

НАНОРАЗМЕРНЫЕ И НАНОСТРУКТУРИРОВАННЫЕ МАТЕРИАЛЫ И ПОКРЫТИЯ

ФИЗИЧЕСКАЯ МОДЕЛЬ ЭЛЕКТРОДНОГО МАТЕРИАЛА ДЛЯ ГИБРИДНЫХ КОНДЕНСАТОРОВ

© 2023 г. В. В. Слепцов¹, В. Г. Гоффман², А. О. Дителева^{1, *}, Т. В. Ревенок³, Е. О. Дителева¹

¹Московский авиационный институт,
Волоколамское шоссе, 4, Москва, 125993 Россия

²Саратовский государственный технический университет имени Ю.А. Гагарина,
ул. Политехническая, 77, Саратов, 410054 Россия

³Московский государственный строительный университет,
Ярославское шоссе, 26, Москва, 123337 Россия

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

Поступила в редакцию 08.04.2022 г.

После доработки 27.04.2022 г.

Принята к публикации 11.05.2022 г.

В данной работе представлены модель электродного материала для гибридного конденсатора и экспериментально подтвержденные пути улучшения параметров ячеек, такие как увеличение емкости ячейки, увеличение рабочего напряжения в ячейках с водным электролитом до 2.6 В, в два раза превышающий потенциал разложения воды, уменьшение внутреннего сопротивления. Также приведена технология изготовления электродных материалов для гибридных конденсаторов и обоснован ее выбор.

Ключевые слова: электродный материал, гибридный конденсатор, водный электролит, модель конденсатора, повышение напряжения, накопитель энергии, углеродная матрица

DOI: 10.31857/S0044185623700171, **EDN:** SYNCISI

ВВЕДЕНИЕ

Системы накопления, хранения и транспортировки электрической энергии, в основном, состоят из химических источников тока (ХИТ) и ионисторов. Перспектива развития этого научно-технического направления связана, в первую очередь, с ростом их удельной энергоемкости. В настоящее время максимальная удельная энергоемкость достигнута у литиевых ХИТ и составляет 260 Вт ч/кг [1–3]. Большая часть экспертов считает, что максимальное развитие мобильной энергетики требует создания источников тока с параметрами 500–1000 Вт ч/кг. Однако традиционная толстопленочная технология производства химических источников тока (ХИТ) и конденсаторных структур не обеспечивает необходимой динамики роста удельной энергоемкости ХИТ и высокоемких конденсаторных структур (СКС) [4].

Поэтому целью работы является создание базовых принципов конструкции и технологии изготовления электролитических ячеек, включая гибридные СКС, обеспечивающих принципиальную возможность накопления электрической энергии с удельной энергоемкостью для многоразовых ячеек — 350–500 Вт ч/кг на первом этапе и затем 1000 Вт ч/кг на втором этапе.

Для достижения поставленной цели необходимо решить следующие задачи:

1. Определить основные положения, обеспечивающие кратный рост скорости различных этапов электрохимического процесса в ячейке. Суть проблемы состоит в том, что для получения электрической энергии необходимо прохождение электрического тока по длинному, многостадийному пути, когда расстояние, проходимое электронами, существенно превышает размер атомов. Поэтому надо определить лимитирующие стадии этого процесса и способы их устранения.

2. Определить основные принципы конструирования нового поколения электродных материалов и технологии их изготовления. Рассмотреть наиболее безопасные и энергоемкие конструкции электролитических ячеек на их основе.

3. Разработать физико-химические основы базовых конструкций и технологий производства перспективных электролитических ячеек для накопления электрической энергии с удельной энергоемкостью для многоразовых ячеек — 350–500 Вт ч/кг на первом этапе и затем 1000 Вт ч/кг на втором этапе.

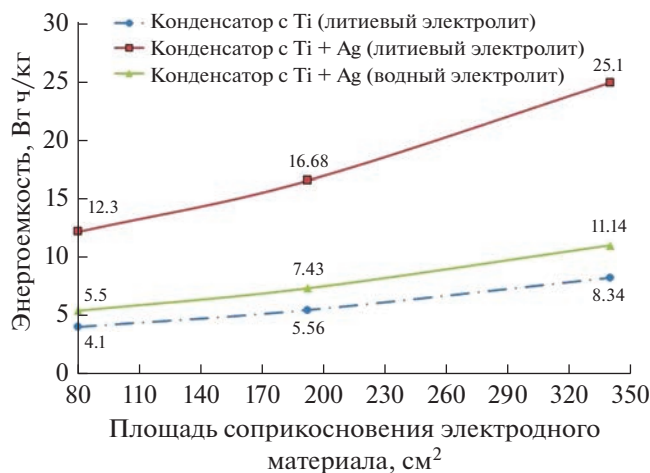


Рис. 1. Зависимость удельной энергоемкости конденсатора от площади электродного материала.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ЛИМИТИРУЮЩИХ СТАДИЙ НАКОПЛЕНИЯ ЭЛЕКТРИЧЕСКОЙ ЭНЕРГИИ В ЭЛЕКТРОЛИТИЧЕСКОЙ ЯЧЕЙКЕ, ВКЛЮЧАЯ ГИБРИДНЫЙ КОНДЕНСАТОР

Теоретическое рассмотрение процесса накопления электрической энергии в электродных материалах гибридных конденсаторов на основе термодинамического подхода, заключающегося в суммировании всех видов энергии в системе, позволяет записать формулу баланса энергии в гибридном конденсаторе в следующем виде [2]:

$$U = \Delta\chi = \frac{W}{e} = -\frac{K_B T}{e} \ln \frac{2\pi e^2}{(3\pi^2)^{\frac{1}{3}} \epsilon} \sqrt{\frac{2\pi m}{n^2 K_B}} + \text{const}, \quad (1)$$

где C — емкость, U_k — напряжение на конденсаторе, $\mu_i N_i$ — произведение химического потенциала на количество частиц, I_n — ток в нагрузке, U_n — напряжение в нагрузке, t — время разрядки или зарядки, I_k — ток в конденсаторе, R_{ESR} — сопротивление конденсатора.

Уравнение (1) характеризует идеальный гибридный конденсатор, в котором отсутствуют токи утечки. Для упрощения ситуации можно рассматривать работу такого конденсатора при минимальных временах зарядки и разрядки. После не сложных преобразований уравнение (1) можно представить в следующем виде:

$$I_n U_n t = \left(\frac{\epsilon \epsilon_0}{2d} U_k^2 + i U_k t - I_k^2 \frac{R_{ESR}}{S^2} t \right) S. \quad (2)$$

Величина R_{ESR} является суммой сопротивлений целого ряда элементов, входящих в состав гибридного конденсатора:

$$R_{ESR} = r_1 + r_2 + r_3 + r_4 + r_5,$$

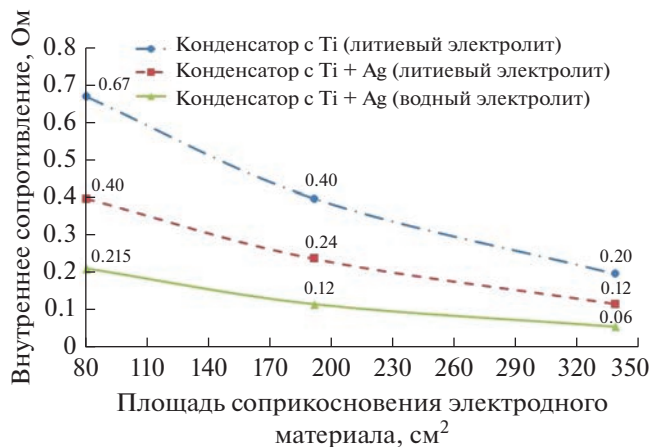


Рис. 2. Зависимость внутреннего сопротивления конденсатора (ESR) от площади соприкосновения электродных материалов.

где r_1 — сопротивление токосъемников, r_2 — сопротивление анода, r_3 — сопротивление катода, r_4 — сопротивление электролита, r_5 — сопротивление сепаратора.

Адекватность разрабатываемой модели наиболее просто показать на зависимости удельной энергоемкости (рис. 1) и внутреннего сопротивления от площади (рис. 2).

В связи с тем, что сопротивление токосъемников, электролита и сепаратора с ростом площади соприкосновения снижаются и перестают существенно влиять на емкость и внутреннее сопротивление (рис. 1 и рис. 2) можно сделать заключение о том, что лимитирующей стадией процесса тока переноса в электролитической ячейке является сопротивление электродных материалов. Одновременно рис. 1 и рис. 2 свидетельствуют о том, что слой титана не только снижает внутреннее сопротивление электролитической ячейки, но и повышает ее удельную энергоемкость. Проведенные исследования этого эффекта позволяют сделать заключение о том, что это происходит за счет электрохимических реакций на поверхности слоя титана [2, 14, 15].

В работе в качестве углеродной матрицы использовали материал типа “Бусофит”, выполненный в виде тканевой ленты [2–4].

Для снижения внутреннего сопротивления и увеличения удельной поверхности электродного материала в данной работе используется металлизация отдельных волокон углеродной матрицы титаном и серебром (рис. 3 и рис. 4). Локальная металлизация поверхности титана наночастицами серебра позволяет минимизировать электрическое сопротивление электродного материала при протекании электрохимического процесса на поверхности титана (рис. 3а).

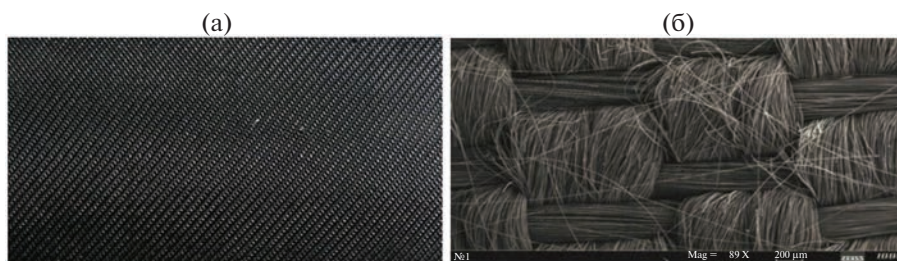


Рис. 3. Фотография исходной ткани типа “Бусофит” без покрытия. (а) Обычное фото, (б) снимок с электронного микроскопа.

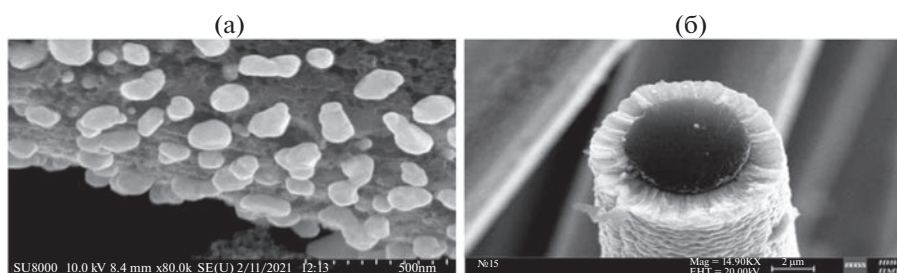


Рис. 4. Фотография ткани типа “Бусофит” с нанесенным слоем титана и серебра: (а) нить углеродной ткани с нанесенным слоем Ti и Ag; (б) нить углеродной ткани с нанесенным слоем Ti.

В статье рассматривается физическая модель гибридного конденсатора, где накопление энергии происходит по двум механизмам: за счет протекания электрохимической реакции и в двойном электрическом слое (ДЭС). Создание электродных материалов с высокоразвитой поверхностью повышает скорость электрохимических процессов в пересчете на геометрическую поверхность контакта химически активный материал — электролит, что приводит к снижению времени зарядки и тепловыделения (рис. 5).

На рис. 4б представлен электродный материал на основе углеродной ткани типа “Бусофит”, на который по тонкопленочной технологии был нанесен слой титана методом магнетронного распыления металла в вакууме. На рис. 3 показан исходный материал без металлизации. Оба материала использовались в качестве электродов для конденсаторов (рис. 1 и рис. 2). Видно, что энергоемкость конденсатора с металлизированными электродами растет, а внутреннее сопротивление (R_{ESR}) падает. При этом с ростом площади соприкосновения разница в удельной энергоемкости возрастает, а по внутреннему сопротивлению падает. Проведенные рентгенофазовые исследования показали, что в процессе зарядки конденсатора с металлизированными электродами на поверхности титана происходит обратимый электрохимический процесс. Перспективными материалами для заполнения углеродной матрицы являются Li и его сплавы, Si, Al, Na, Sn, Mg, Zn, Ti, Ni, Co, Ag

и др. [5–9]. Отличительной особенностью технологии производства таких конденсаторных структур является умение работать с материалами с высокоразвитой поверхностью (удельная поверхность достигай $1000 \text{ м}^2/\text{г}$ и более). Поэтому тонкопленочные нанотехнологии имеют существенно более широкие возможности в сравнении с традиционными толстопленочными техно-

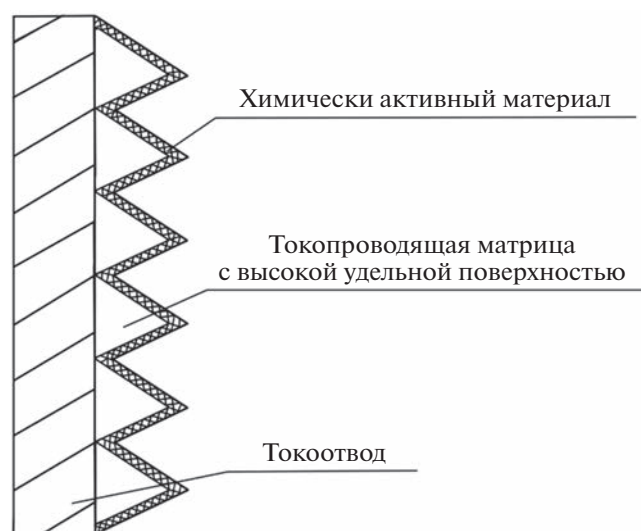


Рис. 5. Схематическое изображение конструкции ДЭС гибридного конденсатора.

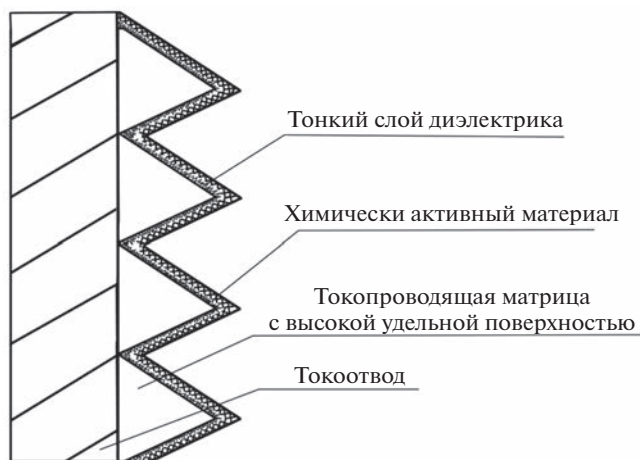


Рис. 6. Схематическое изображение конструкции ДЭС с тонким слоем диэлектрика для гибридного конденсатора.

логиями при создании перспективных конструкций электрохимических систем.

Второй важной задачей при разработке новых перспективных накопителей электрической энергии является увеличение рабочего напряжения. Анализ механизма возникновения разницы потенциалов на границе раздела в ДЭС в электролитических ячейках позволяет оценить максимальную величину рабочего напряжения в традиционном конденсаторе (ионисторе) и в ХИТ. Выражение (3) позволяет определить максимальное рабочее напряжение в электролитической ячейке [10, 11]:

$$U = \Delta\chi = \frac{W}{e} = -\frac{K_B T}{e} \ln \frac{2\pi e^2}{(3\pi^2)^{\frac{1}{3}} \epsilon} \sqrt{\frac{2\pi m}{n^2 K_B}} + \text{const}, \quad (3)$$

где W – работа выхода электрона; ϵ – диэлектрическая проницаемость ДЭС; m – масса электрона.

Из уравнения (3) следует, что поверхностный скачок потенциала с точностью до некоторой постоянной определяется работой выхода электрона в окружающую среду. Эта формула, полученная на основе квантово-механических представлений, согласуется с термодинамическими подходами к определению $\Delta\chi$ [10–12]. В соответствии с этим выражением максимальное значение рабочего напряжения ионистора не превышает 4.5 В при использовании полимерного электролита и не более 1.3 В при использовании водного электролита. Для традиционного ионистора и ХИТ на этом все механизмы роста рабочего напряжения заканчиваются. Для источников тока, изготовленных по тонкопленочной технологии, вариативность механизмов роста энергоёмкости существенно расширяется. Появляется возможность роста напряжения за счет формирования тонкого слоя диэлектрика на границе раз-

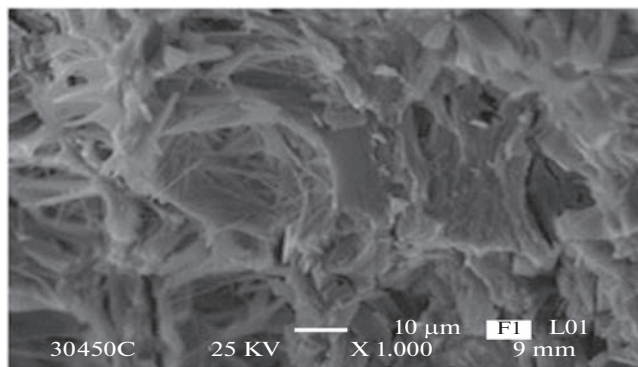


Рис. 7. Слой полититаната калия (ПТК), выращенный на титане.

дела электролит-проводящий материал с высокой удельной поверхностью (рис. 6).

При наноструктурировании поверхности электрода возникают дополнительные механизмы переноса электрического заряда свободными носителями, за счет эффектов туннелирования и токов смещения. В связи с этим, в ДЭС гибридного конденсатора, изготовленного по тонкопленочной технологии, можно создать тонкий слой диэлектрика, который позволит увеличить рабочее напряжение электролитической ячейки. Эта возможность появляется тоже только при создании конструкции СКС по тонкопленочным технологиям. При окислении слоя титана, расположенного на поверхности углеродной гибкой матрицы, до полититаната калия, появляется слой диэлектрика с высокой диэлектрической проницаемостью (рис. 7).

В результате растет удельная электрическая емкость и рабочее напряжение. Было проведено исследование накопителей энергии с модифицированными титаном бусофитовыми электродами с дополнительной обработкой последних в кислотных и щелочных растворах. Циклирование макетных накопителей энергии (рис. 8а) до 50 циклов и более, показало устойчивую работу в области напряжений от нуля до 4000 мВ. Признаков разложения электролита в указанном интервале напряжений не наблюдалось. Такие же результаты были получены и для области напряжений от 0 до 6000 мВ (рис. 8б), которые характеризуются отсутствием признаков электрохимических реакций на границе электрод/электролит.

Измерения показали возможность увеличения рабочего напряжения, которое может быть связано с распределением потенциала в слоистой структуре пленки состоящей из слоев проводящего титана, оксидной диэлектрической пленки на поверхности титана, сформировавшейся при напылении титана, и его последующей термической обработки, а также слоя пористого слоя образо-

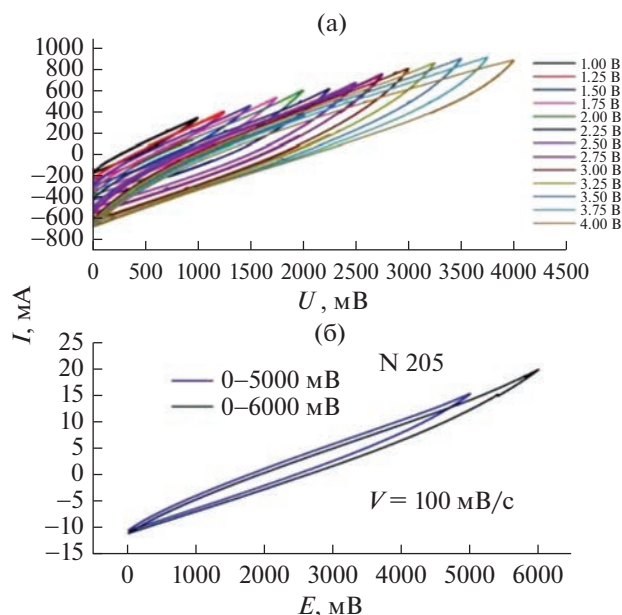


Рис. 8. Циклическая вольтамперограмма (скорость изменения потенциала 10 мВ/с симметричного накопителя энергии с модифицированными титаном электродами.

вавшегося вследствие обработки модифицированных электродов в кислотно-щелочных растворах. В результате такой обработки, формируется пленка тетратитаната калия имеющая квазиаморфный характер и характеризуется высокой диэлектрической проницаемостью и ионной проводимостью [13]. Полученные результаты позволяют сделать вывод о том, что нанесение слоя диэлектрика на токопроводящую матрицу с высокой удельной поверхностью позволяет увеличить рабочее напряжение ячейки.

Формирование тонкого диэлектрического слоя на поверхности титана наблюдались в электролитических ячейках с водным электролитом. Конструкция электродных материалов сохранялась, а в качестве электролита использовался водный 10%-ый раствор NaCl. Смешивание компонентов происходило в магнитной мешалке с нагревом 100°C до полного растворения соли. Далее электролит охлаждался до комнатной температуры.

Электролитическая ячейка на водном электролите смогла выдержать напряжение 2.6 В и ток 0.15 А без видимых процессов разложения электролита (рис. 9, рис. 10). При увеличении напряжения емкость образца возрастала. Максимальная емкость образца составила 148 Ф при напряжении 2.6 В и токе 0.15 А. Удельная энергоемкость — 5.56 Вт ч/кг при весе образца 25 г.

На рис. 9 и рис. 10 видно, что образец становится более стабильным при большем количестве тренировок. После 10 циклов емкость образца

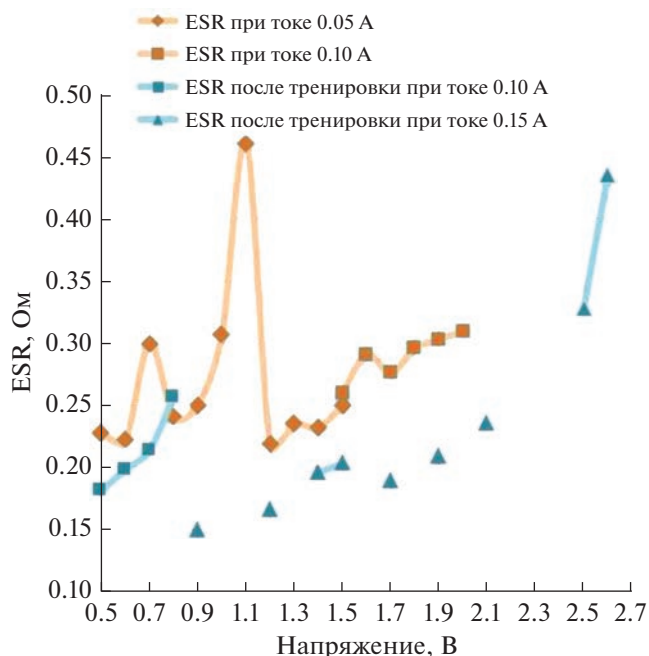


Рис. 9. График роста рабочего напряжения в процессе тренировки.

упала на 0.2%, а ESR не ухудшилось, а даже уменьшилось на 2%.

Таким образом формирование тонкого диэлектрического слоя на поверхности титана позволяет увеличить рабочее напряжение электролитических ячеек с водным электролитом. Наноструктурирование углеродного проводящего пористого материала “Бусофит” наночастицами серебра по тонкопленочной технологии привело

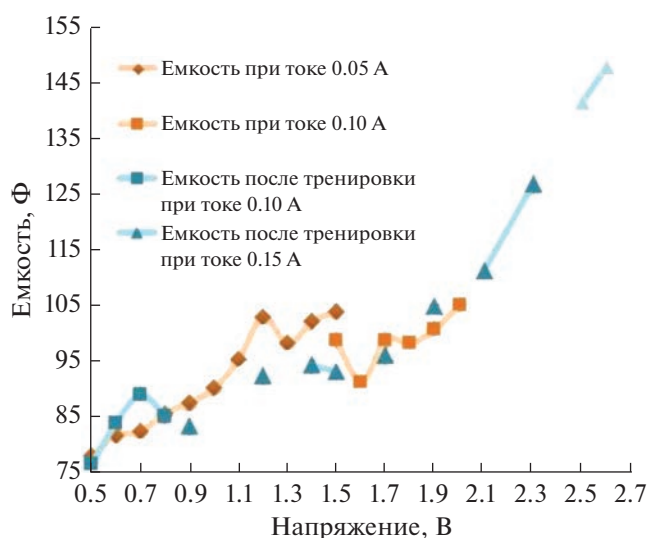


Рис. 10. Увеличение емкости конденсатора при росте рабочего напряжения в процессе тренировки.

к увеличению рабочего напряжения с 1.3 до 2.6 В. Ячейка в процессе измерений и тренировок не надувалась. Внутреннее сопротивление ячейки ESR в среднем составляло 0.2 Ом.

ВЫВОДЫ

1. Исходя из предлагаемой модели следует сделать вывод о том, что основные параметры электролитической ячейки определяются свойствами ДЭС, который определяет диапазон рабочих токов, напряжений и механизмов накопления электрической энергии. Электрическое сопротивление электролита и сепаратора можно снизить за счет роста площади соприкосновения электродных материалов (рис. 1 и рис. 2), а рабочее напряжение электролитической ячейки можно регулировать за счет варьирования параметров тонкого слоя диэлектрика в ДЭС (рис. 8–10).

2. Кардинальное увеличение удельной емкости конденсаторной структуры уже сегодня может быть достигнуто за счет внедрения новых перспективных наноструктурированных электродных материалов, представляющих из себя исходную матрицу с высокой удельной поверхностью (более 1000 м²/г), в которой располагается химически активный материал и наноструктурированный ДЭС с туннельно тонким диэлектриком с высокой диэлектрической проницаемостью и высоким пробивным напряжением.

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

БЛАГОДАРНОСТИ

Работа выполнена в рамках государственного задания Минобрнауки России, номер темы FSFF-2020-0013.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Слепцов В.В., Зинин Ю.В., Дителева А.О. Перспективы развития мобильной энергетики // Успехи в химии и химической технологии. 2019. Т. XXXIII. № 1. С. 28–30.
2. Чжоу Зо Лвин. Исследование и разработка элементов и систем накопления электрической энергии, интегрирующих два механизма накопления в двойном электрическом слое и за счет протекания химических процессов // Диссертация к.т.н. по специальности 05.27.06. МАИ. 2020.
3. Кукушкин Д.Ю. Разработка физико-технических основ электроимпульсного метода синтеза наночастиц металлов и сплавов в жидкой диэлектрической среде // Диссертация к.т.н. по специальности 05.27.06. МАИ. 2019.
4. Склезнев А.А. Анализ основных тенденций развития химических источников тока и других накопителей энергии // Отчет, шифр "ТОК".
5. Xiaoyang Deng, Jiajun Li, Liying Ma, Junwei Sha, Naiqin Zhao // Mater. Chem. Front. 2019. V. 3. P. 2221–2245.
6. Taehoon Kim, Wentao Song, Yong So, Yabing Qi // J. Mater. Chem. A. 2019. V. 7. P. 292.
7. Козьменкова А.Я. Положительные электроды литий-кислородных аккумуляторов на основе бинарных соединений титана // Диссертация к. т. н, МГУ им. М.В. Ломоносова. Москва. 2018.
8. Wenxu Shang, Wentao Yu, Peng Tan, Bin Chen, Zhen Wu, Haoran Xud, Meng Ni // J. Mater. Chem. A. 2019. V. 7. P. 15564–15574.
9. Miller J.R., Simon P. // Science. 2008. 321: 651–2.
10. Андронов Л.И. Теоретическая электрохимия. Высшая школа. Москва. 1975. С. 302.
11. Салем Р.Р. Физическая химия, начала теоретической электрохимии. КомКнига. Москва. 2010.
12. Sleptsov V.V., Kozhitov L.V., Muratov D.G., Popkova A.V., Savkin A.V., Diteleva A.O., Kozlov A.P. // J. Physics Conference Series 1313 (26th International Conference on Vacuum Technique and Technology 18–20 June 2019, Saint Petersburg, Russian Federation). 2019.
13. Varezchnikov A.S., Fedorov F.S., Burmistrov I.N., Plugin I.A., Sommer M., Lashkov A.V., Gorokhovskiy A.V., Nasibulin A.G., Kuznetsov D.V., Gorshenkov M.V., Sysoev V.V. // Nanomaterials. 2017. V. 7. № 12. P. 455.
14. Гоффман В.Г., Слепцов В.В., Гороховский А.В., Горшков Н.В., Ковынева Н.Н., Севрюгин А.В., Видулова М.А., Байняшев А.М., Макарова А.Д., Зо Лвин Ч. // Электрохимическая энергетика. 2020. Т. 20. № 1. С. 20–32.