
НОВЫЕ ВЕЩЕСТВА,
МАТЕРИАЛЫ И ПОКРЫТИЯ

УДК 544

ВЫСОКОПОРИСТЫЙ ЭЛЕКТРОДНЫЙ МАТЕРИАЛ
ДЛЯ ГИБРИДНЫХ КОНДЕНСАТОРОВ
ВЫСОКОЙ УДЕЛЬНОЙ ЭНЕРГОЕМКОСТИ¹

© 2024 г. В. В. Слепцов^a, А. О. Дителева^{a,*}, Д. Ю. Кукушкин^a, Р. А. Цырков^a, В. И. Кузькин^a

^aМосковский авиационный институт, Волоколамское шоссе, д. 4, Москва, 125993 Россия

*e-mail: anna.diteleva@mail.ru

Поступила в редакцию 21.03.2024 г.

После доработки 05.09.2024 г.

Принята к публикации 20.11.2024 г.

Разработан электродный материал на основе высокопористого углеродного материала для гибридных конденсаторов, превышающих параметры существующих суперконденсаторов. Показаны основные конструктивные и технологические решения для создания электродных материалов, обеспечивающие принципиальную возможность получения удельной энергоемкости гибридных конденсаторов свыше 300 Вт·ч/кг. Также приведена разработанная тонкопленочная нанотехнология изготовления таких электродных материалов для гибридных конденсаторов.

Ключевые слова: электродный материал, гибридный конденсатор, углеродная матрица, тонкопленочная технология, нанотехнологии

DOI: 10.31857/S0044185624050125, EDN: MSXWSW

ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время максимальная удельная энергоемкость достигнута у литиевых химических источников тока (ХИТ) и составляет 260 Вт·ч/кг, у конденсаторов – 5–10 Вт·ч/кг. Традиционная толстопленочная технология производства ХИТ и конденсаторных структур уже в течение более 10 лет не обеспечивает необходимой динамики роста удельной энергоемкости ХИТ и сверхъемких конденсаторных структур, и также наблюдается тенденция существенного снижения удельной энергоемкости с целью повышения уровня безопасности и долговременности функционирования [1–4].

Для развития аккумуляторов с удельной энергоемкостью более 300 Вт·ч/кг перспективной является разработка новых электродных материалов, представляющих из себя

углеродную матрицу с высокой удельной поверхностью, в которой встраивается активный материал. В качестве электродных материалов доминирующее положение сейчас занимают углеродные материалы (графит, аморфный углерод). Альтернативой аноду на основе графита выделяют более безопасные аноды на основе титаната лития, которые способны выдержать большое количество циклов заряда-разряда (до 7000 циклов). Усовершенствование такого материала возможно за счет покрытия наноразмерных частиц титаната лития электропроводящим (например, углеродным) слоем или за счет распределения частиц титаната в объеме углеродистой матрицы [5–8].

Электродный материал может представлять из себя углеродную матрицу с высокой удельной поверхностью, которая заполняется функциональными материалами в виде химически активных и сопутствующих материалов (Li и его сплавы, Si, Al, Na, Sn, Mg, Zn, Ni, Co, Ag и ряд других материалов и их соединений).

¹ Работа выполнена в рамках государственного задания Минобрнауки России, номер темы FSFF-2023-0008.

Актуальной и своевременной является разработка конструкции и тонкопленочной нанотехнологии изготовления гибридных конденсаторных структур, в которых электрическая энергия накапливается как в двойном электрическом слое, так и за счет протекания электрохимического процесса.

Целью работы являлась разработка соответствующего электродного материала и технологии его изготовления для гибридных конденсаторов, обеспечивающих возможность накопления электрической энергии с удельной энергоемкостью свыше 300 Вт·ч/кг.

Для решения достижения поставленной цели решались следующие задачи:

1. Разработка и создание лабораторной тонкопленочной нанотехнологии изготовления электродных материалов для гибридных конденсаторов.

2. Создание электродные материалы из высокопористого углеродного материала по разработанной тонкопленочной нанотехнологии и на их основе изготовление ионисторов с удельной энергоемкостью более 10 Вт·час/кг и рабочим напряжением более 4В, которые являются основой для создания гибридных конденсаторов с высокой удельной энергоемкостью.

3. Теоретическое и экспериментальное обоснование возможности накопления удельной энергоемкости более 300 Вт·час/кг в таких гибридных конденсаторах по разработанной модели электродного материала.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Разработанная модель электродного материала [10] представляет из себя электродный материал на основе токопроводящей углеродной матрицы с высокой удельной поверхностью с туннельно-тонким слоем диэлектрика с высокой диэлектрической проницаемостью и наноструктурированным химически активным материалом, изготовленным по тонкопленочной технологии. Конденсатор с такими электродами является гибридным конденсатором, в котором энергия накапливается как в ДЭС, так и за счет протекания химических реакций.

На основании разработанной модели перспективного электродного материала были созданы электродные материалы на основе высокопористого (1200 м²/г) углеродного волокна типа “Бусофит” (рис. 1), производства

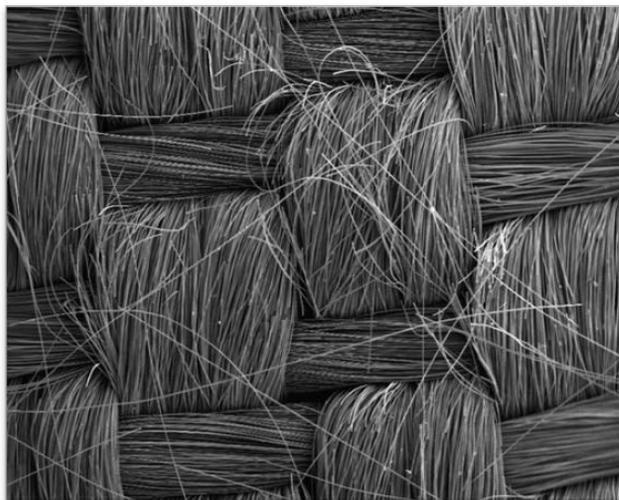


Рис. 1. Углеродное волокно типа “Бусофит”.

“Химволокно” (Белоруссия). Для создания такого электродного материала использовалась разработанная тонкопленочная нанотехнология, которая обеспечивает нанесение функциональных и вспомогательных наноструктур на поверхность углеродной матрицы с высокой удельной поверхностью (600–1000 м²/г и выше); формирует наночастицы материалов и позиционирует их на поверхность углеродной матрицы; позволяет создавать материалы с высокой диэлектрической проницаемостью (более 10⁵).

Металлизация углеродной матрицы происходила в два этапа. На первом этапе наносился слой титана в вакууме по магнетронной технологии на рулонной установке типа УМРМ-1. Титан выбран как материал, имеющий низкие весовые характеристики и обеспечивающий, в дальнейшем, формирование на его основе полититанатов натрия и калия, а также являющимся безопасным для использования его в накопителях энергии. Металлизированное титаном волокно типа “Бусофит” представлено на рис. 2. Титан покрывает всю поверхность нити Бусофита и толщина покрытия составила ~2,5 мкм. Пленка титана состояла из слоев проводящего титана, а также оксидной диэлектрической пленки.

Для формирования туннельно-тонкого диэлектрика на высокопористой матрице перспективно использовать полититанаты калия. Обработка металлизированного титаном волокна типа “Бусофит” в кислотных и щелочных растворах позволила получить покрытие с высокой диэлектрической проницаемостью

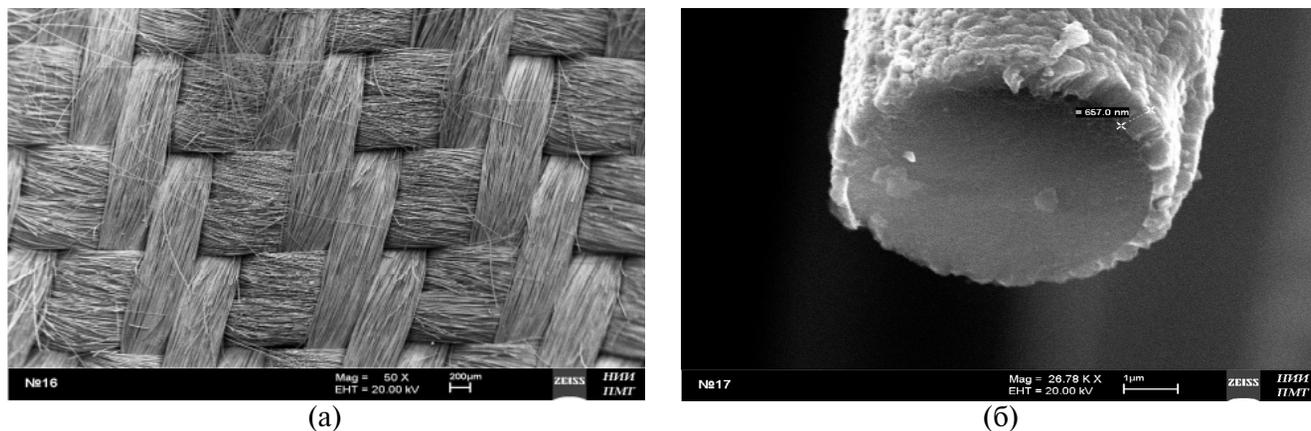


Рис. 2. Металлизированное титаном волокно (а) типа “Бусофит” и отдельно взятая нить (б).

(более 10^6) [11]. Поверхность пленки титана после обработки состояла как из слоев проводящего титана и оксидной диэлектрической пленки, так и пористого слоя тетратитаната калия (рис. 3). Таким образом, на данном этапе электродный материал являлся углеродной матрицей с высокой удельной поверхностью с туннельно-тонким слоем диэлектрика, имеющим высокую диэлектрической проницаемость.

На втором этапе для формирования более глубоких слоев и нужной наноструктуры, использовалась электроимпульсная технология, которая позволяет одновременно формировать наночастицы и позиционировать их на поверхность углеродной матрицы. На электродный модуль, изготовленного из необходимого для получения наночастиц материала, крепится оснастка из ABS-пластика, на которую закрепляется обрабатываемый материал Бусофит (рис. 4). Система заполняется дистиллированной водой и между электродами подаются мощные импульсы электрического тока, которые вызывают эрозию электродов и образование наночастиц диспергируемого материала, который осаждается на материал. С помощью электроимпульсной технологии получилось нанести тонкопленочное покрытие на пористый углеродный материал Бусофит, а также получить покрытие с высокой удельной поверхностью.

Были нанесены наночастицы серебра, магния, цинка, алюминия и титана (рис. 5). Такой пористый углеродный материал, металлизированный титаном и наночастицами, является гибкой матрицей, на основе которой можно создать слой с высокой диэлектрической проницаемостью, что также соответствует разработанная тонкопленочная нанотехнология.

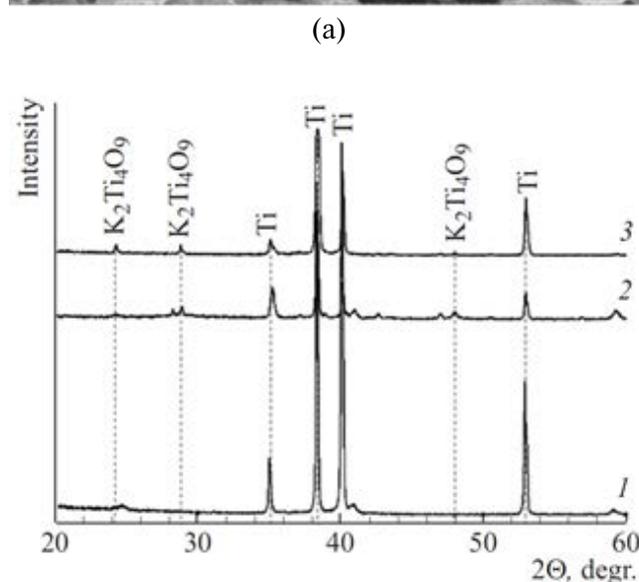
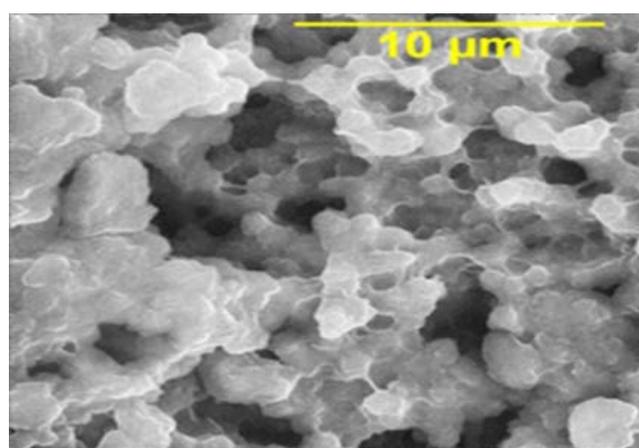


Рис. 3. Модифицированная поверхность пленки титана, состоящая из слоев проводящего титана, оксидной диэлектрической пленки и пористого слоя тетратитаната калия.



Рис. 4. Электроимпульсная установка для получения и одновременного позиционирования наночастиц в углеродную матрицу.

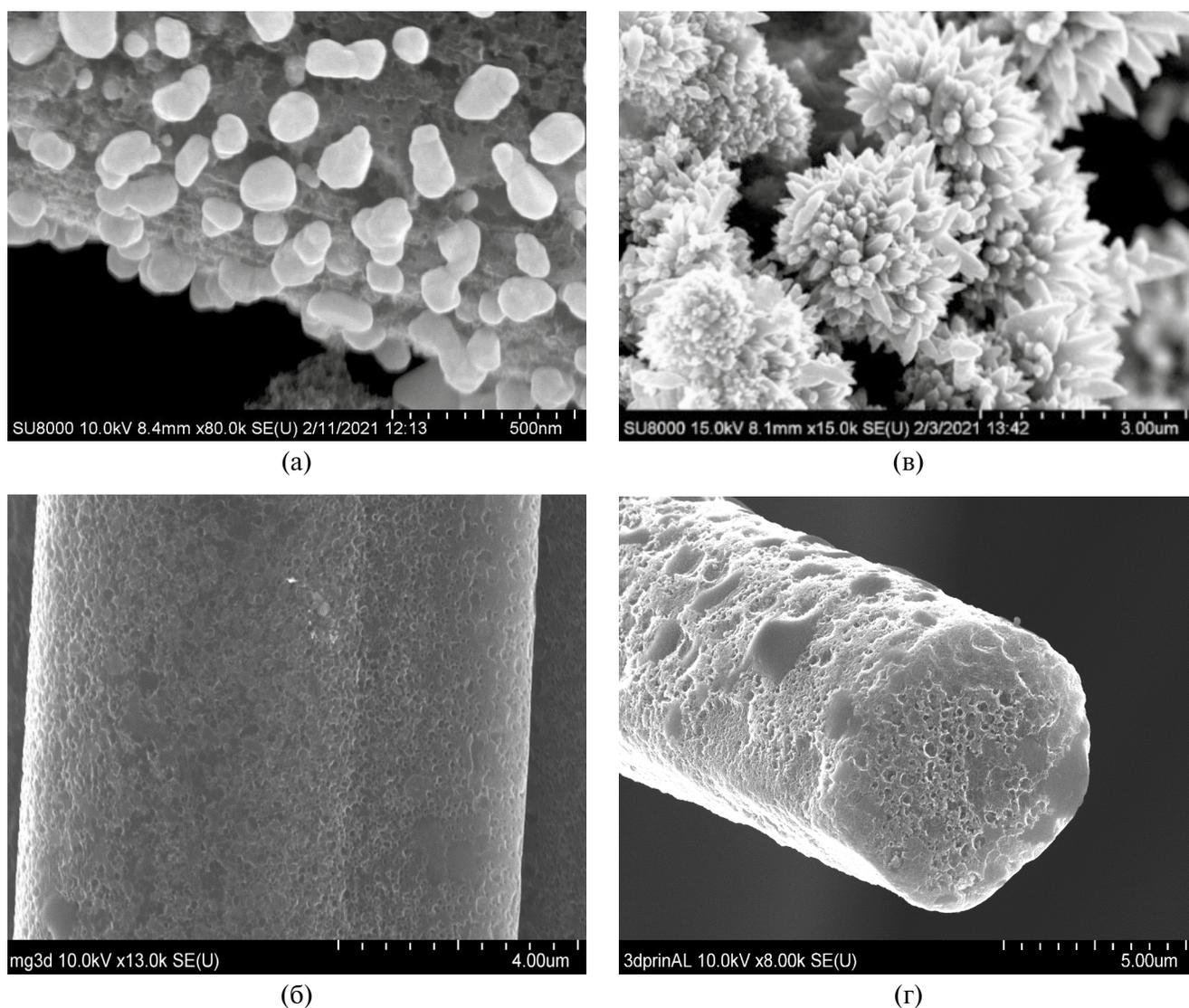


Рис. 5. Сформированные наноструктуры из наночастиц серебра (а), магния (б), цинка (в), алюминия (г) на нитях углеродного волокна Бусофит по тонкопленочной нанотехнологии.

Также разработанная технология позволяет работать с высокопористыми материалами и осаждать наночастицы в объеме такого материала.

На основе изготовленного электродного материала были изготовлены ячейки гибридных конденсаторов. Удельная энергоёмкость изготовленных гибридных конденсаторов, металлизированных только титаном составила ~21 Вт·ч/кг с рабочим напряжением 4,5В на полимерном электролите. Гибридные конденсаторы со слоем тетратитаната калия показали их устойчивую работу при 6 В. Нанесение наночастиц серебра по электроимпульсной технологии на поверхность металлизированного титаном электродного материала позволило снизить в на 70% и увеличить удельную энергоёмкость на 32%. Таким образом, полученные результаты разработанного гибридного конденсатора превышают параметры существующих суперконденсаторов, удельная энергоёмкость которых составляет 5–10 Вт·ч/кг и рабочее напряжение 4,5 В, и показывают перспективу создания электродных материалов на основе токопроводящей высокопористой углеродной матрицы с туннельно-тонким слоем диэлектрика, изготовленной по разработанной тонкопленочной нанотехнологии.

Достижение удельной энергоёмкости свыше 300 Вт·ч/кг возможно при добавлении в такой электродный материал химически

активного материала. Ячейки с такими электродными материалами являются гибридными конденсаторами, в которых энергия накапливается как в ДЭС, так и за счет протекания химических реакций. По разработанной математической модели были рассчитано, что при добавлении химически активного материала $\text{LiNi}_{0,8}\text{Co}_{0,15}\text{Al}_{0,05}\text{O}_2$ в разработанный электродный материал с туннельно-тонким диэлектриком (диэлектрической проницаемостью 10^2) теоретическая удельная энергоёмкость таких гибридных конденсаторов составит ~600 Вт·ч/кг на полимерном электролите (рис. 6).

При исследовании влияния роста рабочего напряжения на удельную энергоёмкость за счет роста толщины диэлектрика, было выявлено, что теоретическую удельную энергоёмкость свыше 1000 Вт·ч/кг можно получить при рабочем напряжении ячеек от 6В (рис. 7). Также рост удельной энергоёмкости свыше 1000 Вт·ч/кг связан с созданием гибридных конденсаторов с металл-воздушной системой. Для гибридного конденсатора с туннельно-тонким диэлектриком (диэлектрической проницаемостью 10^2) на полимерном электролите с металл-воздушной системой LiO_2 теоретическая удельная энергоёмкость составила ~5,5 кВт·ч/кг (рис. 8), что во многом превышает параметры литиевых химических источников тока.

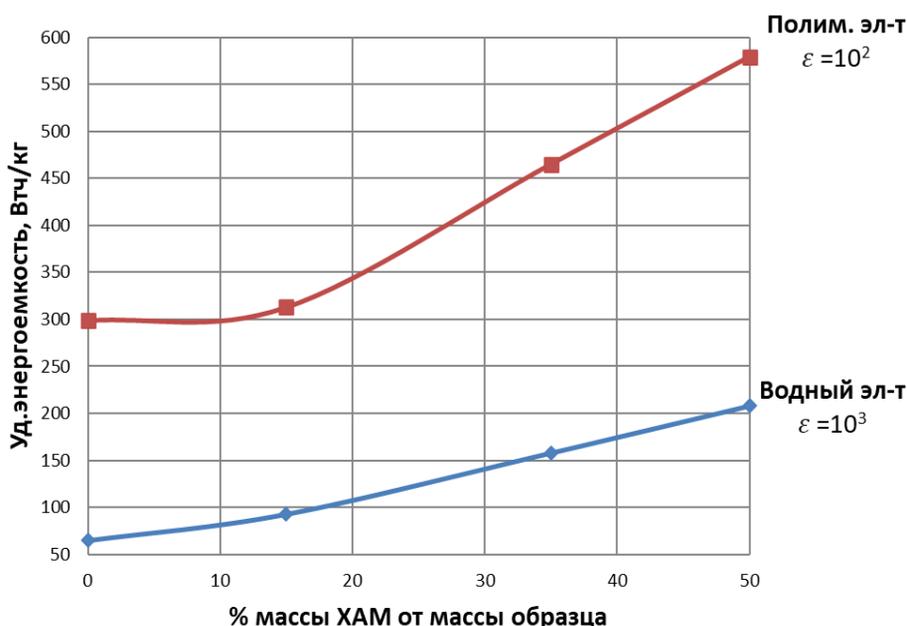


Рис. 6. Зависимость теоретических удельных энергоёмкостей гибридных конденсаторов с туннельнотонким диэлектриком при добавлении химически активного материала $\text{LiNi}_{0,8}\text{Co}_{0,15}\text{Al}_{0,05}\text{O}_2$.

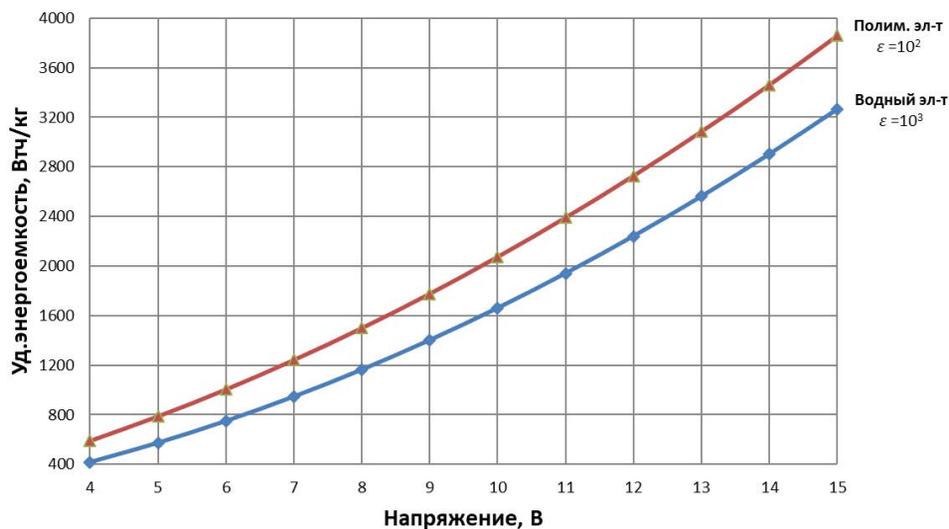


Рис. 7. Зависимость теоретических удельных энергоемкостей гибридных конденсаторов при увеличении напряжения до 15В за счет роста толщины диэлектрика.

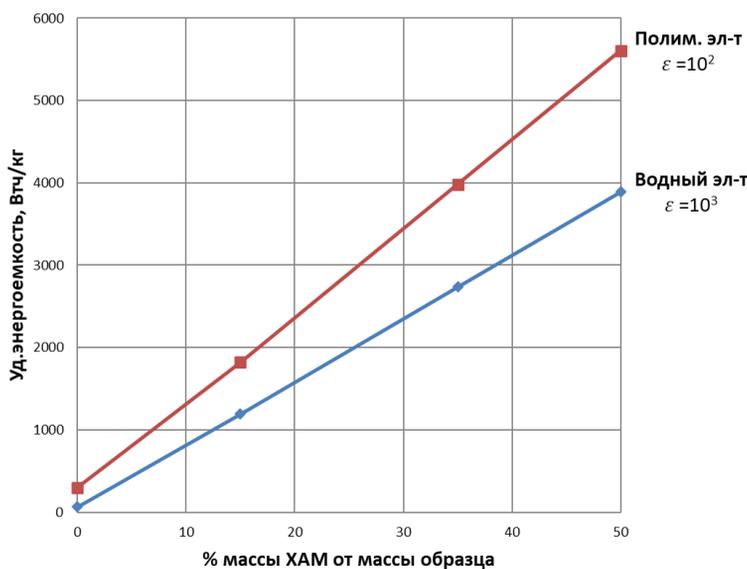


Рис. 8. Зависимости теоретических удельных энергоемкостей гибридных конденсаторов с металл-воздушной системой LiO_2 .

ВЫВОДЫ

Увеличение удельной энергоемкости конденсаторной структуры свыше 300 Вт·ч/кг может быть достигнуто за счет использования электродных материалов на основе токопроводящей углеродной матрицы с высокой удельной поверхностью (более 1000 м²/г) с туннельно-тонким слоем диэлектрика с высокой

диэлектрической проницаемостью (до 10⁵) и наноструктурированной химически активным материалом.

БЛАГОДАРНОСТИ

Работа выполнена в рамках государственного задания Минобрнауки России, номер темы FSFF-2023–0008.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Козадеров О.А.* Современные химические источники тока / Учебное пособие 2-е изд. стер. Санкт-Петербург: Лань. 2017. ISBN 978-5-8114-2121-3.
2. *Ji Ung Choi, Natalia Voronina.* Recent Progress and Perspective of Advanced High-Energy Co-Less Ni-Rich Cathodes for Li-Ion Batteries: Yesterday, Today, and Tomorrow. // *Adv. Energy Mater.* 2020. V. 10. 2002027.
3. *Кицюк Е.П.* Исследование и разработка процессов формирования наноструктурированных электродов электрохимических устройств накопления энергии. // Дис. к-та тех. Наук: 05.27.06. Москва. 2017.
4. *Reitz C., Breitung B., Schneider A., Wang D., Von L.M., Leichtwei T., Janek J, Hahn H., Brezesinski T.* Hierarchical carbon with high nitrogen doping level: a versatile anode and cathode host material for long-life lithium-ion and lithium-sulfur batteries // *ACS Appl. Mater. Interfaces.* 2016 г.
5. *Корнилов Д.Ю.* Оксид графена — новый электродный наноматериал для химических источников тока // Дис. д-ра тех. наук: 05.16.08. Москва. 2020 г.
6. *Громов Д.Г., Галперин В.А., Лебедев Е.А., Кицюк Е.П.* Развитие электрохимических накопителей электрической энергии на основе наноструктур // Нанотехнологии в электронике. Москва: Техносфера. 2015.
7. *Hui Shao, Yih-Chyng Wu.* Nanoporous carbon for electrochemical capacitive energy storage // *Chem. Soc. Rev.* 2020. V. 49. P. 3005–3039.
8. *Andres Velasco, Yu Kyoung Ryu.* Recent trends in graphene supercapacitors: from large area to micro-supercapacitors // *Sustainable Energy Fuels.* 2021. V. 5. P. 1235–1254.
9. *Elinson V. M., Shchur P. A.* Antiadhesion fluorocarbon coatings with induced surface charge for protection against biodegradation // *High Temperature Material Processes: An International Quarterly of High-Tech-nology Plasma Processes.* 2023. V. 27. №. 4. С. 33–38. DOI: 10.1615/HighTempMatProc.v27.i4.40
10. *Слепцов В.В., Гоффман В.Г., Дителева А.О., Ревенок Т.В., Дителева Е.О.* Физическая модель электродного материала для гибридных конденсаторов // *Физикохимия поверхности и защита материалов.* 2023. Т. 59. № 2. С. 1–6. DOI: 10.31857/S0044185623700171
11. *Гоффман В.Г., Слепцов В.В., Гороховский А.В., Горшков Н.В., Ковычева Н.Н., Севрюгин А.В., Викулова М.А., Байняшев А.М., Макарова А.Д., Ч. Зо Лвин.* Накопители энергии с бусофитовыми электродами, модифицированными титаном // *Электрохимическая энергетика.* 2020. Т.20. №1. С. 20–32. DOI: 10.18500/1608-4039-2020-20-1-20-32