

## ИССЛЕДОВАНИЕ И РАЗВИТИЕ ВАКУУМНЫХ ТОНКОПЛЁНОЧНЫХ НАНОТЕХНОЛОГИЙ ДЛЯ СОЗДАНИЯ ЭЛЕКТРОДНЫХ МАТЕРИАЛОВ ДЛЯ ИСТОЧНИКОВ ТОКА

### RESEARCH AND DEVELOPMENT OF VACUUM THIN-FILM NANOTECHNOLOGY FOR CREATING ELECTRODE MATERIALS FOR CURRENT SOURCES

В.В.Слепцов, Д.Ю.Кукушкин, А.О.Дителева / anna.diteleva@mail.ru,  
Р.А.Цырков, Чжо Зо Лвин

V.V.Sleptsov, D.Yu.Kukushkin, A.O.Diteleva, R.A.Tsyrvkov, Jo Zo Alvin

ФГБОУ «Московский авиационный институт (НИИ)», г. Москва

*В данной работе описан разработанный комплекс вакуумных тонкоплёночных нанотехнологий создания электродных материалов для источников тока. Тонкоплёночные технологии, в отличие от толстоплёночных технологий, позволяют более эффективно использовать свойства поверхности, применяя наноструктурированные материалы и конструкции. Разработанный комплекс позволяет реализовывать перспективную технологию создания нового поколения электродных материалов на основе гибкой углеродной матрицы с высокоразвитой поверхностью. На основе разработанного электродного материала были изготовлены и исследованы химические источники тока (ХИТ), сверхъёмкие конденсаторные структуры (СКС) и конденсаторы с псевдоемкостью и гибридные конденсаторы. Анализ полученных результатов удельных энергоёмкостей сверхъёмких конденсаторных структур (СКС), сверхъёмких конденсаторных структур с металлизацией, гибридных СКС на основе кобальтата лития и конденсаторы с псевдоёмкостью, показал, что удельные энергоёмкости гибридных СКС на основе кобальтата лития и конденсаторы с псевдоёмкостью на основе оксида марганца, имеют значения, превышающие удельную энергоёмкость СКС в 4,5 и 4,8 раза соответственно.*

*This paper describes the developed complex of vacuum thin-film nanotechnologies for creating electrode materials for current sources. Thin-film technologies, in contrast to thick-film technologies, allow more efficient use of surface properties by using nanostructured materials and structures. The developed complex allows implementing a promising technology for creating a new generation of electrode materials based on a flexible carbon matrix with a highly developed surface. On the basis of the developed electrode material, chemical current sources (CCS), ultra-high-capacity capacitor structures (UCS), pseudo-capacitors and hybrid capacitors were manufactured and studied. Analysis of the results of specific energomasha super powerful capacitor structures (UCS), having superb capacitor structures with metallization, hybrid UCS based on cobaltate lithium capacitors with pseudoenotia showed that the specific energy consumption of hybrid UCS based on cobaltate lithium capacitors with pseudoenotia oxide of manganese, have a value exceeding the specific energy of UCS 4.5 and 4.8 times, respectively.*

Ключевые слова: тонкоплёночные нанотехнологии, сверхъёмкие конденсаторные структуры, химические источники тока, конденсаторы с псевдоемкостью, гибридные конденсаторы, 3D печать.

Keywords: thin-film nanotechnology, ultra-high-volume capacitor structures, chemical current sources, pseudo-capacitors, hybrid capacitors, 3D printing.

## ВВЕДЕНИЕ

Сегодня можно смело утверждать, что все, проводимые руководством страны, реформы промышленности приоритетно направленные на развитие в следующих важных направлениях – лидерство в энергетике, рост высокотехнологичных отраслей, совершенствование военной техники, решение транспортных проблем, удвоение ВВП, развитие нанотехнологий, освоение морских шельфов, альтернативная энергетика, экологическая безопасность и другие, так или иначе связаны с развитием в области систем накопления, хранения и транспорта электрической энергии. Развитие этого направления науки и техники, в первую очередь связано с химическими источниками тока (ХИТ) и сверхемкими конденсаторными структурами (СКС). Поэтому задачей статьи является проанализировать состояние проблемы и рассмотреть возможные пути развития.

## ПОСТАНОВКА ЗАДАЧИ

Для объективной оценки положения дел традиционной технологии создания электродных материалов химических источников тока (ХИТ) проанализируем таблицу 1, из которой наглядно видно, что традиционная толстоплёночная технология производства ХИТ уже в течение почти 20-ти лет не только не обеспечивает необходимую динамику роста удельной энергоёмкости, но и имеет тенденцию к её уменьшению с целью увеличения безопасности эксплуатации изделий. Сегодня мировыми лидерами по энергоёмкости являются литиевые ХИТ, которые производятся по толстоплёночным технологиям, начиная с 1991 года (рис. 1) [1-7].

Таблица 1.

Практические показатели энергоёмкости современных ХИТ [1-7]

ПАРАМЕТРЫ / ЕДИНИЦА ИЗМЕРЕНИЯ	ТИПЫ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИХ СИСТЕМ				
	$\text{Li}_x\text{C}_6$ vs. $\text{LiCoO}_2$	$\text{Li}_x\text{C}_6$ vs. $\text{LiFePO}_4$	$\text{Li}_x\text{C}_6$ vs. $\text{LiNi}_x\text{Co}_y\text{Al}_z\text{O}_2$	$\text{Li}_x\text{C}_6$ vs. $\text{LiNi}_x\text{Mn}_y\text{Co}_z\text{O}_2$	$\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ vs. $\text{LiNi}_x\text{Mn}_y\text{Co}_z\text{O}_2$
Начало внедрения	1991 г.	1996 г.	1999 г.	2008 г.	2008 г.
Весовая энергия, Вт*ч/кг	120-200	60-130	80-260	140-220	50-100
Коммерческая кодировка	G/LCO	G/LFP	G/NCA	G/NMC	LTO/NMC

Толщина наносимого слоя химически активного материала не менее 200 мкм. Из таблицы 1 видна тенденция снижения энергоёмкости с целью повышения безопасности эксплуатации. Несмотря на активный поиск новых электродных материалов для литий-ионных аккумуляторов, расчеты и производственная практика показывают, что данная технология вряд ли позволит превысить 250–300 Вт\*ч/кг, что хватает только для большей части портативной техники [8]. Использование таких накопителей в транспорте или системах стационарного энергосбережения и специального применения невозможно при существующих тенденциях развития их рабочих характеристик и стоимости. Прорывными и наиболее важными задачами на данный момент стоит считать разработку тонкоплёночных технологий и новых электрохимических систем с более высоким

ресурсом (свыше 10000 циклов заряд-разряд - 20 лет эксплуатации) и большей удельной энергией (500-1000 Вт\*ч/кг).



Рис.1. Перечень процессов производства ХИТ и СКС по толстопленочной технологии [8].

Перспективным направлением считается использование эластичных проводящих матриц на основе углерода при создании нанокомпозитных структур [8]. В качестве таких эластичных матриц могут использоваться однослойные или многослойные графены, нанокомпозитные ткани с высокой удельной поверхностью и ряд других материалов, имеющих высокую электрохимическую стабильность.

На рис. 2 показан пример такой эластичной матрицы на основе графена с наполнителем в виде наночастиц кремния используемой в качестве анода для ХИТ. Видно, что в этом случае более чем в два раза растет удельная энергоёмкость анода (энергоёмкость графена 1000 мАч/г) и одновременно возрастает её стабильность при росте числа циклов [9,10].

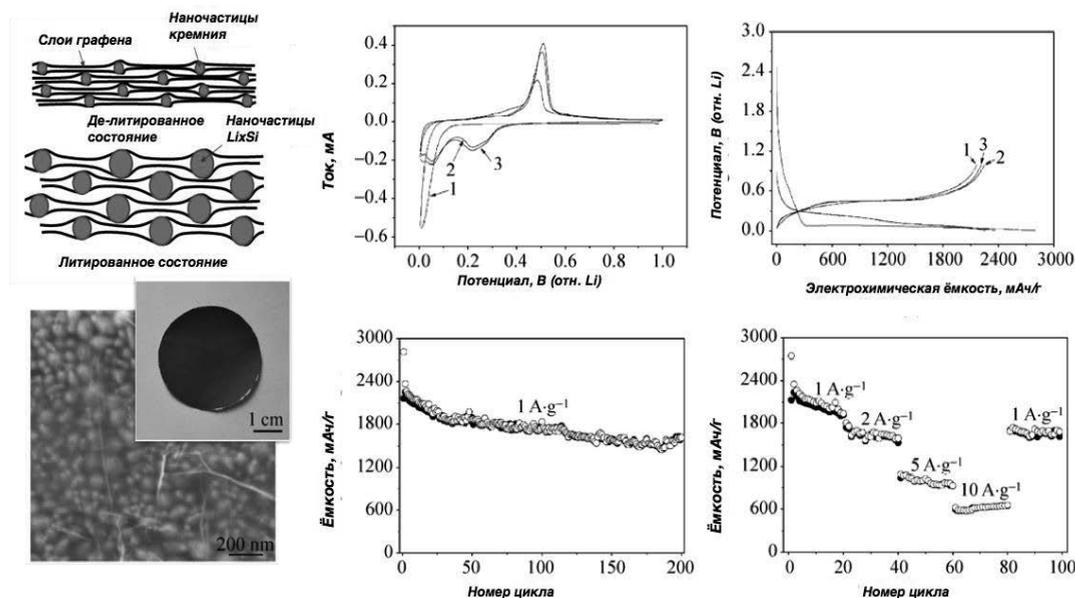


Рис.2. Микрофотография, внешний вид анода и его электрохимические характеристики (разрядно-зарядные кривые и диаграммы зависимости удельной ёмкости от номера цикла нанокомпозита графен-кремний) [9,10]

Несмотря на то, что практические показатели энергоёмкости ХИТ, производимые на основе толстоплёночной технологии, по отношению к максимально теоретически возможной энергоёмкости составляют всего лишь  $\sim 5\%$ . По оценкам консалтинговой компании Benchmark, в ближайшие несколько лет в мире запустят 26 мегафабрик по производству накопителей энергии. К категории мегафабрик относят заводы, которые за год производят накопители энергии с общей производительностью 1 ГВт\*ч. Объём инвестиций в фабрику с производительностью 1 ГВт\*ч составляет \$140 млн (\$140 за 1 кВт\*ч). Поэтому в мире активно идёт поиск новых перспективных технологий, которые обеспечат необходимую динамику роста характеристик ХИТ и СКС. По оценке экспертов Внешэкономбанка необходимо в течении 5-10 лет достичь энергоёмкость 450-1000 Вт\*час/кг при одновременном росте циклируемости, уровня безопасной эксплуатации, времени хранения заряда и снижения времени зарядки. Такими технологиями могут быть тонкоплёночные нанотехнологии, которые уже показали высокую эффективность концентрирования электрической энергии в современных микросхемах (удельная энергия работающих в режиме функционирования современных микросхем достигает 5 кВт\*час/кг). Тонкоплёночные технологии, в отличие от толстоплёночных технологий, позволяют более эффективно использовать свойства поверхности, применяя наноструктурированные материалы и конструкции. В этом случае увеличивается число конструктивно-технологических решений, обеспечивающих создание устройств, накапливающих электрическую энергию (рис. 3). Наряду с традиционными ХИТ и СКС появляются псевдоконденсаторы и гибридные суперконденсаторы. Псевдоконденсаторы хранят энергию через обратимые заряды Фарадея, которые предполагают быстрые и обратимые электрохимические окислительно-восстановительные реакции на границе раздела между электродами и электролитом. Удельная ёмкость псевдоконденсатора часто выше, чем у электрического двухслойного конденсатора, как и плотность энергии. Здесь окислительно-восстановительные реакции происходят на поверхности электрода. В высокопроизводительных псевдоконденсаторах высокая удельная поверхность и высокая электропроводность электродов имеют важное значение. Плотность энергии в таких структурах может достигать 352 Вт\*ч/кг при плотности мощности 1.581 кВт/кг [11-12].

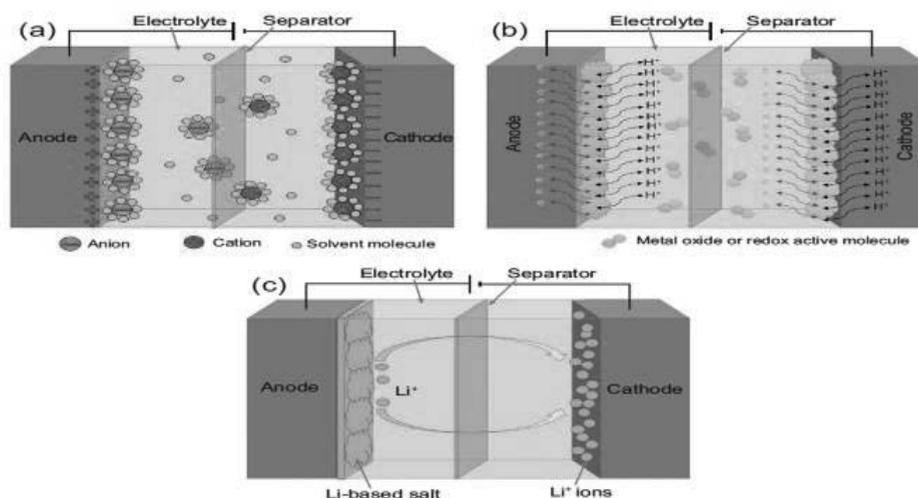


Рис.3. Схематическое изображение (а) – традиционного электрического конденсатора на двойном электрическом слое, (в) – псевдоконденсатора и (с) – гибридного суперконденсатора

Таблица 2.

Теоретическая емкость и проводимость различных материалов [13].

Оксид	Электролит	Реакция накопления заряда	Теоретическая емкость, Ф/Г	Проводимость, С/СМ
MnO <sub>2</sub>	Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	$MnO_2 + M^+ + e^- = MMnO_2$ (M может быть H <sup>+</sup> , Li <sup>+</sup> , Na <sup>+</sup> , K <sup>+</sup> )	1380 (0.9 В)	10 <sup>-5</sup> до 10 <sup>-6</sup>
NiO	KOH, NaOH	$NiO + OH^- = NiOOH + e^-$	2584 (0.5 В)	0.01-0.32
Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	KOH, NaOH	$Co_3O_4 + OH^- + H_2O = 3CoOOH + e^-$ $CoOOH + OH^- = CoO_2 + H_2O + e^-$	3560 (0.45 В)	10 <sup>-4</sup> до 10 <sup>-2</sup>
V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	NaCl, Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	$V_2O_5 + 4M^+ + 3e^- = M_2V_2O_5$ (M может быть H <sup>+</sup> , Li <sup>+</sup> , Na <sup>+</sup> , K <sup>+</sup> )	2120 (1 В)	10 <sup>-4</sup> до 10 <sup>-2</sup>
RuO <sub>2</sub> , xH <sub>2</sub> O	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	$RuO_2 + xH^+ + xe^- = RuO(2-x)(OH)_x$ (0 < x < 2)	1200 - 2200 (1.23 В)	10 <sup>0</sup> до 10 <sup>3</sup>

В гибридных конденсаторах в качестве химически активного материала можно использовать соли лития и других металлов, которые тонким слоем распределяются по поверхности эластичной матрицы (не более одного микрона) [13].

### **ОПИСАНИЕ ТЕХНОЛОГИЧЕСКОГО КОМПЛЕКСА И ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ**

В статье рассматривается технологический комплекс, обеспечивающий возможность формирования поверхности эластичной матрицы и заполнения её химически активным материалом и электролитом. Он состоит из вакуумных технологий нанесения тонких плёнок, технологий диспергирования металлов и химически активных материалов и технологий пропитки эластичной матрицы химически активным материалом.

На рис. 4 представлена вакуумная технологическая установка металлизации рулонных материалов.



Рис.4. Установка вакуумной металлизации углеродной тканевой ленты.

В основе работы оборудования лежит способ перевода исходного материала в вакууме в паровую фазу и конденсации его паров на углеродную тканевую ленты (Бусофит Т-40), перематываемую в вакуумной камере модуля. Для нанесения тонких слоёв титана использовали электронно-лучевой, дуговой и магнетронный методы нанесения покрытий. Оборудование позволяет использовать рулонный материал шириной 100–600 мм, производить предварительный нагрев его до 300 градусов Цельсия и в широком диапазоне варьировать давление и состав рабочего газа.

Устройство перематки ленты через рабочую зону, представленное на рис. 5, обеспечивает получение одностороннего или двустороннего покрытия.

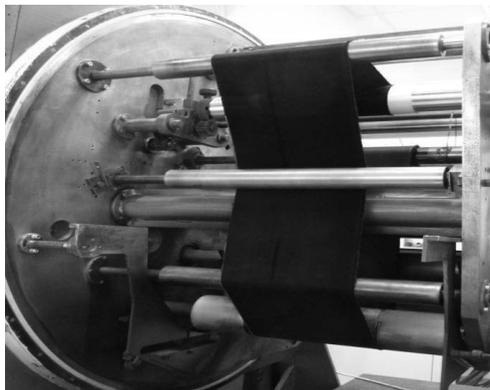
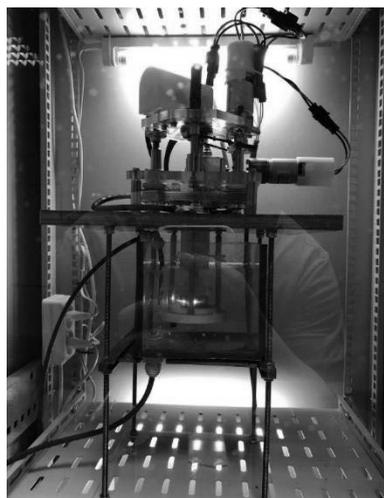


Рис.5. Устройство перематки рулонного материала.

При разработке технологии преимущественно применяли метод ионно-плазменного распыления, а именно, магнетронная распылительная система (МРС). Магнетронное распыление обеспечивает хорошую адгезию осаждаемых слоев, возможность осаждения многослойных покрытий, большие размеры обрабатываемых образцов, отсутствие высоких температур на обрабатываемой поверхности, капельной составляющей и невысокую скорость распыления материала, что позволяет контролировать процесс роста пленки и получать широкий спектр толщин покрытия – от долей до единиц микрометра [14].

Второй технологический цикл – это электроимпульсная технология получения наночастиц металла в жидкой среде с последующим позиционированием их на поверхность пористых носителей. Импульсный электрический разряд в жидкости – процесс кратковременного выделения большой энергии. Фактически это электрический взрыв в первоначально малом объеме канала, проложенного стримером, появившимся под действием высокого электрического потенциала между противостоящими электродами.

Для инициации разряда используется диапазон рабочих напряжений  $5 \div 10$  кВ, что на порядок меньше, чем при использовании в разрядно-импульсной технологии обработки материалов. Внешний вид реактора и установки для диспергирования токопроводящих материалов в жидких средах представлен на рис. 6.



а)



б)

Рис.6. Внешний вид реактора (а) и установки (б) для диспергирования токопроводящих материалов в жидких средах.

Полученные наночастицы осаждаются на поверхность твёрдого тела под действием электрического поля. Такая возможность появляется в связи с тем, что авторами экспериментально подтверждено наличие электрического заряда у наночастиц металлов размером 5-50 нм [15].

Таким образом, получена технологическая линейка, которая в едином технологическом цикле синтезирует заданные наночастицы в виде гидрозоля и позиционирует их в виде нанокompозитного тонкоплёночного покрытия заданного химического состава на высокоразвитую и гладкую поверхность твердого тела по 3D MID низкотемпературной аддитивной технологии (рис. 7).

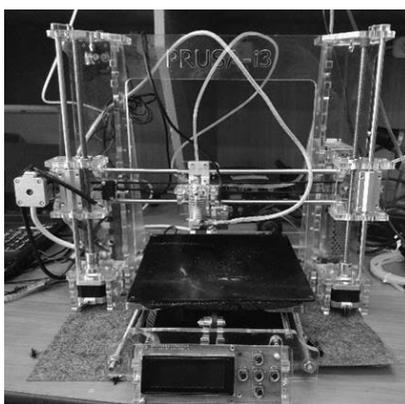


Рис.7. 3D-электрокапиллярный принтер.

К достоинствам электрофоретического метода можно отнести возможность получения равномерных по толщине покрытий на изделиях сложной конфигурации, резкое сокращение потерь материала, повышение скорости процесса и его автоматизации.

Используя вакуумные технологии нанесения тонких слоёв, электроимпульсную технологию диспергирования металлов и электрофорез для нанесения их на углеродную матрицу были сформированы электродные материалы для СКС на ДЭС (рис. 8).

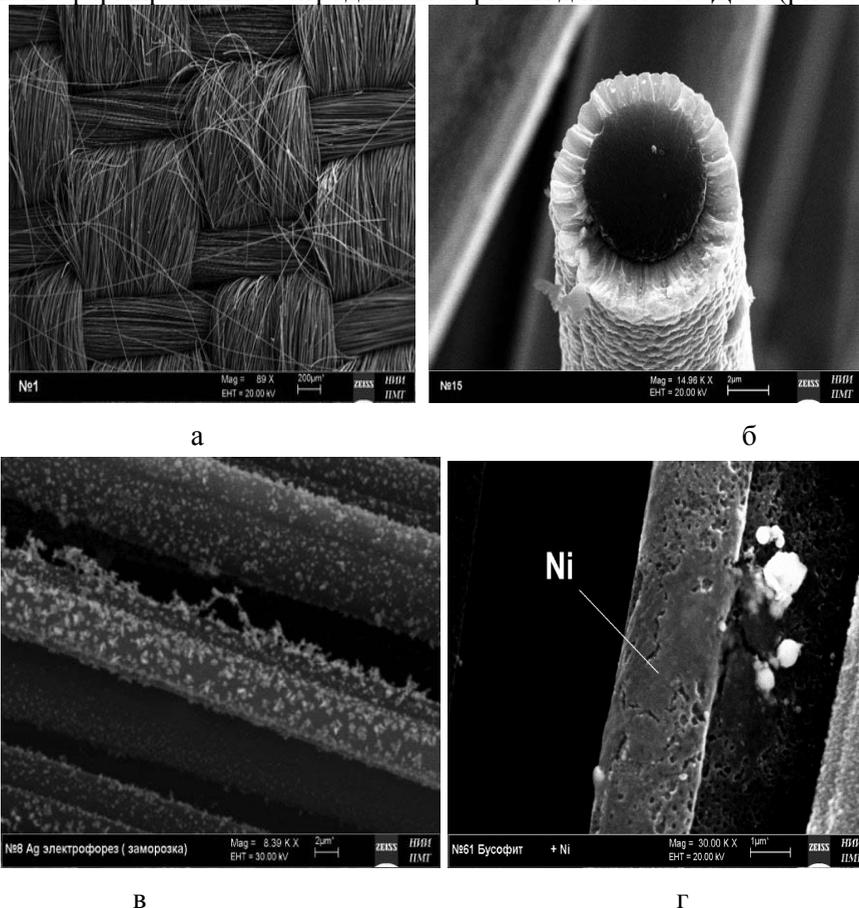


Рис.8. Комплексная металлизация ткани типа «Бусофит» в вакууме (нанесение титана) и методом электрофореза (нанесение серебра и никеля).

- а) Углеродная ткань типа «Бусофит», толщина нити-6 мкм, удельная поверхность более 1000 м<sup>2</sup>/г
- б) Отдельно взятая нить ткани типа «Бусофит» покрытая титаном
- в) Модифицированная наночастицами серебра ткань типа «Бусофит» предварительно металлизированная титаном.
- г) Ткань типа «Бусофит, с нанесённым слоем никеля.

Полученные электродные материалы были использованы в сверхъёмких конденсаторных структурах (СКС) с ДЭС, внешний вид которых представлен на рис. 11. Было показано, что ёмкость конденсатора зависит в первую очередь от величины поверхности электродных материалов (рис. 9 а) [16]. Нанесение слоя металла на ткань типа «Бусофит» приводит к снижению внутреннего сопротивления (ESR) на 32% (рис.10). и увеличению удельной ёмкости электролитической ячейки в 1,8 раз (рис. 9) и впоследствии увеличению удельной энергоёмкости материала на 63%, Конденсаторная ячейка с электроимпульсной металлизацией с площадью соприкосновения электродных материалов 670 см<sup>2</sup> может достичь удельной ёмкости 17 Ф/г (рис. 9б) и ESR 0,1 Ом. (рис. 10б).

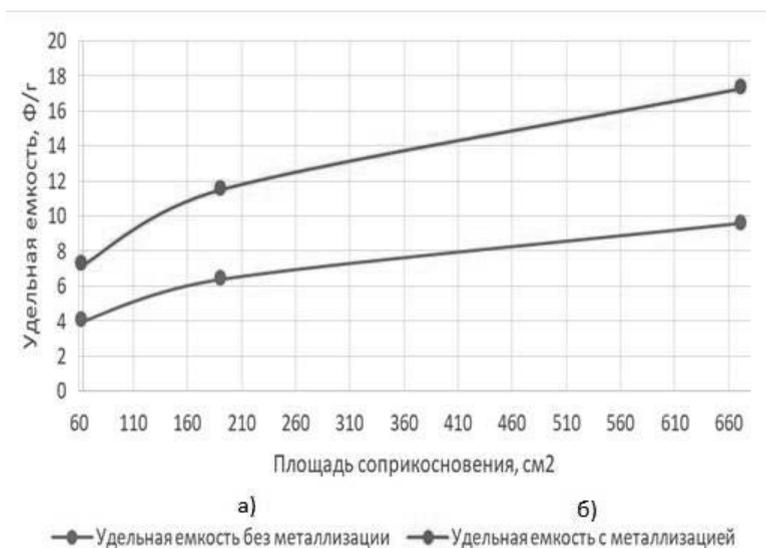


Рис. 9. Зависимость удельной электрической ёмкости от площади соприкосновения электродных материалов в ячейке: а) без металлизации; б) с металлизацией.

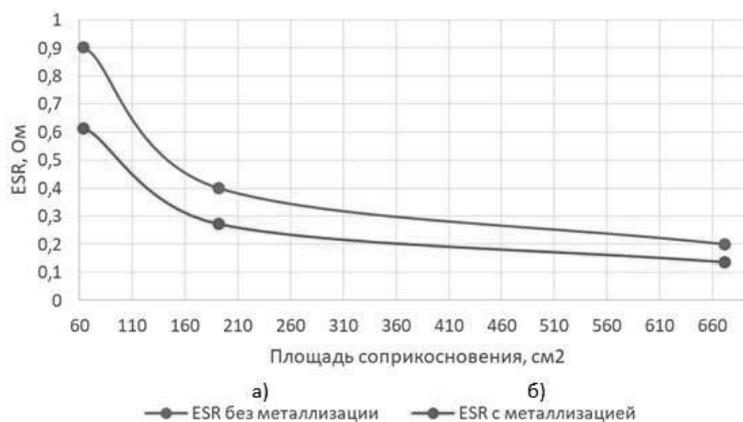


Рис.10. Зависимость электрического сопротивления конденсаторной структуры (ESR) от площади соприкосновения электродных материалов: а) без металлизации; б) с металлизацией.

Можно сделать предположение о том, что снижение ESR приводит к увеличению удельной энергоёмкости, а тонкоплёночные технологии, в отличие от традиционных толстоплёночных технологий, в широких пределах могут обеспечивать управление этим параметром. Конденсаторные структуры после сборки тренировали на измерительном стенде с целью удаления следов воды для увеличения рабочего напряжения. В результате, удаётся увеличить рабочее напряжение до 4,5-5 вольт. Это соответствует максимальной удельной энергоёмкости 25-30 Вт\*час/кг. В данной конструкции теоретически возможно повышение рабочего напряжения выше 5 вольт при сборке в «сухой» комнате при полном отсутствии влаги. В этом случае удельная энергоёмкость может превысить удельную энергоёмкость свинцовых аккумуляторов.



Рис.11. Внешний вид СКС.

Перспективными направлениями развития технологии и конструкции электродных материалов для СКС, представленных на рис.11, является увеличение их удельной энергоёмкости за счёт развития внешней пористости и увеличения рабочего напряжения существенно выше чем 5 вольт (10-100 В). При окислении слоя титана, расположенного на поверхности углеродной гибкой матрицы (рис.8 б) до полититаната калия появляется слой диэлектрика с высокой диэлектрической проницаемостью (более  $10^7$ ). (рис.12) В результате растёт удельная электрическая ёмкость и рабочее напряжение. Увеличение рабочего напряжения более чем 5 вольт достигается за счет формирования диэлектрика в виде полититаната калия.

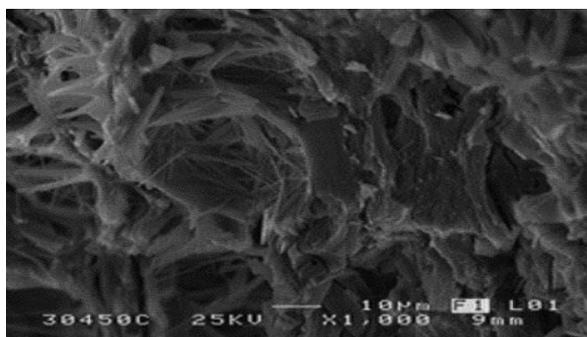


Рис.12. Слой полититаната калия (ПТК), выращенный на титане.

При формировании свойств поровой поверхности исходной матрицы за счет наполнения её различными по своей природе активными материалами, позволяет создавать новое поколение энергонасыщенных материалов с рекордными характеристиками:

- высокие прочностные свойства (модуль упругости 270-290 МПа) при низкой твердости (3-4 по шкале Мооса);
- высокая термостойкость (от 1100 до 1600оС для различных модификаций);
- высокая стойкость к тепловому удару (изделия из ПТК выдерживают более 30 теплосмен в интервале 25-1300оС с сохранением своих механических свойств);
- очень высокая химическая стойкость к действию концентрированных щелочных растворов и расплавов щелочей;
- очень высокое значение коэффициента отражения теплового излучения (93-97%).

При формировании свойств поровой поверхности исходной матрицы за счет наполнения её различными по своей природе активными материалами, позволяет создавать новое поколение энергонасыщенных материалов с рекордными характеристиками:

- очень низкое значение коэффициента трения в различных парах трения с металлами и керамическими материалами (0,01-0,05 в различных парах трения);
- высокие прочностные свойства (модуль упругости 270-290 МПа) при низкой твердости (3-4 по шкале Мооса);
- высокая термостойкость (от 1100 до 1600°C для различных модификаций);
- высокая стойкость к тепловому удару (изделия из ПТК выдерживают более 30 теплосмен в интервале 25-1300°C с сохранением своих механических свойств);
- очень высокая химическая стойкость к действию концентрированных щелочных растворов и расплавов щелочей, которая существенно растёт при нанесении на слой титана нитридов или карбидов титана [17-18].

На рис.8 видно, что при осаждении наночастиц никеля из жидкой фазы на поверхность углеродных нитей они растут в виде тонкого слоя (рис 8 г), а осаждение наночастиц серебра происходит в виде наноструктур, обладающих развитой удельной поверхностью (рис. 8), которую можно классифицировать как внешнюю пористость. В отличие от внутренней пористости, которая при диаметре поры 10-15 нм труднодоступна для электролита [19], внешняя пористость доступна при любых размерах как для электролита так и для химически активных материалов при использовании электродного материала для конденсаторов с псевдоёмкостью и для гибридных конденсаторов.

### **КОНДЕСАТОРЫ С ПСЕВДОЁМКОСТЬЮ И ГИБРИДНЫЕ СКС**

Помимо сверхъёмких конденсаторных структур (СКС) были разработаны и изготовлены гибридные СКС на основе кобальтата лития ( $\text{LiCoO}_2$ ) (рис. 14) и конденсаторы с псевдоёмкостью на основе оксида марганца ( $\text{MnO}_2$ ).

В качестве матрицы для  $\text{LiCoO}_2$  и  $\text{MnO}_2$  была выбрана углеродная высокопористая ткань «Бусофит» с удельной поверхностью 1000 м<sup>2</sup>/г. Химически активный материал (ХАМ) заполнил поры углеродной матрицы и покрыл нити Бусофита тонким слоем.

На рис. 13 представлена зависимость удельной энергоёмкости катода от процентного содержания химически активного материала (кобальтата лития). Максимальная удельная энергоёмкость катода гибридного СКС достигается при содержании в ячейке ~ 100% химически активного вещества от массы электродного материала, в результате чего удельная энергоёмкость равна 63,5 Вт.ч/м<sup>2</sup>. При дальнейшем заполнении пор химически активным материалом (ХАМ) происходит уменьшение удельной поверхности Бусофита, что приводит к уменьшению энергоёмкости гибридного СКС.

Так же была исследована зависимость удельной энергоёмкости катода с кобальтатом лития от площади электродного материала. Было выявлено, что гибридные СКС на основе кобальтата лития ( $\text{LiCoO}_2$ ) с одинаковыми материалами и условиями сборки и измерений, имеют зависимость удельной энергоёмкости материала от площади электродного материала. По результатам измерений, увеличение площади электродного материала в 3 раза, позволяет повысить энергоёмкость материала на 21%, а так же уменьшить внутреннее сопротивление (ESR) ячейки гибридного СКС в 2,5 раза.

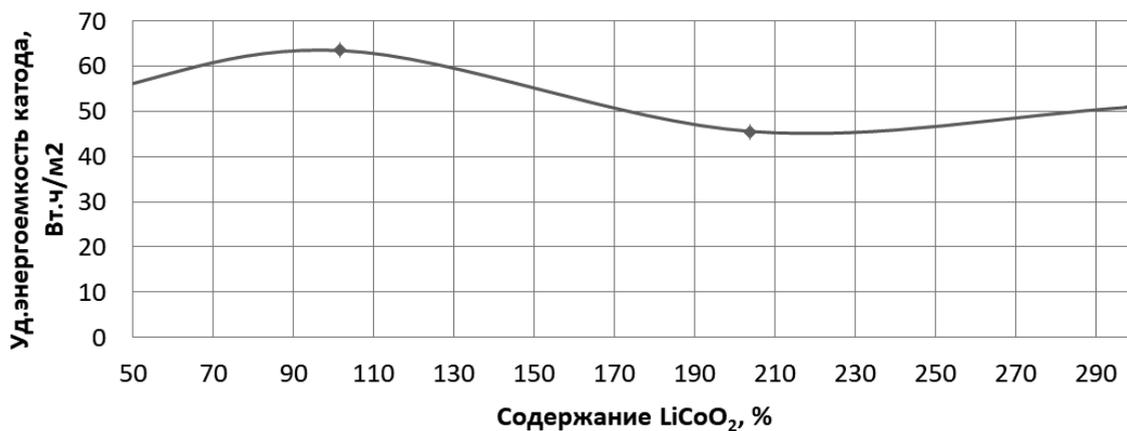
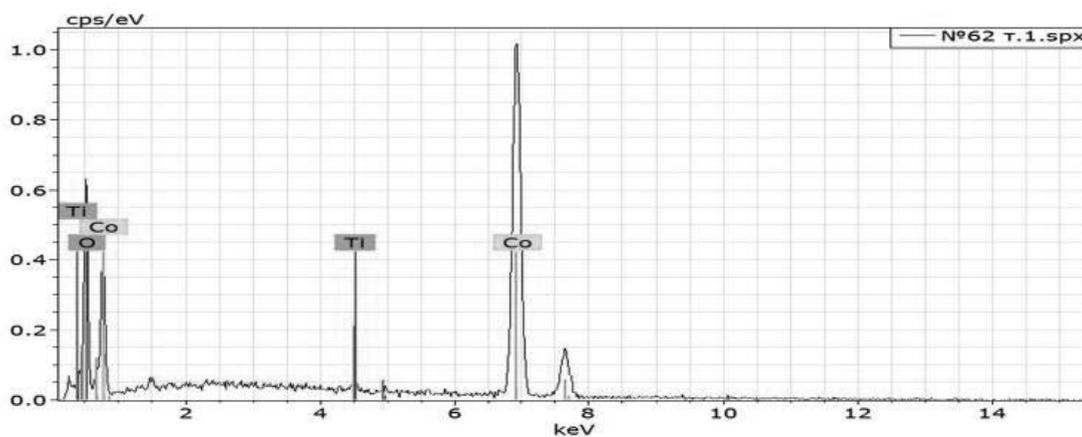
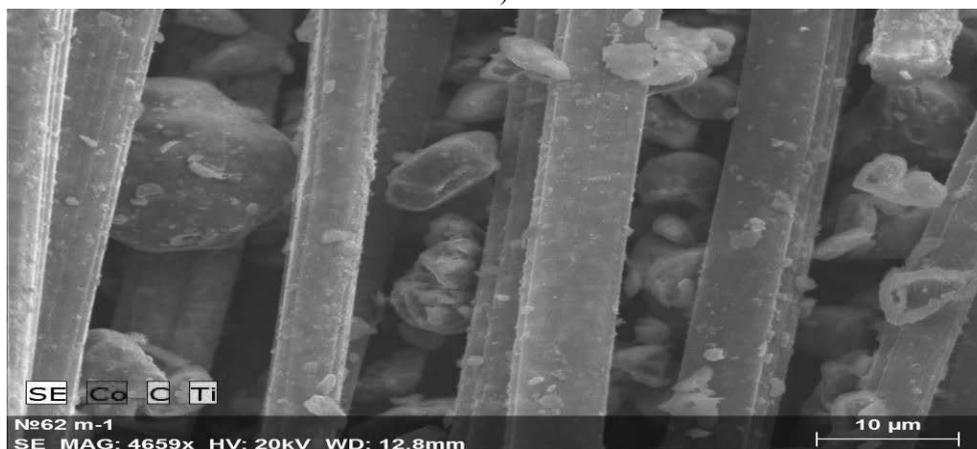


Рис.13. Зависимость удельной энергоёмкости катода от процентного содержания LiCoO<sub>2</sub> в углеродной матрице.



а)



б)

Рис.14. Результаты электронной спектроскопии по исследованию химического состава (а) и снимок с электронного микроскопа распределения химически активного материала в эластичной, модифицированной, углеродной матрице.

В рамках данной работы были изготовлены и исследованы гибридные СКС на основе оксида марганца ( $MnO_2$ ). Удельная энергоёмкость такого гибридного СКС в первую очередь зависит от весового содержания оксида марганца в ячейке (рис. 15).

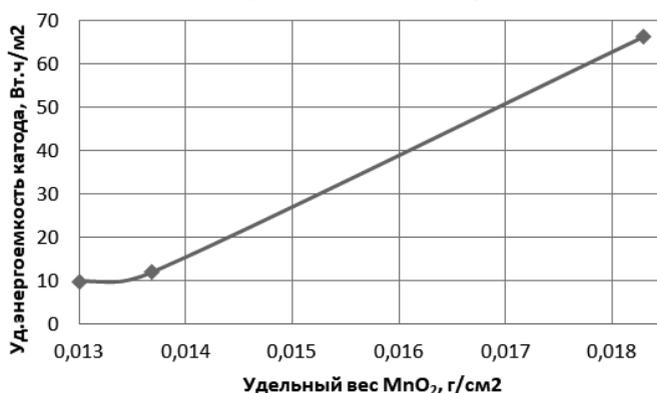


Рис.15. Зависимость удельной энергоёмкости катода от удельного веса  $MnO_2$ .

Из графика на рисунке 15 видно, что увеличение удельного веса оксида марганца в 2 раза способствует увеличению удельной энергоёмкости материала в 7 раз, а так же способствует увеличению рабочего напряжения в 1,8 раз. Удельная энергоёмкость материала гибридного СКС составляет  $66,2 \text{ Вт.ч/м}^2$ .

На рис. 16 представлена диаграмма значений удельных энергоёмкостей материалов разработанных и изготовленных образцов СКС и гибридных СКС [20]:

- сверхъёмких конденсаторных структур (СКС) –  $14,1 \text{ Вт.ч/м}^2$ ;
- сверхъёмких конденсаторных структур с металлизацией –  $22,5 \text{ Вт.ч/м}^2$ ;
- гибридных СКС основе кобальтата лития ( $LiCoO_2$ ) –  $63,5 \text{ Вт.ч/м}^2$ ;
- гибридных СКС на основе оксида марганца ( $MnO_2$ ) –  $66,2 \text{ Вт.ч/м}^2$ .

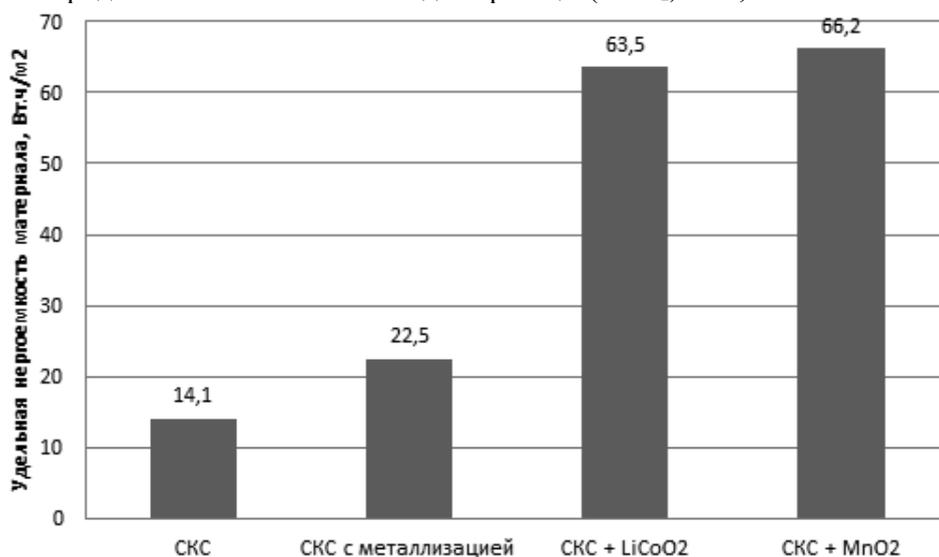


Рис.16. Удельная энергоёмкость материалов изготовленных образцов СКС и гибридных СКС.

## КРАТКИЕ ВЫВОДЫ

1. Разработан комплекс вакуумных тонкоплёночных нанотехнологий создания электродных материалов для источников тока, позволяющий реализовывать перспективную технологию создания нового поколения электродных материалов на основе гибкой углеродной матрицы с высокоразвитой поверхностью.

2. Тонкоплёночные технологии, в отличие от толстоплёночных технологий, позволяют более эффективно использовать свойства поверхности, применяя наноструктурированные материалы и конструкции. В этом случае увеличивается число конструктивно–технологических решений, обеспечивающих создание устройств, накапливающих электрическую энергию. Наряду с традиционными ХИТ и СКС появляются конденсаторы с псевдоёмкостью и гибридные конденсаторы, которые интегрируют оба механизма накопления в системе электрической энергии (за счет проведения химических реакций и накопления энергии в двойном электрическом слое)

3. Анализ полученных результатов удельных энергоёмкостей сверхъёмких конденсаторных структур (СКС), сверхъёмких конденсаторных структур с металлизацией, гибридных СКС на основе кобальтата лития и конденсаторы с псевдоёмкостью, изготовленных на основе оксида марганца и испытанных в одинаковых условиях, а так же имеющих одинаковую конструкцию и материалы, показывает, что удельные энергоёмкости гибридных СКС на основе кобальтата лития и конденсаторы с псевдоёмкостью на основе оксида марганца, имеют значения превышающие удельную энергоёмкость СКС в 4,5 и 4,8 раза соответственно.

## **ЛИТЕРАТУРА**

1. Battery University. BU-205: Types of Lithium-ion. [В Интернете] [http://batteryuniversity.com/learn/article/types\\_of\\_lithium\\_ion](http://batteryuniversity.com/learn/article/types_of_lithium_ion).

2. Warner, J. The Handbook of Lithium-Ion Battery Pack Design: Chemistry, Components, Types, and Terminology. Elsevier Inc. 2015 г.

2. Q. Xiao, B. Li, F. Dai, L. Yang, M. Cai. Application of Lithium Ion Batteries in Vehicle Electrification. Electrochemical Energy: Advanced Materials and Technologies. 2016 г.

3. P. Kurzweil, O. K. Dietlmeier. Elektrochemische Speicher: Superkondensatoren, Batterien, Elektrolyse-Wasserstoff, Rechtliche Grundlagen. Springer Fachmedien Wiesbaden. 2015 г.

4. Kurzweil, P. Post-Lithium-Ion Battery Chemistries for Hybrid Electric Vehicles and Battery Electric Vehicles. Advances in Battery Technologies for Electric Vehicles. Elsevier Ltd., 2015 г.

5. J. Dahn, G. M. Ehrlich. Lithium-Ion Batteries. Linden's Handbook of Batteries: 4th edition. McGraw-Hill Companies, 2011 г.

6. Johnson Matthey Battery Systems. Our Guide to Batteries. 2012.

7. M. Hocking, J. Kan, P. Young, C. Terry, D. Begleiter. Welcome to the Lithium-Ion Age: DB Global Markets Research. б.м. : Deutsche Bank, 2016.

8. Козадеров, О. А. Современные химические источники тока: Уч. пособие – 2-е изд., стер. Санкт-Петербург : Лань, 2017. ISBN 978-5-8114-2121-3.

9. 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.

10. Склезнёв А.А. Анализ основных тенденций развития химических источников тока и других накопителей энергии. Отчёт, шифр «ТОК», Москва, 2017

11. Miller JR and Simon P. Materials science: electrochemical capacitors for energy management// Science 2008; 321: 651–2.

12. Xuli Chen, Rajib Paul, Liming Dai. Carbon-based supercapacitors for efficient energy storage. National Science Review, Volume 4, Issue 3, May 2017, Pages 453–489. DOI: 10.1093/nsr/nwx009

13. Лебедев Е.А. Разработка процессов формирования и исследование свойств элементов выделения тепла и накопления энергии для термоэлектрических батарей: дисс. канд. тех. наук: 05.27.06: защищена 30.11.2017. -Московский институт электронной техники, Москва, 2017 -184с.

14. Ву Дык Хоан. Исследование и разработка тонкоплёночных многослойных электролитических ячеек: дисс. канд. тех. наук: 05.27.06: защищена 29.06.2017. - Московский авиационный институт, Москва, 2017 -143с.

15. Кукушкин Д.Ю. Разработка физико-технических основ электроимпульсного метода синтеза наночастиц металлов и сплавов в жидкой диэлектрической среде: дисс. канд. тех. наук: 05.27.06: защищена 23.12.2019. - Московский авиационный институт, Москва, 2019 -149с.

16. V.V. Sleptsov, L.V. Kozhitov, D. G. Muratov, A. V. Popkova, A.V. Savkin, A.O. Diteleva, A.P. Kozlov. Thin film vacuum technologies for a production of highly-capacitive electrolytic capacitors. Journal of Physics Conference Series 1313(26th International Conference on Vacuum Technique and Technology 18–20 June 2019, Saint Petersburg, Russian Federation) · September 2019.

17. Гоффман В.Г., Гороховский А.В., Бурте Э.П., Слепцов В.В., Горшков Н.В., Ковынева Н.Н., Викулова М.А., Никитина Н.В. Модифицированные титановые электроды для накопителей энергии // Электрохимическая энергетика, 2017, №.4, с. 225-234.

18. Громов Д.Г., Гальперин В.А., Лебедев Е.А., Кицюк Е.П. Развитие электрохимических накопителей электрической энергии на основе наноструктур // Нанотехнологии в электронике. М.: Техносфера, 2015.

19. Табаров Ф.С. Получение и свойства волокнистых углеродных материалов для электродов суперконденсаторов: дисс. канд. тех. наук: 05.16.09: защищена 16.01.2020. – Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС», Москва, 2020 -115с.

20. V V Sleptsov, M N Ushkar, Yu V Zinin, P A Shchur, A O Diteleva, Kyaw Zaw Lwin. Study of the specific energy consumption of universal electrode materials for hybrid ultra-high-volume capacitor systems. IOP Conference Series: Materials Science and Engineering. 2019.