

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

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»

Автореферат диссертации
на соискание ученой степени кандидата технических наук

Научный руководитель: к.х.н., доцент
Стаханова Светлана Владленовна

Москва – 2024

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

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. Кроме того, отсутствие фарадеевских процессов, скорость которых резко снижается при понижении температуры, делает СК практически единственными устройствами, в которых мощностные и энергетические характеристики теоретически сохраняются на высоком уровне при экстремально низких температурах, вплоть до минус 70-80 °С.

Емкостные особенности СК определяются в основном параметрами пористой структуры активированного угля и типами используемых электролитов. В большинстве коммерческих СК в качестве органических электролитов используются системы с ацетонитрилом (AN) в качестве растворителя и тетрафторборатами метилтриэтиламмония или тетраэтиламмония (TEMA BF₄ и TEA BF₄) в качестве ионогенов. Такие электролиты обладают достаточно высокой электропроводностью при комнатной температуре - 50–60 мСм/см. При понижении температуры до –40 °С электропроводность снижается до значения порядка 10 мСм/см, однако удельная емкость практически не меняется. Электролиты на основе пропиленкарбоната (ПК) используются реже, поскольку высокая вязкость ПК приводит к более низкой электропроводности.

Одним из важнейших параметров систем накопления энергии является диапазон рабочих температур. Как правило, снижение рабочей температуры коррелирует со значительным падением мощности из-за увеличения сопротивления электролита. Повышение рабочей температуры приводит к снижению ресурсных электрохимических характеристик из-за ускоренной деградации электродов и электролита. Большинство серийно выпускаемых СК имеют рекомендуемый диапазон рабочих температур от –40 °С до + 60 °С. Нижний предел температурного диапазона ограничен температурой

кристаллизации обычных растворителей, используемых в СК, ацетонитриле ($-44\text{ }^{\circ}\text{C}$) и пропиленкарбонате ($-48\text{ }^{\circ}\text{C}$).

Использование низкотемпературных электролитов в суперконденсаторах более важно во время холодного запуска и разгона электромобилей при низких температурах.

На сегодняшний день основным направлением в области создания низкотемпературных электролитов для СК является поиск новых соразтворителей и ионогенов с высокими значениями электрохимической стабильности, полярности, а также низкой токсичностью, которые бы оптимизировали работу СК не только при низких температурах, но при повышенных. Чаще всего в качестве соразтворителей используются циклические эфиры, а также сложные эфиры с низкой температурой кипения. Проведенные исследования показали, что нижний предел рабочих характеристик 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 стабильность многокомпонентных электролитов при комнатной температуре, эффект становится гораздо более заметным при повышенных температурах до $+60\text{ }^{\circ}\text{C}$ из-за высокого давления пара и низкой электрохимической стабильности соразтворителя.

Данный выбор соразтворителей позволил разработать пригодный для серийного производства электролит, обеспечивающий стабильную работу СК в широком диапазоне температур - от $-65\text{ }^{\circ}\text{C}$ до $+60\text{ }^{\circ}\text{C}$ с запасом по температуре в $4-5\text{ }^{\circ}\text{C}$. СК с таким электролитом после пребывания в заряженном состоянии при $-65\text{ }^{\circ}\text{C}$ в течение нескольких дней позволят обеспечивать большой ток разряда и иметь высокую циклическую стабильность емкости при температурах около $60\text{ }^{\circ}\text{C}$.

В связи с этим установление закономерностей, которые влияют на условия получения смеси многофункциональных электролитов, и на их физико-химические свойства и эксплуатационные характеристики СК 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 многокомпонентных систем соразтворителей и изучение электрохимических характеристик ячеек СК с разработанными электролитами;
- изучение эксплуатационных свойств разработанных электролитов в составе промышленно выпускаемых полноразмерных элементов СК;
- изучение взаимосвязи между составом электролита и внутренним сопротивлением ячеек СК, работающими в широком интервале температур.

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 высоким емкостных характеристик 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;
- 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;
- Экспериментально установлено, что добавление третьей компоненты в состав электролита на основе этилацетата и ацетонитрила расширяет рабочий диапазон температур ячеек СК данного электролита по меньшей мере еще на 7–8 градусов, что дает возможность использовать его при более низких температурах.

Практическая и научная значимость работы

- Добавление соразтворителей в состав электролитов не только обеспечивает высокие эксплуатационные характеристики СК в диапазоне температур от -65 до +60°C, но и придает электролиту высокую электрохимическую стабильность.

- Увеличение концентрации соли приводит к возрастанию электропроводности электролита. Это позволяет увеличить электропроводность ячейки СК, с электродами из углеродного электродного материала с определенной структурой пор.
- Электролиты на основе трехкомпонентных смесей обеспечивают работоспособность ячеек СК на их основе при более низких температурах (вплоть до -70°C). К тому же эти добавки способствуют стабилизации емкости ячеек при высоких температурах эксплуатации.
- Разработанный электролит подходит для использования в суперконденсаторах стартеров и гибридных автомобилей, испытываемых при высоких плотностях тока.
- Суперконденсаторы на основе разработанных электролитов обладают высокой ресурсостойкостью в широком диапазоне температур.
- Применение этих электролитов с суперконденсаторах обеспечивают уникально высокую удельную емкость и мощность при -60°C , не менее 90% от этих значений, измеренных при 25°C .

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 виниленкарбоната;
- Состав и способ приготовления электролита на основе системы растворителей ацетонитрил-этилацетат-виниленкарбонат, 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, которая свидетельствует о профессиональной компетенции её автора. Все экспериментальные данные, приведенные в работе, получены самим автором. В каждом случае автор определял условия экспериментов и производил интерпретацию данных, полученных в этих экспериментах. Автор разрабатывал такие методики проведения экспериментов, как очистка исходного электролита от следов воды, подбор и приготовление смесей электролитов, подбор их оптимальных составов и концентрации солей электролитов для применения в ячейках СК. Разрабатывал и подвергал модификации в каждом конкретном случае и методики для проведения экспериментов.

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, трех глав, выводов и списка литературы. Работа изложена на 129, страницах, содержит 45 рисунка, 20 таблиц и список литературы из 154 наименований.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во **введении** обоснована актуальность диссертационной работы, сформулированы ее цель и задачи, отмечены научная новизна работы и практическая значимость полученных результатов, а также сформулированы положения, выносимые на защиту. Представлены данные по апробации работы и опубликованным статьям в рецензируемых научных журналах, рекомендованных ВАК.

В **главе 1** проведен анализ литературы по исследованию свойств и параметров электрохимических конденсаторов. Рассмотрены основные виды электролитов, использующих для электрохимических накопителей энергии. Приведены характеристики зависимости емкости ДЭС и внутреннего сопротивления ячеек СК от ряда параметров, таких как структура пор и поверхности электродных материалов, разновидность и типа электролитов. Изложены основные закономерности, определяющие характеристики органических электролитов, методы и приемы для создания многокомпонентных электролитов для суперконденсаторах, использующих в широком диапазоне рабочих температур.

В **главе 2** «Экспериментальная часть» приведены основные характеристики материалов, используемых в ходе работ, а также методы их приготовления и модификации. Многокомпонентные системы соразтворителей для исследования были получены путем

смешивания органических растворителей, в качестве которых использовали ацетонитрил (AN), этилацетат (EA), пропилацетат (PA), бутилацетат (BA) (Sigma Aldrich), диэтиловый эфир (DE), толуол (TL), винилкарбонат (VC). В качестве ионогенов для приготовления электролитов использовали тетрафторборат метилтриэтиламмония $(\text{CH}_3)(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{NBF}_4$, (TEMA BF_4); N,N-диметилпирролидиния тетрафторборат $(\text{C}_4\text{H}_8)(\text{CH}_3)_2\text{NBF}_4$, (DMP BF_4); спиро-(1,1')-тетрафторборат бипирролидиния $(\text{C}_4\text{H}_8)_2\text{NBF}_4$ (SBP BF_4) (CapChem, Китай).

Все растворы готовили в перчаточном боксе в атмосфере аргона. Полученный электролит сушили до остаточной влажности 20 ppm, используя молекулярное сито 3А от Sigma Aldrich. Остаточную влажность контролировали кулонометрическим титрованием по Фишеру с использованием прибора Mettler Toledo V10S Compact.

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 .

Температуры плавления смесей соразтворителей и электролитов на их основе определяли методом дифференциальной сканирующей калориметрии. Измерение проводили на приборе DSC 822e Mettler-Toledo.

Анализ газов, выделяющихся при циклировании ячеек СК, проводили на газовом хроматографе Focus GC и масс-спектрометре DSQ.

Для расчета площади поверхности и распределения пор по размерам образцов углеродных материалов использовали данные по адсорбции и десорбции азота, которую измеряли на приборе TriStar 3000 – Micromeritics при температуре -196°C . Распределение пор по размерам определяли методами NLDFT (нелокальная теория функционала плотности, рис.16 б). Объем микропор оценивали по методу t-plot.

Электрохимические характеристики ячеек с электролитами исследовали методами гальваностатического заряда-разряда на анализаторе KIT ASK2.5.10.8 в диапазонах напряжений 0–2,7 В при плотностях тока 5 и 10 mA/cm^2 , а также методом циклической вольтамперометрии на потенциостате Elins в диапазонах напряжений 0–2,7 В при скоростях развёртки потенциала 10 и 100 мВ/сек. Также были измерены спектры импеданса в диапазоне частот от 100 кГц до 10 МГц при потенциале разомкнутой цепи с напряжением переменного тока 10 мВ на анализаторе *VoltaLab*. Обработка и аппроксимация импедансных спектров выполнены с помощью пакета программы *Origin 9.0* на базе комплексного модельного уравнения. В качестве электродной ленты была использована

лента GMCC (производство Китай) с двухсторонним электродным слоем. Для проведения электрохимических измерений изготавливали электроды размерами 3х3 см (площадь активной поверхности 9 см²). Толщина электродной ленты составляла около 120 мкм.

В главе 3 «Выбор компонентов электролитов» описывается алгоритм выбора компонентов системы соразтворителей и ионогенов для низкотемпературных электролитов. В первую очередь указывается, что основной стратегией разработки низкотемпературных электролитов является введение в состав электролита соразтворителей, обладающих широким интервалом температур пребывания в жидком состоянии, низкой вязкостью, а также высокой диэлектрической проницаемостью. Эффективность выбранных соразтворителей оценивалось с точки зрения снижения температуры плавления электролитов. Для этого были приготовлены смеси ацетонитрила с соразтворителями – в объемном соотношении 70:30, и был проведен анализ этих смесей методом ДСК. Оказалось, что смесь с этилацетатом наиболее эффективно снижает температуру плавления электролита. По полученным данным исследовано изменение температуры плавления электролита в зависимости от концентрации соли ТЕМА BF₄ в этилацетате. Было показано, что все электролиты с концентрацией ТЕМА BF₄ 1,2 М, содержащие не менее 20 об.% этилацетата, имеют довольно низкие температуры плавления (таблица 2).

Таблица 2. Температуры плавления смеси соразтворителей с различным содержанием этилацетата и электролитов на их основе.

Объемная доля ЕА, %	Температура плавления смеси АН + ЕА, °С	Температура плавления электролитов АН + ЕА + ТЕМА·BF 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

В главе 4 «Характеристика электролитов на основе ацетонитрила и этилацетата для работы суперконденсаторов в широком диапазоне температур» приведены и обсуждены экспериментальные данные об основных электрохимических характеристиках электролитов на основе смеси соразтворителей ацетонитрил-этилацетат и ячеек СК с этими электролитами, на основании чего были определены оптимальные количественные характеристики состава низкотемпературного электролита. Увеличение доли этилацетата приводит к снижению ионной проводимости смесей. При этом все электролиты, содержащие этилацетат, являются жидкими при -60°C , однако при увеличении концентрации соразтворителя от 40 до 50% удельная проводимость резко снижается во всем температурном диапазоне (рис. 1).

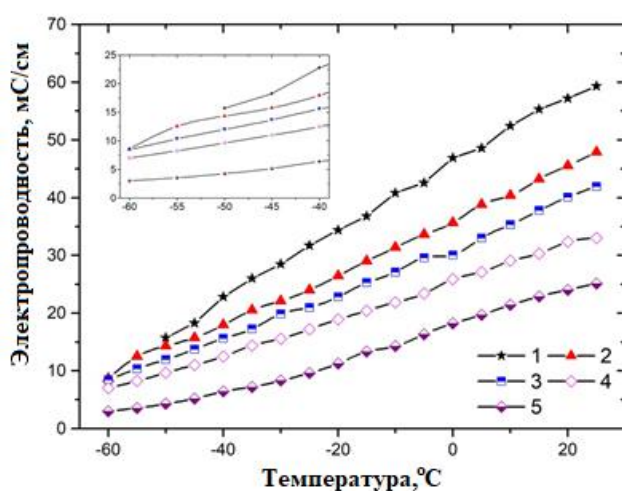
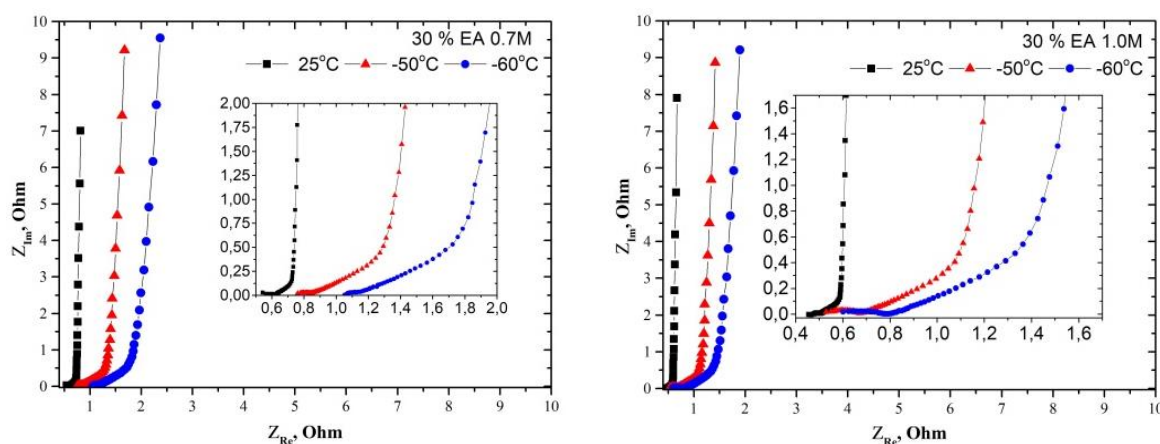


Рисунок 1. Температурная зависимость ионной проводимости электролитов с различной объемной долей этилацетата: (1–0% EA; 2–25% EA; 3–30% EA; 4–40% EA; 5–50% EA).

Таким образом, полученные данные показывают, что электролиты с содержанием этилацетата от 20% до 40% и концентрацией соли ТЕМА BF_4 1–1,2 моль/л могут использоваться для работы СК при температуре -60°C .

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 рисунке 2 приведены кривые спектроскопии электрохимического импеданса (EIS) ячеек СК в зависимости от концентрации соли при температурах 25, -50 и -60°C . Объемная доля этилацетата во всех случаях равна 30%.



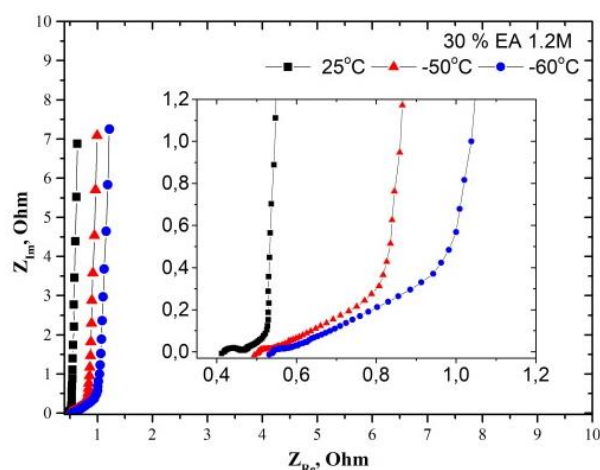


Рисунок 2. Графики Найквиста ячеек СК с различными концентрациями солей ТЕМА BF_4 (объемная доля этилацетата в электролите 30%).

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. 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 3 показывает зависимости действительной (C') и мнимой (C'') части емкости (рассчитанной по RC-цепи) от частоты для образцов с одинаковой объемной долей этилацетата и различной концентрацией соли при +25 и –60 °C. В качестве ориентира тут приведено емкость для стандартного электролита (без этилацетата). Как известно емкостные и резистивные характеристики СК можно разделить по их частотной зависимости, измеренной по двухэлектродной схеме. Спектр действительной части емкости при разных температурах демонстрирует, что наибольшее значение емкости при комнатной температуре соответствует электролиту без этилацетата. Величина, обратная характеристической частоте, дает постоянную времени τ , 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%.

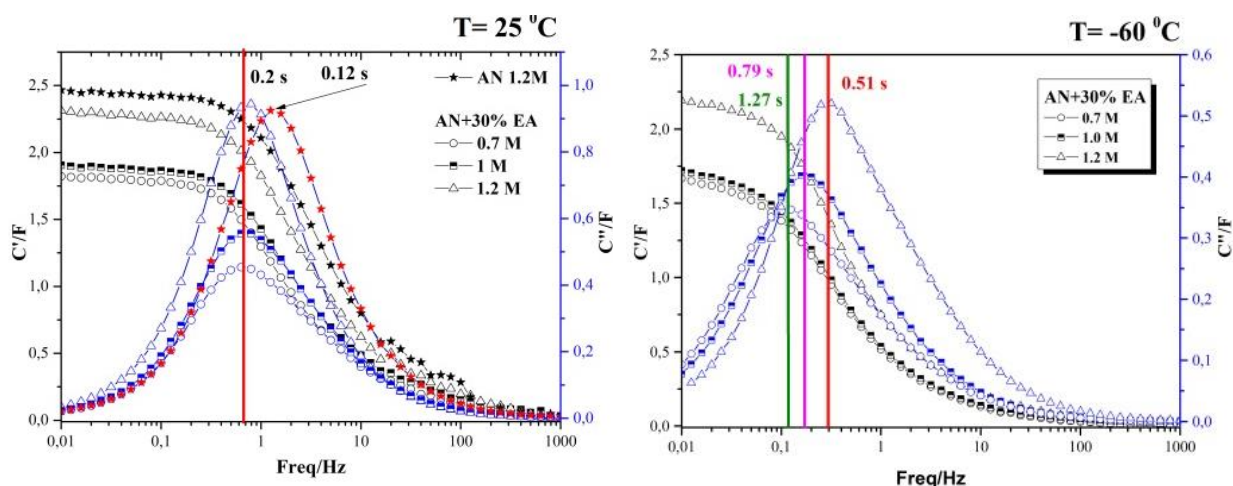


Рисунок 3. Значения мнимой и действительной частей емкостей ячеек в зависимости от объемной доли этилацетата и концентрации соли.

Мнимая часть емкости проходит через максимум на некоторой частоте f_0 . Характерное время $\tau_0 = 1/2\pi f_0$ - 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 (6,02) намного ниже, чем у 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% EA с концентрацией соли 1,2 М (AN+30%EA) испытанный при -60°C , покажет наилучшую энергетическую характеристику по сравнению с образцами, имеющими различную концентрацию соли.

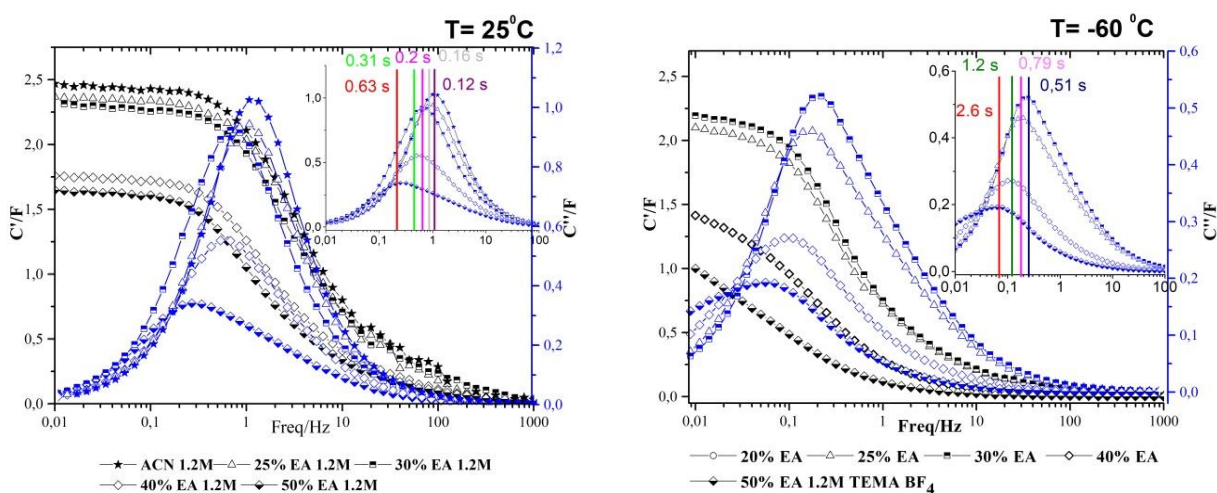


Рисунок 4. Зависимости мнимой и действительной частей емкости от частоты переменного тока для ячеек с различной объемной долей этилацетата и концентрацией соли.

На рисунке 4 показаны зависимости мнимой и действительной емкости от частоты переменного тока для ячеек с различной объемной долей этилацетата и концентрацией соли. Рисунок 4а., 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, несколько смещается в сторону высоких частот. Таким образом, добавление этилацетата приводит к снижению подвижности ионов, и, как следствие, уменьшению доли ионов, которые 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 низкой диэлектрической проницаемостью этилацетата по сравнению с ацетонитрилом, что влияет на проникновение ионов в поры.

Рисунок 5 показывает результаты циклического испытания на долговечность (старение СК) ячеек СК, полученное на основе данных метода гальваностатического заряда-разряда при комнатной (25 °С) и +60 °С. 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.

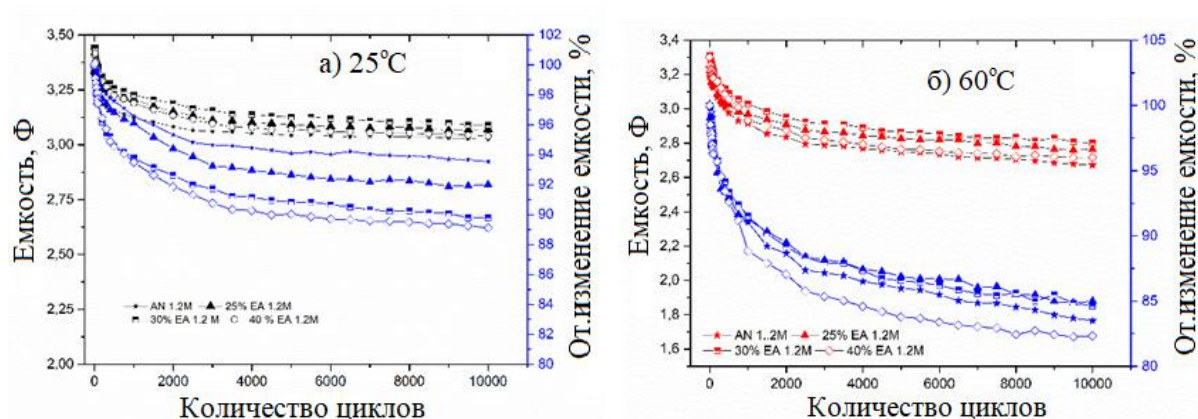


Рисунок 5. Изменение относительной емкости ячеек СК от количества циклов заряда-разряда при плотности тока 10 мА/см²: а) 25 и б) 60 °С.

С целью оценки самозаряда ячеек СК на базе созданного электролита использовались промышленные суперконденсаторные ячейки (TEEMP LLC, 1500 F) с 61255 углеродными электродными лентами от GMCC. Ячейки были заполнены электролитом на основе ацетонитрила (AN) и 30% этилацетата (EA) с концентрацией соли 1.2 М (наиболее эффективный электролит), и были изучены характеристики самозаряда. Суперконденсаторы заряжали до 2,7В током 50А, выдерживали при этом напряжении в течение 6 часов, после чего измеряли напряжение при разомкнутой цепи. Измерения проводились при комнатной температуре. Добавление этилацетата не сильно влияет на саморазрядные свойства элементов. В обоих случаях в течение чуть более 2 суток падение напряжения составило около 0,2 В.

Таким образом, на первом этапе своей работы мы разработали низкотемпературный электролит на основе ацетонитрила для суперконденсаторов, который демонстрирует хорошие электрохимические характеристики.

Предложенный нами электролит теоретически позволял понижение минимальной рабочей температуры, т. к. его температура плавления составляет $-65,4^{\circ}\text{C}$. Использование меньшего количества со-растворителей 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 добиться путем увеличения доли соразтворителя. Но, как было установлено выше увеличение доли соразтворителя выше 30% ухудшает характеристики СК. На практике для стабилизации работы СК на основе электролитных смесей применяют дополнительные добавки к электролиту.

Для расширения нижней границы температурного интервала электролита СК на основе исследованной нами электролитной смеси (AN:EA (3:1) с концентрацией соли 1,2М) были исследованы влияние ряд добавок на электрохимические параметры СК. В связи с этим следующий этап работы был 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 $+60^{\circ}\text{C}$) с использованием различных электрохимических и физико-химических методов.

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 толуола (TL), диэтилового эфира (DE) и винилена карбоната (VC) (табл. 3) 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 $-94\text{ }^{\circ}\text{C}$ до $+110\text{ }^{\circ}\text{C}$), поэтому эффективно расширяет диапазон рабочих температур электролита (табл. 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 ($22\text{ }^{\circ}\text{C}$) мы ожидали снижения температуры плавления электролита из-за увеличения энтропии при смешении химически не взаимодействующих компонентов.

Таблица 3. Физико-химические характеристики добавок.

Название	Химическая формула	$T_{\text{пл.}},\text{ }^{\circ}\text{C}$	$T_{\text{к}},\text{ }^{\circ}\text{C}$	η , мПа·с, (25°C)	ε , (25°C)
Толуол	C_7H_8	-94	110	0.560	2.38
Диэтиловый эфир	$\text{C}_4\text{H}_{10}\text{O}/(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$	-116	35	0.244	4.33
Этилацетат	$\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2$	-83	77	0.423	6
Винилен карбонат	$\text{C}_3\text{H}_2\text{O}_3$	22	178	-	126

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 7, приведены значения электропроводности смесей электролитов с объемными долями добавок, равными 3, 5, 10, 15 и 20% для толуола и диэтилового эфира, а объемная доля винилена карбоната составляет

0,5, 1,0, 3,0 и 5,0 об.%. Соотношение основного растворителя (AN:EA) везде одинаково, и составляет 3:1, а концентрация соли 1,2М.

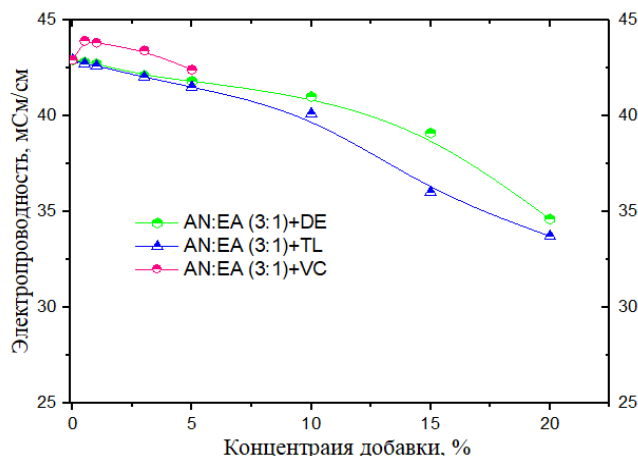


Рисунок 7 – Зависимость удельной электропроводности смеси электролитов на основе трехкомпонентной смеси сорастворителей от объемных долей добавок при комнатной температуре

Из рисунка видно, что по мере возрастания объемной доли добавок наблюдается снижение электропроводности электролитов

(Рисунок 7). 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 винилен карбоната 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 винилкарбонат является электрохимически неустойчивым соединением, в связи с чем его концентрация в электролитах, как правило, лежит в пределах 1–5 %. Мы выбрали концентрацию 3% по данным ионной проводимости. Такое количество ВК снижает температуру плавления электролита до 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 винилен карбоната (Таблица 4). Как видно из таблицы 4 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 4. 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

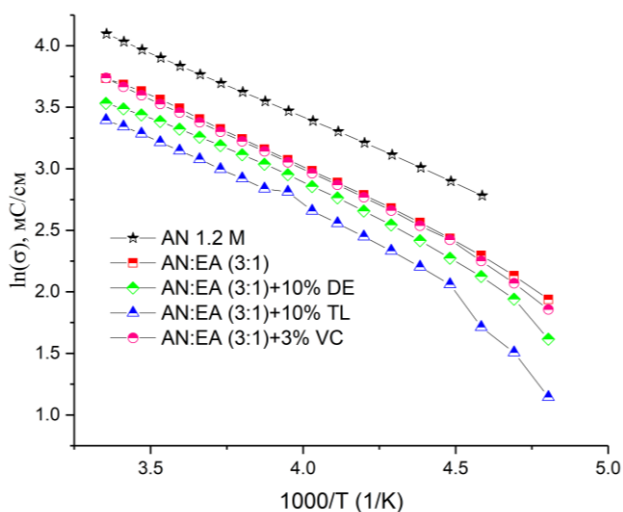
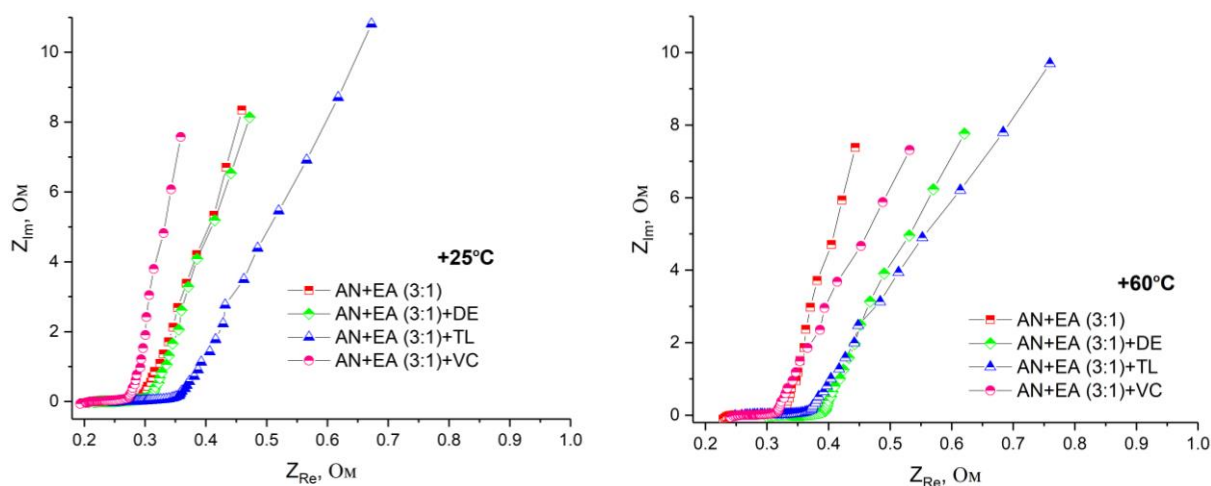


Рисунок 8 – Температурная зависимость ионной проводимости электролитов с объемной долей толуола и диэтилового эфира 10 об.%, и винилен карбоната 3,0 об.%

Для изучения температурной стабильности, то есть способности функционировать при указанных диапазонах температур исследуемых электролитов нами были измерены температурные зависимости электропроводности этих электролитов. На рисунке 8, представлен график зависимости электропроводности от температуры для смеси электролитов с добавками на основе толуола, диэтилового эфира и винилен карбоната. Как видно из рисунка, исходной электролит (без добавок) имеет самое высокое значение электропроводности в диапазоне указанных температур. Добавление этилацетата (EA) приводит к снижению температуры плавления электролита, и возможности эксплуатации его при еще более низких температурах. Добавки, такие как диэтиловый эфир, толуол и винилен карбонат 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 TL наблюдается отклонение от Аррениусовской зависимости при температуре ниже $-50^{\circ}C$. Это явление можно объяснить падением растворимости солей или образованием ионных пар в присутствии низкополярного компонента.

С целью оценки внутреннего сопротивления (ESR) ячеек СК на основе смеси электролитов были сняты спектры электрохимического импеданса (EIS). На рисунке 9, 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 ESR 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 $\text{AN+30\%EA}$ и $\text{AN+EA}(3:1)+3\%\text{VC}$ и $\text{AN+30\%EA}(3:1)+10\%\text{DE}$ обладает наименьшими ESR при -65°C . Отличительной чертой обладает электролитная смесь на основе толуола. При низких частотах ($<1\text{Гц}$), где для спектра характерна линейная зависимость мнимой части импеданса от действительной, соответствует поведению двойнослойного конденсатора. Для этой смеси при низких температурах кривая импеданса имеет большой 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. Ожидается, добавки снижают электропроводность электролитов и ESR ячеек при низких температурах.



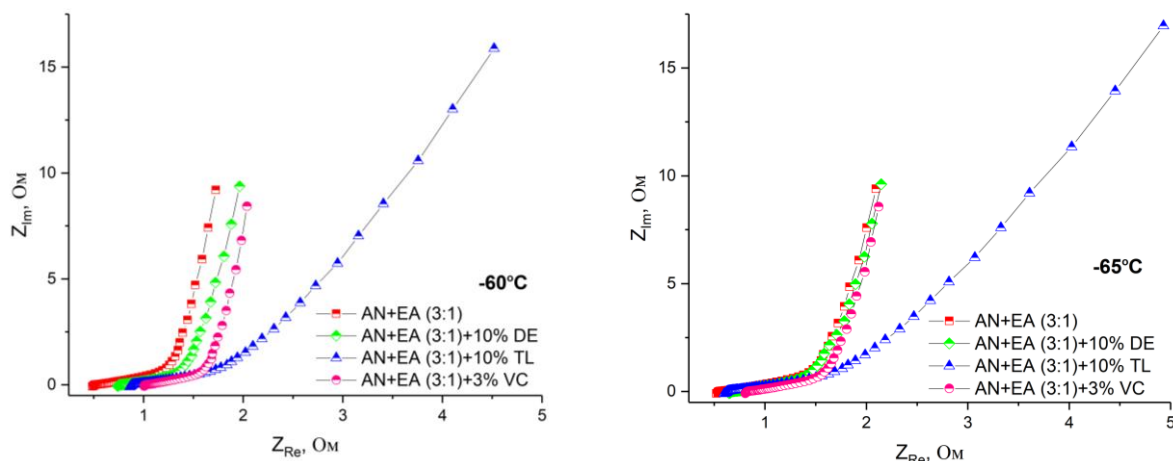


Рисунок 9. Графики Найквиста ячеек СК на основе электролитов с различными добавками. Концентрация соли ТЕМА BF_4 1,2 М (объемная доля этилацетата в электролите 30%).

Рисунок 10 показывает графики зависимости R_{el} и C_{dl} от температуры, полученные после аппроксимации кривых импеданса (на основе обобщённой модели импедансной поры). Была получена очень хорошая аппроксимация экспериментальных данных с расчетной моделью (χ^2 — квадратная функция была около $5 \cdot 10^{-4}$). Значения C_{dl} были получены с помощью формулы $C_{dl} = Q_{dl} \omega \gamma - 1 \sin(\gamma\pi/2)$ при частоте 0,01 Гц. Сопротивление электролита в порах (R_{el}) начинает расти экспоненциально с понижением температуры. Данное сопротивление является характеристикой низкочастотного импеданса. Видно, что третья добавка никак не повлияла на сопротивление электролита в порах, за исключением добавки с толуолом. Значения емкости всех образцов, за исключением ячейки с электролитом с содержанием толуола практически не зависит от температуры указанного диапазона. Для электролитов с добавками наблюдается частичное повышение емкости при увеличении температуры

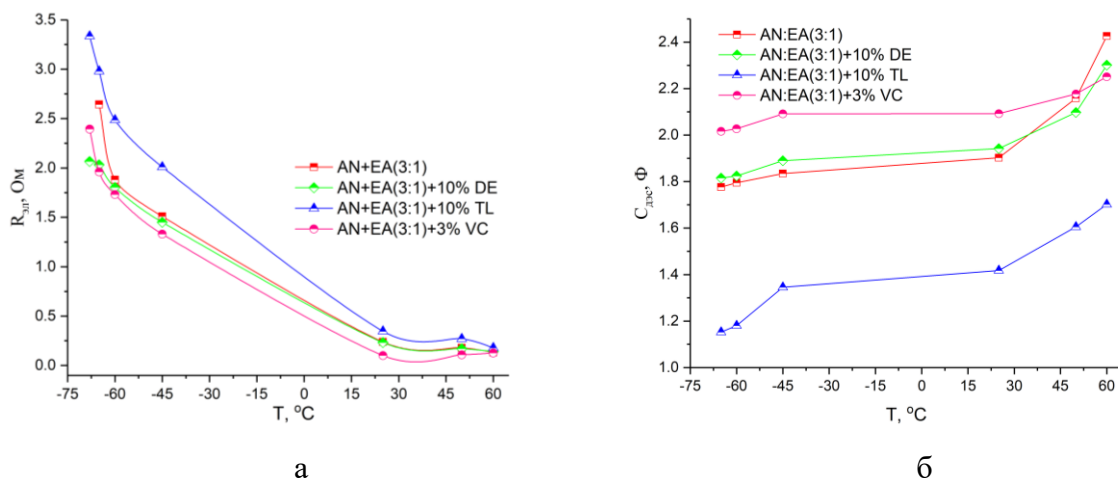


Рисунок 10. Температурная зависимость электрохимических параметров ячеек СК (а) R_{el} , и (б) C_{dl} , полученных после аппроксимации экспериментальных данных.

На рисунке 11 приведены зависимости абсолютной и 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 (рис. 11а). 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 рис. 11б). 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.

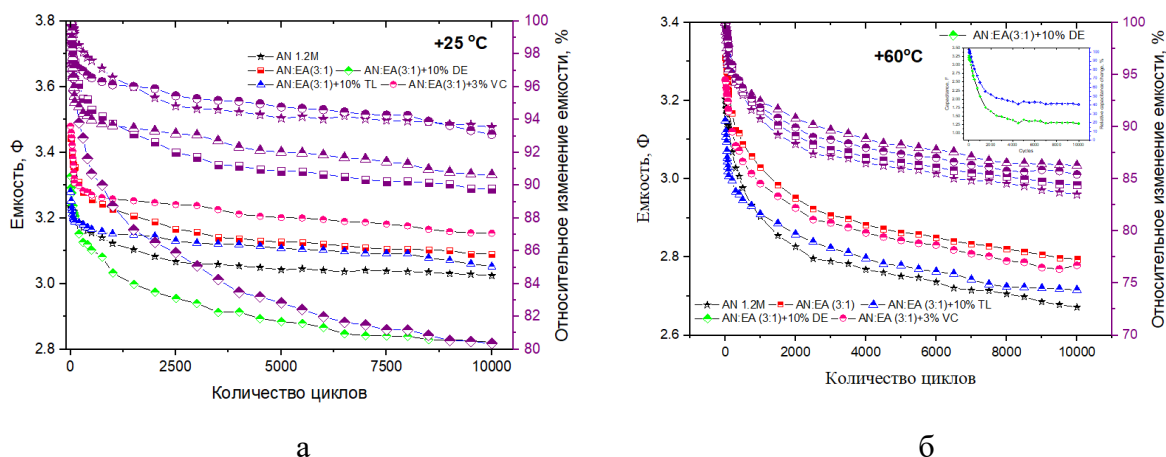
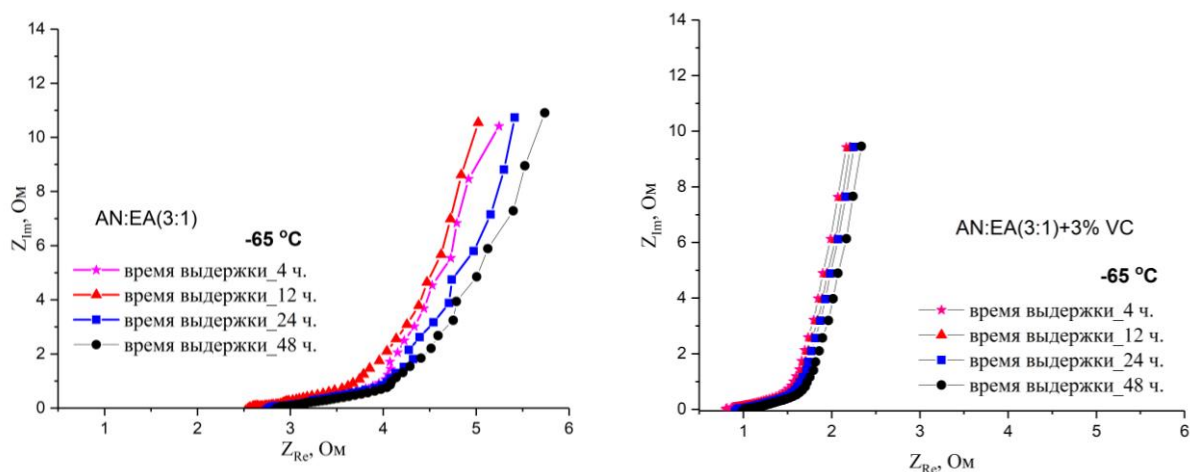


Рисунок 11. Зависимость абсолютной и относительной емкости ячеек на основе смеси электролитов от циклов заряда-разряда при температуре: а) +25 и б) +60 °С.

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 $-65\text{ }^{\circ}\text{C}$. На рисунке 12 представлены кривые Найквиста данных ячеек, снятых при разных временах выдержки. Показано, что для ячеек с базовым электролитом AN+EA(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+EA(3:1) и AN+EA(3:1)+3%VC при выдержке более 3 часов наблюдается скачкообразное увеличение ESR, хотя для ячейки с электролитом AN+EA(3:1)+3%VC значение ESR почти в 2 раза ниже чем ячейки на базе AN+EA(3:1). Дальнейшее увеличение времени выдержки также способствует увеличению ESR. 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+EA(3:1)+10%TL проявляет хорошую стойкость при длительной выдержке – увеличение внутреннего сопротивления незначительно. Для ячеек с электролитом AN+(3:1)EA+3%DE все кривые Найквиста практически не зависят от времени выдержки, что указывает на стабильность данного электролита. Несмотря на то, что добавка толуола в электролитную смесь увеличивает ESR ячейки, его присутствие стабилизирует работу СК при длительной выдержке, что является немаловажным показателем эффективности применения данного растворителя в этих условиях.



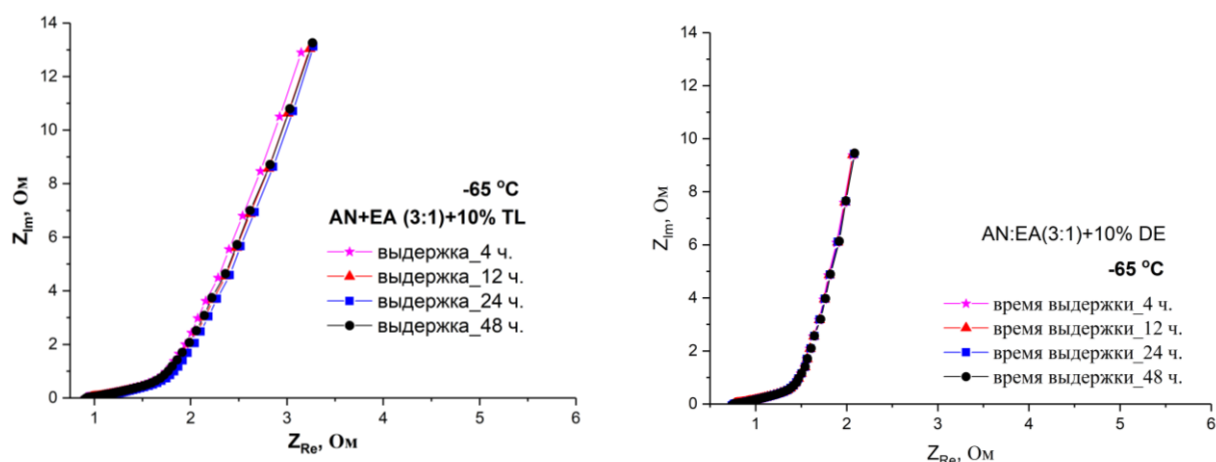


Рисунок 12. Кривые Найквиста для ячеек с содержанием электролитов на основе добавок при разных временах выдержки. Температура среды нахождения ячеек равно $-65\text{ }^{\circ}\text{C}$.

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 $-68\text{ }^{\circ}\text{C}$ (рис. 13). 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 (рис. 13а). Для спектра ячейки с электролитом на основе винилена карбоната 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 ESR 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.

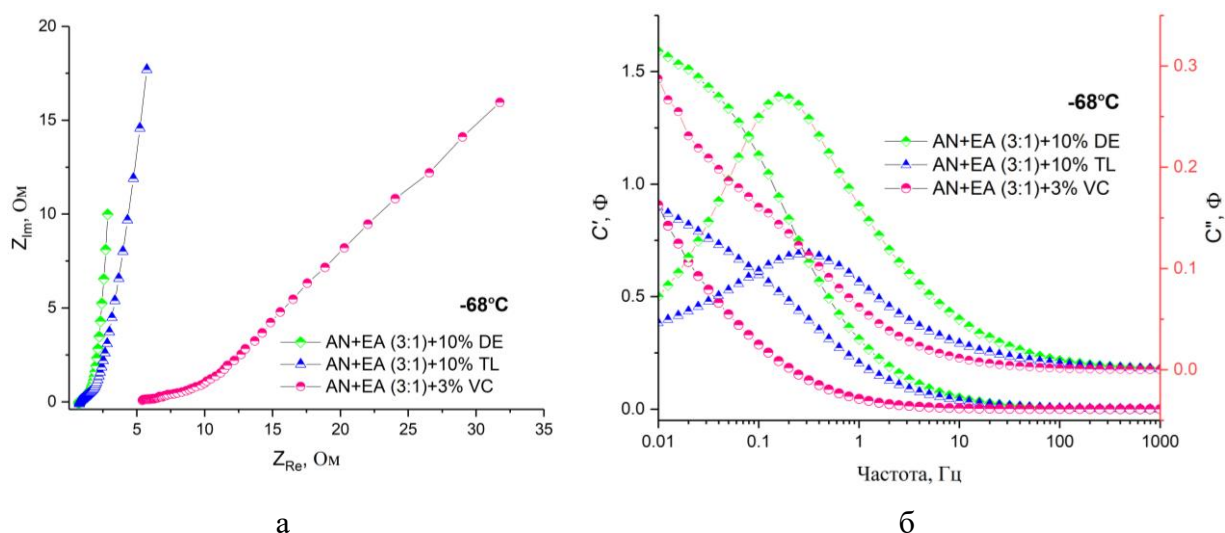


Рисунок 13. Кривые импеданса ячеек СК с электролитами на основе ацетонитрила и этилацетата с различными добавками (толуол, диэтиловый эфир и винилен карбонат): а) Графики Найквиста, б) действительная и мнимая части емкости как функция частоты.

В данном разделе приведены варианты использования исследуемых органических электролитов, апробированные на элементах СК, выпускаемых российским производителем СК ООО «ТЭЭМП». Ниже на рисунке 14 приведены зависимости абсолютной емкости элементов 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 -65°C . Из рисунка 12а видно, что емкость элементах на основе этих электролитов сохраняется практически неизменной на протяжении более 1000 циклов заряда-разряда при температуре $+25^{\circ}\text{C}$, демонстрируя характеристики лучше, чем на лабораторных ячейках.

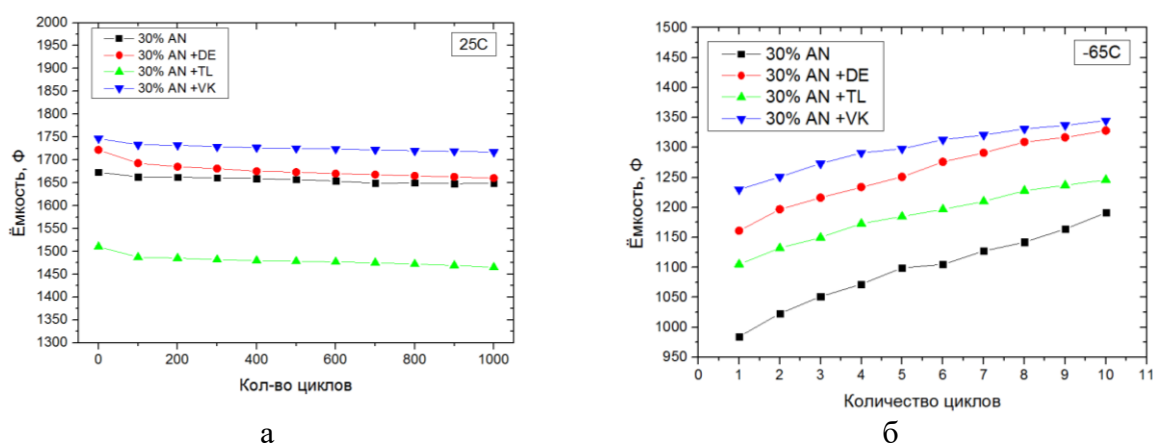


Рисунок 14. Зависимость абсолютной емкости полноразмерных ячеек на основе смеси электролитов от циклов заряда-разряда при температурах $+25$ (а) и -65°C (б).

Для всех образцов наблюдается рост емкости по мере роста количества циклов заряда-разряда при -65°C (рис.12б). Связано это, наверное, с тем, что элементах применяются большие токи (50А), которые вызывают джоулев нагрев в конструкциях

элементов, 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.

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

Таблица 5. Характеристики свойств разработанных электролитов и ячеек СК с этими электролитами в сравнении 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.

ВЫВОДЫ

Разработаны неводные электролиты на основе двухкомпонентных и трехкомпонентных систем апротонных растворителей и тетрафторобората метилтриэтиламмония (TEMABF₄) в качестве ионогена 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 ТЕМАВF₄ 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 емкость СК с разработанным электролитом при –60 °С снижается не более чем на 10% по сравнению с емкостью 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 ТЕМАВF₄ 1,2 М (электролит Э-2) обеспечивает наиболее высокие емкостные 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 $-58\text{ }^{\circ}\text{C}$; с электролитом Э-2 при температуре $-60\text{ }^{\circ}\text{C}$;

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

СПИСОК ПУБЛИКАЦИЙ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ

1. Tabarov, F.S, **Galimzyanov, R.R.**, Krechetov, I.S., Galimzyanov T.R, Lisitsin, A.V. Boboev I.R., Stakhanova, S.V. Vinylene carbonate, toluene and diethyl ether as electrolyte additives for a wide-temperature range operating of EDLCs. *Journal of Power Sources*. 2023, T.560, C.232658
2. **Galimzyanov R.R.**, Krechetov I.S., Kalashnik A.T., Astakhov M.V., Lisitsin A.V., Stakhanova S.V., Rychagov A.Y., Galimzyanov T.R., Tabarov F.S. Electrolyte mixture based on acetonitrile and ethyl acetate for a wide temperature range performance of the supercapacitors. *Journal of Power Sources*. 2021. T. 495. C. 229442.
3. **Галимзянов Р.Р.**, Табаров Ф.С., Стаханова С.В., Кречетов И.С., Астахов М.В. Органические электролиты для суперконденсаторов с расширенной нижней границей температурного интервала эксплуатации. *Успехи в химии и химической технологии*. 2021. Т. 35. № 8 (243). С. 47-49.
4. Астахов М.В., Пунтусова Л. А., **Галимзянов Р.Р.**, Кречетов И.С., Лисицын А.В., Свириденкова Н.В., Стаханова С.В. Многокомпонентные неводные электролиты для работы суперконденсаторов при повышенных температурах. *Бутлеровские сообщения*. 2020. Т. 61. № 1. С. 67-75.
5. Kalashnik A.T., **Galimzyanov R.R.**, Stakhanova S.V., Krechetov I.S., Klimont A.A., Kundu M., Astakhov M.V., Zaitseva O.V. Degradation processes, leading to the generation of gas in a deep polarization of supercapacitors with organic electrolytes. *Reviews on Advanced Materials Science*. 2017. T. 50. № 1-2. C. 62-68.
6. Влияние кислородсодержащих поверхностных функциональных групп углеродных электродов на саморазряд суперконденсаторов / С. В. Стаханова, М. В. Астахов, А. А. Климонт и др. // Бутлеровские сообщения. — 2015. — Т. 41, № 1. — С. 67–73.

Материалы конференций

1. Многокомпонентные неводные электролиты для эксплуатации суперконденсаторов в расширенном интервале температур. Стаханова С. В., Кречетов И.С., Свириденкова Н.В., Статник К.Г., **Галимзянов Р.Р.**, Астахов М.В. В сборнике: *Альтернативная и интеллектуальная энергетика. Материалы II Международной научно-практической конференции*. 2020. С. 112-113.
2. Development of a non-aqueous acetonitrile-based electrolyte for double-layer symmetric supercapacitors with low temperature operational limit down to $-60\text{ }^{\circ}\text{C}$. Zaitseva O.V., Stakhanova S.V., **Galimzyanov R.R.**, Kalashnik A.T., Astakhov M.V. В книге: *XV International Conference on Intergranular and Interphase Boundaries in Materials (iib-2016)*. Book of abstracts. 2016. С. 208-209.

3. Изучение деградиационных процессов в суперконденсаторах на основе пропиленкарбоната в процессе эксплуатации. **Галимзянов Р.Р.**, Калашник А.Т., Стаханова С. В., Астахов М. В., Зайцева О.В., Климонт А.А., Кречетов И.С. В книге: *Электромеханика, электротехнологии, электротехнические материалы и компоненты. Труды МКЭЭЭ-2016*. 2016. С. 71-73.
4. Многокомпонентные неводные электролиты для работы суперконденсаторов при экстремально низких температурах. Стаханова С.В., **Галимзянов Р.Р.**, Зайцева О.В., Калашник А.Т., Кречетов И.С., Астахов М.В. В книге: *V Международная конференция-школа по химической технологии. сборник тезисов докладов сателлитной конференции XX Менделеевского съезда по общей и прикладной химии*. 2016. С. 580-582.

Патенты

1. Патент № 2782246 С1 Российская Федерация, МПК H01G 11/58. Электролит для двухслойного электрохимического конденсатора и способ его приготовления: № 2022105901 : заявл. 05.03.2022 : опубл. 25.10.2022 / М. В. Астахов, **Р. Р. Галимзянов**, И. И. Кочетов [и др.]; заявитель Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования "Российский химико-технологический университет имени Д. И. Менделеева". – EDN YKMIGK.