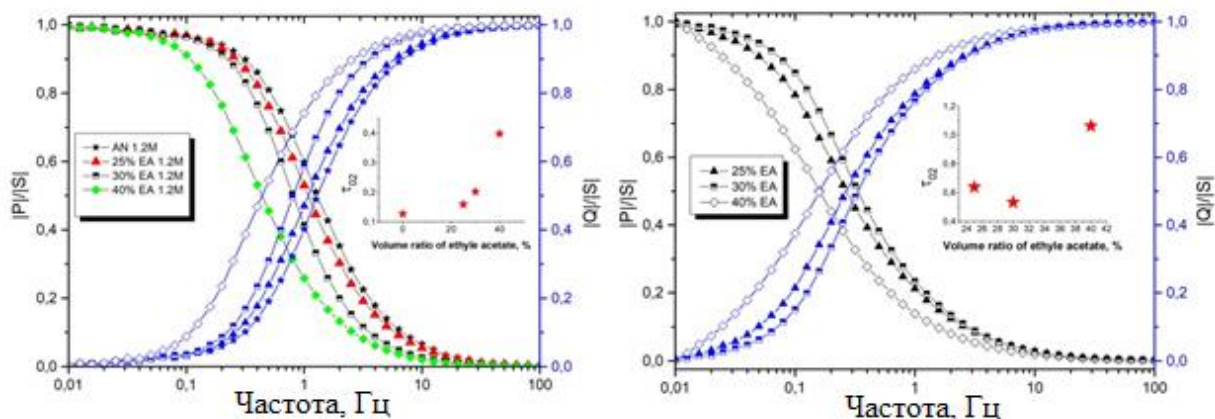


Рисунок 26 – Зависимость мнимой ($|Q|/|S|$) и действительной ($|P|/|S|$) частей мощности ячеек СК от частоты переменного тока для электролита на основе смеси AN+30%EA (1,2M) при различных температурах. Вставка: зависимость времени релаксации τ_{02} от температуры

Температура сильно влияет на значение τ_{02} , которое увеличивается вдвое при понижении температуры до $-60\text{ }^{\circ}\text{C}$ (рис. 26). Это изменение указывает на заметный эффект увеличения вязкости и уменьшения ионной проводимости исследуемого электролита, что может заметно влиять на мощность СК. На рисунке 27, показаны частотные зависимости мнимой и действительной частей мощности для различных объемных долей этилацетата при комнатной температуре ($+25\text{ }^{\circ}\text{C}$) и при $-60\text{ }^{\circ}\text{C}$. Увеличение доли этилацетата приводит к увеличению постоянной времени релаксации. При понижении температуры до $-60\text{ }^{\circ}\text{C}$ τ_{02} приближается к минимуму при объемной доле EA, равной 30%.



А

Б

Рисунок 27 – Частотная зависимость мнимой ($|Q|/|S|$) и действительной ($|P|/|S|$) частей мощности ячеек с различной долей ЕА в электролите. а) +25 °С и б) -60 °С.

Концентрация соли 1,2М. Вставка: изменение времени релаксации τ от объемной доли этилацетата

Таким образом, из полученных результатов следует, что при температуре –60 °С наилучшие емкостные характеристики СК с наименьшим внутренним сопротивлением и меньшим временем релаксации обеспечивает электролит, содержащий 30 об.% этилацетата с концентрацией соли ТЕМABF₄ 1,2 моль/л.

Оценка эксплуатационных характеристик СК

Для оценки эксплуатационных характеристик разработанных электролитов использовали метод циклической вольтамперометрии (ЦВА) при различных температурах, а также ресурсные испытания. На рисунке 28, показаны ЦВА-кривые ячеек на основе электролитов с (а) и без этилацетата (б) при скоростях сканирования 10 мВ/с и 100 мВ/с. Формы ЦВА для ячеек со стандартным электролитом практически не различаются для температур –50, +25 и +60 °С, однако при –60 °С кривая ЦВА отсутствует, так как при этой температуре затвердевают электролиты, не содержащие ЕА.

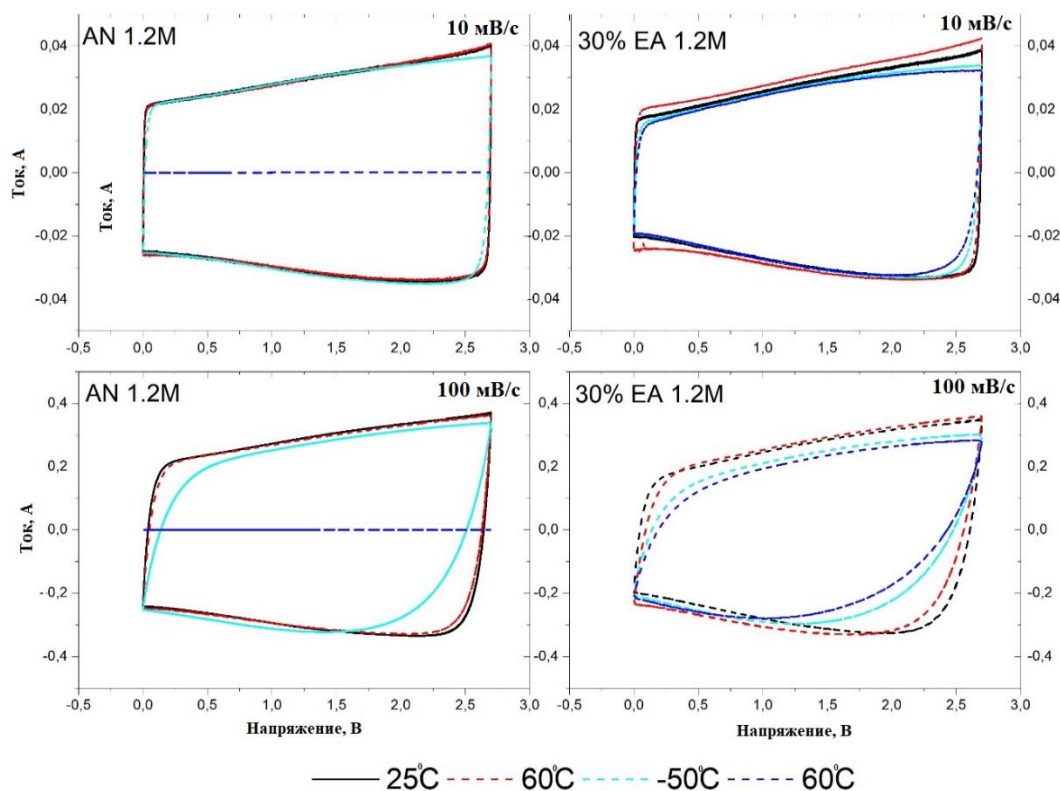


Рисунок 28 – ЦВА-кривые при скоростях развертки 10 мВ/с и 100 мВ/с для ячеек со стандартным электролитом (а) и электролитом, содержащим ЕА (б)

При скорости развертки 100 мВ/с форма кривой для ячеек со стандартным электролитом также заметно меняется при $-50\text{ }^{\circ}\text{C}$. Для ячеек с электролитом, содержащим 30% ЕА, наблюдается хорошая работоспособность во всех диапазонах температур, а при скорости сканирования 10 мВ/с наблюдается небольшое изменение формы кривой в зависимости от температуры. При скорости сканирования 100 мВ/с форма кривых немного искажается при температурах -50 и $-60\text{ }^{\circ}\text{C}$, тем не менее ясно, что ячейки все еще могут работать с такой высокой скоростью сканирования. Изменение формы кривой связано с увеличением внутреннего сопротивления ячейки СК. Прямоугольная форма кривой ЦВА свидетельствует о более низком значении ЭПС ячейки.

На рисунке 29 изображены результаты ресурсного испытания ячеек СК, полученные методом гальваностатического заряда-разряда при комнатной ($+25\text{ }^{\circ}\text{C}$) и $+60\text{ }^{\circ}\text{C}$. Согласно этому графику, падение емкости при комнатной температуре происходит с одинаковой скоростью для всех образцов. Объемная доля этилацетата в электролите не влияет на скорость уменьшения емкости. После 10 000 циклов падение емкости для всех образцов составляет

около 10%. Исследуемые электролиты также показали хорошие характеристики при длительных циклических ресурсных испытаниях при температуре 60 °С. После 10 000 циклов падение емкости составило 15–18% для различной объемной доли ЕА.

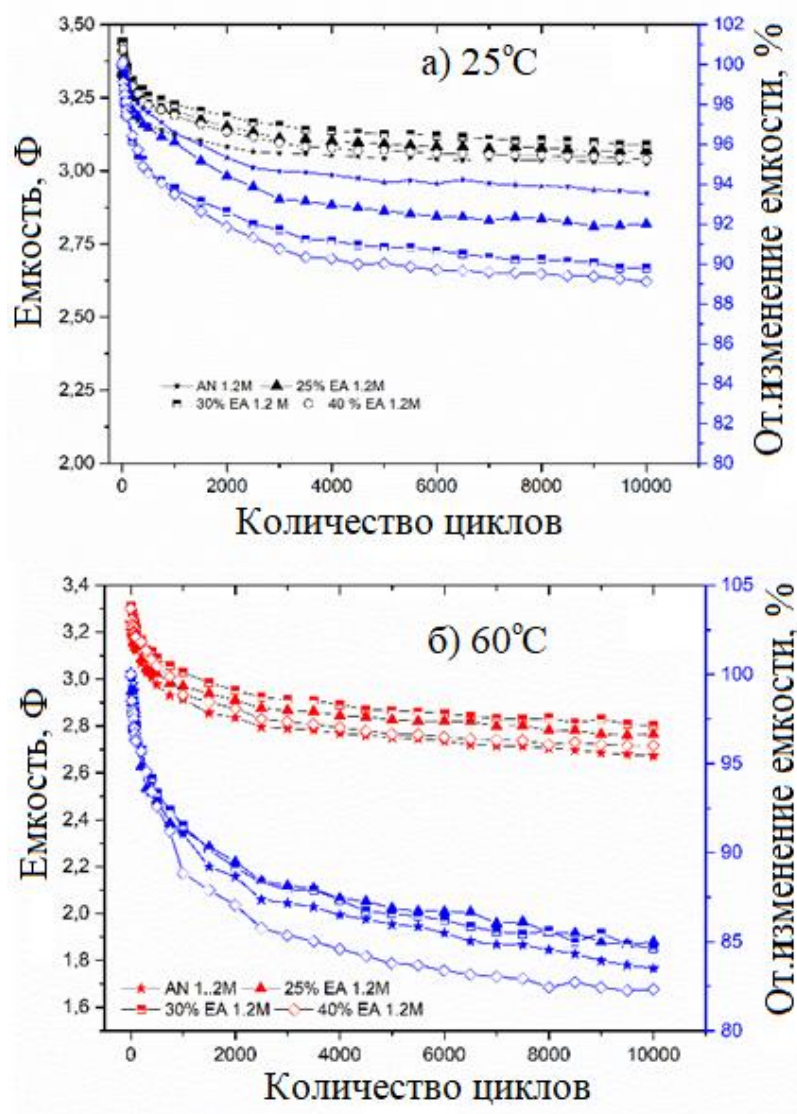


Рисунок 29 – Изменение относительной емкости ячеек СК от количества циклов заряда-разряда при плотности тока 10 мА/см²

Быстрый спад емкости на начальном этапе циклирования может быть вызван разными причинами и, может быть, как обратимым, так и необратимым. В нашем случае падение емкости на начальном этапе цикла частично обратимо: емкость восстанавливается после выдержки ячейки СК в условиях разомкнутой цепи (типичная кривая, иллюстрирующая это

поведение, приведена на рисунке 30. Рисунок 30 демонстрирует поведение образца AN 1,2 М ТЕМА (без добавки) во время заряда-разряда при +60 °С с перерывами после 750 и 2200 циклов. Продолжительность перерывов составляла 12 часов. При возобновлении цикла после перерыва, емкость ячейки стала выше, относительно емкости до начала перерыва. При более длительном перерыве емкость восстанавливается значительнее. Скорость падения емкости на этом этапе цикла тем выше, чем выше ток заряда/разряда, так как циклирование выполняется в жестких условиях: высокий удельный ток 1,5 А/г (рассчитанный на грамм активного материала) и отсутствие релаксации между циклами. Пониженный удельный ток или релаксация между циклами должны привести к меньшей скорости падения емкости. По всей видимости, основной причиной падения емкости в начале циклирования является диффузионная блокировка микропор в материале электродов. Большое количество микропор в сочетании с высокими циклическими токами при отсутствии периодов релаксации между циклами приводит к активной блокировке части поверхности электрода при зарядке и быстрому обратимому спаду емкости [129].

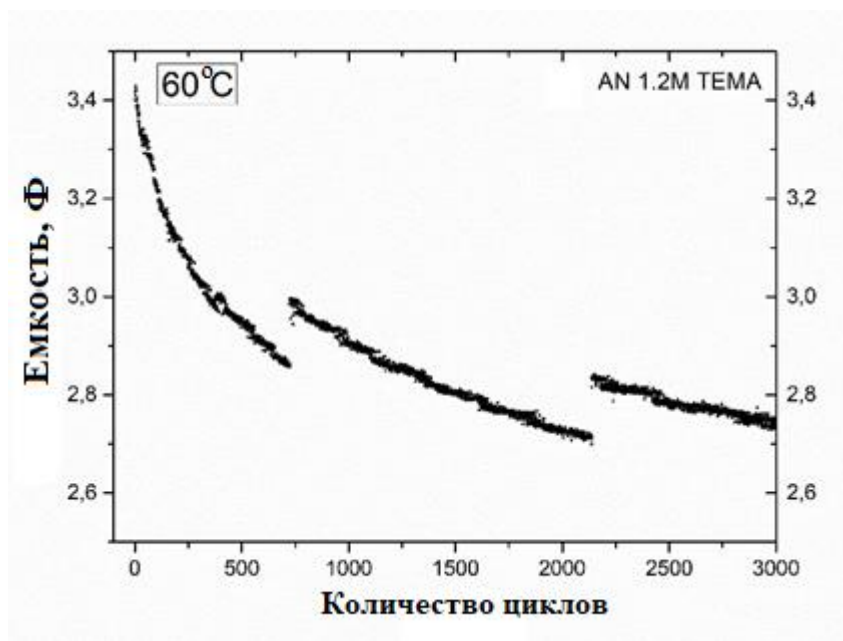


Рисунок 30 – Гальваностатический заряд-разряд образца AN 1,2 М ТЕМА при 60 °С с перерывами после 750 и 2200 циклов

Еще одной вероятной причиной снижения емкости в ходе ресурсных испытаний являются незначительные изменения химического состава поверхности электродов и состава электролита, происходящие под действием приложенных напряжений в ходе гальваностатического заряда-разряда [130]. Эти изменения могут заключаться в частичном разложении компонентов электролита и поверхностно- функциональных групп электродного материала, а также их взаимодействие. Показано, что поверхностные группы активированного угля и компоненты электролита могут разлагаться при напряжениях выше 2,5 В, приводя к выделению газов или нерастворимых продуктов, что, в свою очередь, ведет к необратимому падению емкости ячеек СК [9, 79, 131]. Хроматография и масс-спектрометрический анализ газообразных продуктов образца (электролит 1.2М TEMABF_4 в AN+EA) представлены на рисунке 31 и таблицы 15.

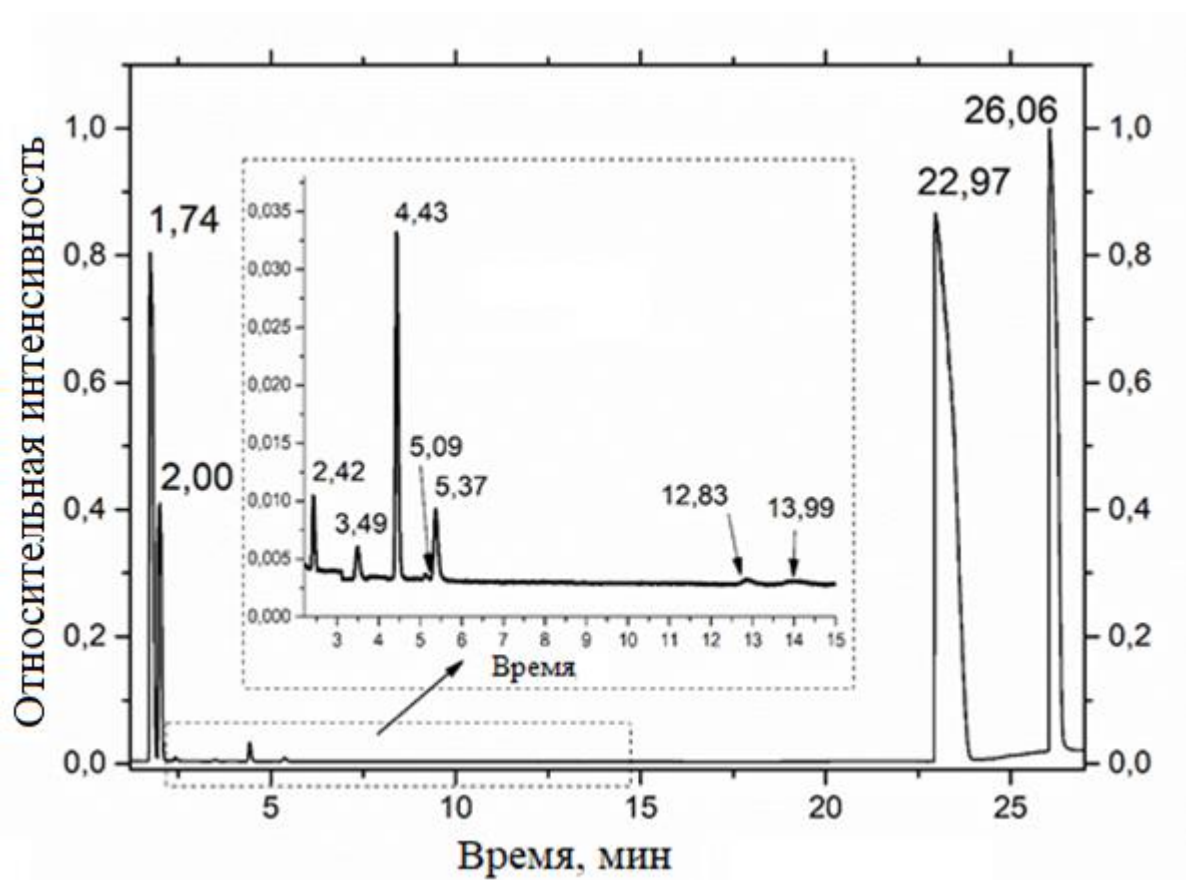


Рисунок 31 – Хроматографический анализ газов ячейки СК, выделившихся после 10000 циклов зарядки/разрядки (электролит 1.2М TEMABF_4 в AN+EA, напряжения от 0 до 2,7В)

Из рисунка видно, что основными продуктами деградации после длительного циклирования (10 тыс. циклов) являются: углекислый газ, аргон, азот, ацетонитрил и этилацетат.

Углекислый газ (CO_2), образуется за счет кислородсодержащих ПФГ, находящихся на поверхности углеродного материала. Наличие аргона (Ar) обусловлено тем, что образцы СК собираются в перчаточном боксе, наполненном аргоном. Интенсивные пики ацетонитрила и этилацетата связаны с тем, что в герметичной ячейке присутствует большое количество паров электролита. Других же продуктов содержится в следовом количестве. Таким образом показано, что продуктов деградации разработанного электролита в газовой фазе не обнаружено, что свидетельствует о высокой электрохимической стабильности компонентов электролита.

Таблица 15 – Газы выделившееся после 10000 циклов зарядки/разрядки ячейки СК (электролит 1,2М ТЕМABF₄ в AN+EA, напряжения от 0 до 2,7В)

Время, мин	Вещество
1,74	аргон, азот N ₂
2,00	углекислый газ
2,42	этан, этилен
3,49	1,1,1-трифторэтан
4,43	фторэтан
5,09	1,1-дифторэтан
5,37	пропан
12,83	2-фторпропан
13,99	2,2-дифторпропан
22,97	ацетонитрил
26,06	этилацетат

Одной из важнейших характеристик суперконденсаторов является их устойчивость к саморазряду – самопроизвольному уменьшению емкости при разомкнутой внешней цепи. Саморазряд может быть вызван токами утечки, электрохимическим разложением активированного электродного материала и компонентов электролита, коррозией материала токосъемов, а также нежелательными фарадеевскими окислительно-восстановительными процессами на границе раздела электрод-электролит [132, 133]. Как правило, причиной резкого снижения потенциала в первые часы саморазряда являются именно фарадеевские

окислительно-восстановительные реакции, которые затем сменяются более медленными процессами, контролируемые диффузией.

С целью оценки саморазряда СК с разработанным электролитом использовались промышленно выпускаемые элементы СК (TEEMP LLC, 1500 F) с углеродными электродными лентами марки TOB-GMCC-DE-61255-125 (GMCC, Китай). Характеристики данной ленты приведены ниже в таблице 14.

Таблица 16 – Физические параметры углеродной ленты марки TOB-GMCC-DE-61255-125 [134].

Модель	TOB-GMCC-DE-61255-125
вид	Чистый и гладкий
Общая ширина	125±1 мм
Ширина открытой алюминиевой фольги	15±1 мм
Общая толщина	0,255±0,025 мм
Толщина алюминия	0,020±0,001 мм
Плотность активного слоя	0,61 г/см ³

Ячейки были заполнены электролитами AN 1,2 М и 30% EA (наиболее эффективный электролит), и были изучены характеристики саморазряда. Суперконденсаторы заряжали до 2,7 В током 50 А, выдерживали при этом напряжении в течение 6 часов, после чего измеряли напряжение разомкнутой цепи (рисунок 32). Измерения проводились при комнатной температуре (+25 °С). Добавление этилацетата практически не влияет на способность элементов к саморазряду. В обоих случаях в течение чуть более 2 суток падение напряжения составило около 0,2 В (менее 10%).

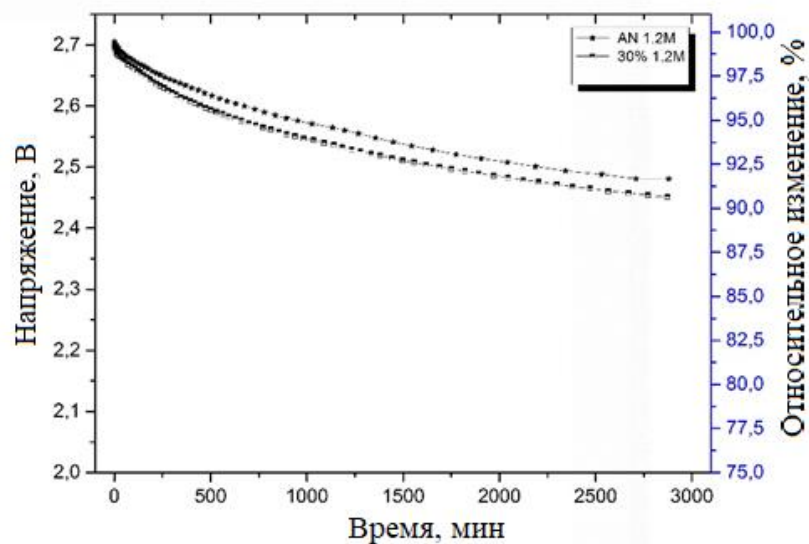


Рисунок 32 – Характеристики саморазряда элементов СК (ООО «ТЭЭМП», 1500 F) при комнатной температуре с электродными лентами на углеродной основе 61255 GMCC, заполненными электролитами AN 1.2M и 30% EA

В таблице 17 представлено сравнение предлагаемого электролита с его коммерчески доступными аналогами. Представленные электролиты содержат в качестве растворителя ацетонитрил, а также тетрафторборат триэтилметиламмония (TEMABF_4) или 1,1-диметилпирролидиния тетрафторборат (DMPBF_4) в виде солей, обладающих высокой растворимостью, электрохимической стабильностью и обеспечивающих высокую электрическую проводимость электролита. Состав BASF SelectiLyte P-4520 считается до некоторой степени стандартным составом для электролитов, работающих в нормальных условиях. Электролит CapChem DLC306 (1,8M) позволяет суперконденсаторам работать при более низких температурах до $-45\text{ }^{\circ}\text{C}$ из-за более высокой концентрации соли, но, тем не менее, не позволяет достигать $-60\text{ }^{\circ}\text{C}$. Электролит CapChem DLC3702 за счет использования DMP BF_4 , имеющего катионы с циклической структурой, повышает рабочее напряжение суперконденсатора до 3,0 В, но не обеспечивает работу при температурах ниже $-40\text{ }^{\circ}\text{C}$. Как показано в таблице 15, DMPBF_4 с предлагаемым растворителем (AN+EA) не обеспечивает такую низкую рабочую температуру, как это может быть достигнуто при использовании соли TEMABF_4 .

Таблица 17 – Сравнение свойств предлагаемого электролита с характеристиками ближайших коммерчески доступных аналогов

Электролит	Состав	Диапазон рабочей температуры, °C	Окно рабочих напряжений U, В	Электропроводность при 25 °C, мСм/см
SelectiLyte P-4520, BASF	1,3 М TEMATFB в AN	–40 ... +60	2,7	58,7
DLC306(1.8M), CapChem	1,8 М TEMATFB в AN	–45 ... +60	2,7	61,0
DLC3702, CapChem	1,0 М DMPTFB в AN	–40 ... +60	3,0	52,0
30% EA 1,2 М (предлагаемый электролит)	1,2 М TEMATFB в 70% AN + 30% EA	–60 ... +60	2,7	42,5

Таким образом, на первом этапе работы был разработан электролит с расширенным температурным интервалом эксплуатации на основе двухкомпонентной системы соразтворителей для суперконденсаторов, который демонстрирует приемлемые электрохимические характеристики. Было показано, что этилацетат в качестве соразтворителя в сочетании с солью TEMABF₄ расширяет диапазон рабочих температур электролита даже в большей степени, чем добавки пропилацетата и бутилацетата, а также соли DMPBF₄ или SBPBF₄. Был определен оптимальный состав смеси растворителей и концентрацию соли в электролите, которым является 1,2 М раствор TEMABF₄ в смеси 30% EA+70% AN (об.). Этот электролит обеспечивает широкий диапазон рабочих температур (–60 ÷ +60 °C) и приемлемые электрохимические характеристики: емкость и ее стабильность при длительном циклировании, а также скорость саморазряда сопоставимы с соответствующими параметрами чистого электролита на основе ацетонитрила с такой же концентрацией соли. Значения электропроводности электролита с предлагаемой добавкой составляют около 70% от электропроводности чистого ацетонитрильного электролита. При этом емкость СК с предлагаемым электролитом при –60 °C снижается всего на ~ 10% по сравнению с емкостью при 25 °C, а характеристики при длительном циклировании остаются стабильными во всем диапазоне рабочих температур, даже при высокой температуре +60 °C.

В работе основной упор был сделан на использование электрохимически стабильных апротонных соразтворителей с низкими температурами плавления, умеренной диэлектрической проницаемостью и низкой вязкостью, в качестве которых выбрали сложные эфиры. Добавка этилацетата не только увеличивает температурный диапазон работы СК, но повышает устойчивость, высокую стабильность во всем указанном диапазоне температур [104].

Предложенный нами электролит теоретически позволял понижение минимальной рабочей температуры, т. к. его температура плавления составляет $-65,4^{\circ}\text{C}$. Использование меньшего количества соразтворителей позволило бы расширить рабочей температуры СК, но использования такого электролита вблизи его температуры плавления не гарантирует эффективную работоспособность ячейки, для чего необходимо иметь определенный запас по температуре (на 3-4 градуса). Дополнительно расширить рабочий диапазон можно путем увеличения доли соразтворителя. Но, как было установлено выше увеличение доли соразтворителя выше 30% ухудшает электрохимические характеристики СК, поэтому дополнительное расширение температуры требует дополнительных модификаторов.

Для расширения нижней границы температурного интервала электролита СК на основе исследованной нами электролитной смеси (AN:EA (3:1) с концентрацией соли 1,2M) были исследованы влияние ряд добавок на электрохимические параметры СК.

Этилацетат умеренно полярен и в любых соотношениях смешивается с толуолом, бензолом, хлороформом, этанолом и другими органическими растворителями. Для оценки возможности дальнейшего расширения температурного диапазона электролита СК на основе смеси электролитов AN:EA (3:1) с концентрацией солей 1,2 M было изучено влияние некоторых модификаторов на электрохимические параметры СК. В качестве добавок к электролитам были выбраны органические вещества, такие как толуол (TL), диэтиловый эфир (DE) и винилкарбонат (VC). Каждый из них обладает своим резко выраженным свойством: низкой полярностью (TL), очень низкой вязкостью (DE) и чрезвычайно высокой диэлектрической проницаемостью (VC). Однако ни одно из этих веществ по тем или иным причинам не может быть использовано в качестве самостоятельного растворителя: из-за малой полярности растворимость солей в TL и DE недостаточна для получения электролитов с требуемой ионной проводимостью. VC имеет температуру плавления 22°C и является химически и электрохимически нестабильным веществом: наличие двойной связи в молекуле

VC обуславливает склонность к полимеризации. В этой связи следующий этап работы направлен на расширения низкотемпературного электролита путем добавления третьей добавки, а также оценка их влияния на характеристики СК при высоких температурах. Свойства полученных смесей электролитов исследованы в широком диапазоне температур (от -68 до $+60$ °C) с использованием различных электрохимических и физико-химических методов.

4.2. Характеристика смеси электролитов на основе ацетонитрила и этилацетата с добавками для расширения низкотемпературного интервала

Для дальнейшего расширения нижней границы диапазона рабочих температур электролита за счет изменения состава необходимо введение компонента, снижающего температуру плавления электролита без существенного ухудшения характеристик СК. Выбор для этой цели TL, DE и VC (таблица 18) мотивирован следующими причинами.

Все предлагаемые вещества являются апротонными растворителями и обладают хорошей смешиваемостью как с AN, так и с EA. Вещества с низкой температурой плавления, малой вязкостью и высокой полярностью (для поддержания достаточной электропроводности) могли бы способствовать достижению этой цели. Для выявления влияния каждого из этих факторов на электрохимические характеристики электролита, работающего при низких температурах, были выбраны три добавки, каждая из которых представляет одно из указанных выше свойств. Таким образом, TL имеет широкий температурный диапазон существования жидкой фазы (от -94 °C до $+110$ °C), поэтому эффективно расширяет диапазон рабочих температур электролита (таблица 18) [131], однако, с другой стороны, обладает низкой полярностью. DE имеет одну из самых низких вязкостей среди апротонных компонентов, хотя его температура кипения недостаточно высока. VC был выбран из-за его чрезвычайно высокой полярности: его диэлектрическая проницаемость равна ~ 126 . Хотя из-за его высокой температуры плавления (22 °C) мы ожидали снижения температуры плавления электролита из-за увеличения энтропии при смешении химически не взаимодействующих компонентов.

Таблица 18 – Физико-химические характеристики добавок

Название	Химическая формула	$T_{пл.}, ^\circ C$	$T_{к.}, ^\circ C$	η , мПа·с, (25°C)	ε , (25°C)	Ссылка
Толуол	C_7H_8	-94	+110	0.560	2.38	[135]
Диэтиловый эфир	$C_4H_{10}O$ / $(C_2H_5)_2O$	-116	+35	0.244	4.33	[136, 137]
Этилацетат	$C_4H_8O_2$	-83	+77	0.423	6	[138, 139]
Виниленкарбонат	$C_3H_2O_3$	+22	+178	-	126	[70, 140, 141]

Виниленкарбонат высоко-полярный растворитель с очень высоким значением диэлектрической проницаемости (порядка ~126). Он является одним из распространённых органических карбонатов используемых в качестве добавок в литий ионных аккумуляторах и батареях [70, 142-147]. Насколько нам известно, использование виниленкарбоната в качестве добавок для электролитов в суперконденсаторах мало исследовано. Имеющиеся работы фокусируются на пропиленкарбонате (PC) и этилацетате (EA) в качестве первых добавок и использованием фторфосфатных солей [141]. Особенность виниленкарбоната в том, что он может использоваться для изменения физико-химических характеристик электролитов при добавлении в малых количествах (0,1 до 5%), в основном для стабилизации работы аккумуляторов. Кроме того, использование последнего при высоких температурах может быть весьма эффективным, так как он имеет высокую температуру кипения.

Диэтиловый эфир является популярным растворителем, широко применяющемся в медицине и в нефтехимии. Он также активно используется в литий-ионных аккумуляторах для эффективного подавления образования дендритов лития при высоких скоростях заряда [148, 149]. Было установлено, что добавление очень небольшого количества DE в водный электролит водно-аккумуляторной ионно-цинковой батареи может значительно подавить образование дендритов на цинковом аноде во время цикла и тем самым значительно улучшить характеристики батареи. Использование диэтилового эфира в качестве добавки в представленной работе обусловлено, тем, что этот растворитель обладает низкой температурой

плавления, умеренной полярностью, и имеет одно из самых низких значений вязкости среди известных растворителей.

Для нахождения оптимальной величины концентрации третьей добавки, были измерены электропроводности смесей электролитов с разными объемными долями DE, TL и VC при комнатной температуре, так как данная методика является более подходящей и простой с точки зрения подбора концентраций. На рисунке 33, приведены значения электропроводности смесей электролитов с объемными долями добавок, равными 3, 5, 10, 15 и 20% для толуола и диэтилового эфира, а объемная доля винилкарбоната составляет 0,5, 1,0, 3,0 и 5,0 об.%. Напомним, что соотношение основного растворителя (AN:EA) везде одинаково, и составляет 3:1, а концентрация соли 1,2М.

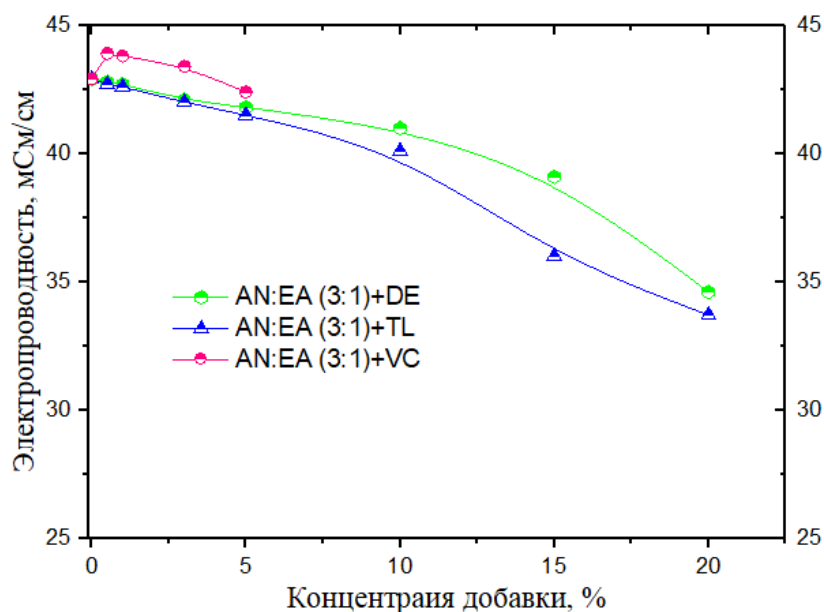


Рисунок 33 – Зависимость удельной электропроводности смеси электролитов на основе трехкомпонентной смеси соразтворителей от объемных долей добавок при комнатной температуре

Из рисунка видно, что по мере возрастания объемной доли добавок наблюдается снижение электропроводности электролитов (рисунок 33). Во всех случаях максимальное значение электропроводности достигается при минимальной объемной доли добавки. Для первых двух добавок (толуол и диэтиловый эфир) видно весьма ощутимое падение электропроводности при возрастании их объемных долей. Исходя из значений

электропроводностей электролитов можно считать, что предел оптимальной доли добавок для толуола и диэтилового эфира находится между 5 до 10 об.%. Влияние виниленкарбоната на электропроводность электролита при малых концентрациях незначительно, и становится ощутимым лишь при его объемной доле равной 5%. Влияние добавки VC на характеристики электролита и СК исследовали в диапазоне концентраций 0,5-5%, что ниже, чем у других добавок. С одной стороны, хорошо известно, что виниленкарбонат является электрохимически неустойчивым соединением, в связи с чем его концентрация в электролитах, как правило, лежит в пределах 1–5 % [114, 138]. Мы выбрали концентрацию 3% по данным ионной проводимости. Такое количество ВК снижает температуру плавления электролита до минус 70,1 °С, что соответствует температурам плавления других электролитов с 10 % TL или DE (табл. 19). Во избежание ускоренной деградации и сокращения срока службы СК дальнейшее увеличение содержания VC в электролите не представляется целесообразным.

Таким образом, суммируя предыдущий опыт и данные других исследований, а также опираясь на результаты измерения электропроводности смесей электролитов, измеренной при комнатной температуре, и данные по температурам плавления этих смесей мы остановились на выборе объемных долей добавок: 10 об.% для толуола, диэтилового эфира и 3 об.% для виниленкарбоната (таблица 19). Как видно, добавка в 5 об.% (для толуола и диэтилового эфира) незначительно снижает температуру плавления смеси, что делает неэффективным применение этого компонента для расширения низкотемпературного интервала электролита.

Таблица 19 – Температуры плавления смеси электролитов с добавками. Концентрация соли везде 1,2 М.

Электролиты	AN	AN:EA (3:1)	AN:EA (3:1)+ 5% DE	AN:EA (3:1)+ 5%TL	AN:EA (3:1)+ 10% DE	AN:EA (3:1) + 10%TL	AN:EA (3:1)+ 3%VC
Температура плавления, °С	–54.9	–65.4	–67.4	–68.2	–69.3	–70.5	–70.1

Для изучения температурной стабильности, то есть способности функционировать при указанных диапазонах температур исследуемых электролитов нами были измерены температурные зависимости электропроводности этих электролитов. На рисунке 34 представлен график зависимости электропроводности от температуры для смеси электролитов

с добавками на основе толуола, диэтилового эфира и винилкарбоната. Как видно из рисунка, исходный электролит (без добавок) имеет самое высокое значение электропроводности в диапазоне указанных температур. Добавление этилацетата (ЕА) приводит к снижению температуры плавления электролита, и возможности эксплуатации его при еще более низких температурах. Добавки, такие как диэтиловый эфир, толуол и винилкарбонат позволяют сильнее уменьшить температуры плавления смеси электролитов и расширить температурный интервал эксплуатации суперконденсаторов на их основе. Однако, такое расширение достигается за счёт некоторого понижения электропроводности электролитов. Мы видим, что при добавлении ТЛ наблюдается отклонение от аррениусовской зависимости при температуре ниже $-50\text{ }^{\circ}\text{C}$. Это явление можно объяснить падением растворимости солей или ионным спариванием в присутствии низкополярного компонента.

На рисунке 34 представлена ионная проводимость как разработанных многокомпонентных электролитов, так и коммерчески доступного (соль ТЕМА ТФВ в чистом АН). Температура плавления последней смеси составляет около $-54,9\text{ }^{\circ}\text{C}$ (таблица 19), поэтому при температуре ниже $-55\text{ }^{\circ}\text{C}$ ячейки СК не работают. В связи с этим вряд ли возможно определить характеристики СК с чистым электролитом на основе АН при температурах ниже -55°C , а в качестве электролита сравнения - электролитом состава 1,2 М раствор ТЕМА·ТФВ в 30% ЕА выбирали +70% АН (об. %).

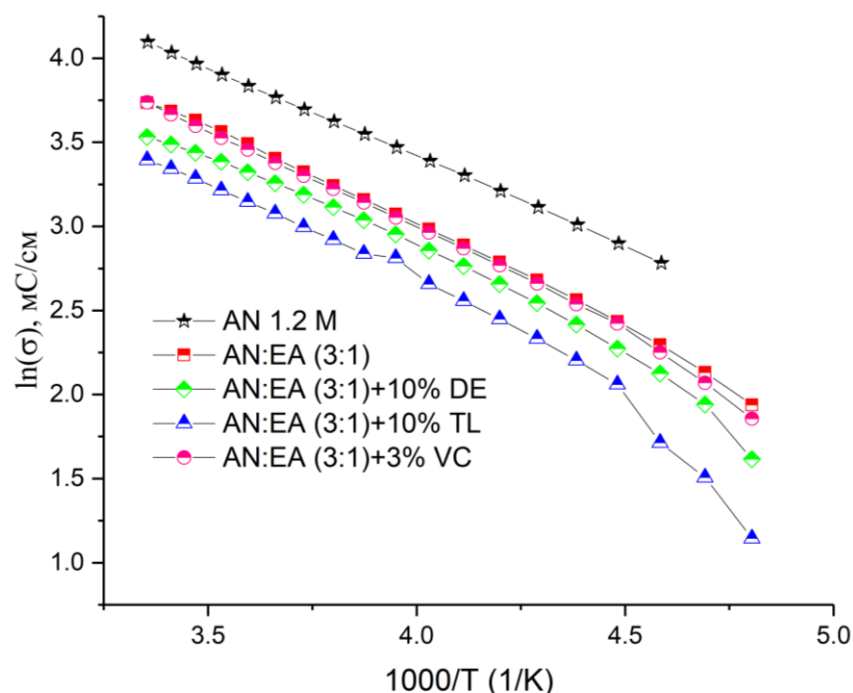


Рисунок 34 – Температурная зависимость ионной проводимости электролитов с объемной долей толуола и диэтилового эфира 10 об.%, и винилкарбоната 3,0 об.%

Для оценки эквивалентного последовательного сопротивления (ЭПС) ячеек СК на основе смеси приготовленных электролитов были сняты спектры электрохимического импеданса (СЭИ, англ.EIS). Значки показывают экспериментальные данные, а линии показывают результаты аппроксимации данных с использованием обобщенной модели импеданса (GIM). Первая точка пересечения действительной части оси импеданса при самой высокой частоте (в нашем случае 50 кГц) показывает объемное ($R_{об}$ - bulk resistance) сопротивление электролита, а полукруг при средних частотах связан с так называемым межфазным сопротивлением ($R_{мф}$) на границе раздела электрод-электролит. Вертикальная линия импеданса при малых частотах, параллельная ее мнимой оси связан с так называемым сопротивлением электролита в порах ($R_{эл}$) [20] (рисунок 35).

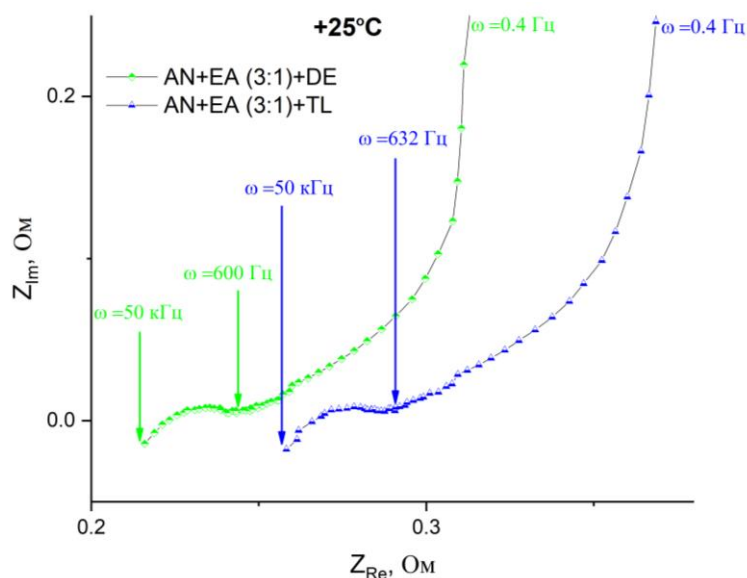


Рисунок 35 – Кривые Найквиста для ячеек с электролитами на основе добавок толуола и диэтилового эфира

В наших испытаниях мы использовали одни и те же компоненты (электрод, сепаратор, токоотводы), за исключением электролитов. На рисунке 36, приведены кривые Найквиста спектроскопии электрохимического импеданса ячеек СК с разными составами электролитов в диапазоне температуры окружающей среды -65°C – $+60^{\circ}\text{C}$. Для ячеек с разными содержаниями электролитов при комнатной температуре ($+25^{\circ}\text{C}$) значения внутреннего сопротивления, состоящего из последовательного сопротивления электрода и электролита увеличивается в порядке: $\text{AN:EA}(3:1)+3\%\text{VC} < \text{AN:EA}(3:1) < \text{AN:EA}(3:1)+10\%\text{DE} < \text{AN:EA}(3:1)+10\%\text{TL}$. Эти значения последовательных сопротивлений хорошо коррелируют с электропроводностью смеси электролитов вне ячейки. При увеличении температуры происходит увеличение значение ЭПС для ячеек с электролитом на основе $\text{AN:EA}(3:1)+10\%\text{DE}$. Для остальных образцов наблюдается практически идентичная картина, наблюдаемой при $+25^{\circ}\text{C}$. При снижении температуры величина внутреннего сопротивления ячеек всех образцов увеличивается почти в три раза. Судя по кривым, ячейка с электролитом на основе $\text{AN}+30\%\text{EA}$ и $\text{AN:EA}(3:1)+3\%\text{VC}$ и $\text{AN}+30\%\text{EA}(3:1)+10\%\text{DE}$ обладает наименьшими ЭПС при -65°C . Отличительной чертой обладает электролитная смесь на основе толуола. При низких частотах (< 1 Гц), где для спектра характерна линейная зависимость мнимой части импеданса от действительной, соответствует поведению двойнослойного конденсатора. Для этой смеси при низких температурах кривая импеданса имеет больший угол

относительно мнимой части импеданса, что свидетельствует о высоком значении внутреннего сопротивления в порах (сопротивления диффузионного слоя) электродного материала ячейки. Такое поведение может быть связано с низким значением диэлектрической проницаемости толуола (~2.3) и высокой вязкостью относительно других добавок, а также снижением растворимости соли при этих температурах. Ожидаемо, добавки снижают электропроводность электролитов и ЭПС ячеек при низких температурах.

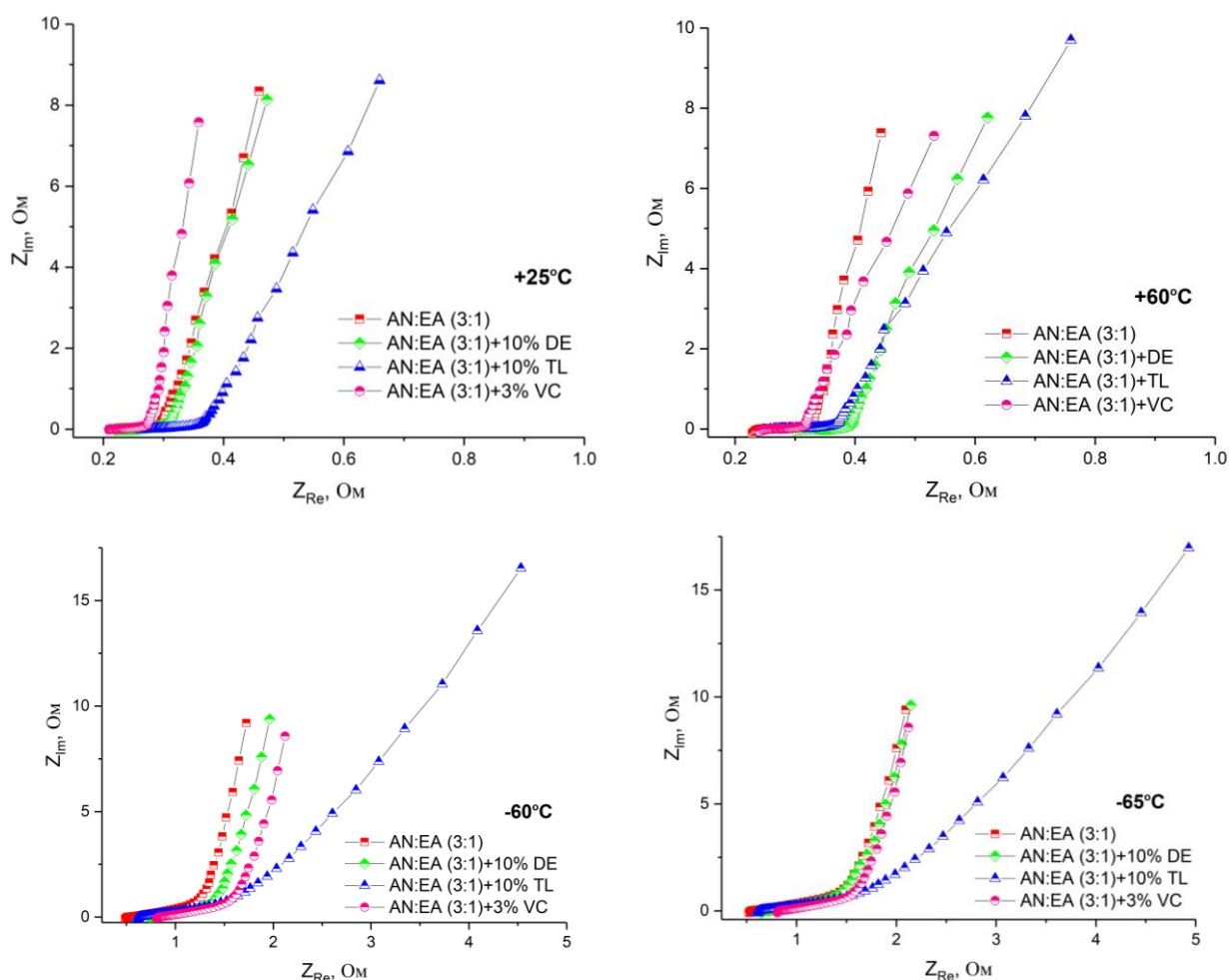


Рисунок 36 – Графики Найквиста ячеек СК на основе электролитов с различными добавками. Концентрация соли ТЕМАВF4 1,2 М (объемная доля этилацетата в электролите 30%)

Как известно емкость и сопротивление двухслойного конденсатора является функцией частоты и имеет комплексное значение. Для количественной оценки изменения емкости СК от частоты сигнала переменного тока во время измерения импедансной спектроскопии применяется формулы (14) и (15). На рисунке 37 показаны зависимости действительной (C') и

мнимой ($C_{\text{мн}}$) частей емкости (рассчитанной по RC -цепи) от частоты для образцов с одинаковой объемной долей этилацетата и различными типами добавок при температурах +60, +25, –60 и –65 °С. В качестве ориентира приведены емкости для электролита AN:EA(3:1). Среди смесей электролитов наилучшие значения емкости ячеек во всем диапазоне температур наблюдается у смеси AN:EA(3:1)+3%VC. Наименьшая емкость наблюдается у ячейки на основе смеси AN:EA (3:1)+10%TL, хотя максимум пика мнимой части емкости смещен в сторону больших частот (значения характеристической времени τ_0 для него наименьшая) при низких температурах. Из этих данных можно предположить, что ячейка с электролитом на основе смеси AN:EA(3:1)+10%TL имеет наилучшие мощностные характеристики при низких температурах, хотя по данным электропроводности и ЭПС ячейки данная смесь показывает обратное. Вероятно всего, эти характеристики вызваны несколькими факторами. Во-первых, не вся поверхность электродного материала доступна для адсорбции ионов электролита, то есть не все поры задействованы в образовании двойного слоя. В основном, тут задействованы макропоры, образованные при скоплении частиц углеродного материала и при очень высокой частоте ионам электролита может быть доступна только внешняя поверхность электрода [21]. Во-вторых, вероятное всего молекулы толуола в данной смеси сольватируются слабо с ионами соли, и образуют гомо-молекулярные ассоциации из самих же молекул толуола. В связи с этим, наверное, конкуренцию за сольватирование ионов выигрывают в основном молекулы ацетонитрила и этилацетата. Можно предположить, что в связи с низким значением степени сольватации ионов (высокая степень образования ионных пар), концентрация ионогенов, участвующих в образовании двойного электрического слоя, уменьшается, и насыщение происходит быстро.

В противоположность толуолу, винилкарбонат и диэтиловый эфир имеют высокие значения диэлектрической проницаемости, что играет весомую роль в степени диссоциации ионов, а также их сольватации.

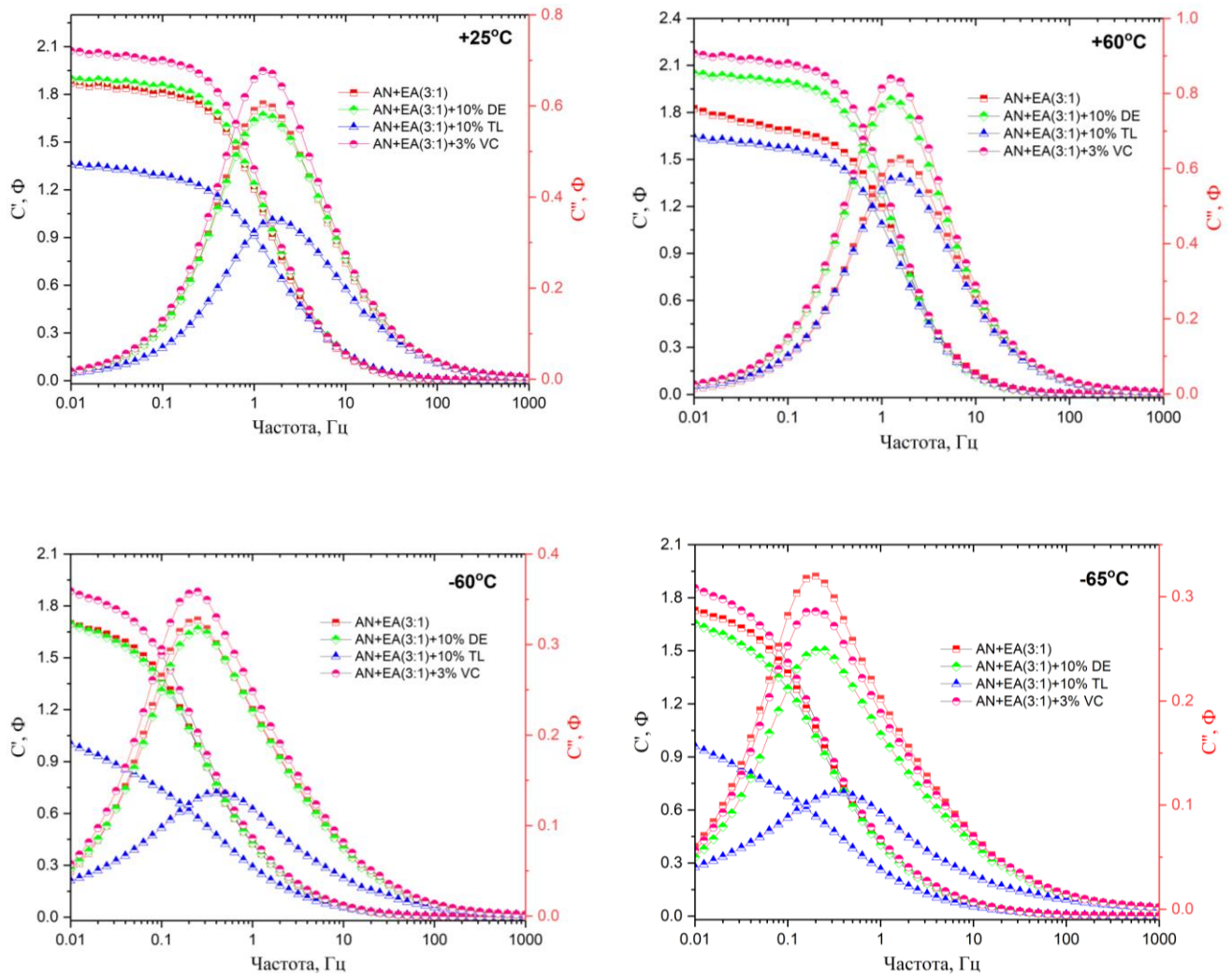


Рисунок 37 – Частотная зависимость значения мнимой и действительной частей емкостей ячеек для различных типов трехкомпонентных электролитов

Для лучшего понимания и оценки поведения смеси электролитов в суперконденсаторах делают аппроксимацию данных СЭИ, используя различные импедансные модели, которые в той или иной степени могут давать ценную информацию [150-152]. Одной из известных моделей является однопористая импедансная модель пористой структуры, в рамках которой импеданс СК описывается следующим уравнением [153]:

$$Z_{\text{пор}} = \sqrt{\frac{R_{\text{эл-т}}}{i\omega C_{\text{дэс}}}} \times \coth \sqrt{i\omega C_{\text{дэс}} R_{\text{эл-т}}} \quad (24)$$

где $R_{\text{эл-т}}$ – сопротивление электролита в порах, $C_{\text{дэс}}$ – емкость двойного электрического слоя.

Недостаток этой модели заключается, в том, что она слабо аппроксимирует действительную часть импеданса при низких частотах.

Усовершенствованные модели дают хорошую аппроксимацию экспериментальных данных. Одной из этих моделей является обобщённая модель импедансной поры:

$$Z_{\text{пор}} = R_s + i\omega L_s + \sqrt{\frac{R_{\text{эл-т}}}{(i\omega)^\gamma Q_{\text{дэс}}}} \times \coth \sqrt{(i\omega)^\gamma Q_{\text{дэс}} R_{\text{эл-т}}} \quad (25)$$

где R_s – последовательное сопротивление, состоящего из сопротивления объемного электролита, межфазного сопротивления на границе раздела электрод-электролит, а также электронного сопротивления электрода и токосъемника; $Q_{\text{дэс}}$ – характеристика постоянного фазового элемента (CPE), L_s – индуктивная составляющая сопротивления; γ – фактор, характеризующий распределения размеров пор в электроде. Чисто емкостное поведение как в стандартной модели пор, соответствует $\gamma = 1$, а $\gamma = 0$ описывает чисто резистивное поведение.

Нижеприведены графики зависимостей R_s , $R_{\text{эл-т}}$, $Q_{\text{дэс}}$ и $C_{\text{дэс}}$ от температуры, полученные после аппроксимации кривых импеданса (рисунок 38). Модель, задающаяся уравнением (25), хорошо аппроксимирует экспериментальные данные ($\chi^2 = 5 \cdot 10^{-4}$, $R^2 \sim 0.998$). Значения $C_{\text{дэс}}$ были получены с помощью формулы $C_{\text{дэс}} = Q_{\text{дэс}} \omega \gamma^{-1} \sin(\gamma\pi/2)$ при частоте 0,01 Гц.

На рисунке 38 показаны температурные зависимости R_s , $R_{\text{эл-т}}$, $Q_{\text{дэс}}$ и $C_{\text{дэс}}$, полученные после подгонки данных импеданса с хорошей аппроксимацией ($\chi^2 = 5 \cdot 10^{-4}$). Последовательное сопротивление электродов R_s (соответствует области высоких частот) для всех ячеек СК увеличивается с понижением температуры до -65 °С, и для всех образцов наблюдается практически одинаковая картина. Сопротивление электролита в порах $R_{\text{эл-т}}$ (соответствует области низких частот) быстро растет с понижением температуры. Единственной добавкой, которая влияла на $R_{\text{эл-т}}$ является толуол. Для образца без добавок (AN:EA (3:1)) резкий рост $R_{\text{эл-т}}$ наблюдается после -60 °С. Значения емкости $C_{\text{дэс}}$ всех образцов, кроме ячейки с электролитом, содержащим толуол, слабо зависят от температуры в указанном диапазоне. Наибольшее уменьшение емкости при понижении температуры наблюдалось для образца, содержащего добавку толуола.

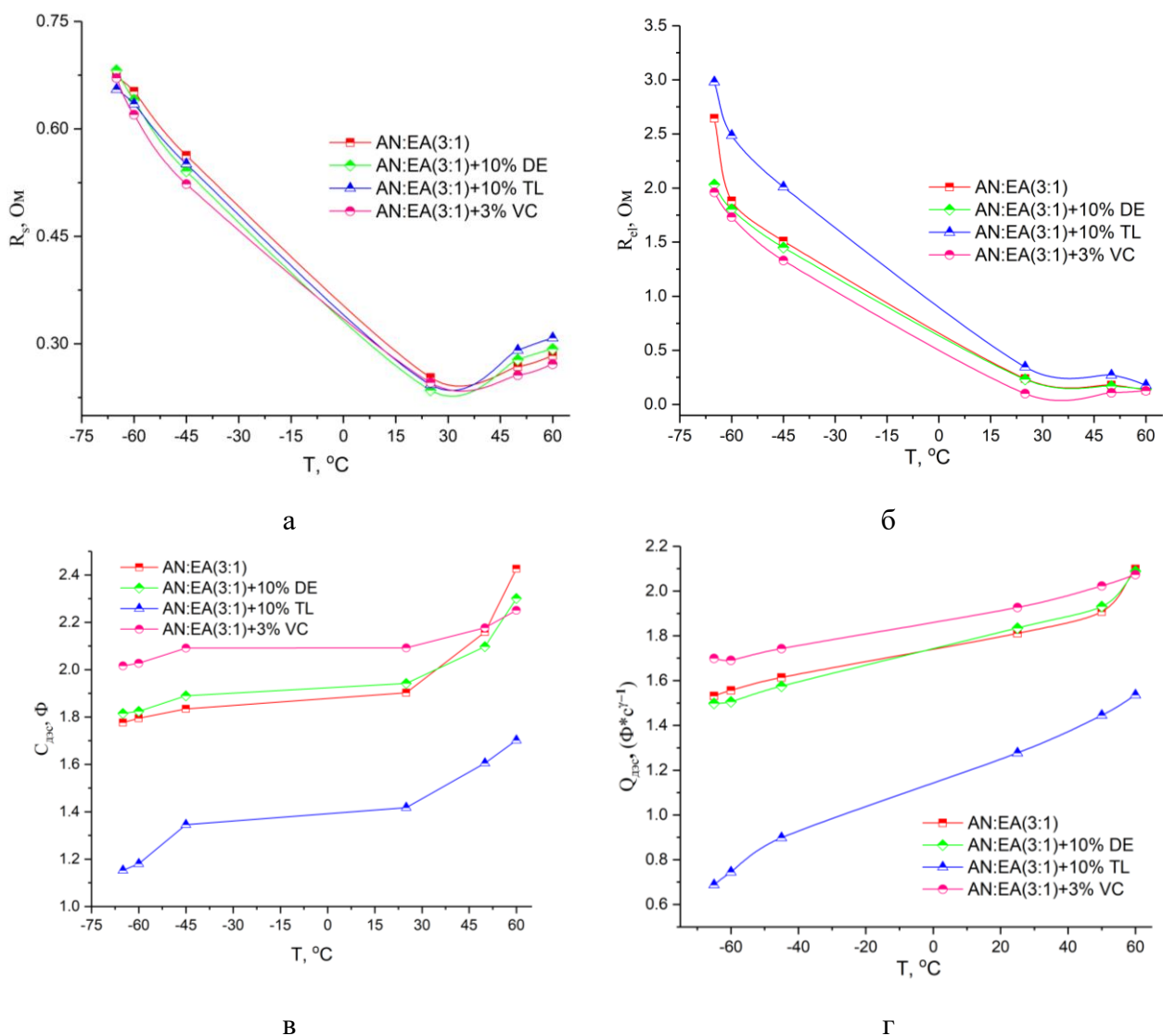


Рисунок 38 – Температурная зависимость электрохимических параметров ячеек СК (R_s , $R_{эл-т}$, $Q_{дэс}$ and $C_{дэс}$), полученных после аппроксимации экспериментальных данных СЭИ

Отсутствие существенных различий в значениях R_s элементов СК с разными электролитами по сравнению со значительной разницей объемных электропроводностей свидетельствует о том, что вклад объемного сопротивления электролита в общее сопротивление СЭ незначителен по сравнению с сопротивлением других его элементов. (электроды, токосъемники, контактные сопротивления и др.). Различия в кривых электрохимического импеданса для СЭ с разными электролитами на рисунке 38, скорее всего, связаны с различиями в значениях $R_{эл-т}$, поэтому трудности с подвижностью ионов в порах более значимы для работоспособности СЭ. Это, в свою очередь, также может быть связано с

адсорбцией ТЛ на поверхности углерода, что затрудняет диффузию ионов или уменьшает доступную поверхность электрода.

Благодаря своей универсальности метод циклической вольтамперометрии (ЦВА) широко используется в электрохимическом анализе. Однако он в основном предназначен для измерений лабораторных испытательных ячеек, т. к. в устройствах для практического использования протекает большой ток – от нескольких сотен до тысяч ампер, который затрудняет исследование. В лабораторных же масштабах данная методика используется успешно, поскольку она предоставляет хорошую точность, позволяющую проводить качественные и полуколичественные исследования: кинетический анализ путем сканирования в широком диапазоне скоростей, а также определения окна напряжения [154]. Данная методика позволяет наглядно характеризовать поведения СК с точки зрения емкостных характеристик. На рисунке 39, представлены кривые ЦВА ячеек с разным содержанием электролитов в диапазоне температур от -65 до $+60$ °С при скорости развертки напряжения 10 мВ/с. Из рисунка видно, что практически кривые ЦВА всех ячеек СК с содержаниями электролитов на основе AN:EA (3:1) и AN:EA(3:1)+10%DE имеют прямоугольную форму, соответствующую поведению почти идеального конденсатора (рисунки 35 а-б). Для образца на основе добавки с винилен-карбонатом имеет схожее поведение в основном при высоких температурах. ЦВА ячейки с электролитом на основе AN:EA(3:1)+10%TL имеет несимметричную форму: при малых напряжениях форма ЦВА узкая, по мере возрастания напряжения происходит ее расширение, то есть насыщение поверхности ионами электролита происходит постепенно. Такое насыщение можно, как было указано выше, связать с присутствием большого числа ионных пар, по мере возрастания напряжения между электродами происходит их разделение, которое способствует увеличению ёмкости. Для наглядности на рисунке 39 д-е, построены сравнительные кривые ЦВА всех образцов при температурах $+25$ и -60 °С.

Низкая диэлектрическая проницаемость, как правило, снижает электропроводность раствора электролита, что приводит к уменьшению степени диссоциации ионогенных молекул. Хотя эта зависимость не является абсолютной, так как высокая диэлектрическая проницаемость, связанная с высоким дипольным моментом молекул растворителя, может приводить к увеличению размеров сольватных оболочек и/или увеличению вязкости и, как следствие, снижению подвижности ионов [31, 32]. Низкая диэлектрическая проницаемость ТЛ обусловлена его слабой полярностью, которая может увеличить адсорбцию низкополярных

молекул TL на поверхности электрода из полярного растворителя AN. Следствием этого будет утолщение слоя растворителя между ионами двойного электрического слоя и поверхностью электрода, уменьшение средней диэлектрической проницаемости этого слоя и, как следствие, уменьшение удельной электрической емкости электрода. Более того, выраженная адсорбция TL (например, при заполнении пор малого радиуса) может привести к уменьшению доступной поверхности, а также к снижению электрической емкости.

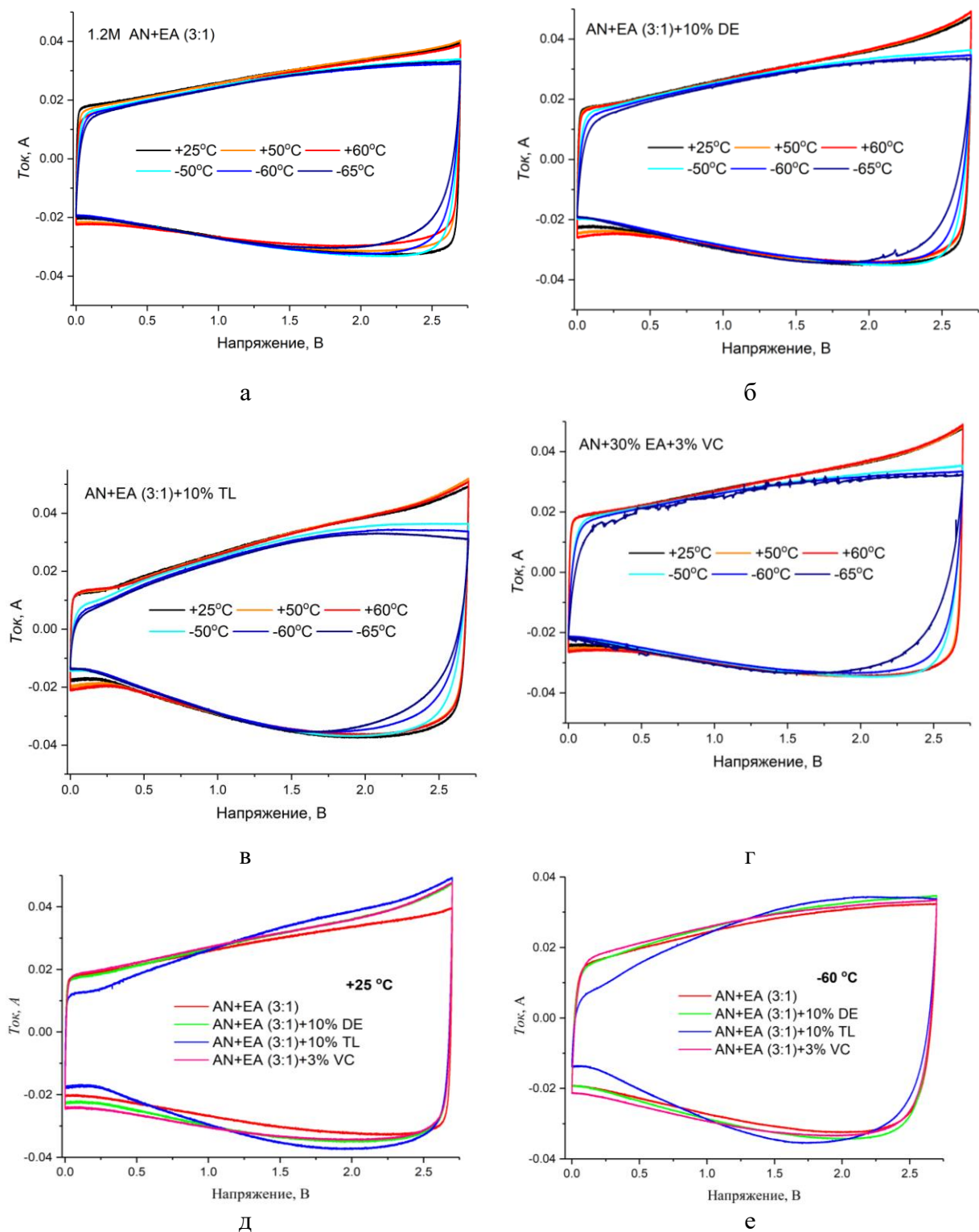
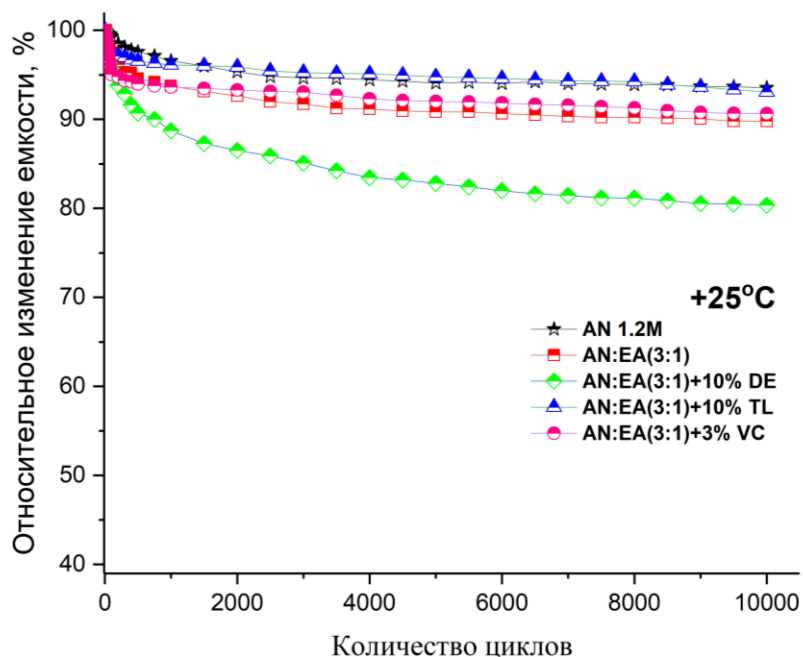
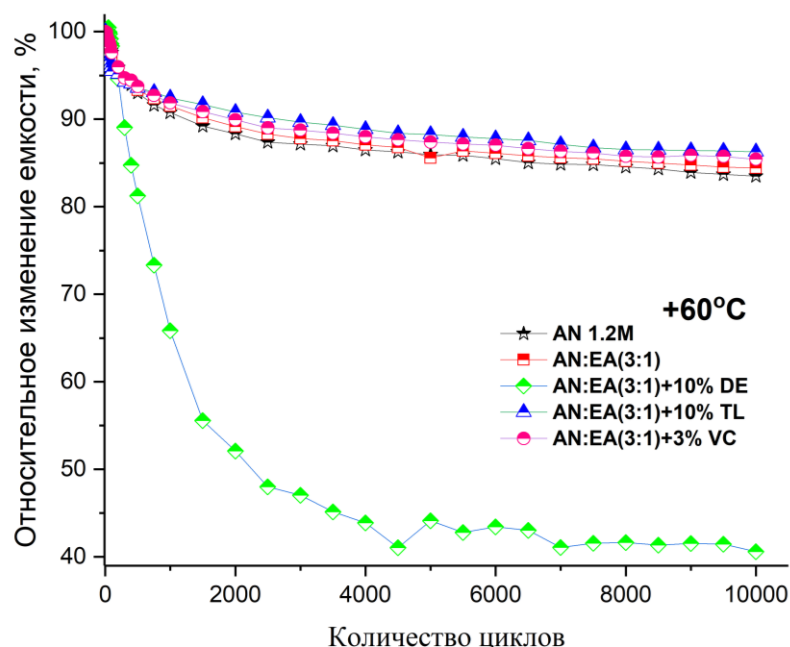


Рисунок 39 – Циклическая вольтамперометрия (10 мВ/с) ячеек с разным составом электролитов при различных температурах

На рисунке 40 приведены зависимости относительной емкости ячеек СК от количества циклов заряда-разряда с электролитами на основе AN:EA(3:1), AN:EA (3:1)+3%VC, AN:EA(3:1)+10%DE и AN:EA(3:1)+10%TL при температурах +25 и +60 °С. Графики циклов заряда-разряда при +25 °С и +60 °С показывают, что сохранение ёмкости при длительном циклировании наблюдаются у всех электролитов, кроме электролита с добавкой на основе диэтилового эфира (рисунок 35а). Наибольшее падение емкости наблюдается для ячейки, содержащей электролит с добавкой диэтилового эфира – уже после 2500 циклов емкость ячейки составляет половину емкости до начала циклирования (вставка рисунок 40б). Быстрое падение емкости ячейки СК с добавкой диэтилового эфира связано с высоким содержанием паров донной добавки, так как у последнего очень низкая температура кипения. Высокое содержание газов в порах электродов блокирует транспортные пути движения ионов этих порах, что увеличивает внутреннее сопротивление ячейки СК и приводит к уменьшению его емкости [79, 81].



(а)



(б)

Рисунок 40 – Ресурсные испытания исследуемых электролитов

Исходя из вышеприведенных данных, следует, что добавление третьей добавки не только приводит к снижению температуры плавления электролитов, но и улучшает стабильность электролитов при их использовании в СК при высоких температурах (за исключением добавки диэтилового эфира). Ячейки с электролитами с добавкой винилкарбоната и толуола демонстрируют лучшие характеристики по стабильности емкости в течение длительного циклирования при +60 °С.

В связи с тем, что были использованы электролиты с относительно высокой концентрацией соли (1,2 М), можно предположить, что это может существенно повлиять на стабильность этих электролитов при длительном пребывании при низких температурах. Как известно, растворимость солей и диссоциация ионов солей подавляются при низких температурах. Длительное пребывания электролита при низких температурах ускоряет процесс осаждения солей, что приводит к снижению электрохимической стабильности ячеек СК. Данные временной зависимости импеданса при низких температурах могут дать возможность оценить процесс осаждения солей электролита и его стабильность при длительном пребывании при низкой температуре элементов СК. С этой целью нами были сняты импедансные спектры ячеек с электролитными смесями AN:EA(3:1), AN:EA(3:1)+3%VC, AN:EA(3:1)+10%DE и AN:EA(3:1)+10%TL, предварительно выдержанных 4, 12, 24 и 48 часов

при температуре $-65\text{ }^{\circ}\text{C}$. Таким образом, следует отметить, что базовый электролит AN:ЭА (3:1) с температурой плавления $-65,4\text{ }^{\circ}\text{C}$ сохраняет работоспособность при $-65\text{ }^{\circ}\text{C}$ лишь кратковременно (рисунок 41).

На рисунке 41 представлены кривые Найквиста данных ячеек, снятых при разных временах выдержки. Показано, что для ячеек с базовым электролитом AN:ЭА(3:1) увеличение времени выдержки приводит к возрастанию внутреннего сопротивления ячеек. Все импедансные спектры были сняты не сразу по достижении нужной температуры, а после 60 минут выдержки при этой температуре. Для ячеек с электролитами AN:ЭА(3:1) и AN:ЭА(3:1)+3%VC при выдержке более 3 часов наблюдается скачкообразное увеличение ЭПС, хотя для ячейки с электролитом AN:ЭА(3:1)+3%VC значение ЭПС почти в 2 раза ниже чем ячейки на базе AN:ЭА(3:1). Дальнейшее увеличение времени выдержки также способствует увеличению ЭПС. Вероятнее всего, длительное нахождение ячейки при температуре $-65\text{ }^{\circ}\text{C}$ приводит к увеличению содержания твердой фазы в электролите, способствуя увеличению его вязкости. Электролит на основе AN:ЭА(3:1)+10%TL проявляет хорошую стойкость при длительной выдержке – увеличение внутреннего сопротивления незначительно. Для ячеек с электролитом AN+(3:1)ЭА+3%DE все кривые Найквиста практически не зависят от времени выдержки, что указывает на стабильность данного электролит [145]. Несмотря на то, что добавка толуола в электролитную смесь увеличивает ЭПС ячейки, его присутствие стабилизирует работу СК при длительной выдержке, что является немаловажным показателем эффективности применения данного растворителя в этих условиях.

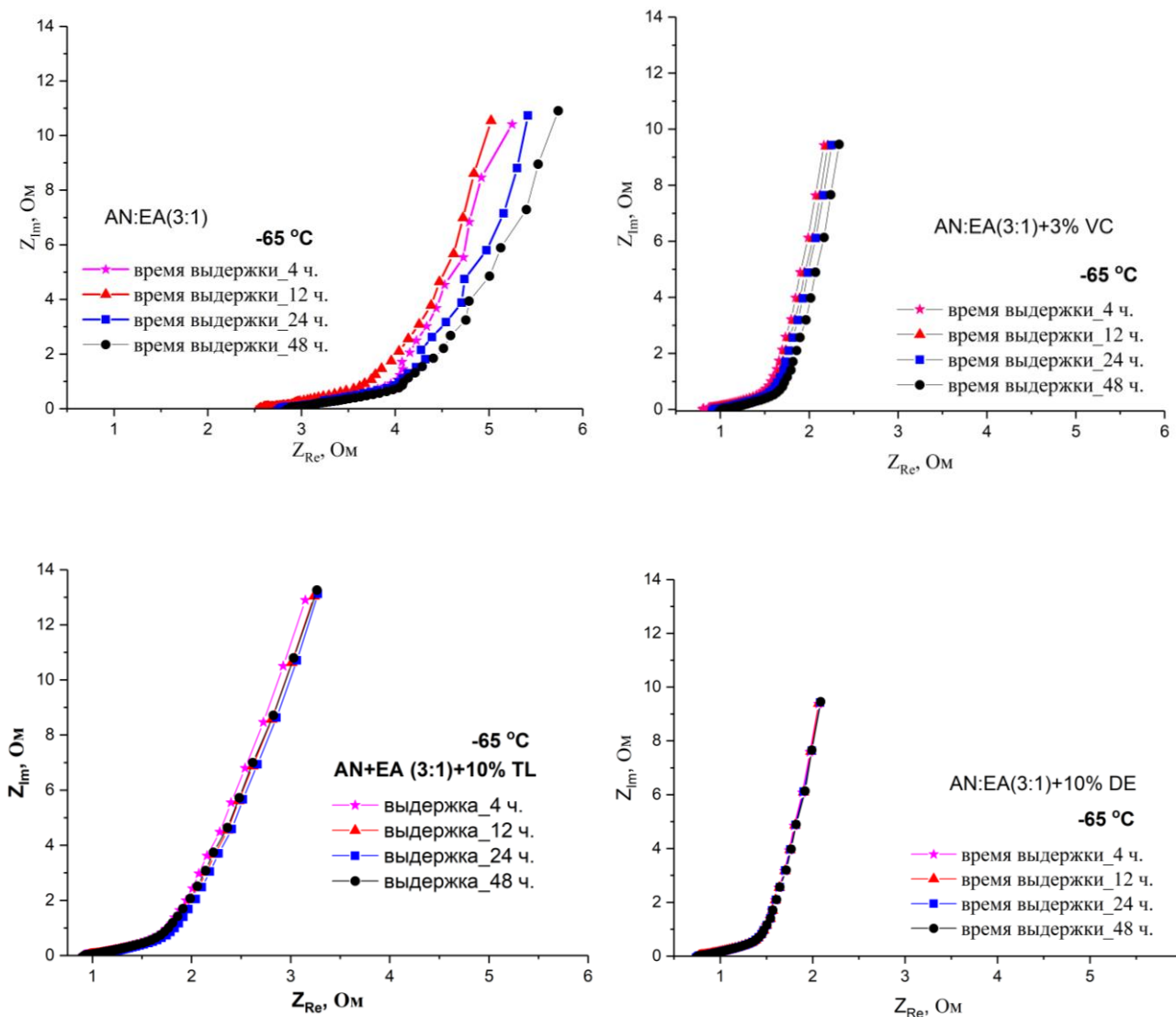


Рисунок 41 – Кривые Найквиста для ячеек с содержанием электролитов на основе добавок при разных временах выдержки. Температура среды нахождения ячеек равно $-65\text{ }^{\circ}\text{C}$

Таким образом, установлено, что добавки в смесь электролитов могут обеспечить работоспособность СК до $-65\text{ }^{\circ}\text{C}$. Данная температура не является нижним пределом работоспособности ячеек СК с этими электролитными смесями, так как основной упор был сделан, на максимальное расширение низкотемпературной границы работы СК с определенным запасом в 3–4 градуса. Действительно, данные электрохимического импеданса показывают, что ячейки с этими электролитами могут работать и при $-68\text{ }^{\circ}\text{C}$ (рисунок 42). Кривые Найквиста показывают, что электролит с добавками толуола и диэтилового эфира

проявляет хорошую работоспособность при данной температуре. Эти ячейки демонстрируют емкостное поведение с небольшим отклонением от вертикальной линии (рисунок 42а). Для спектра ячейки с электролитом на основе винилкарбоната характерна линейная зависимость мнимой части импеданса от действительной, имеющая большой угол относительно мнимой части импеданса, что свидетельствует о высоком значении внутреннего сопротивления ячейки. Низкое значение ЭПС первых двух электролитов вероятно связан с низкими значениями температур плавления растворителей. Способность сохранять высокую емкость при температуре $-68\text{ }^{\circ}\text{C}$ наблюдается у ячейки с электролитом с добавками на основе толуола и диэтилового эфира. Таким образом, можно с уверенностью сказать, что рассмотренные электролиты можно использовать в ячейках СК при температурах вплоть до $-68\text{ }^{\circ}\text{C}$. Отсутствие кривой у образца без добавок (AN:EA (3:1)) связано с тем, что при этой температуре СК не работает.

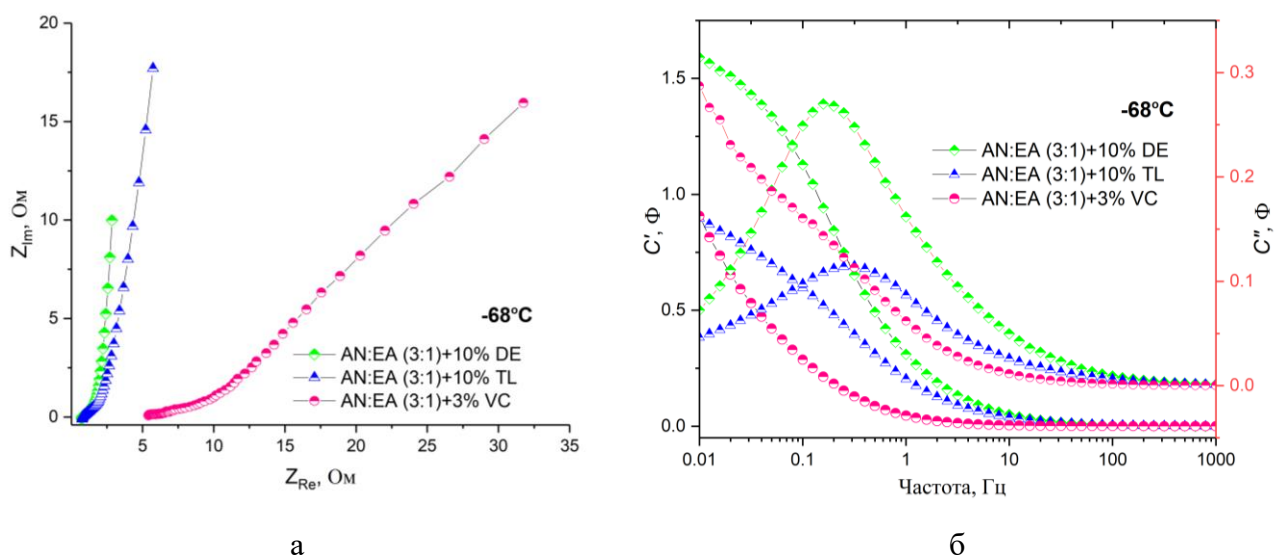


Рисунок 42 – Кривые импеданса ячеек СК с электролитами на основе ацетонитрила и этилацетата с различными добавками (толуол, диэтиловый эфир и винилкарбонат): а) Графики Найквиста, б) действительная и мнимая часть емкости как функция частоты

4.3. Полноразмерные ячейки

Исследуемые варианты органического электролита были апробированы на промышленно выпускаемых элементах СК (1500Ф), выпускаемые компанией ТЭЭМП. На рисунке 43 представлен внешний вид полноразмерной ячейки.

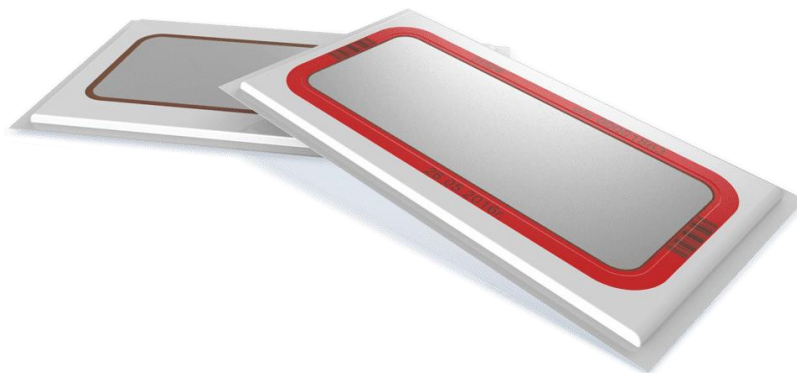


Рисунок 43 – Полноразмерная ячейка на основе углеродной ленты GMCC

Ниже на рисунке 44 приведены зависимости абсолютной емкости полноразмерных ячеек СК от количества циклов заряда-разряда с электролитами на основе AN:EA (3:1), AN:EA (3:1)+3%VC, AN:EA (3:1)+10%DE и AN:EA (3:1)+10%TL при температуре +25 °С. Из рисунка видно, что емкость полноразмерных ячеек на основе этих электролитов практически сохраняется на протяжении более 1000 циклов заряда-разряда при температуре +25 °С, показывающие лучшие характеристики, чем на лабораторных ячейках.

Исследование на устойчивость суперконденсаторов к саморазряду – самопроизвольному уменьшению емкости при разомкнутой внешней цепи для полноразмерных ячеек с электролитами AN 1.2 М и AN:EA (3:1) показало, что добавление этилацетата слабо влияет на саморазрядные свойства элементов (рисунок 45). В обоих случаях было обнаружено незначительное падение напряжения (менее 10%). Для ячеек на основе электролитных смесей, таких как AN:EA (3:1)+3%VC, AN:EA (3:1)+10%DE и AN:EA (3:1)+10%TL также были проведены идентичные измерения на саморазряд полноразмерных ячеек СК. Суперконденсаторы заряжали до 2,7В током 50 А, выдерживали при этом напряжении в течение 6 часов, после чего измеряли напряжение разомкнутой цепи

(рисунок 45). Измерения проводились при комнатной температуре (+25 °C). Для этих ячеек тоже наблюдается незначительное падение напряжения в течение чуть более 2 суток. Такое поведение указывает на высокую устойчивость к различным электрохимическим процессам, таких как: электрохимическое разложение активированного электродного материала и компонентов электролита, коррозия материала токосъемного, а также нежелательные фарадеевские окислительно-восстановительными процессами на границе раздела электрод-электролит. Нужно отметить, что значения токов утечек для полноразмерных ячеек меньше, чем для маленьких (лабораторных) ячеек, что увеличивает способность к сохранению емкости для полноразмерных ячеек (рисунок 45).

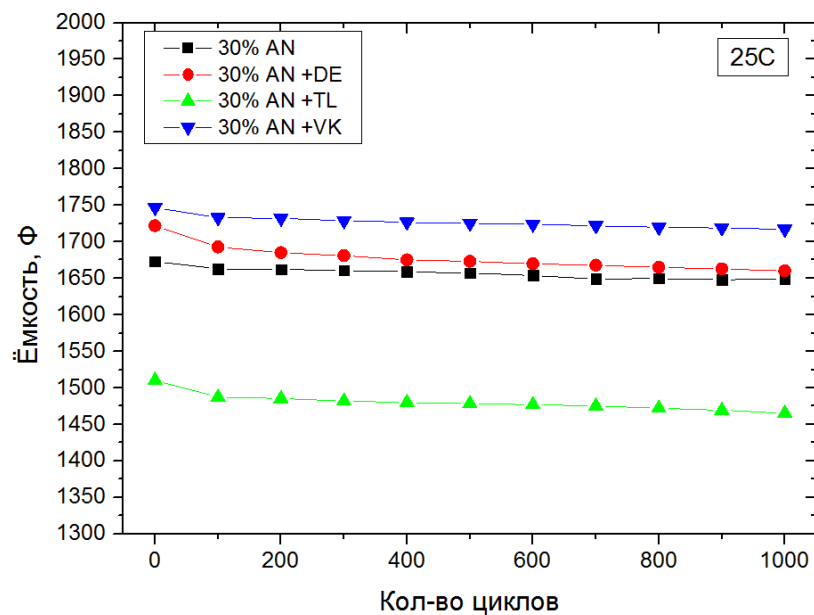


Рисунок 44 – Зависимость абсолютной емкости полноразмерных ячеек на основе смеси электролитов от циклов заряда-разряда при температуре 25 °C

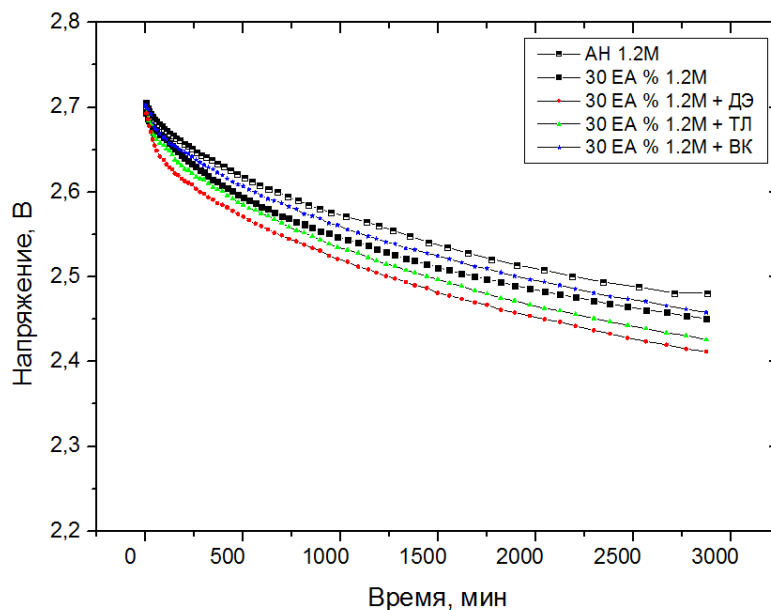
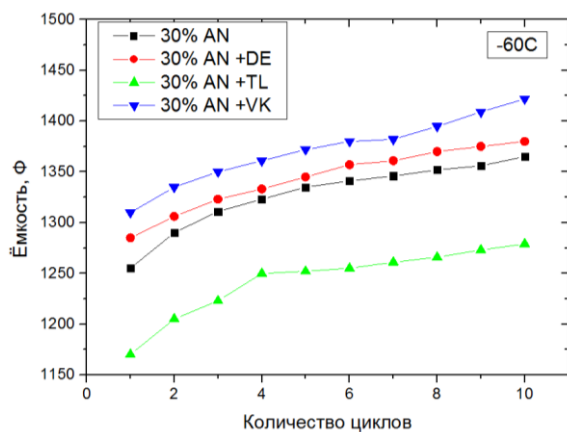
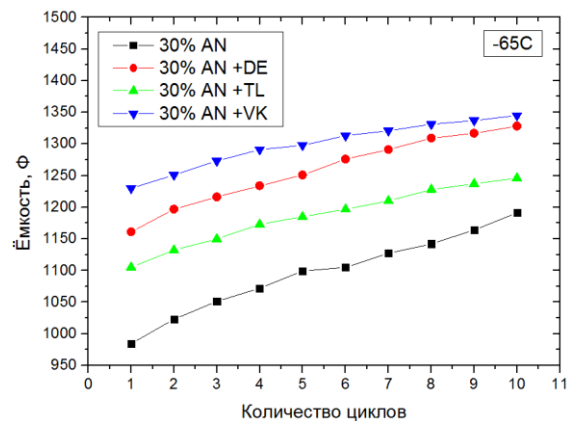


Рисунок 45 – Характеристики саморазряда полноразмерных ячеек СК (ООО «ТЭЭМП») при комнатной температуре с электродными лентами на углеродной основе 61255 GMCC, заполненными электролитами с добавками (толуол, диэтиловый эфир, виниленкарбонат)

Рисунок 46 показывает зависимость абсолютной емкости полноразмерных ячеек на основе смеси электролитов от циклов заряда-разряда при температурах -60 (а) и -65°C (б). Для всех образцов наблюдается рост емкости по мере роста количества циклов заряда-разряда. Связано это, наверное, с тем, что для больших ячеек применяются большие токи (50A), которые вызывают джоулевый нагрев в конструкциях ячеек, тем самым повышая температуру электролитной смеси на несколько градусов. Этот нагрев приводит к увеличению доли жидкой фазы, которая увеличивает концентрацию носителей заряда, тем самым приводящая к увеличению электропроводности системы



а



б

Рисунок 46 – Зависимость абсолютной емкости полноразмерных ячеек на основе смеси электролитов от циклов заряда-разряда при температурах -60 (а) и -65°C (б)

В таблице 20 приведены свойства электрохимических параметров ячеек СК на основе разработанных электролитов.

Таблица 20 – Характеристики разработанных электролитов и ячеек СК и сравнение с коммерчески доступными электролитами

Электролит	Состав	Диапазон рабочих температур, °C	Стабильность при длительной выдержке при -65 °C, час	Значение емкости C_{dl} при +60°C, Фарад	Значение емкости C_{dl} При -65°C, Фарад	Значение емкости C_{dl} При -68°C, Фарад
SelectiLyte P-4520, BASF	1,3 М ТЕМАТФБ в AN	-40 ... +60	Не работает	-	-	-
DLC306(1.8M), CapChem	1,8 М ТЕМАТФБ в AN	-45 ... +60	Не работает	-	-	-
DLC3702, CapChem	1,0 М DMPTFB в AN	-40 ... +60	Не работает	-	-	-
AN+EA (3:1)	1.2 М ТЕМА·ТФБ в AN+EA(3:1)	-60 ... +60	~2	1.99	1.82	-
AN+EA (3:1) +10% DE	1.2 М ТЕМА·ТФБ в AN+EA(3:1) +10%DE	-68 ... +25	~48	2.13	1.81	1.6
AN+EA (3:1) +10% TL	1.2 М ТЕМА·ТФБ в AN+EA(3:1) +10%TL	-65 ... +60	~12	1.72	1.14	0.94
AN+EA (3:1) +3% VC	1.2 М ТЕМА·ТФБ в AN+EA(3:1) +10%VC	-68 ... +60	~24	2.24	2.01	1.82

Приведённые результаты исследования показывают, что добавки в смесь электролита могут расширить низкотемпературную границу рабочей температуры вплоть до -65 °C, обеспечивая хорошие электрохимические характеристики (для лабораторных и полноразмерных ячеек): емкость и ее стабильность при длительном циклировании.

Характеристики при длительном циклировании остаются стабильными во всем диапазоне рабочих температур, даже при высокой температуре +60 °С, за исключением добавки на основе диэтилового эфира.

Было показано, что для ячеек с электролитом на основе ранее приготовленного электролита (AN:EA (3:1)) увеличение времени выдержки при –65 °С приводит к возрастанию внутреннего сопротивления ячеек. Данная смесь хоть имеет температуру плавления ниже –65 °С, но этого параметра недостаточно для полноценной работы СК при низких температурах, для ячейки которой при выдержке более 3 часов наблюдается скачкообразное увеличение ЭПС, а дальнейшее увеличение времени выдержки также способствует увеличению ЭПС. Длительное нахождение ячейки при такой температуре приводит к увеличению содержания твердой фазы в электролите, способствуя увеличению его вязкости. Данное явление указывает, на то, что для стабильной работы СК при определенной температуре надо иметь запас по температуре в 4–5 градусов.

Более того установлено, что электролиты с добавками проявляют хорошую стойкость при длительной выдержке, увеличение внутреннего сопротивления незначительно, за исключением электролита с винилкарбонатом

Таким образом, было установлено, что полученные электролиты с добавками по-разному влияют на характеристики СК, и для каждого электролита можно сделать отдельные заключения.

– Толуол, как добавка в количестве 10 об.% расширяет рабочий диапазон температуры СК, но из-за очень низкого значения диэлектрической проницаемости уменьшает электропроводность системы. Данное поведение отрицательно сказывается на емкостных характеристиках СК. Тем не менее, добавка толуола очень хорошо стабилизирует работу СК при –65 °С.

– Диэтиловый эфир имеет более высокую диэлектрическую проницаемость, чем толуол, и несомненно улучшает работу СК при низких температурах. Однако, при высоких температурах данная добавка приводит к сильной деградации ячейки СК, которая может быть связана с низкой температурой кипения диэтилового эфира, приводящей к большому газообразованию в ячейке.

-Виниленкарбонат обладает максимальной величине диэлектрической проницаемостью среди указанных растворителей. Данная добавка эффективно стабилизирует работу СК как при низких, так и при высоких температурах. Хотя данная добавка в небольшом количестве (3 об.%) слегка уменьшает стойкость СК при -65°C .

На основании вышеприведенных результатов мы можем сделать следующие выводы:

Виниленкарбонат показал себя очень эффективным во всем диапазоне рабочих температур. Виниленкарбонат не только улучшает характеристики СК при низких температурах, но и стабилизирует ячейки СК при длительной выдержке при -65 градусах.

Добавка с толуолом оказалась подходящим со-растворителем только при высоких температурах; при низких температурах эта добавка ухудшает свойства ячейки СК.

Наоборот, диэтиловый эфир в качестве сорастворителя при высоких температурах приводит к ухудшению свойств ячейки СК; при низких температурах эта добавка улучшает характеристики и стабилизирует работу СК, что дает возможность рекомендовать ее использование при низких температурах.

ВЫВОДЫ

Разработаны неводные электролиты на основе двухкомпонентных и трехкомпонентных систем апротонных растворителей для эксплуатации двойнослойных СК в расширенном интервале температур – от -65 до $+60$ °С;

на основе анализа таких характеристик органических растворителей как температурный интервал существования жидкой фазы, электрохимическая стабильность, вязкость, диэлектрическая проницаемость в качестве компонентов систем растворителей были выбраны ацетонитрил, этилацетат, пропилацетат, бутилацетат, 1,3-диоксолан, толуол, виниленкарбонат, диэтиловый эфир;

с помощью комплекса физико-химических и электрохимических исследований установлен оптимальный качественный и количественный состав электролита на основе двухкомпонентной системы соразтворителей и показано, что электролит на основе соразтворителей ацетонитрил (70 %) – этилацетат (30 %) с концентрацией соли TEMABF_4 1,2 М (электролит Э-1) обеспечивает эксплуатацию импульсных двойнослойных СК высокой мощности в интервале температур от -60 до $+60$ °С, в том числе в режиме непрерывного заряда-разряда с сохранением высоких ёмкостных и эксплуатационных характеристик во всем указанном интервале температур; показано, что ёмкость СК с разработанным электролитом при -60 °С снижается не более чем на 10% по сравнению с ёмкостью при 25 °С;

показано, что введение толуола, диэтилового эфира или виниленкарбоната в качестве третьего компонента в систему соразтворителей в количестве 3 – 10 % приводит к расширению нижней границы температурного интервала эксплуатации СК до -68 °С; установлено, что электролит на основе соразтворителей ацетонитрил (68 %) – этилацетат (29 %) – виниленкарбонат (3 %) с концентрацией соли TEMABF_4 1,2 М (электролит Э-2) обеспечивает наиболее высокие ёмкостные характеристики СК в интервале температур от -68 °С до $+60$ °С;

испытания разработанных электролитов Э-1 и Э-2 в составе лабораторных ячеек СК и полноразмерных промышленно выпускаемых элементов СК подтвердили их высокую ресурсную стабильность в течение 10000 циклов непрерывного заряда-разряда при плотности тока 1,5 А/г, в том числе при температуре, соответствующей верхней границе температурного интервала эксплуатации, а также устойчивость СК с данными электролитами к саморазряду;

продемонстрирована возможность «холодного запуска» элементов СК с электролитом Э-1 при температуре -58°C ; с электролитом Э-2 при температуре -60°C ;

электролит Э-1 внедрен в производство СК ООО «ТЭЭМП».

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- [1] B.E. Conway, *Electrochemical supercapacitors : scientific fundamentals and technological applications*, Kluwer Academic/Plenum Publishers, New York; Boston; Dordrecht, 1999.
- [2] A.G. Olabi, Q. Abbas, A. Al Makky, M.A. Abdelkareem, Supercapacitors as next generation energy storage devices: Properties and applications, *Energy* 248 (2022) 123617.
- [3] J. Libich, J. Máca, J. Vondrák, O. Čech, M. Sedlářková, Supercapacitors: Properties and applications, *Journal of Energy Storage* 17 (2018) 224-227.
- [4] C. Zhong, W. Hu, *Electrolytes for Electrochemical Supercapacitors*, 2016, pp. 31-254.
- [5] E.J. Brandon, W.C. West, M.C. Smart, L.D. Whitcanack, G.A. Plett, Extending the low temperature operational limit of double-layer capacitors, *Journal of Power Sources* 170 (2007) 225-232.
- [6] M.C.S. E.J. Brandon, W.C. West, *LOW TEMPERATURE DOUBLE-LAYER CAPACITORS USING ASYMMETRIC AND SPIRO-TYPE QUATERNARY AMMONIUM SALTS*, 2008.
- [7] L. Li, X.A. Sun, J. Zhang, J. Lu, *Electrochemical Energy Storage and Conversion at EEST2016*, *ACS Energy Letters* 2 (2017) 151-153.
- [8] C. Zhong, Y. Deng, W. Hu, J. Qiao, L. Zhang, J. Zhang, A review of electrolyte materials and compositions for electrochemical supercapacitors, *Chemical Society Reviews* 44 (2015) 7484-7539.
- [9] P. Azaïs, L. Duclaux, P. Florian, D. Massiot, M.A. Lillo-Rodenas, A. Linares-Solano, J.P. Peres, C. Jehoulet, F. Béguin, Causes of supercapacitors ageing in organic electrolyte, *Journal of Power Sources* 171 (2007) 1046-1053.
- [10] H.I. Becker, *Low voltage electrolytic capacitor*, GEN ELECTRIC, United States, 1957.
- [11] Н.С. Лидоренко, Доклады АН СССР 216 (1974) 1261-1268.
- [12] T. Christen, M. Carlen, Theory of Ragone plots, *Journal of Power Sources* 91 (2000) 210-216.
- [13] Щ.Б.В. Деньщиков К.К., Состояние техники и рынка суперконденсаторов, МГУ, Москва, 2004.
- [14] H. Helmholtz, Studien über electrische Grenzsichten, *Annalen der Physik* 243 (1879) 337-382.
- [15] D.L. Chapman, LI. A contribution to the theory of electrocapillarity, *The London, Edinburgh, and Dublin Philosophical Magazine and Journal of Science* 25 (1913) 475-481.
- [16] S. Otto, ZUR THEORIE DER ELEKTROLYTISCHEN DOPPELSCHICHT, *Zeitschrift für Elektrochemie und angewandte physikalische Chemie* 30 (1924) 508-516.
- [17] A.G. Pandolfo, A.F. Hollenkamp, Carbon properties and their role in supercapacitors, *Journal of Power Sources* 157 (2006) 11-27.
- [18] C.M.A. Brett, A.M.O. Brett, *Electrochemistry : principles, methods, and applications*, Oxford : Oxford university press 1993.
- [19] J.O.M. Bockris, M.A.V. Devanathan, K. Müller, On the Structure of Charged Interfaces, *Proceedings of the Royal Society of London. Series A, Mathematical and Physical Sciences* 274 (1963) 55-79.
- [20] J. Kang, J. Wen, S.H. Jayaram, A. Yu, X. Wang, Development of an equivalent circuit model for electrochemical double layer capacitors (EDLCs) with distinct electrolytes, *Electrochimica Acta* 115 (2014) 587-598.
- [21] H.-K. Song, Y.-H. Jung, K.-H. Lee, L.H. Dao, Electrochemical impedance spectroscopy of porous electrodes: the effect of pore size distribution, *Electrochimica Acta* 44 (1999) 3513-3519.
- [22] H.D. Yoo, J.H. Jang, J.H. Ryu, Y. Park, S.M. Oh, Impedance analysis of porous carbon electrodes to predict rate capability of electric double-layer capacitors, *Journal of Power Sources* 267 (2014) 411-420.
- [23] J. Kang, S.H. Jayaram, J. Rawlins, J. Wen, Characterization of thermal behaviors of electrochemical double layer capacitors (EDLCs) with aqueous and organic electrolytes, *Electrochimica Acta* 144 (2014) 200-210.

- [24] J. Kang, S. Atashin, S.H. Jayaram, J.Z. Wen, Frequency and temperature dependent electrochemical characteristics of carbon-based electrodes made of commercialized activated carbon, graphene and single-walled carbon nanotube, *Carbon* 111 (2017) 338-349.
- [25] K.S. Sulaiman, A. Mat, A.K. Arof, Activated carbon from coconut leaves for electrical double-layer capacitor, *Ionics* 22 (2016) 911-918.
- [26] A. Elmouwahidi, Z. Zapata-Benabith, F. Carrasco-Marín, C. Moreno-Castilla, Activated carbons from KOH-activation of argan (*Argania spinosa*) seed shells as supercapacitor electrodes, *Bioresource Technology* 111 (2012) 185-190.
- [27] F.S. Tabarov, M.V. Astakhov, A.T. Kalashnik, A.A. Klimont, I.S. Krechetov, N.V. Isaeva, Micro-Mesoporous Carbon Materials Prepared from the Hogweed (*Heracleum*) Stalks as Electrode Materials for Supercapacitors, *Russian Journal of Electrochemistry* 55 (2019) 265-271.
- [28] L.L. Zhang, X.S. Zhao, Carbon-based materials as supercapacitor electrodes, *Chemical Society Reviews* 38 (2009) 2520-2531.
- [29] A.C. Pastor, F. Rodríguez-Reinoso, H. Marsh, M.A. Martínez, Preparation of activated carbon cloths from viscous rayon. Part I. Carbonization procedures, *Carbon* 37 (1999) 1275-1283.
- [30] М.В. Астахов, А.Т. Калашник, К. А. Семушин, Т. Л. Лепкова, А. А. Климонт, Получение и свойства углеродных волокон из вискозной ровницы для электродов суперконденсаторов, *Химическая технология* (2019) 393-397.
- [31] А. Т. Калашник, М.В. Астахов, Е.Е. Казенас, Л.Т. Лепкова, В.В. Козлов, Ф.С. Табаров, Разработка углеродного композита на основе углеродных волокон из вискозной ровницы для электродов суперконденсаторов, *Бутлеровские сообщения* 47 (2016) 43-48.
- [32] F.S. Tabarov, M.V. Astakhov, A.T. Kalashnik, A.A. Klimont, V.V. Kozlov, R.R. Galimzyanov, Activation of Carbon Nanofibers and Their Application as Electrode Materials for Supercapacitors, *Russian Journal of Applied Chemistry* 92 (2019) 1266-1273.
- [33] G. Lota, K. Fic, E. Frackowiak, Carbon nanotubes and their composites in electrochemical applications, *Energy & Environmental Science* 4 (2011) 1592-1605.
- [34] Q. Jiang, M.-Z. Qu, B.-L. Zhang, Z.-L. Yu, Preparation of activated carbon nanotubes, *Carbon* 40 (2002) 2743-2745.
- [35] G. Wang, L. Zhang, J. Zhang, A review of electrode materials for electrochemical supercapacitors, *Chemical Society Reviews* 41 (2012) 797-828.
- [36] M.J. Antal Jr, BIOMASS PYROLYSIS: A REVIEW OF THE LITERATURE PART 2 - LIGNOCELLULOSE PYROLYSIS, 1985.
- [37] J. Torop, M. Arulepp, T. Sugino, K. Asaka, A. Jänes, E. Lust, A. Aabloo, Microporous and Mesoporous Carbide-Derived Carbons for Strain Modification of Electromechanical Actuators, *Langmuir* 30 (2014) 2583-2587.
- [38] C. Ramirez-Castro, C. Schütter, S. Passerini, A. Balducci, Microporous carbonaceous materials prepared from biowaste for supercapacitor application, *Electrochimica Acta* 206 (2016) 452-457.
- [39] J.R. Miller, A. Burke, Electrochemical Capacitors: Challenges and Opportunities for Real-World Applications, *The Electrochemical Society Interface* 17 (2008) 53-57.
- [40] L. Sang, W. Yang, S. Gao, S. Li, J. Ku Shang, Q. Li, Photocatalytic activity of polyacrylonitrile under simulated solar illumination, *Chemical Engineering Journal* 434 (2022) 134697.
- [41] A. Muzaffar, M.B. Ahamed, K. Deshmukh, J. Thirumalai, A review on recent advances in hybrid supercapacitors: Design, fabrication and applications, *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 101 (2019) 123-145.
- [42] P.-O. Logerais, O. Riou, M.A. Camara, J.-F. Durastanti, Study of Photovoltaic Energy Storage by Supercapacitors through Both Experimental and Modelling Approaches, *Journal of Solar Energy* 2013 (2013) 659014.

- [43] A. Burke, R&D considerations for the performance and application of electrochemical capacitors, *Electrochimica Acta* 53 (2007) 1083-1091.
- [44] N.A. Choudhury, S. Sampath, A.K. Shukla, Hydrogel-polymer electrolytes for electrochemical capacitors: an overview, *Energy & Environmental Science* 2 (2009) 55-67.
- [45] C.A.C. Sequeira, D.M.F. Santos, 1 - Introduction to polymer electrolyte materials, in: C. Sequeira, D. Santos (Eds.), *Polymer Electrolytes*, Woodhead Publishing 2010, pp. 3-61.
- [46] M. Galiński, A. Lewandowski, I. Stępnik, Ionic liquids as electrolytes, *Electrochimica Acta* 51 (2006) 5567-5580.
- [47] P.D. James Speight, *Lange's Handbook of Chemistry*, Sixteenth Edition, 16th ed. / ed., McGraw-Hill Education, New York, 2005.
- [48] A.G. Volkov, S. Paula, D.W. Deamer, Two mechanisms of permeation of small neutral molecules and hydrated ions across phospholipid bilayers, *Bioelectrochemistry and Bioenergetics* 42 (1997) 153-160.
- [49] E.R. Nightingale, Phenomenological Theory of Ion Solvation. Effective Radii of Hydrated Ions, *The Journal of Physical Chemistry* 63 (1959) 1381-1387.
- [50] M.Y. Kiriukhin, K.D. Collins, Dynamic hydration numbers for biologically important ions, *Biophysical chemistry* 99 (2002) 155-168.
- [51] D. Jiménez-Cordero, F. Heras, M.A. Gilarranz, E. Raymundo-Piñero, Grape seed carbons for studying the influence of texture on supercapacitor behaviour in aqueous electrolytes, *Carbon* 71 (2014) 127-138.
- [52] X. Zhang, X. Wang, L. Jiang, H. Wu, C. Wu, J. Su, Effect of aqueous electrolytes on the electrochemical behaviors of supercapacitors based on hierarchically porous carbons, *Journal of Power Sources* 216 (2012) 290-296.
- [53] Q. Chen, Y. Hu, C. Hu, H. Cheng, Z. Zhang, H. Shao, L. Qu, Graphene quantum dots–three-dimensional graphene composites for high-performance supercapacitors, *Physical Chemistry Chemical Physics* 16 (2014) 19307-19313.
- [54] Z. Jin, X. Yan, Y. Yu, G. Zhao, Sustainable activated carbon fibers from liquefied wood with controllable porosity for high-performance supercapacitors, *J Mater Chem A* 2 (2014) 11706-11715.
- [55] S.W. Lee, B.M. Gallant, H.R. Byon, P.T. Hammond, Y. Shao-Horn, Nanostructured carbon-based electrodes: bridging the gap between thin-film lithium-ion batteries and electrochemical capacitors, *Energy & Environmental Science* 4 (2011) 1972-1985.
- [56] J. Yan, Q. Wang, T. Wei, Z. Fan, Recent Advances in Design and Fabrication of Electrochemical Supercapacitors with High Energy Densities, *Advanced Energy Materials* 4 (2014) 1300816.
- [57] K. Jurewicz, E. Frackowiak, F. Béguin, Towards the mechanism of electrochemical hydrogen storage in nanostructured carbon materials, *Applied Physics A* 78 (2004) 981-987.
- [58] P. Simon, Y. Gogotsi, Materials for electrochemical capacitors, *Nature Materials* 7 (2008) 845-854.
- [59] K. Fic, G. Lota, M. Meller, E. Frackowiak, Novel insight into neutral medium as electrolyte for high-voltage supercapacitors, *Energy & Environmental Science* 5 (2012) 5842-5850.
- [60] S. Vaquero, J. Palma, M. Anderson, R. Marcilla, Mass-balancing of electrodes as a strategy to widen the operating voltage window of carbon/carbon supercapacitors in neutral aqueous electrolytes, *Int J Electrochem Sci* 8 (2013) 10293-10307.
- [61] K. Xu, Nonaqueous Liquid Electrolytes for Lithium-Based Rechargeable Batteries, *Chemical Reviews* 104 (2004) 4303-4418.
- [62] S. Alipoori, S. Mazinani, S.H. Aboutalebi, F. Sharif, Review of PVA-based gel polymer electrolytes in flexible solid-state supercapacitors: Opportunities and challenges, *Journal of Energy Storage* 27 (2020) 101072.

- [63] M. Deschamps, E. Gilbert, P. Azais, E. Raymundo-Piñero, M.R. Ammar, P. Simon, D. Massiot, F. Béguin, Exploring electrolyte organization in supercapacitor electrodes with solid-state NMR, *Nature Materials* 12 (2013) 351-358.
- [64] M. Koo, K.-I. Park, S.H. Lee, M. Suh, D.Y. Jeon, J.W. Choi, K. Kang, K.J. Lee, Bendable Inorganic Thin-Film Battery for Fully Flexible Electronic Systems, *Nano Letters* 12 (2012) 4810-4816.
- [65] X. Lu, M. Yu, G. Wang, Y. Tong, Y. Li, Flexible solid-state supercapacitors: design, fabrication and applications, *Energy & Environmental Science* 7 (2014) 2160-2181.
- [66] C. Meng, C. Liu, L. Chen, C. Hu, S. Fan, Highly Flexible and All-Solid-State Paperlike Polymer Supercapacitors, *Nano Letters* 10 (2010) 4025-4031.
- [67] S. Shi, C. Xu, C. Yang, J. Li, H. Du, B. Li, F. Kang, Flexible supercapacitors, *Particuology* 11 (2013) 371-377.
- [68] T. Osaka, X. Liu, M. Nojima, T. Momma, An Electrochemical Double Layer Capacitor Using an Activated Carbon Electrode with Gel Electrolyte Binder, *Journal of The Electrochemical Society* 146 (1999) 1724-1729.
- [69] A. Lewandowski, K. Skorupska, J. Malinska, Novel poly(vinyl alcohol)/KOH/H₂O alkaline polymer electrolyte, *Solid State Ionics* 133 (2000) 265-271.
- [70] D. Aurbach, K. Gamolsky, B. Markovsky, Y. Gofer, M. Schmidt, U. Heider, On the use of vinylene carbonate (VC) as an additive to electrolyte solutions for Li-ion batteries, *Electrochimica Acta* 47 (2002) 1423-1439.
- [71] N.V. Plechkova, K.R. Seddon, Applications of ionic liquids in the chemical industry, *Chemical Society Reviews* 37 (2008) 123-150.
- [72] M. Armand, F. Endres, D.R. MacFarlane, H. Ohno, B. Scrosati, Ionic-liquid materials for the electrochemical challenges of the future, *Nat Mater* 8 (2009) 621-629.
- [73] M. Maase, Industrial Applications of Ionic Liquids, *Ionic Liquids in Synthesis 2007*, pp. 663-687.
- [74] A. Lewandowski, A. Olejniczak, M. Galiński, I. Stepniak, Performance of Carbon–Carbon Supercapacitors Based on Organic, Aqueous and Ionic Liquid Electrolytes, *Journal of Power Sources* 195 (2010) 5814-5819.
- [75] A. Lewandowski, M. Galiński, Practical and theoretical limits for electrochemical double-layer capacitors, *Journal of Power Sources* 173 (2007) 822-828.
- [76] Y. Chen, X. Zhang, D. Zhang, P. Yu, Y. Ma, High performance supercapacitors based on reduced graphene oxide in aqueous and ionic liquid electrolytes, *Carbon* 49 (2011) 573-580.
- [77] P. Kurzweil, M. Chwistek, Electrochemical stability of organic electrolytes in supercapacitors: Spectroscopy and gas analysis of decomposition products, *Journal of Power Sources* 176 (2008) 555-567.
- [78] S. Rashidi, N. Karimi, B. Sunden, K.C. Kim, A.G. Olabi, O. Mahian, Progress and challenges on the thermal management of electrochemical energy conversion and storage technologies: Fuel cells, electrolyzers, and supercapacitors, *Progress in Energy and Combustion Science* 88 (2022) 100966.
- [79] A.T. Kalashnik, R.R. Galimzyanov, S.V. Stakhanova, O.V. Zaitseva, I.S. Krechetov, A.A. Klimont, M. Kundu, M.V. Astakhov, Degradation processes, leading to the generation of gas in a deep polarization of supercapacitors with organic electrolytes, *Reviews on Advanced Materials Science* 50 (2017) 62-68.
- [80] A. Aydin, Comparing the performance of base map scales in GIS-based avalanche simulation: a case study from Palandoken, Turkey, *Environ Earth Sci* 61 (2010) 1467-1472.
- [81] A.M. Bittner, M. Zhu, Y. Yang, H.F. Waibel, M. Konuma, U. Starke, C.J. Weber, Ageing of electrochemical double layer capacitors, *Journal of Power Sources* 203 (2012) 262-273.

- [82] A. Lewandowski, A. Olejniczak, M. Galinski, I. Stepniak, Performance of carbon–carbon supercapacitors based on organic, aqueous and ionic liquid electrolytes, *Journal of Power Sources* 195 (2010) 5814-5819.
- [83] Ю.Я. Фиалков, Не только в воде, 2-е ed., "Химия", Ленинград, 1989.
- [84] M. Ue, K. Ida, S. Mori, Electrochemical Properties of Organic Liquid Electrolytes Based on Quaternary Onium Salts for Electrical Double-Layer Capacitors, *Journal of The Electrochemical Society* 141 (1994) 2989-2996.
- [85] M.A. Scibioh, B. Viswanathan, Chapter 4 - Electrolyte materials for supercapacitors, in: M.A. Scibioh, B. Viswanathan (Eds.), *Materials for Supercapacitor Applications*, Elsevier 2020, pp. 205-314.
- [86] E. Iwama, P.L. Taberna, P. Azais, L. Brégeon, P. Simon, Characterization of commercial supercapacitors for low temperature applications, *Journal of Power Sources* 219 (2012) 235-239.
- [87] R. Francke, D. Cericola, R. Kötz, D. Weingarth, S.R. Waldvogel, Novel electrolytes for electrochemical double layer capacitors based on 1,1,1,3,3,3-hexafluoropropan-2-ol, *Electrochimica Acta* 62 (2012) 372-380.
- [88] K. Chiba, T. Ueda, Y. Yamaguchi, Y. Oki, F. Saiki, K. Naoi, Electrolyte Systems for High Withstand Voltage and Durability II. Alkylated Cyclic Carbonates for Electric Double-Layer Capacitors, *Journal of The Electrochemical Society* 158 (2011) A1320.
- [89] K. Suzuki, M. Shin-Ya, Y. Ono, T. Matsumoto, N. Nanbu, M. Takehara, M. Ue, Y. Sasaki, Physical and Electrochemical Properties of Fluoroacetonitrile and Its Application to Electric Double-Layer Capacitors, *Electrochemistry* 75 (2007) 611-614.
- [90] A. Brandt, P. Isken, A. Lex-Balducci, A. Balducci, Adiponitrile-based electrochemical double layer capacitor, *Journal of Power Sources* 204 (2012) 213-219.
- [91] M. Ue, M. Takeda, M. Takehara, S. Mori, Electrochemical Properties of Quaternary Ammonium Salts for Electrochemical Capacitors, *Journal of The Electrochemical Society* 144 (1997) 2684-2688.
- [92] A. Ponrouch, E. Marchante, M. Courty, J.-M. Tarascon, M.R. Palacín, In search of an optimized electrolyte for Na-ion batteries, *Energy & Environmental Science* 5 (2012) 8572-8583.
- [93] B. Pal, S. Yang, S. Ramesh, V. Thangadurai, R. Jose, Electrolyte selection for supercapacitive devices: a critical review, *Nanoscale Advances* 1 (2019) 3807-3835.
- [94] X. Yu, D. Ruan, C. Wu, J. Wang, Z. Shi, Spiro-(1,1')-bipyrrolidinium tetrafluoroborate salt as high voltage electrolyte for electric double layer capacitors, *Journal of Power Sources* 265 (2014) 309–316.
- [95] K. Chiba, T. Ueda, H. Yamamoto, Performance of electrolyte composed of spiro-type quaternary ammonium salt and electric double-layer capacitor using it, *Electrochemistry* 75 (2007) 664-667.
- [96] M. Ue, K. Ida, S. Mori, Electrochemical Properties of Organic Liquid Electrolytes Based on Quaternary Onium Salts for Electrical Double-Layer Capacitors, *Journal of The Electrochemical Society* 141 (1994) 2989.
- [97] A.R. Koh, B. Hwang, K. Chul Roh, K. Kim, The effect of the ionic size of small quaternary ammonium BF₄ salts on electrochemical double layer capacitors, *Physical Chemistry Chemical Physics* 16 (2014) 15146-15151.
- [98] C. Hu, W. Qu, R. Rajagopalan, C. Randall, Factors influencing high voltage performance of coconut char derived carbon based electrical double layer capacitor made using acetonitrile and propylene carbonate based electrolytes, *Journal of Power Sources* 272 (2014) 90–99.
- [99] M. Ue, Chemical capacitors and quaternary ammonium salts, *Electrochemistry* 75 (2007) 565-572.
- [100] K. Chiba, T. Ueda, Y. Yamaguchi, Y. Oki, F. Shimodate, K. Naoi, Electrolyte systems for high withstand voltage and durability I. Linear sulfones for electric double-layer capacitors, *Journal of The Electrochemical Society* 158 (2011) A872.

- [101] X. Yu, D. Ruan, C. Wu, J. Wang, Z. Shi, Spiro-(1, 1')-bipyrrolidinium tetrafluoroborate salt as high voltage electrolyte for electric double layer capacitors, *Journal of Power Sources* 265 (2014) 309-316.
- [102] C. Zheng, J. Gao, M. Yoshio, L. Qi, H. Wang, Non-porous activated mesophase carbon microbeads as a negative electrode material for asymmetric electrochemical capacitors, *Journal of power sources* 231 (2013) 29-33.
- [103] J.P. Zheng, T.R. Jow, The Effect of Salt Concentration in Electrolytes on the Maximum Energy Storage for Double Layer Capacitors, *Journal of The Electrochemical Society* 144 (1997) 2417-2420.
- [104] R.R. Galimzyanov, S.V. Stakhanova, I.S. Krechetov, A.T. Kalashnik, M.V. Astakhov, A.V. Lisitsin, A.Y. Rychagov, T.R. Galimzyanov, F.S. Tabarov, Electrolyte mixture based on acetonitrile and ethyl acetate for a wide temperature range performance of the supercapacitors, *Journal of Power Sources* 495 (2021).
- [105] R. Kötz, M. Hahn, R. Gallay, Temperature behavior and impedance fundamentals of supercapacitors, *Journal of Power Sources* 154 (2006) 550-555.
- [106] H.I. Kim, E. Shin, S.H. Kim, K.M. Lee, J. Park, S.J. Kang, S. So, K.C. Roh, S.K. Kwak, S.Y. Lee, Aqueous eutectic lithium-ion electrolytes for wide-temperature operation, *Energy Storage Mater* 36 (2021) 222-228.
- [107] W. Viola, T.L. Andrew, An Aqueous Eutectic Electrolyte for Low-Cost, Safe Energy Storage with an Operational Temperature Range of 150 degrees C, from -70 to 80 degrees C, *J Phys Chem C* 125 (2021) 246-251.
- [108] J. Menzel, E. Frackowiak, K. Fic, Electrochemical capacitor with water-based electrolyte operating at wide temperature range, *Journal of Power Sources* 414 (2019) 183-191.
- [109] J. Yin, K. Wei, J. Zhang, S. Liu, X. Wang, X. Wang, Q. Zhang, Z. Qin, T. Jiao, MXene-based film electrode and all-round hydrogel electrolyte for flexible all-solid supercapacitor with extremely low working temperature, *Cell Reports Physical Science* 3 (2022) 100893.
- [110] H. Yong, H. Park, C. Jung, Quasi-solid-state gel polymer electrolyte for a wide temperature range application of acetonitrile-based supercapacitors, *Journal of Power Sources* 447 (2020) 227390.
- [111] C.S. Rustomji, Y. Yang, T.K. Kim, J. Mac, Y.J. Kim, E. Caldwell, H. Chung, Y.S. Meng, Liquefied gas electrolytes for electrochemical energy storage devices, *Science* 356 (2017).
- [112] D.M. Davies, Y. Yang, E.S. Sablina, Y. Yin, M. Mayer, Y. Zhang, M. Olguin, J.Z. Lee, B. Lu, D. Damien, O. Borodin, C.S. Rustomji, Y.S. Meng, A Safer, Wide-Temperature Liquefied Gas Electrolyte Based on Difluoromethane, *Journal of Power Sources* 493 (2021) 229668.
- [113] W.C. West, M.C. Smart, E.J. Brandon, L.D. Whitcanack, G.A. Plett, Double-Layer Capacitor Electrolytes Using 1,3-Dioxolane for Low Temperature Operation, *Journal of The Electrochemical Society* 155 (2008) A716-A720.
- [114] M. Thommes, K. Kaneko, V. Neimark Alexander, P. Olivier James, F. Rodriguez-Reinoso, J. Rouquerol, S.W. Sing Kenneth, Physisorption of gases, with special reference to the evaluation of surface area and pore size distribution (IUPAC Technical Report), *Pure and Applied Chemistry*, 2015, pp. 1051.
- [115] M. Brown, *Introduction to Thermal Analysis: Techniques and Applications*, 2001.
- [116] P.L. Taberna, P. Simon, J.F. Fauvarque Electrochemical Characteristics and Impedance Spectroscopy Studies of Carbon-Carbon Supercapacitors, *Journal of The Electrochemical Society* 150 (2003) A292-A300.
- [117] Y. Zhang, P.T. Cummings, Effects of Solvent Concentration on the Performance of Ionic-Liquid/Carbon Supercapacitors, *ACS Applied Materials & Interfaces* 11 (2019) 42680-42689.
- [118] Z.Z. Amine Khalil, Chen Zonghai., *Electrolyte salts for nonaqueous electrolytes*, Washington, D.C. : United States. Dept. of Energy, 2012., 2012.

- [119] E. Lust, A. Jänes, M. Arulepp, Influence of solvent nature on the electrochemical parameters of electrical double layer capacitors, *Journal of Electroanalytical Chemistry* 562 (2004) 33-42.
- [120] P. Liu, M. Verbrugge, S. Soukiazian, Influence of temperature and electrolyte on the performance of activated-carbon supercapacitors, *Journal of Power Sources* 156 (2006) 712-718.
- [121] G. Xiong, A. Kundu, T.S. Fisher, Influence of Temperature on Supercapacitor Performance, *Thermal Effects in Supercapacitors*, Springer International Publishing, Cham, 2015, pp. 71-114.
- [122] J. Chmiola, G. Yushin, R. Dash, Y. Gogotsi, Effect of pore size and surface area of carbide derived carbons on specific capacitance, *Journal of Power Sources* 158 (2006) 765-772.
- [123] Y. Korenblit, A. Kajdos, W.C. West, M.C. Smart, E.J. Brandon, A. Kvit, J. Jagiello, G. Yushin, In Situ Studies of Ion Transport in Microporous Supercapacitor Electrodes at Ultralow Temperatures, *Advanced Functional Materials* 22 (2012) 1655-1662.
- [124] F. Cheng, X. Yu, J. Wang, Z. Shi, C. Wu, A novel supercapacitor electrolyte of spiro-(1,1')-bipyrolidinium tetrafluoroborate in acetonitrile/dibutyl carbonate mixed solvents for ultra-low temperature applications, *Electrochimica Acta* 200 (2016) 106-114.
- [125] B.-A. Mei, O. Munteshari, J. Lau, B. Dunn, L. Pilon, Physical Interpretations of Nyquist Plots for EDLC Electrodes and Devices, *The Journal of Physical Chemistry C* 122 (2018) 194-206.
- [126] B. Uralcan, I.A. Aksay, P.G. Debenedetti, D.T. Limmer, Concentration Fluctuations and Capacitive Response in Dense Ionic Solutions, *The Journal of Physical Chemistry Letters* 7 (2016) 2333-2338.
- [127] R. Kötz, M. Carlen, Principles and applications of electrochemical capacitors, *Electrochimica Acta* 45 (2000) 2483-2498.
- [128] J.R. Miller, P. Simon, Electrochemical Capacitors for Energy Management, *Science* 321 (2008) 651-652.
- [129] R. Chaari, O. Briat, J.M. Vinassa, Capacitance recovery analysis and modelling of supercapacitors during cycling ageing tests, *Energy Conversion and Management* 82 (2014) 37-45.
- [130] S. Ishimoto, Y. Asakawa, M. Shinya, K. Naoi, Degradation Responses of Activated-Carbon-Based EDLCs for Higher Voltage Operation and Their Factors, *Journal of The Electrochemical Society* 156 (2009).
- [131] P.W. Ruch, D. Cericola, A. Foelske, R. Kötz, A. Wokaun, A comparison of the aging of electrochemical double layer capacitors with acetonitrile and propylene carbonate-based electrolytes at elevated voltages, *Electrochimica Acta* 55 (2010) 2352-2357.
- [132] Y. Diab, P. Venet, H. Gualous, G. Rojat, Self-Discharge Characterization and Modeling of Electrochemical Capacitor Used for Power Electronics Applications, *IEEE Transactions on Power Electronics* 24 (2009).
- [133] R.P. Ramasamy, J.-W. Lee, B.N. Popov, Simulation of capacity loss in carbon electrode for lithium-ion cells during storage, *Journal of Power Sources* 166 (2007) 266-272.
- [134] T. company, Supercapacitor Materials, China, 2022.
- [135] D.R. Lide, Handbook of organic solvents, CRC Press, Boca Raton, 1995.
- [136] PubChem, Compound Summary for CID 3283, Ether. , National Center for Biotechnology Information (2022), National Institutes of Health (NIH), 2022.
- [137] R.J. Ouellette, J.D. Rawn, 9 - Ethers and Epoxides, in: R.J. Ouellette, J.D. Rawn (Eds.), *Principles of Organic Chemistry*, Elsevier, Boston, 2015, pp. 239-258.
- [138] W.M. Haynes, CRC Handbook of Chemistry and Physics, 95th Edition, (2014).
- [139] W. Riemenschneider, H.M. Bolt, Esters, Organic, *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*.
- [140] PubChem Compound Summary for CID 13385, National Center for Biotechnology Information (2022). Vinylene carbonate. , 2022.

- [141] R. Väli, A. Jänes, E. Lust, Vinylene Carbonate as Co-Solvent for Low-Temperature Mixed Electrolyte Based Supercapacitors, *Journal of The Electrochemical Society* 163 (2016) A851-A857.
- [142] R. Petibon, J. Harlow, D.B. Le, J.R. Dahn, The use of ethyl acetate and methyl propanoate in combination with vinylene carbonate as ethylene carbonate-free solvent blends for electrolytes in Li-ion batteries, *Electrochimica Acta* 154 (2015) 227-234.
- [143] J. Yuan, N. Qin, Y. Lu, L. Jin, J. Zheng, J.P. Zheng, The effect of electrolyte additives on the rate performance of hard carbon anode at low temperature for lithium-ion capacitor, *Chinese Chemical Letters* (2021).
- [144] I.A. Profatilova, C. Stock, A. Schmitz, S. Passerini, M. Winter, Enhanced thermal stability of a lithiated nano-silicon electrode by fluoroethylene carbonate and vinylene carbonate, *Journal of Power Sources* 222 (2013) 140-149.
- [145] H.-s. Song, Z. Cao, Z.-a. Zhang, Y.-q. Lai, J. Li, Y.-x. Liu, Effect of vinylene carbonate as electrolyte additive on cycling performance of LiFePO₄/graphite cell at elevated temperature, *Transactions of Nonferrous Metals Society of China* 24 (2014) 723-728.
- [146] J. Guo, Z. Wen, M. Wu, J. Jin, Y. Liu, Vinylene carbonate–LiNO₃: A hybrid additive in carbonic ester electrolytes for SEI modification on Li metal anode, *Electrochemistry Communications* 51 (2015) 59-63.
- [147] M. Salah, T. Pathirana, E.A. de Eulate, C. Hall, R. Kerr, M. Fabretto, Effect of vinylene carbonate electrolyte additive and battery cycling protocol on the electrochemical and cyclability performance of silicon thin-film anodes, *Journal of Energy Storage* 46 (2022) 103868.
- [148] W. Xu, K. Zhao, W. Huo, Y. Wang, G. Yao, X. Gu, H. Cheng, L. Mai, C. Hu, X. Wang, Diethyl ether as self-healing electrolyte additive enabled long-life rechargeable aqueous zinc ion batteries, *Nano Energy* 62 (2019) 275-281.
- [149] F. Ding, W. Xu, G.L. Graff, J. Zhang, M.L. Sushko, X. Chen, Y. Shao, M.H. Engelhard, Z. Nie, J. Xiao, X. Liu, P.V. Sushko, J. Liu, J.-G. Zhang, Dendrite-Free Lithium Deposition via Self-Healing Electrostatic Shield Mechanism, *Journal of the American Chemical Society* 135 (2013) 4450-4456.
- [150] E. Karden, Using low frequency impedance spectroscopy for characterization, monitoring, and modeling of industrial batteries, Shaker, Aachen, 2002.
- [151] R. de Levie, On porous electrodes in electrolyte solutions—IV, *Electrochimica Acta* 9 (1964) 1231-1245.
- [152] T. Pajkossy, Impedance spectroscopy at interfaces of metals and aqueous solutions@ Surface roughness, CPE and related issues, *Solid State Ionics* 176 (2005) 1997-2003.
- [153] O. Bohlen, J. Kowal, D.U. Sauer, Ageing behaviour of electrochemical double layer capacitors: Part I. Experimental study and ageing model, *Journal of Power Sources* 172 (2007) 468-475.
- [154] H. Wang, L. Pilon, Physical interpretation of cyclic voltammetry for measuring electric double layer capacitances, *Electrochimica Acta* 64 (2012) 130-139.

ПРИЛОЖЕНИЕ 1

Патент на разработку электролита

РОССИЙСКАЯ ФЕДЕРАЦИЯ

(19)

RU⁽¹¹⁾

2022 105 901⁽¹³⁾ **A**



ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА
ПО ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ

(12) ЗАЯВКА НА ИЗОБРЕТЕНИЕ

Состояние делопроизводства: Экспертиза по существу завершена (последнее изменение статуса: 16.09.2022)

(21)(22) Заявка: **2022105901**, 05.03.2022

Делопроизводство

Исходящая корреспонденция		Входящая корреспонденция	
Решение о выдаче патента	15.09.2022		
Отчет об информационном поиске	15.09.2022		
Уведомление об удовлетворении ходатайства	18.04.2022	Ходатайство о проведении экспертизы заявки по существу	05.03.2022
Уведомление о положительном результате формальной экспертизы	14.04.2022		
Уведомление об удовлетворении ходатайства	14.04.2022	Ходатайство об освобождении от уплаты пошлин или уменьшении размера	05.03.2022
Письмо о пошлине	14.04.2022	Платежный документ	21.03.2022
Уведомление о зачете пошлины	14.04.2022	Платежный документ	05.03.2022
Уведомление о поступлении документов заявки	05.03.2022		

ПРИЛОЖЕНИЕ 2

Справка о внедрении результатов разработки в производство ООО «ТЭЭМП»



ОГРН 1117746524060
ИНН/КПП 7715873359/771501001
127276, г.Москва, ул.Ботаническая, д.14, оф.21
info@teemp.ru

СПРАВКА

о принятии к внедрению результатов разработки
Кречетова Ильи Сергеевича, Климент Анастасии Александровны и
Галимзянова Руслана Равильевича

ООО «ТЭЭМП» провели испытания электродных материалов, разработанных Кречетовым Ильей Сергеевичем, Климент Анастасией Александровной и Галимзяновым Русланом Равильевичем, в составе суперконденсатора с органическим электролитом. Целью испытаний было определение рабочих характеристик углеродных материалов, полученных по технологии, разработанной Кречетовым Ильей Сергеевичем, Климент Анастасией Александровной и Галимзяновым Русланом Равильевичем.

Основанием для проведения испытаний является потребность промышленности в отечественных углеродных материалах для суперконденсаторов. В РФ отсутствует производитель углеродных материалов для суперконденсаторов с органическим электролитом с удельными характеристиками сравнимыми с иностранными аналогами.

Для определения характеристик углеродных материалов, полученных по технологии разработанной Кречетовым Ильей Сергеевичем, Климент Анастасией Александровной и Галимзяновым Русланом Равильевичем, в ООО «ТЭЭМП» были переданы образцы порошкового материала для изготовления лабораторных образцов углеродных лент.

В первой фазе испытаний оценивались технологические свойства полученных материалов с целью использования их в производстве электродных лент. Из полученных углеродных материалов были изготовлены лабораторные образцы суперконденсаторов на основе органических электролитов. В результате испытаний полученных лабораторных образцов суперконденсаторов были получены значения удельной емкости, не уступающие иностранным аналогам.

Во второй фазе испытаний лабораторные образцы суперконденсаторов проходили ресурсные испытания при различных температурах. Образцы на основе углеродных материалов, полученных по технологии разработанной Кречетовым Ильей Сергеевичем, Климент Анастасией Александровной и Галимзяновым Русланом Равильевичем, показали высокую стабильность свойств на протяжении всего периода испытаний. В результате испытаний выявлено, что ресурсная стабильность углеродных лент на основе разработанных в НИТУ «МИСиС» углеродных материалов выше, чем у иностранных аналогов. Обнаружено снижение токов утечки у суперконденсаторов на основе разработанного углеродного материала.

В результате фазы лабораторных испытаний суперконденсаторов на основе углеродных материалов, полученных по технологии разработанной Кречетовым Ильёй Сергеевичем, Климонт Анастасией Александровной и Галимзяновым Русланом Равильевичем выявлены:

- Высокая удельная емкость, на уровне лучших иностранных материалов для суперконденсаторов.
- Ресурсная стабильность суперконденсаторов на основе разработанного материала выше иностранных аналогов.
- Снижение токов саморазряда по сравнению с иностранными аналогами.

На основании результатов лабораторных испытаний принято решение рекомендовать углеродные материалы, полученные по технологии разработанной Кречетовым Ильёй Сергеевичем, Климонт Анастасией Александровной и Галимзяновым Русланом Равильевичем, для производства полноразмерных образцов суперконденсаторов.

Использование указанных результатов позволяет повысить эффективность работы выпускаемых изделий за счёт увеличения срока хранения электрической энергии при сниженном саморазряде и повысить энергоёмкость производимых суперконденсаторов. Разработка обеспечит импортозамещение в области активных углеродных материалов для суперконденсаторов

Результаты внедрялись при выполнении НИОКР по теме «Физико-химическая модификация углеродных материалов для создания энергоэффективных накопителей энергии», выполняемой в НИТУ «МИСиС по договору № 028/14-503 с ООО «ТЭЭМП».

Технический директор



Туманов В.Л.

ПРИЛОЖЕНИЕ 3

Диплом Лауреата премии Правительства Москвы молодым ученым за 2018 год

