

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ
КИЇВСЬКИЙ НАЦІОНАЛЬНИЙ УНІВЕРСИТЕТ ТЕХНОЛОГІЙ ТА
ДИЗАЙНУ

Кваліфікаційна наукова
праця на правах рукопису

ПАТЛУН ДМИТРО ВОЛОДИМИРОВИЧ

УДК 621.763:621.319.4:66.048.914(043)

ДИСЕРТАЦІЯ

**ТЕХНОЛОГІЯ ОДЕРЖАННЯ КОМПОЗИТНИХ МАТЕРІАЛІВ ДЛЯ
ЕЛЕКТРОХІМІЧНИХ КОНДЕНСАТОРІВ СИСТЕМ РЕЗЕРВНОГО
ЕЛЕКТРОЖИВЛЕННЯ**

Спеціальність 161 Хімічні технології та інженерія

Галузь знань 16 Хімічна та біоінженерія

Подається на здобуття наукового ступеня доктора філософії

Дисертація містить результати власних досліджень. Використання ідей,
результатів і текстів інших авторів мають посилання на відповідне джерело

 Патлун Д.В.

Науковий керівник: **Хоменко Володимир Григорович**, доктор технічних наук,
доцент

Київ – 2024

АНОТАЦІЯ

Патлун Д. В. Технологія одержання композитних матеріалів для електрохімічних конденсаторів систем резервного електроживлення. – Кваліфікаційна робота на правах рукопису.

Дисертація на здобуття наукового ступеня доктора філософії за спеціальністю 161 Хімічні технології та інженерія (галузь знань 16 Хімічна ті біоінженерія). – Київський національний університет технології та дизайну, Київ, 2024.

Дисертаційна робота присвячена вирішенню важливого науково-прикладного завдання, а саме розробці технології одержання композитних матеріалів для електрохімічних конденсаторів систем резервного електроживлення. Головним результатом дисертаційної роботи є визначення технологічних аспектів одержання композитних матеріалів для високоенергоємних електрохімічних конденсаторів з метою їх застосування в малогабаритних гібридних системах енергоживлення.

Розробці малогабаритних систем резервного електроживлення приділяється значна увага завдяки їх компактності, енергоефективності та здатності забезпечити безперебійне живлення у випадку аварійних ситуацій або нестабільності в енергопостачанні. В умовах повномасштабної війни з постійними обстрілами енергетичної інфраструктури України розробка автономних систем електроживлення є актуальним завданням.

В роботі розроблені та досліджені малогабаритні системи резервного електроживлення на основі інтеграції електрохімічних конденсаторів з електрогенеруючими елементами, такими як п'єзоелементи та літієві джерела струму.

Метою дисертаційної роботи є розробка технології одержання композитних матеріалів для електрохімічних конденсаторів, що можуть бути використані в системах резервного електроживлення.

Для досягнення поставленої мети вирішувалися наступні завдання: визначення сучасного стану і тенденцій розвитку технологічних аспектів виготовлення композитних матеріалів для електрохімічних конденсаторів; встановлення складу та технологічних параметрів виготовлення електропровідних композитів для електрохімічних конденсаторів; визначення впливу природи та фізико-хімічних властивостей полімерних матеріалів на електричні характеристики композитних матеріалів, що необхідні для електрохімічних систем електроживлення; визначення критеріїв вибору електроактивних матеріалів для виготовлення композитних матеріалів з метою реалізації високоенергоємних електрохімічних конденсаторів; вдосконалення технології одержання складу композитних матеріалів з метою підвищення їх електричних характеристик; розробка нових полімерних композитних матеріалів для виготовлення ефективних сепараторів електрохімічних конденсаторів; визначення енергетичних параметрів розроблених електрохімічних конденсаторів; розробка системного підходу щодо оцінки енергоефективності різних типів електрохімічних конденсаторів; розробка малогабаритних гібридних системи електроживлення; визначення характеристик лабораторних прототипів резервних систем електроживлення на основі електрохімічних конденсаторів.

Об'єкт дослідження: процес створення багатокомпонентних матеріалів для високоенергоємних електрохімічних конденсаторів.

Предмет досліджень: технологічний процес створення композитних матеріалів на основі активованого вугілля, яке модифікується та поєднується з різними електроактивними матеріалами, електропровідними наповнювачами та полімерами, стійкими до електрохімічного окислення та хімічної дії електролітів електрохімічних конденсаторів; малогабаритні системи резервного електроживлення на основі інтеграції електрохімічних конденсаторів з електрогенеруючими елементами, такими як п'єзоелементи та літієві джерела струму.

Наукова новизна роботи полягає у встановленні закономірностей виготовлення композитних матеріалів для високоенергоємних електрохімічних конденсаторів. Вперше на основі експериментальних досліджень встановлені закономірності підвищення енергоефективності електрохімічних конденсаторів шляхом зміни складу та фізико-хімічних властивостей компонентів композитних матеріалів.

При цьому вперше встановлено:

- визначено ефект впливу природи полімерів та їх фізико-хімічних властивостей на енергетичні та механічні характеристики електроактивних матеріалів енергоємних електрохімічних конденсаторів. Запропоновано алгоритм оцінки електроактивних тонких покриттів на металевому струмовідводі відповідно до аналізу змін електропровідності, а також рівня адгезії електроактивних композитів до струмовідводу.
- вперше встановлено вплив комбінації хінольних та кислотних функціональних груп на поверхні активованого вугілля на рівень адсорбованого композитом водню, що дозволило розробити технологію цілеспрямованого окислення активованого вугілля для одержання воденьадсорбуючих матеріалів.
- виявлена залежність швидкості та рівня інтеркалювання іонів іонної рідини в графіт від складу електродної композиції. Вперше визначено, що величина інтеркалювання збільшується зі зменшенням покривної здатності полімеру, розміру частинок графіту, а також дефектів на його поверхні.
- вперше встановлено, що причиною пасивації анода електрохімічного конденсатора та зменшення рівня інтеркалювання графіту катіонами іонної рідини є електрохімічний розклад іонної рідини на аноді, що призводить до формування пасивної плівки на поверхні графітового електрода.
- можливість інтеграції розроблених асиметричних електрохімічних конденсаторів з електрогенеруючими елементами, такими як

п'єзоелементи та літєві джерела струму, і запропоновано практичні схеми малогабаритних гібридних енергетичних систем резервного енергоживлення.

Отримали подальший розвиток аналітичні та статистичні залежності, що дозволяють визначати вплив кількісних показників на рівень якості технологічного процесу виготовлення композитних матеріалів для електрохімічних конденсаторів. Запропоновані підходи дозволили встановити причинно-наслідкові зв'язки технологічного процесу виготовлення композитних матеріалів, зокрема встановити зміну питомої поверхні вуглецевих матеріалів в залежності від природи полімеру та їх фізико-хімічних властивостей. Доведений вплив процесу окислення активованого вугілля на його електрохімічні властивості. Встановлені закономірності реалізації асиметричних електрохімічних конденсаторів, в яких реалізований механізм електроадсорбції водню на негативному електроді та запропоновані практичні підходи до балансування електродів таких конденсаторів.

Практичне значення одержаних результатів полягає в тому, що в роботі запропоновано спосіб виготовлення електроактивних композитних матеріалів на основі обраного та модифікованого активованого вугілля та різних полімерних зв'язувальних сполук таких як політетрафторетилену, полівініліденфториду, натрієвої солі карбоксиметилцелюлози та стирол-бутадієнового каучуку. Оптимізовані склади композитів застосовані для створення високоефективних гібридних електрохімічних конденсаторів. Запропоновано метод спрямованого окислення активованого вугілля для утворення оксигенвмісних функціональних груп з метою покращення електроадсорбції водню. Для електрохімічних систем з лужним електролітом одержаний воденьадсорбуючий сплав типу АВ5. Застосування таких анодних матеріалів дозволило створити енергоємні конденсатори з водним електролітом, що мають енергетичну щільність понад 45 Вт·год/кг. Для створення високоенергоємних конденсаторів розроблені інноваційні композитні матеріали, що ефективно функціонують в апротонних електролітах, зокрема, пожежобезпечних іонних рідин. Розроблені композитні

матеріали на основі активованого вугілля з активними матеріалами літій-іонних акумуляторів. Запропонована технологія виготовлення електродів на основі літій-металоксидних сполук для гібридних суперконденсаторів з показниками енергоємності понад 60 Вт·год/кг. Вперше прототипи гібридних конденсаторів виготовлені з використанням хімічно очищеного вітчизняного графіту та з перероблених літій-іонних акумуляторів. Запропоновано метод виготовлення гнучкого електрохімічного конденсатора на основі електропровідного композиту з термопластичного поліуретану наповненого вуглецевими нанотрубками. За допомогою методу адитивного формування (3D друку) електропровідний композит був сформований у гнучкі колектори струму необхідної форми та товщини. Нові композитні матеріали для високоємних електрохімічних конденсаторів дозволили реалізувати малогабаритні гібридні системи електроживлення. У роботі були практично апробовані резервні систем електроживлення, що були реалізовані шляхом інтеграції розроблених електрохімічних конденсаторів з п'єзоелектричними елементами та літійовими джерелами струму системи літій-поліфторвуглець.

Наукові результати були впроваджені підприємством ТОВ "Юнаско-Україна" (м. Київ) для виробництва та тестування дослідної партії електрохімічних конденсаторів. У роботі розроблені практичні рекомендації для Державного підприємства «Науково-виробничий центр енергозберігаючих конструкцій і технологій «Технолуч» Інституту електрозварювання ім. Є. О. Патона Національної академії наук України, щодо процесів визначення електричної ємності наноструктурованих покриттів, одержаних методом імпульсного термоіонного та магнетронного осадження.

Ключові слова: композитні матеріали, високонаповнені плівкові матеріали, електропровідні полімерні покриття, стирол-бутадієнові сполуки, механічні властивості, 3D-друковані гнучкі композитні матеріали, електропровідний наповнювач, суперконденсатори, гібридні конденсатори, наноструктуровані електроди, моделювання енергетичних процесів, зберігання енергії, налаштування потужності, гібридна система живлення, графіт.

ABSTRACT

Patlun D.V. Technologies for obtaining composite materials for electrochemical capacitor of backup power supply systems. – Qualifying scientific work on the rights of the manuscript.

The dissertation for degree of Doctor of Philosophy in the specialty 161 Chemical technology and Engineering (field of knowledge 16 Chemical and bioengineering). – Kyiv National University of Technologies and Design. Kyiv, 2024.

The dissertation work is devoted to the solution of an important scientific and applied task, namely the development of the technology for obtaining composite materials for electrochemical capacitors of backup power supply systems. The main result of the dissertation work is the definition of technological aspects of obtaining composite materials for high-energy electrochemical capacitors for the purpose of their application in small-sized hybrid power supply systems.

Considerable attention is paid to the development of small-sized backup power supply systems, due to their compactness, energy efficiency and ability to provide uninterrupted power supply in case of emergency situations or instability in the power supply. In the conditions of a full-scale war with constant shelling of the energy infrastructure of Ukraine, the development of autonomous power supply systems is an urgent task.

In the work, small-sized backup power supply systems based on the integration of electrochemical capacitors with power-generating elements, such as piezo elements and lithium current sources, were developed and investigated.

The aim of the dissertation work is to develop a technology for obtaining composite materials for electrochemical capacitors that can be used in backup power supply systems.

To achieve the goal, the following tasks were solved: determination of the current state and development trends of technological aspects of manufacturing composite materials for electrochemical capacitors; establishing the composition and

technological parameters of the production of conductive composites for electrochemical capacitors; determining the influence of the nature and physical and chemical properties of polymer materials on the electrical characteristics of composite materials, which are necessary for electrochemical power supply systems; determination of criteria for the selection of electroactive materials for the manufacture of composite materials in order to implement high-energy electrochemical capacitors; improvement of the technology of obtaining the composition of composite materials in order to improve their electrical characteristics; development of new polymer composite materials for the production of effective separators for electrochemical capacitors; determination of energy parameters of developed electrochemical capacitors; development of a systematic approach to energy efficiency assessment of various types of electrochemical capacitors; development of small-sized hybrid power supply systems; determination of the characteristics of laboratory prototypes of backup power supply systems based on electrochemical capacitors.

The object of research: the process of creating multicomponent materials for high-energy electrochemical capacitors.

Subject of research: the technological process of creating composite materials based on activated carbon, which is modified and combined with various electroactive materials, conductive fillers and polymers resistant to electrochemical oxidation and the chemical action of electrolytes of electrochemical capacitors; small-sized backup power supply systems based on the integration of electrochemical capacitors with power-generating elements such as piezo elements and lithium current sources.

The scientific novelty of the work consists in establishing the laws of manufacturing composite materials for high-energy electrochemical capacitors. For the first time, based on experimental studies, the laws of increasing the energy efficiency of electrochemical capacitors by changing the composition and physical and chemical properties of the components of composite materials have been established.

At the same time, the following was established for the first time:

- the effect of the nature of polymers and their physical and chemical properties on the energy and mechanical characteristics of electroactive materials of energy-intensive electrochemical capacitors is determined. In this context, an algorithm for evaluating electroactive thin coatings on a metal current outlet is proposed in accordance with the analysis of changes in electrical conductivity, as well as the level of adhesion of electroactive composites to the current outlet.

- for the first time, the influence of the combination of quinoLiC and acid functional groups on the surface of activated carbon on the level of adsorbed hydrogen in the composite material was determined, which allowed the development of a technology of targeted oxidation of activated carbon to obtain hydrogen-adsorbing materials.

- the dependence of the rate and level of intercalation of ions of the ionic liquid into graphite on the composition of the electrode composition was revealed. For the first time, it was determined that the amount of intercalation of ions of an ionic liquid in graphite increases with a decrease in the covering capacity of the polymer, the size of graphite particles, as well as defects on its surface.

- it was established for the first time that the cause of the passivation of the anode of the electrochemical capacitor and the decrease in the level of intercalation of graphite with cations of the ionic liquid is the electrochemical decomposition of the ionic liquid on the anode, which leads to the formation of a passive film on the surface of the graphite electrode.

- the possibility of integrating the developed asymmetric electrochemical capacitors with power-generating elements, such as piezo elements and lithium current sources, and practical schemes of small-sized hybrid energy systems of backup power supply are proposed.

Analytical and statistical dependencies have been further developed, allowing to determine the influence of quantitative indicators on the quality level of the technological process of manufacturing composite materials for electrochemical

capacitors. The proposed approaches made it possible to establish cause-and-effect relationships of the technological process of manufacturing composite materials, in particular to establish a change in the specific surface of carbon materials depending on the nature of the polymer and their physical and chemical properties. The influence of the activated carbon oxidation process on its electrochemical properties is proven. The regularities of the implementation of asymmetric electrochemical capacitors, in which the mechanism of electroadsorption of hydrogen on the negative electrode is implemented, and practical approaches to balancing the electrodes of such capacitors are proposed.

The practical significance of the obtained results is that the paper proposes a method of manufacturing electroactive composite materials based on selected and modified activated carbon and various polymers of binding compounds such as polytetrafluoroethylene, polyvinylidene fluoride, sodium salt of carboxymethylcellulose and styrene-butadiene rubber. Optimized compositions of composites are used to create highly efficient hybrid electrochemical capacitors. A method of directed oxidation of activated carbon is proposed for the formation of oxygen-containing functional groups in order to improve the electroadsorption of hydrogen. For electrochemical systems with an alkaline electrolyte, a hydrogen-adsorbing alloy of type AB₅ was obtained. The use of such anode materials made it possible to create energy-intensive capacitors with an aqueous electrolyte, which have an energy density of more than 45 W·h/kg. To create high-energy capacitors, innovative composite materials have been developed that function effectively in aprotic electrolytes, in particular, fire-safe ionic liquids. Developed composite materials based on activated carbon with active materials of lithium-ion batteries. The proposed technology for manufacturing electrodes based on lithium-metal oxide compounds for hybrid supercapacitors with energy capacity indicators of more than 60 Wh/kg. For the first time, prototypes of hybrid capacitors are made using chemically purified domestic graphite and recycled lithium-ion batteries. A method of manufacturing a flexible electrochemical capacitor based on a conductive composite of thermoplastic

polyurethane filled with carbon nanotubes is proposed. Using the method of additive molding (3D printing), the electrically conductive composite was formed into flexible current collectors of the required shape and thickness. New composite materials for high-capacity electrochemical capacitors made it possible to realize small-sized hybrid power supply systems. In the work, backup power supply systems, which were implemented by integrating the developed electrochemical capacitors with piezoelectric elements and lithium current sources of the lithium-polyfluorocarbon system, were practically tested.

The scientific results were implemented by Yunasco-Ukraine LLC (Kyiv) for the production and testing of an experimental batch of electrochemical capacitors. In the work, practical recommendations were developed for the State Enterprise "Technoluch Research and Production Center of Energy-Saving Constructions and Technologies" of the Electric Welding Institute named after E. O. Paton of the NASU, regarding the processes of determining the electrical capacity of nanostructured coatings obtained by the method of pulsed thermionic and magnetron deposition.

Keywords: composite materials, highly filled film materials, conductive polymer coatings, styrene-butadiene compounds, mechanical properties, 3D printed flexible composite materials, conductive filler, supercapacitors, hybrid capacitors, nanostructured electrodes, simulation of energy processes, energy storage, power tuning, hybrid power system, graphite.

СПИСОК ПУБЛІКАЦІЙ ЗА ТЕМОЮ ДИСЕРТАЦІЇ

Наукові праці, в яких опубліковані основні наукові результати дисертації:

1. Патлун Д. В., Щербакова Л. Г. Дослідження процесів утворення та накопичення водню сплавами типу АВ₅ при контактному заряді з цинковим електродом. *Вісник КНУТД*. 2019. №6(140). С. 125-133. <https://doi.org/DOI:10.30857/1813-6796.2019.6.12>. Фахове видання кат. Б.

(Особистий внесок: одержання зразків композитних матеріалів, вимірювання сорбційних та кінетичних властивостей електродів, написання статті та підготовка до друку).

2. Свістільнік Р. Ф., Патлун Д. В. Дослідження впливу температури на електропровідні властивості полімерних композитних покриттів. *Технології та інжиніринг*. 2023. № 6(17). С. 101–109. <https://doi.org/10.30857/2786-5371.2023.6.8> Фахове видання кат. Б.

(Особистий внесок: брав участь у дослідженні електричної провідності композитних матеріалів та у обробці результатів вимірювання).

3. Макєєва І. С., Кислова О. В., Патлун Д. В., Хоменко В. Г., Нікулін Д. О. Розробка методів підвищення ефективності хімічного очищення природного графіту. *Технології та інжиніринг*. 2024. № 2(19). С. 117–124. <https://doi.org/10.30857/2786-5371.2024.2.11> Фахове видання кат. Б.

(Особистий внесок: постановка завдання, проведення хімічного очищення графіту та обробка результатів вимірювання).

4. Shcherbatiuk I., Potapenko H., Panchenko D., Khomenko V., **Patlun D.**, Haliuk B., Derkach R., Potapenko O., and V. Barsukov. Characteristics of graphite obtained by recycling lithium - iron phosphate batteries. *Journal of Electrochemical Science and Engineering*. 2024. <http://dx.doi.org/10.5599/jese.2257> Scopus. Q3.

(Особистий внесок: *Виготовлення електродів з очищеного графіту, визначення вмісту домішок в графіті, обробка результатів вимірювання, формулювання висновків, підготовка статті до друку*).

Наукові праці, які засвідчують апробацію матеріалів дисертаційної роботи:

5. **Patlun D.** Flexible electrospun polyvinylidene fluoride separator for supercapacitors / **Patlun D.**, Khomenko V., Gualandi C., Zanozi M. // 4th Autumn School on Physics of Advanced Materials PAMS-4. Abstract book - San Feliu de Guixols, Spain, 2021 – p. 34 – 37
6. **Патлун Д. В.** Гнучкі полівініліденфторидні сепаратори для суперконденсаторів / **Патлун Д. В.**, Хоменко В. Г., Барсуков В. З. // X Ювілейна Міжнародна науково-практична інтернет-конференція здобувачів вищої освіти та молодих учених «Хімія та сучасні технології» /тези доповідей. У 6-и томах. – Т. I. – Дніпро, 2021 – с. 103 – 104.
7. **Patlun D.** High Voltage Hybrid Supercapacitor with Ionic Liquid Electrolytes / Khomenko V., **Patlun D.** // International Symposium on Enhanced Electrochemical Capacitors. 7th Annual edition. Book of Abstract, - Bologna, Italy, 2022 – p. 42
8. **Patlun D.** Hybrid electrochemical capacitor for portable energy storage / **Patlun D.**, Khomenko V. // Proceeding of The 12th International Congress of Societas Humboldtiana Polonorum, - Lodz, Poland, 2023 – p. 55
9. **Patlun D.** Energy system based on carbon-monofluoride lithium battery and electrochemical capacitor / **Patlun D.**, Stotskiy A., Vereshchak A., Khomenko V. // Збірка тез доповідей Міжнародна конференція з хімії, хімічної технології та екології, присвяченій 125-річчю КПІ ім. Ігоря Сікорського – Київ, 2023 – с. 305-306
10. **Patlun D.** Electrochemical hydride supercapacitor for energy harvesting systems / **Patlun D.**, Vereshchak A., Khomenko V. // Функціональні матеріали для інноваційної енергетики – ФМІЕ-2023 – Київ, 2023 – с. 20
11. **Патлун Д. В.** LiC гібридний суперконденсатор з іонною рідиною в якості електроліту / **Патлун Д. В.**, Хоменко В. Г.// Теоретичні та експериментальні

аспекти сучасної хімії та матеріалів ТАСХ-2023: Матеріали II Міжнародної наукової конференції. – Дніпро, 2023 – с.64

12. **Патлун Д. В.** Гібридні електрохімічні конденсатори надвисокої електричної ємності / Верещак А. О., **Патлун Д. В.**, Хоменко В. Г. // Освіта для сталого майбутнього: екологічні, технологічні, економічні і соціокультурні питання: колективна монографія за матеріалами Всеукраїнської наукової конференції / за ред. В. П. Плаван, А. О. Касич, О. О. Бутенко. - Київ: КНУТД, 2024 – с. 203 - 207.

ЗМІСТ

| | |
|---|----|
| ПЕРЕЛІК УМОВНИХ ПОЗНАЧЕНЬ І СКОРОЧЕНЬ..... | 18 |
| ВСТУП..... | 19 |
| РОЗДІЛ 1_ ОГЛЯД СУЧАСНИХ ЛІТЕРАТУРНИХ ДЖЕРЕЛ В ГАЛУЗІ ЕЛЕКТРОХІМІЧНИХ КОНДЕНСАТОРІВ..... | 27 |
| 1.1 Загальні відомості про електрохімічні конденсатори..... | 27 |
| 1.2 Будова та принцип роботи електрохімічних конденсаторів | 29 |
| 1.2.1 Електричні двошарові конденсатори..... | 29 |
| 1.2.2 Електрохімічні конденсатори псевдоємності | 33 |
| 1.2.3 Гібридні електрохімічні конденсатори..... | 34 |
| 1.3 Складові електрохімічних конденсаторів | 37 |
| 1.3.1 Композитні електроди | 37 |
| 1.3.2 Електроліти..... | 44 |
| 1.3.3 Сепаратори..... | 50 |
| 1.4 Загальний аналіз технології виготовлення електродних композитних матеріалів ЕК..... | 51 |
| Висновки до розділу 1 | 52 |
| РОЗДІЛ 2. ВИХІДНІ МАТЕРІАЛИ І МЕТОДИ ДОСЛІДЖЕНЬ | 54 |
| 2.1 Вихідні матеріали..... | 54 |
| 2.1.1 Активоване вугілля..... | 54 |
| 2.1.2 Струмопровідні добавки | 55 |
| 2.1.3 Зв'язувальні полімерні матеріали | 55 |
| 2.2 Методи дослідження структури та складу матеріалів | 57 |
| 2.2.1 Мікроскопічні методи аналізу | 57 |
| 2.2.2 Інфрачервона спектроскопія..... | 58 |
| 2.2.3 Рентгенівський флуоресцентний аналіз | 58 |
| 2.2.4 Метод дифракції рентгенівського випромінювання | 59 |
| 2.3 Методи визначення фізико-хімічних властивостей матеріалів..... | 59 |
| 2.3.1 Визначення адгезійної міцності | 59 |
| 2.3.2 Визначення опору | 61 |
| 2.3.3 Визначення в'язкості суспеній та розчинів..... | 62 |
| 2.2.4 Визначення площі поверхні..... | 63 |

| | |
|--|------------|
| 2.4 Загальні технологічні особливості виготовлення досліджуваних композитів..... | 63 |
| 2.5 Дослідження електрохімічних властивостей матеріалів | 64 |
| Висновки до розділу 2 | 68 |
| РОЗДІЛ 3. ТЕХНОЛОГІЯ ОДЕРЖАННЯ КОМПОЗИТНИХ МАТЕРІАЛІВ ДЛЯ ЕЛЕКТРОХІМІЧНИХ КОНДЕСАНТОРІВ З ВОДНИМИ ЕЛЕКТРОЛІТАМИ | 69 |
| 3.1 Технологія одержання електродів для симетричних ЕК на основі активованого вугілля | 69 |
| 3.2 Технологія одержання електродів для асиметричних ЕК з водним електролітом | 81 |
| 3.2.1 Технологія одержання електродів для асиметричних ЕК на основі модифікованого активованого вугілля | 81 |
| 3.2.3 Технологія виготовлення композитного матеріалу ЕК на основі воденьсорбуючого сплаву $MnNi_{3.6}Co_{0.7}Mn_{0.3}Al_{0.4}$ | 91 |
| Висновки до розділу 3 | 99 |
| РОЗДІЛ 4. ТЕХНОЛОГІЯ ОДЕРЖАННЯ КОМПОЗИТНИХ МАТЕРІАЛІВ ДЛЯ ЕЛЕКТРОХІМІЧНИХ КОНДЕНСАТОРІВ З НЕВОДНИМИ ЕЛЕКТРОЛІТАМИ | 100 |
| 4.1 Технологія виготовлення композитних електродних матеріалів для симетричних ЕК з апротонними електролітами | 100 |
| 4.1.1 Технологічні аспекти створення композитних матеріалів на основі ПВДФ в N-НМ..... | 101 |
| 4.1.2 Технологічні аспекти створення композитних матеріалів на основі водорозчинних полімерних матеріалів..... | 112 |
| 4.1.3 Електрохімічні характеристики симетричних ЕК з органічним електролітом | 115 |
| 4.2 Технологія виготовлення композитних матеріалів для літій-іонних гібридних електрохімічних конденсаторів..... | 119 |
| 4.2.1 Технологія очистки вітчизняного графіту для електродів ЕК | 119 |
| 4.2.2 Композитні матеріали ЕК на основі графіту..... | 126 |
| 4.2.3 Гібридний електрохімічний ЕК на основі іонної рідини | 138 |
| 4.2.4 Композитні матеріали на основі $Li_4Ti_5O_{12}$ | 150 |
| 4.4 Технологія виготовлення композитних полімерних сепараторів | 166 |
| 4.5 Гнучкий електрохімічний конденсатор | 171 |
| Висновки до розділу 4. | 174 |

| | |
|--|-----|
| РОЗДІЛ 5. МАЛОГАБАРИТНІ СИСТЕМИ РЕЗЕРВНОГО ЕЛЕКТРОЖИВЛЕННЯ НА ОСНОВІ ЕЛЕКТРОХІМІЧНИХ КОНДЕНСАТОРІВ | 177 |
| 5.1 Інтеграція електрохімічного конденсатора з п'єзоелектричним елементом | 177 |
| 5.2 Інтеграція електрохімічних конденсаторів з Li-CF _x елементом | 181 |
| Висновки до розділу 5. | 185 |
| ЗАГАЛЬНІ ВИСНОВКИ | 187 |
| СПИСОК ЛІТЕРАТУРНИХ ДЖЕРЕЛ..... | 190 |
| ДОДАТКИ..... | 218 |
| СПИСОК ПУБЛІКАЦІЙ ЗА ТЕМОЮ ДИСЕРТАЦІЇ | 221 |

ПЕРЕЛІК УМОВНИХ ПОЗНАЧЕНЬ І СКОРОЧЕНЬ

ЕК - електрохімічний конденсатор
ЛІС – літій-іонний суперконденсатор
АВ – активоване вугілля
ПТФЕ - політетрафторетилен
ПВДФ – полівініліденфторид
NaКМЦ – натрієва сіль карбоксиметилцелюлози
СБК – стирол-бутадієновий каучук
ЦВА – циклічна вольтамперограма
ПК – пропіленкарбонат
ДМК – диметилкарбонат
ЕК – етиленкарбонат
ІР – іонна рідина
АСN - ацетонітрил
Е – потенціал, В
U – напруга, В
С – ємність конденсатора, Ф/г
Q – питома електрохімічна ємність, мА·год/г
Q_{rev} - зворотна ємність, мА·год/г
Q_{irrev} – незворотна ємність, мА·год/г
W – питома енергія, Вт·гог/кг
P – питома потужність, кВт/кг
R - питомой опір, Ом·м
R_{ESR} - еквівалентний послідовний опір, Ом
R_{EDR} – еквівалентний дифузійний опір, Ом
I – сила струму, мА
ρ – густина. г/см³
η - в'язкість, Па·с

ВСТУП

Актуальність теми. Електрохімічні конденсатори є одними з найдосліджуваними джерелами струму нового покоління. Особливо в поєднанні з іншими джерелами струму, такими як п'єзоелектричні елементи або літієві батареї вони можуть бути використані для створення гібридних енергетичних систем, що можуть працювати автономно, а значить, використовуватися у якості резервного електроживлення, тому даний напрям досліджень є особливо актуальним в умовах повномасштабної війни у зв'язку з постійними обстрілами енергетичної інфраструктури України.

Розвиток гібридних енергетичних систем тісно пов'язаний зі створенням нових композитних матеріалів для електрохімічних конденсаторів. Ефективність роботи та термін служби електрохімічних конденсаторів пов'язані, в першу чергу, з технологією їх виготовлення, тому дисертаційна робота присвячена розробці технології одержання композитних матеріалів для електрохімічних конденсаторів систем резервного електроживлення. Інноваційні електроактивні композитні матеріали сприяють підвищенню енергоємності та надійності систем акумулювання енергії. Тому розробка таких матеріалів є актуальним завданням.

Актуальність обраної теми зумовлена також зростаючим поширенням гібридних енергетичних систем, що створюються на основі інтеграції електрохімічних конденсаторів з електрогенеруючими елементами. Такі системи мають значний потенціал для застосування у військовій та цивільній сферах, особливо як резервні джерела енергії.

Зв'язок роботи з науковими програмами, планами, темами. Дисертаційна робота виконувалась згідно з планами міжнародних наукових проєктів Київського національного університету технологій та дизайну, а саме: грант НАТО G 5772 «Наука заради миру та безпеки»: проєкт «Портативний зарядний пристрій для солдатів» (2020-2023); міжнародний проєкт 101103752-GR4FITE програми «Горизонт Європа»: «Стійке постачання графіту для анодів

літій-іонних акумуляторів завдяки сталому розвитку європейського ланцюгу постачання (2023-2026); проєкт національного фонду досліджень України 2022.01/0154 «Розробка нових типів твердотільних літійових акумуляторів високої ємності для забезпечення енергетичної безпеки України», програми «Наука для відбудови України в воєнний та повоєнний періоди».

Мета і задачі дослідження. Метою даного дисертаційного дослідження – розробка технології отримання композитних матеріалів для електрохімічних конденсаторів, що можуть бути використані в системах резервного електроживлення. Для досягнення поставленої мети вирішувалися наступні завдання:

- визначення сучасного стану і тенденцій розвитку технологічних аспектів виготовлення композитних матеріалів для електрохімічних конденсаторів;
- встановлення складу та технологічних параметрів виготовлення електропровідних композитів для електрохімічних конденсаторів;
- визначення впливу природи та фізико-хімічних властивостей полімерних матеріалів на електричні характеристики композитних матеріалів, що необхідні для електрохімічних систем електроживлення;
- визначення критеріїв вибору електроактивних матеріалів для виготовлення композитних матеріалів з метою реалізації високоенергоємних електрохімічних конденсаторів;
- вдосконалення технології одержання складу композитних матеріалів з метою підвищення їх електричних характеристик;
- розробка нових полімерних композитних матеріалів для виготовлення ефективних сепараторів електрохімічних конденсаторів;
- визначення енергетичних параметрів розроблених електрохімічних конденсаторів;
- розробка системного підходу щодо оцінки енергоефективності різних типів електрохімічних конденсаторів;
- розробка малогабаритних гібридних системи електроживлення;

– визначення характеристик лабораторних прототипів резервних систем електроживлення на основі електрохімічних конденсаторів.

Об’єкти дослідження. Процес створення багатокомпонентних матеріалів для високоенергоємних електрохімічних конденсаторів.

Предмет досліджень. технологічний процес створення композитних матеріалів на основі активованого вугілля, яке модифікується та поєднується з різними електроактивними матеріалами, електропровідними наповнювачами та полімерами, стійкими до електрохімічного окислення та хімічної дії електролітів електрохімічних конденсаторів; малогабаритні системи резервного електроживлення на основі інтеграції електрохімічних конденсаторів з електрогенеруючими елементами, такими як п’єзоелементи та літєві джерела струму.

Методи досліджень. Структуру та склад композитних матеріалів було досліджено за допомогою інфрачервоної спектроскопії, оптичної та електронної мікроскопії, енергодисперсійного хімічного аналізу. Методом BET визначена питома поверхня і пористість одержаних композитів. У роботі використані такі електрохімічні методи: циклічна вольтамперометрія, гальваностатичне циклування, імпедансна спектроскопія. Математична обробка результатів експерименту здійснювалась з використанням статистичного аналізу та цифрових методів обробки даних.

Наукова новизна одержаних результатів.

Отримані в процесі дослідження наукові результати у сукупності дозволили розв’язати важливе науково-прикладне завдання, а саме: створення новітніх вітчизняних композитних матеріалів для електрохімічних конденсаторів високої енергоємності систем резервного електроживлення.

Наукова новизна роботи полягає у встановленні закономірностей виготовлення композитних матеріалів для високоенергоємних електрохімічних конденсаторів. Вперше на основі експериментальних досліджень встановлені

закономірності підвищення енергоефективності електрохімічних конденсаторів шляхом зміни складу та фізико-хімічних властивостей компонентів композитних матеріалів.

При цьому вперше встановлено:

- визначено ефект впливу природи полімерів та їх фізико-хімічних властивостей на енергетичні та механічні характеристики електроактивних матеріалів енергоємних електрохімічних конденсаторів. У цьому контексті запропоновано алгоритм оцінки електроактивних тонких покриттів на металевому струмовідводі відповідно до аналізу змін електропровідності, а також рівня адгезії електроактивних композитів до струмовідводу.
- вперше встановлено вплив комбінації хінольних та кислотних функціональних груп на поверхні активованого вугілля на рівень адсорбованого водню в композитному матеріалі, що дозволило розробити технологію цілеспрямованого окислення активованого вугілля для одержання воденьадсорбуючих матеріалів.
- виявлена залежність швидкості та рівня інтеркалювання іонів іонної рідини в графіт від складу електродної композиції. Вперше визначено, що величина інтеркалювання іонів іонної рідини у графіт збільшується зі зменшенням покривної здатності полімеру, розміру частинок графіту, а також дефектів на його поверхні.
- вперше встановлено, що причиною пасивації анода електрохімічного конденсатора та зменшення рівня інтеркалювання графіту катіонами іонної рідини є електрохімічний розклад іонної рідини на аноді, що призводить до формування пасивної плівки на поверхні графітового електрода.
- можливість інтеграції розроблених асиметричних електрохімічних конденсаторів з електрогенеруючими елементами, такими як п'єзоелементи та літієві джерела струму, і запропоновано практичні схеми малогабаритних гібридних енергетичних систем резервного енергоживлення.

Отримали подальший розвиток аналітичні та статистичні залежності, що дозволяють визначати вплив кількісних показників на рівень якості технологічного процесу виготовлення композитних матеріалів для електрохімічних конденсаторів. Запропоновані підходи дозволили встановити причинно-наслідкові зв'язки технологічного процесу виготовлення композитних матеріалів, зокрема встановити зміну питомої поверхні вуглецевих матеріалів в залежності від природи полімеру та їх фізико-хімічних властивостей. Доведений вплив процесу окислення активованого вугілля на його електрохімічні властивості. Встановлені закономірності реалізації асиметричних електрохімічних конденсаторів, в яких реалізований механізм електроадсорбції водню на негативному електроді та запропоновані практичні підходи до балансування електродів таких конденсаторів.

Практичне значення одержаних результатів.

В роботі запропоновано спосіб виготовлення електроактивних композитних матеріалів на основі обраного та модифікованого активованого вугілля та різних полімерів зв'язувальних сполук таких як політетрафторетилену, полівініліденфториду, натрієвої солі карбоксиметилцелюлози та стирол-бутадієнового каучуку. Оптимізовані склади композитів застосовані для створення вискоєфективних гібридних електрохімічних конденсаторів. Запропоновано метод спрямованого окислення активованого вугілля для утворення оксигенвмісних функціональних груп з метою покращення електроадсорбції водню. Для електрохімічних систем з лужним електролітом одержаний воденьадсорбуючий сплав типу АВ5. Застосування таких анодних матеріалів дозволило створити енергоємні конденсатори з водним електролітом, що мають енергетичну щільність понад 45 Вт·год/кг. Для створення високоенергоємних конденсаторів розроблені інноваційні композитні матеріали, що ефективно функціонують в апротонних електролітах, зокрема, пожежобезпечних іонних рідин. Розроблені композитні матеріали на основі активованого вугілля з активними матеріалами літій-іонних

аккумуляторів. Запропонована технологія виготовлення електродів на основі літій-металоксидних сполук для гібридних суперконденсаторів з показниками енергоємності понад 60 Вт·год/кг. Вперше прототипи гібридних конденсаторів виготовлені з використанням хімічно очищеного вітчизняного графіту та з перероблених літій-іонних аккумуляторів. Запропоновано метод виготовлення гнучкого електрохімічного конденсатора на основі електропровідного композиту з термопластичного поліуретану наповненого вуглецевими нанотрубками. За допомогою методу адитивного формування (3D друку) електропровідний композит був сформований у гнучкі колектори струму необхідної форми та товщини. Нові композитні матеріали для високоємних електрохімічних конденсаторів дозволили реалізувати малогабаритні гібридні системи електроживлення. У роботі були практично апробовані резервні систем електроживлення, що були реалізовані шляхом інтеграції розроблених електрохімічних конденсаторів з п'єзоелектричними елементами та літійовими джерелами струму системи літій-поліфторвуглець.

Наукові результати були впроваджені підприємством ТОВ "Юнаско-Україна" (м. Київ) для виробництва та тестування дослідної партії електрохімічних конденсаторів. У роботі розроблені практичні рекомендації для Державного підприємства «Науково-виробничий центр енергозберігаючих конструкцій і технологій «Технолуч» Інституту електрозварювання ім. Є. О. Патона Національної академії наук України, щодо процесів визначення електричної ємності наноструктурованих покриттів, одержаних методом імпульсного термоіонного та магнетронного осадження.

Особистий внесок здобувача.

Особистий внесок здобувача полягає в аналізі науково-технічної і патентної літератури за темою роботи, опрацюванні методики експерименту, виконанні експериментальних досліджень, обробці та аналізі одержаних результатів, у формулюванні в співавторстві з науковим керівником мети, задач і висновків по роботі.

Здобувачу належить наукова ідея стосовно використання складу активних речовин композитних матеріалів як бази для покращених гібридних електрохімічних конденсаторів. Здобувач вперше запропонував використання вітчизняного графіту з певним гранулометричним складом для анодів. Особисто брав участь у розробці методології дослідження, яка була застосована для розробки енергоефективних систем живлення. Це включало розробку комплексного підходу до обробки експериментальних даних, що дозволило аналізувати інформацію про властивості композитних матеріалів при зміні технологічних параметрах їх виготовлення. Здобувач особисто проводив аналіз та подальшу інтерпретацію отриманих даних, а також підготовку публікацій та доповідей на їх основі.

Особистий внесок автора у працях, опублікованих у співавторстві, полягає в постановці завдань досліджень, розробці методик експериментальних досліджень, участі у виконанні експериментів, узагальненні отриманих результатів, формулюванні висновків.

Апробація результатів дисертаційної роботи.

Представлені в дисертаційній роботі результати доповідалися і обговорювалися на 6 міжнародних та 2 всеукраїнських науково-практичних конференціях: 13th International Conference on Physics of Advanced Materials. San Feliu de Guixols, Spain, 2021; International Symposium on Enhanced Electrochemical Capacitors, ISEECap 2022. Bologna, Italy, 2022; 12th Societas Humboldtiana Polonorum Congress, Łódź, Poland, 2023; X Ювілейна міжнародна науково-практична інтернет-конференція здобувачів вищої освіти та молодих вчених «Хімія та сучасні технології», ДВНЗ «Український державний хіміко-технологічний університет, Дніпро, 2023; IV міжнародна конференція «Функціональні матеріали для інноваційної енергетики – ФМІЕ-2023», Інститут металофізики ім. Г.В. Кудрямова НАН України. Київ, 2023; Міжнародна конференція з хімії, хімічної технології та екології, присвячена 125-річчю КПІ ім. Ігоря Сікорського. Київ, 2023 VI студентський сателітний регіональний

симпозіум Міжнародного Електрохімічного Товариства (ISE) «Перспективні матеріали та процеси в технічній електрохімії», Київ, 2024. Всеукраїнська конференція «Теоретичні та експериментальні аспекти сучасної хімії та матеріалів» ТАСХ-2023, Дніпровський державний аграрно-економічний університет. Дніпро, 2023, Всеукраїнська наукова конференція «Освіта для сталого майбутнього: екологічні, технологічні, економічні і соціокультурні питання», Київський національний університет технологій та дизайну. Київ, 2023.

Публікації. За результатами роботи опубліковано 12 наукових робіт, в тому числі: 3 статті у наукових фахових виданнях 1 стаття у зарубіжному виданні, що входить до науково-метричної бази Scopus, 8 тез доповідей на міжнародних і всеукраїнських наукових конференціях.

Структура роботи. Дисертаційна робота складається зі вступу, п'яти розділів, загальних висновків, списку літературних джерел та додатків. Повний обсяг роботи становить 223 сторінок друкованого тексту. Дисертація містить 49 таблиць, 100 рисунків та бібліографію, яка включає 222 посилань на праці вітчизняних та зарубіжних авторів.

РОЗДІЛ 1

ОГЛЯД СУЧАСНИХ ЛІТЕРАТУРНИХ ДЖЕРЕЛ В ГАЛУЗІ ЕЛЕКТРОХІМІЧНИХ КОНДЕНСАТОРІВ

1.1 Загальні відомості про електрохімічні конденсатори

Хімічні джерела струму відіграють важливу роль у різноманітних галузях промислового та побутового застосування як одні з найефективніших систем накопичення енергії. Питомі електричні характеристики, термін служби, надійність і безпека є основними з критеріїв, які враховуються при виборі накопичувачів енергії. Одними з таких накопичувачів є літій-Іонні акумулятори, які в наш час є чи найпопулярнішим варіантом зберігання енергії через їх високу питому енергію і прийнятний термін служби [1, 2]. Водночас вони мають і ряд недоліків, а саме головним їх недоліком є досить низька питома потужність, яка суттєво обмежує їх здатність працювати з великими навантаженнями [3, 4]. Через це часто доводиться використовувати резервні конструкції для забезпечення імпульсної та пікової потужності, що неминуче спричиняє додаткові витрати. Електрохімічні конденсатори (ЕК), також відомі як суперконденсатори, ультраконденсатори або електричні двошарові конденсатори, активно розглядаються як багатообіцяюча заміна класичним літій-йонним акумуляторам, завдяки їх перевагам, таким як висока питома потужність та кулонівська ефективність, а також довгому строку служби (більше 10000 циклів) [5]. Крім того, вони мають більший діапазон робочих температур, низьку вартість та є абсолютно безпечними. Такі переваги роблять їх перспективними для роботи в тандемі з іншими традиційними або альтернативними джерелами енергії [6].

Відриттям електрохімічного конденсатору традиційно вважається вихід до патенту Х. І. Беккера з компанії General Electric у 1957 році [7]. У патенті вперше повідомлялося, що пористий вуглець може зберігати заряд у водному електроліті. Компанія Standard Oil Company of Ohio також у 1960-х роках

підтвердила, що накопичення енергії пористих вуглецевих суперконденсаторів відбувається на межі між електродом і електролітом [8]. У 1970 році компанія виготовила перший комерційний суперконденсатор, використовуючи пористий вуглець як матеріал електроду. У 1971 році ними було передано ліцензію на конденсатори Nippon Electric Company, які згодом їх успішно комерціалізували [9, 10].

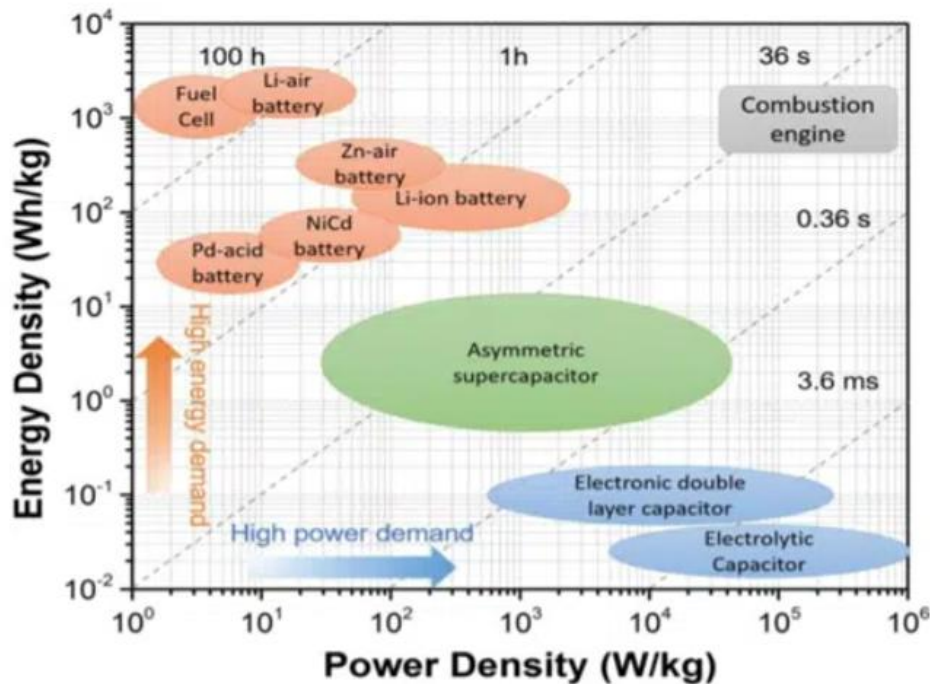


Рисунок 1.1 – Діаграма Рагоне для різних типів джерел струму [13]

У порівнянні з батареями суперконденсатори можуть забезпечувати високу питому потужність, тривалий життєвий цикл, широку робочу температуру та можливість швидкого заряду та розряду [11–13]. В даний час суперконденсатори широко використовуються в портативних електронних пристроях, системах резервного копіювання пам'яті та інтелектуальних мережах. Швидке розширення ринку електромобілів підштовхнула виробництво суперконденсаторів до нового етапу розвитку, де вони та акумулятори ефективно доповнюють один одного [14]. Суперконденсатори можуть забезпечити високу питому потужність під час розгону та гальмування, захищаючи акумулятор від високошвидкісного заряду та розряду [15]. Крім

того, суперконденсатори можуть бути використані як джерела живлення для аварійних дверей літаків завдяки їх безпечній і надійній роботі [16, 17]. З 2012 по 2020 роки ринок суперконденсаторів Китаю зріс з 1,63 млрд до 15,5 млрд юанів, збільшившись майже в десять разів. Враховуючи поточну ситуацію, світовий ринок цієї країни продовжить розширюватися і в майбутньому [18].

1.2 Будова та принцип роботи електрохімічних конденсаторів

Існує два основних типи суперконденсаторів, класифікованих за їх механізмами накопичення заряду. Одні з них називаються електричними двошаровими конденсаторами, які зберігають заряди електростатично. Інші суперконденсатори накопичують енергію за допомогою електрохімічних реакцій на своїй поверхні і називається псевдо- або фарадеївськими конденсаторами [19]. Комбінацію обох принципів зберігання заряду в одній системі називають гібридним електрохімічним конденсатором (рис. 1.2).

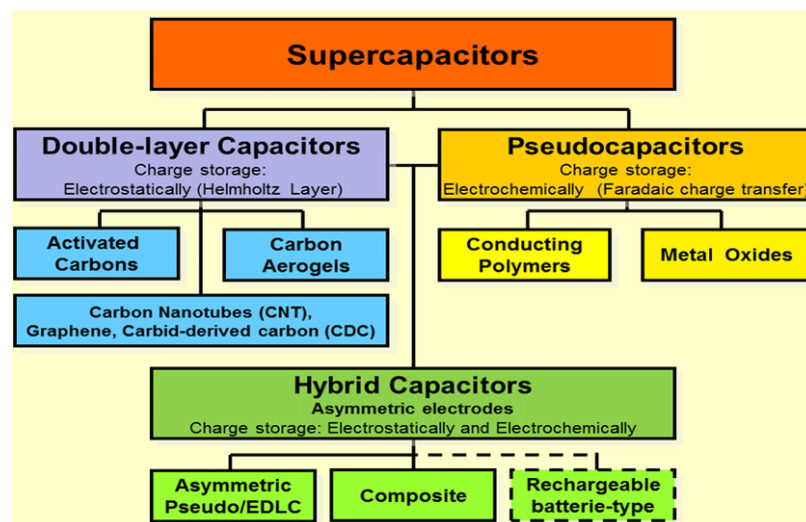


Рисунок 1.2 – Основні типи електрохімічних конденсаторів [19]

1.2.1 Електричні двошарові конденсатори

Електрохімічний двошаровий конденсатор накопичує енергію шляхом утворення подвійного електричного шару на межі між поверхнею провідного електрода та розчином електроліту. Схематичне зображення на рисунку 1.3 порівнює структуру традиційного електричного конденсатора та

суперконденсатора. Електричний конденсатор складається з двох металевих пластин, розділених між собою діелектричними матеріалами. Типова відстань між розділеними зарядами зазвичай становить мікромметр, а площа поверхні всього пристрою становить менше 1 м² [20]. Суперконденсатор також має сендвіч-структуру з двома електродами, але він розділений сепаратором з електролітом, що забезпечує йонну провідність між електродами [21].

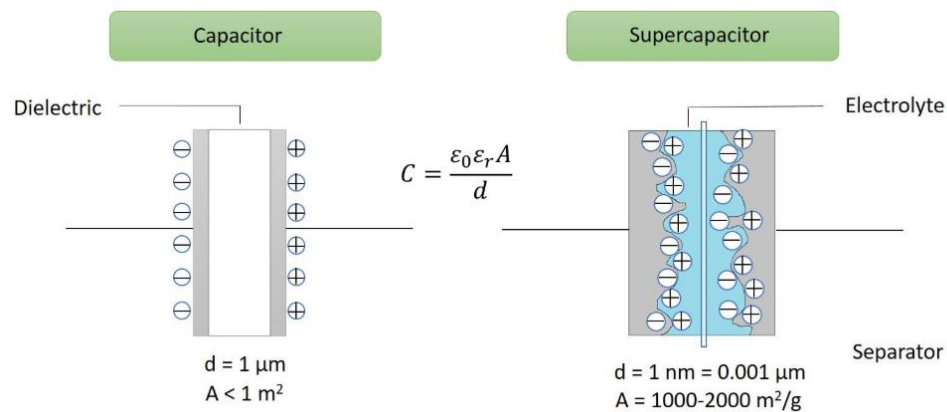


Рисунок 1.3 – Порівняння принципів роботи електричного та електрохімічного конденсаторів [22]

При заряді конденсатора від зовнішнього джерела відбувається перерозподіл розташування йонів в електроліті. Катіони прямують до негативно зарядженого електроду, а аніони до позитивно зарядженого, утворюючи на поверхні так званий подвійний електричний шар. При розряді йони переміщуються в іншому напрямку. Завдяки тому, що в цих процесах не відбуваються хімічні перетворення, то теоретично електрохімічні конденсатори можуть працювати з необмеженим числом циклів.

Ємність конденсатора класично описується згідно до рівняння:

$$C = \frac{\epsilon_0 \epsilon_r S}{d}, \quad (1.1)$$

де C — ємність; S — площа поверхні; d — відстань між розділеними зарядами; ϵ_0 — діелектрична проникність вакууму; ϵ_r — діелектрична проникність електроліту.

Для суперконденсаторів відстань між розділеними зарядами становить близько 1 нм, а площа поверхні матеріалу електрода зазвичай становить від 1000 до 3000 м²/г [23]. Завдяки величезній площі поверхні та малій відстані між зарядами суперконденсатор має набагато більшу ємність, ніж традиційний конденсатор [24].

Ємність конденсатора — це здатність матеріалу електрода зберігати заряд. Це найважливіший параметр для суперконденсаторів, який тісно пов'язаний з активним матеріалом, товщиною електрода та електропровідністю електроліту. Електроємність можна визначити за допомогою циклічної вольтамперометрії (ЦВА), гальваностатичного циклювання або електрохімічної імпедансної спектроскопії. Ємність визначається як накопичений заряд, поділений на відповідну різницю робочих потенціалів (напруги). З використанням методу ЦВА її можна розрахувати за допомогою такого рівняння:

$$C = \frac{\int_{U_1}^{U_2} I dU}{vm}, \quad (1.2)$$

де C – питома ємність, Ф/г; U – напруга (або потенціал) початку та кінця заряду/розряду; I – струм в момент часу, А; v – швидкість зміни напруги, В/с; m – маса активного матеріалу електрода чи електрохімічного конденсатора.

За допомогою гальваностатичних розрядних кривих ємність конденсатора можна визначити відповідно до такого рівняння:

$$C = \frac{I \Delta t}{(U_2 - U_1 - IR)m}, \quad (1.3)$$

де Δt – час розряду (с/год); IR – падіння напруги за рахунок омичного опору.

В ідеальних умовах значення ємності отримані з ЦВА та гальваностатичного режиму мають бути тотожними.

Ємність конденсатора також може бути визначеною із даних електрохімічного імпедансу за допомогою вимірювання опору як функції частоти:

$$C = -\frac{1}{2\pi f Z''}, \quad (1.4)$$

де f – частота при фазовому куті 45° ; Z'' – уявна частина імпедансу.

Важливою характеристикою електрохімічних конденсаторів є еквівалентний послідовний опір R_{ESR} . Його значення впливає на питому потужність, ємність та кількість робочих циклів. Як показано на рисунку 1.4, суперконденсатори не тільки мають ємнісну частину в еквівалентній схемі, а й додатково включають внутрішній опір R_S , опір переносу заряду R_F та інші компоненти імпедансу W .

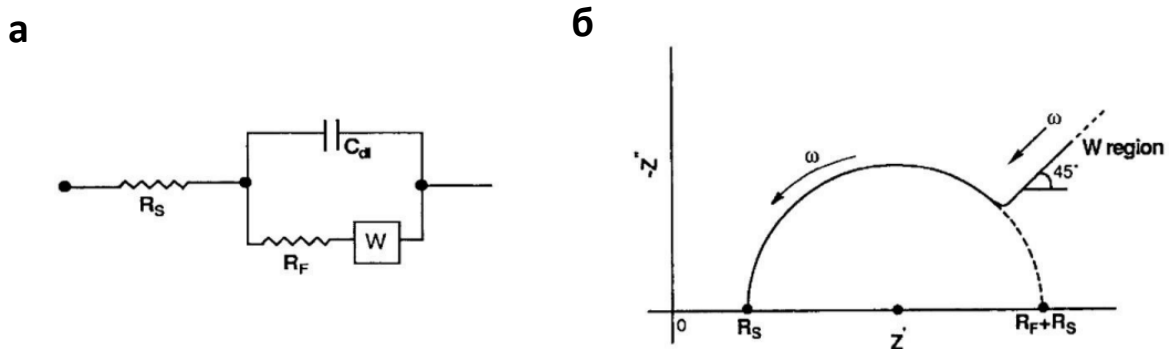


Рисунок 1.4 – Еквівалентна схема електрохімічного конденсатора (а) та повна залежність електрохімічного імпедансу для фарадеївського процесу з переходом на дифузійний контроль при низьких частотах (б)

Серед усіх характеристик питома енергія та потужність найбільше впливають на використання конденсатору в реальному житті. Для електрохімічних конденсаторів питома енергія пов'язана з робочою напругою, а потужність залежить від загального опору. Їх можна визначити за такими рівняннями:

$$W = \frac{CU^2}{2} \quad (1.5)$$

$$P = \frac{U^2}{4R_{ESR}} \quad (1.6)$$

Для того, щоб отримати значення енергії та потужності в традиційній формі (Вт·год та Вт) необхідно додатково розділити кожне з рівнянь на 3600. Діаграма Рагоні (рис. 1.1) є популярним способом представлення та порівняння даних про питому енергію та потужність різних джерел струму.

1.2.2 Електрохімічні конденсатори псевдоємності

У конденсаторах на основі псевдоємності ємність забезпечується не за рахунок заряду подвійного електричного шару, а через протікання на поверхні електроду швидких окисно-відновних реакцій з переносом заряду (або фарадеївського процесу) [25]. В основі поняття псевдоємність лежить концепція оборотної електрохімічної адсорбції йонів або сполук на поверхні електродних матеріалів (рис. 1.5). Фарадеївський процес в псевдоконденсаторах дозволяє досягти значно вищої питомої ємності та щільності енергії порівняно з електричними двошаровими конденсаторами [26]. Матеріали електродів, які беруть участь у оборотних окисно-відновних реакціях на поверхні або поблизу неї для виникнення електрохімічної ємності, відомі як псевдоємнісні матеріали [27].

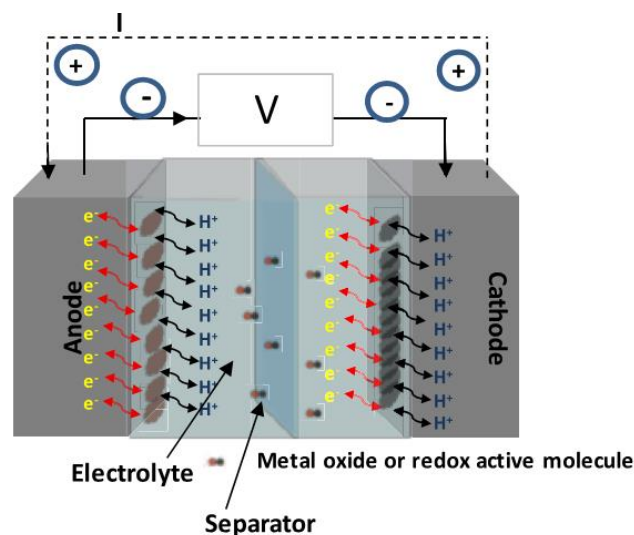


Рисунок 1.5 – Схема електрохімічного конденсатора, що працює про принципу псевдоємності [25]

Електропровідні полімери та оксиди перехідних металів зазвичай виступають в ролі електродних матеріалів для псевдоконденсаторів. Сполуки на основі перехідних металів вивчаються на предмет їх псевдоємнісної поведінки в різних електролітних системах та пропонують багатообіцяючий потенціал для покращеної продуктивності суперконденсаторів. В той час як строк служби двошарових ЕК може досягати до 500000 циклів, псевдоконденсатори часто стикаються з проблемами циклювання [23, 27]. Це пояснюється тим, що оборотні хімічні реакції можуть деструктувати псевдоємнісні матеріали та спричинити небажані морфологічні зміни, що призводить до зниження продуктивності з часом. Щоб пом'якшити цю проблему, до електродів часто додають вуглецеві матричні матеріали для підвищення довговічності та стабільності активних матеріалів [29,30].

Оксиди перехідних металів, такі як Co_3O_4 , NiO , RuO_2 , MnO_2 і V_2O_5 , добре вивчені як активні матеріали електродів псевдоконденсаторів. А завдяки багатостадійним окисно-відновним процесам загальна ємність може бути суттєво збільшена [31-34].

Провідні полімери також широко досліджуються як псевдоконденсаторні матеріали. Зокрема, електродні матеріали на основі таких провідних полімерів такі як поліпірол (PPy), поліанілін (PANi) і поліетилендіокситіофен (PEDOT), демонструють максимальну теоретичну питому ємність приблизно 1000 Ф/г (від 100 мкФ/см² до 400 мкФ/см²). Ця ємність майже вдвічі вища, ніж у електричних двошарових конденсаторів [35-37].

1.2.3 Гібридні електрохімічні конденсатори

Гібридні суперконденсатори представляють собою новітнє ефективне джерело електричної енергії. Термін «гібридний» означає комбінацію електричного двошарового конденсатора і електрода вторинних хімічних джерел струму – акумуляторів [38-41]. У цих пристроях ємність позитивного електрода забезпечується за рахунок поверхневої адсорбції/десорбції йонів або процесу заряду подвійного електричного шару, тоді як ємність негативного електрода

відбувається за рахунок фарадеївського електрохімічного перетворення активних матеріалів електрода (рис 1.6).

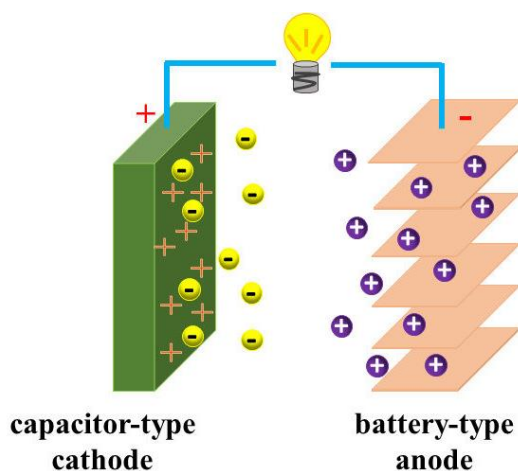


Рисунок 1.6 – Схема гібридного електрохімічного конденсатора [40]

Для таких активних матеріалів питому ємність часто виражають у $A \cdot \text{год}/г$, на відміну від $F/г$ для двошарових матеріалів. Оскільки гібридні суперконденсатори працюють про принципу як двошарових систем, так і псевдоконденсаторов, то таким чином вони усувають недоліки обох процесів накопичення заряду – нефарадеївського та фарадеївського [44-47].

Матеріали електродів обираються так, щоб забезпечити збалансовану кінетику, що дозволяє уникнути будь-якого дисбалансу в швидкості заряду/розряду. Залежно від матеріалів, які використовуються для електродів, гібридних суперконденсаторів, вони поділяються на три категорії: асиметричні гібридні конденсатори, гібридні ЕК батарейного типу та комбіновані, де для кожного з електродів ємність одночасно забезпечується як зарядом подвійного електричного шару, так і електрохімічним перетворенням активного матеріалу [42, 43]. Матеріали комбінованих гібридних суперконденсаторів зазвичай складаються з поєднання вуглецевих матеріалів та оксидів перехідних металів або провідних полімерів. В такій конфігурації вуглецевий компонент також сприяє транспортуванню заряду, тоді як оксид металу забезпечує ємність за рахунок процесів окиснення чи відновлення. Природа пор у вугліці (мікропори, мезопори, макропори) визначає ступінь адсорбції йонів на поверхні електроду,

що, у свою чергу, характер такого транспортування [48, 49]. Однак комбіновані гібридні суперконденсатори стикаються з такими проблемами, як потенційний дисбаланс між окисно-відновними реакціями та провідністю. Наприклад, збільшення товщини шару оксиду ванадію на вуглецевих нановолокнах зменшує доступність окисно-відновних центрів на поверхні, тим самим впливаючи на ефективність механізму накопичення заряду [50-52]. Отже, вибір компонентів, їх комбінацій і електроліту відіграють вирішальну роль у визначенні продуктивності композитних гібридних суперконденсаторів [53].

Одним із найперспективніших типів гібридних суперконденсаторів є літій-Іонні конденсатори (LIC), що представляють собою систему, яка поєднує анод літій-йонних батарей з катодом електричних двошарових конденсаторів (рис. 1.7). Під час заряду відбувається інтекаляція літію у матеріал анода (графіт, літійвмістні сполуки), тоді як аніони (наприклад, PF_6^-) адсорбуються на поверхні катода активованого вугілля (AB). А під час розряду відбувається зворотний процес деінтекаляції [54-56].

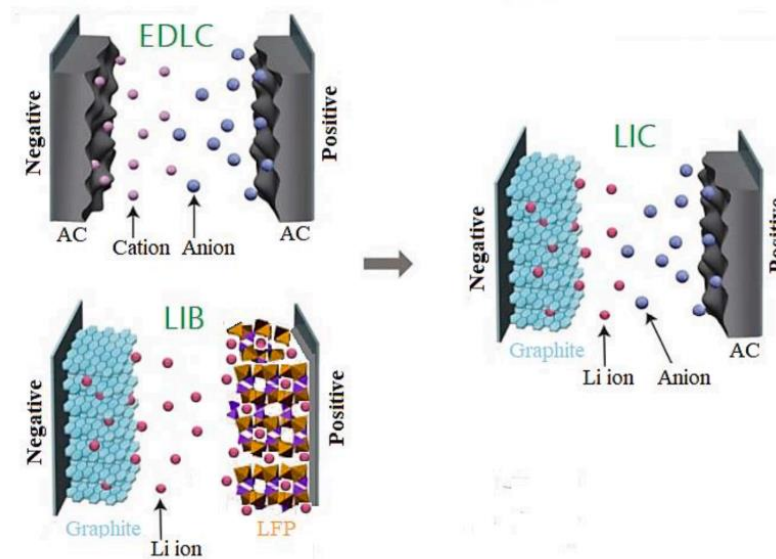


Рисунок 1.7 – Принципова схема літій-йонного конденсатора [57]

Питома енергія класичних LIC становить приблизно 20 Вт·год/кг, що вище, ніж у симетричних конденсаторів, але нижче, ніж у літій-йонних акумуляторів. Однак їх питома потужність порівнянна з двошаровими

електрохімічними конденсаторами. Ефективні анодні матеріали для LiC включають титанат літію ($\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$) і графіт, тоді як різні матеріали двошарових електрохімічних систем, такі як активоване вугілля (AB), графен та інші можуть служити катодами [57, 58].

Концепція LiC була введена в 2001 році Amatucci та ін. в Telcordia Technologies. Вони виготовили LIC з використанням наноструктурованого анода $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ (LTO) та катода з активованого вугілля [59, 60]. Наноструктурований LTO був синтезований за допомогою високотемпературної твердофазної реакції між нанокристалічним TiO_2 і Li_2CO_3 . Пристрій був розроблений із співвідношенням мас анода до катода 1:4, щоб збалансувати заряди на обох електродах. Отриманий гібридний LIC продемонстрував питому енергію 18 Вт·год/кг і циклічну стабільність, порівнянну з двошаровими ЕК, показуючи здатність гібридних LIC забезпечувати високу енергію, потужність і велику циклічну стабільність [60, 61].

1.3 Складові електрохімічних конденсаторів

Принципова конструкція електрохімічних конденсаторів складається з двох електродів (однакових для симетричних систем та різних для асиметричних), електроліту та сепаратора, що розділяє електроди між собою. Також необхідним елементом конструкції є струмовідводи, але частіше всього їх розглядають як елемент конструкції електродів. Кожен з цих елементів має відповідати певним умовам, а саме не реагувати з іншими складовими конструкції, забезпечувати оптимальні характеристики, простоту виробництва та вартість конденсатора [62].

1.3.1 Композитні електроди

На відміну від електродів первинних гальванічних елементів та акумуляторів, які часто бувають суцільно металевими, електроди електрохімічних конденсаторів завжди представляють собою композиції із кількох складових (рис. 1.8) : активного матеріалу, що безпосередньо забезпечує ємність електрода; струмопровідних добавок, які забезпечують необхідну

електропровідність композитного електрода, що в свою чергу зменшує загальний опір ЕК та призводить до підвищення питомої потужності зв'язувальної сполуки, що забезпечує утримання такої конструкції між собою, забезпечуючи необхідні механічні властивості та виключаючи вірогідність відшарування композитної маси від металевого струмопровідного субстрату [63-65].

Вміст кожного з цих компонентів має бути оптимізований, оскільки ємність конденсатора залежить лише від кількості активного матеріалу. Тому оптимальна кількість струмопровідних та зв'язувальних компонентів має бути ретельно досліджена для забезпечення найкращих механічних та електричних властивостей, а також найвищої питомої енергії [65,66].

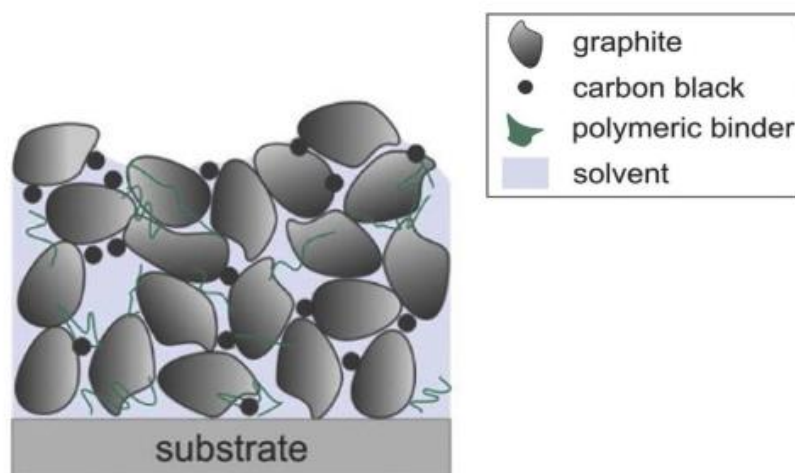


Рисунок 1.8 – Загальний принцип будови композитних електродних матеріалів

На характеристики електрохімічних конденсаторів впливає не лише кількісний склад компонентів електрода, а і їх природа, модифікації та комбінування різних компонентів між собою [67].

Активні матеріали

Матеріали двошарових ЕК переважно складаються з різних вуглецевих матеріалів (рис. 1.9). Серед них активоване вугілля (АВ) залишається найпоширенішим матеріалом. Як обговорювалося раніше, велика площа поверхні має вирішальне значення для досягнення високої ємності. Після активації АВ має питому площу поверхні від 1000 до 3500 м²/г завдяки його добре організованій структурі пор [69].

Активоване вугілля містить три типи пор: макропори, мезопори та мікропори. Макропори, розмір яких перевищує 50 нм, діють як резервуари та шляхи для електролітів [69]. Мезопори розміром від 2 до 50 нм є місцем, де відбувається найбільша адсорбція та десорбція йонів, що значно впливає на ємність. Мікропори або нанопори мають розмір менше 2 нм і занадто малі для дифузії йонів електроліту, що означає, що не вся площа поверхні активованого вугілля доступна або сприяє створенню ємності [70].

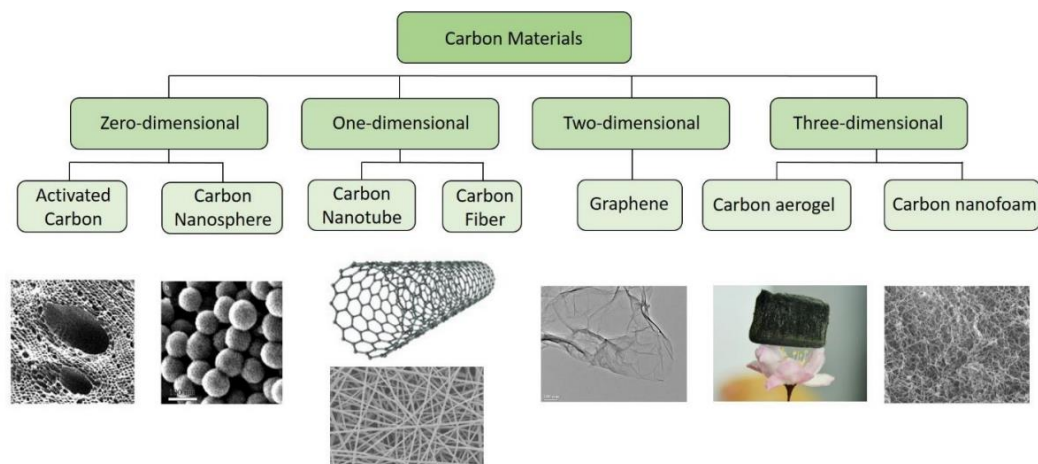


Рисунок 1.9 – Вуглецеві матеріали для конденсаторів подвійного шару [68]

Крім того, присутність оксигенвмісних груп на поверхні активованого вугілля може погіршити його провідність, що робить цей матеріал не зовсім ідеальним варіантом [71]. В останні роки спостерігається значний інтерес до одновимірних вуглецевих нанотрубок (CNT) і двовимірного графену, які також можуть ефективно виступати в якості активних матеріалів двошарових конденсаторів.

Таблиця 1.1 – Основні активні матеріали конденсаторів подвійного шару [68]

| Матеріал | Питома поверхня, м ² /г | Густина, г/см ³ | Питома ємність, Ф/г | |
|------------------------------|------------------------------------|----------------------------|---------------------|-----------------------|
| | | | Водний електроліт | Органічний електроліт |
| Активоване вугілля | 1000–3500 | 0.4–0.7 | < 200 | < 100 |
| Пористий вуглець | 300–2200 | 0.5–0.9 | 150–300 | 100–150 |
| Нанотрубки(CNT) | 120–500 | 0.6 | 50–100 | < 60 |
| Волокна активованого вугілля | 1000–3000 | 0.3–0.8 | 120–370 | 80–200 |
| Вуглецеві волокна | 2500 | 0.4 | 100–200 | 60–100 |
| Вуглецеві аерогелі | 400–1000 | 0.5–0.7 | 100–125 | < 80 |

Такі матеріали демонструють високу площу поверхні (1315 м²/г для одностінних вуглецевих нанотрубок і 2630 м²/г для графену) та чудову електропровідність [72]. Теоретично графен може досягти ємності 550 Ф/г. Однак, незважаючи на їх багатообіцяючі властивості, ці матеріали не завжди забезпечують чудову продуктивність пристрою через низьку насипну густину (менше 0,5 г/см³) [73]. Тому необхідні постійні дослідження для розробки оптимальних вуглецевих матеріалів для суперконденсаторів. Таблиця 1.1 підсумовує робочі характеристики різних вуглецевих матеріалів.

Як вже було сказано раніше, активні матеріали конденсаторів, що працюють по принципу псевдоємності, класично представляють собою оксиди перехідних металів, провідні полімери та модифіковані вуглецеві матеріали [74]. У випадку літій-йонних конденсаторів використовуються активні матеріали негативного електроду літій-йонних акумуляторів (рис. 1.9), а саме, вуглецеві матеріали та оксиди перехідних металів[75].

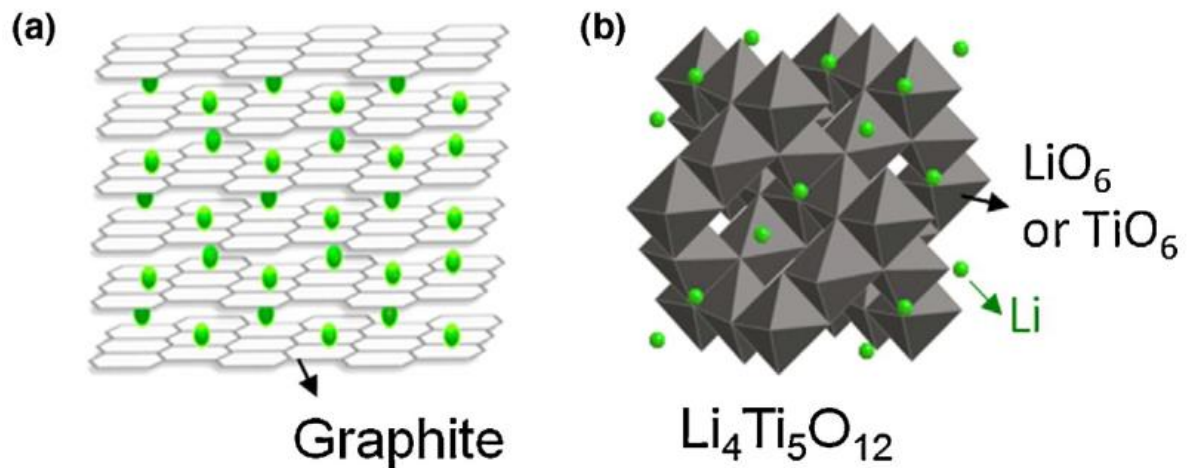


Рисунок 1.9 – Схематичне зображення структури графіту (а) та титанату літія (б) [78]

Комерційні вуглецеві анодні матеріали можна в основному розділити на два типи – графіт та твердий вуглець. Графіт з гексагональною сітчастою структурою, яка складається з атомів вуглецю, використовується як матеріал негативного електрода літій-йонних акумуляторів з 1991 року [63]. Графіт має великі розмір зерна, забезпечує робочу ємність вище $300 \text{ mA} \cdot \text{год/г}$ та стабільне плато заряду-розряду з високими напругами. Принцип роботи такого активного матеріалу пов'язаний з процесами інтеркаляції (впровадження) йонів Li^+ в кристалічну структуру графіту та його розташування між шарами [76]. Потенціал інтеркаляції/деінтеркаляції графіту лежить в межах $0,07 - 0,23 \text{ V}$, тому в парі з іншими катодними матеріалами система бути мати досить високу напругу [79]. Таким чином, графіт має привабливий баланс відносно низької вартості, великої кількості, помірної питомої енергії потужності та тривалості циклу порівняно з будь-якими іншими анодними матеріалами інтеркаляційного типу [80]. Однак графіт погано поєднується з електролітом на основі пропіленкарбонату (ПК), який є найкращим варіантом через його низьку температуру плавлення та швидкість міграції Li^+ . ПК інтеркалює разом із Li^+ між графітовими площинами, спричиняючи відшарування графіту та втрату ємності

[81]. Під час інтеркаляції Li монокристалічні частинки графіту зазнають до 10% деформації крайових площин [82,83]. Таке велике напруження може пошкодити захисний шар графіту (SEI) і скоротити життєвий цикл електрода. Нещодавно графіт був покритий тонким шаром аморфного вуглецю [84,85], щоб захистити вразливі крайові площини від електроліту та досягти високої кулонівської ефективності.

Твердий вуглець має дрібні графітові зерна з неупорядкованою орієнтацією і є набагато менш сприйнятливим до відшарування. Ці зерна також мають нанорозмірні щілини між собою, що призводить до зменшення та ізотропного розширення об'єму. Дефекти також забезпечують надлишкову гравіметричну ємність, яка може перевищувати теоретичне значення в 372 мА·год/г [86-89]. Разом ці властивості роблять твердий вуглець високопродуктивним матеріалом із великою тривалістю роботи. Основними недоліками твердого вуглецю є високі значення незворотної ємності після першого циклу, низька швидкість дифузії літію та нестабільне значення розрядного та зарядного потенціалу [90, 91].

Серед оксидних матеріалів, що використовуються як анодні матеріали літій-йонних акумуляторів можна виділити $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$, TiO_2 , Nb_2O_5 , Fe_2O і SnO_2 , що широко вивчалися як аноди ЛІС через їх велику поширеність у земній корі та високу гравіметричну ємність [92–95]. Незважаючи на це, більшість оксидів перехідних металів зазвичай зазнають фазових змін під час циклу заряду/розряду, що характеризується присутністю піків на їх ЦВА кривих. Ці фазові переходи можуть призвести до зростання об'єму, що призведе до негативного впливу на цілісність електродів, а це в свою чергу до низької ефективності циклювання. Але з іншої сторони, TiO_2 і $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ навпаки характеризуються більш стабільним протіканням циклів інтеркаляції/деінтеркаляції. Інтеграція таких оксидів перехідних металів у пористі вуглецеві матеріали суттєво покращує властивості електродів [96-98].

Струмопровідні добавки

У якості струмопровідних добавок частіше всього використовуються різноманітні вуглецеві матеріали, такі як ацетиленова чи вуглецева сажа, вуглецеві нанотрубки CNT, графіт різних модифікацій на інші. Їх властивості в першу чергу залежать від електропровідності, розміру та кількості поверхневих активних центрів. Вибір тієї чи іншої добавки в першу чергу залежить від природи активного матеріалу, полімерного зв'язувального та необхідного підвищення провідності [99, 100].

Полімерні зв'язувальні речовини

Полімерні зв'язувальні речовини становлять лише невелику частину електродів електрохімічних конденсаторів, але відіграють важливу роль для підтримки цілісності структури електродів під час роботи. Полімерні сполуки стали одним із ключових матеріалів для покращення властивостей заряду/розряду електрохімічних конденсаторів. Полімерні зв'язувальні речовини повинні не тільки забезпечувати високу міцність з'єднання, механічні властивості, провідність, хімічну функціональність та ефективність роботи, але також бути екологічно чистими та мати низьку вартість [101, 102]. Тому вивчення полімерних зв'язувальних актуальна область досліджень, де дослідники зосереджуються останніми роками, вивчаючи їх механізми взаємодії з електродними матеріалами, створюючи нові модифікації полімерів з необхідними властивостями, присутністю функціональних груп, екологічністю та низькою вартістю [103-105].

До полімерних зв'язувальних сполук існує ряд необхідний вимог [106, 107]:

- термічна стабільність в процесі температурних операцій при виготовленні електродів;
- хімічна стійкість до електроліту або активного матеріалу;
- електрохімічна інертність у всій області робочих напруг;
- дисперсійна стабільність при виготовленні активної маси;

- забезпечення необхідних адгезійних властивостей;
- забезпечення міцності на розрив;
- забезпечення необхідної гнучкості та еластичності;
- мінімальний внесок у зменшення провідності.

До типових полімерних зв'язувальних матеріалів, що використовуються в хімічних джерелах струму та електрохімічних конденсаторах, можна віднести: полівініліденфторид (ПВДФ), поліакрилати, карбоксиметил целюлоза (КМЦ), стирол-бутадієновий каучук (СБК), політетрафторетилен (ПТФЕ) та інші [108, 109].

1.3.2 Електроліти

Електроліти значно впливають на продуктивність суперконденсаторів і відіграють вирішальну роль у їх загальній ефективності. Хоча суперконденсатори зазвичай мають нижчу питому енергію порівняно з батареями, поточні дослідження спрямовані на підвищення ефективності як електродних матеріалів, так і електролітів [110]. Питому енергію в суперконденсаторах можна покращити шляхом збільшення накопиченого заряду і робочої напруги пристрою. Значення енергії залежить від таких факторів, як матеріал електрода, його площі поверхні, розміру пор і розміру йонів електроліту. Однією з ефективних стратегій для підвищення питомої енергії є оптимізація електролітів [111]. Потенційне вікно електроліту має вирішальне значення для визначення напруги, а досягнення більшої питомої енергії залежить від квадрату значення напруги. Крім того, вибір електроліту разом із електродами з оптимізованими розмірами пор значно впливає на еквівалентний послідовний опір (R_{ESR}) конденсатора [112]. Для досягнення вищої питомої потужності необхідні електроліти з низьким ESR, які характеризуються високою йонною провідністю. Зі збільшенням провідності електроліту опір зменшується, що призводить до ширшого потенційного вікна і, як наслідок, збільшення питомої енергії. Однак надмірно висока провідність електроліту може зменшити

потенційне вікно, що знову ж таки, зменшує енергетичні характеристики ЕК. Тому існує компроміс між необхідною провідністю та питомою енергією [113].

При виборі електроліту слід враховувати кілька критеріїв, зокрема:

- низьку в'язкість;
- високу йонну провідність;
- широку електрохімічну стабільність;
- економічну ефективність і доступність;
- екологічність.

Водні електроліти

Розмір йонів електролітів тісно пов'язаний з ємністю ЕК, оскільки менші йони електроліту можуть більш ефективно дифундувати в пори електрода та адсорбуватися на його поверхні, тим самим збільшуючи здатність зберігати заряд суперконденсатора. Отже, розмір пор електрода та йонний радіус є критичними факторами для покращення продуктивності зберігання заряду [114].

Продуктивність суперконденсатора багато в чому визначається провідністю його електроліту. Вища провідність полегшує транспортування йонів до поверхні електрода, що є вирішальним для ефективної роботи пристрою. Йонна провідність електролітів залежить від кількох факторів: кількості носіїв заряду, йонної рухливості та їх заряду [115]. Як правило, водні електроліти мають вищу провідність, ніж неводні, завдяки меншій в'язкості, що посилює йонну рухливість. Водні електроліти можна поділити на три категорії

1. Кислі електроліти;
2. Лужні електроліти;
3. Нейтральні електроліти;

Кожен тип має специфічні характеристики, які роблять їх придатними для різних застосувань суперконденсаторів.

Завдяки високій йонній провідності та малому розміру йонів сульфатна кислота H_2SO_4 є одним із найбільш досліджених водних електролітів для

суперконденсаторів. При кімнатній температурі вона демонструє найвищу йонну провідність [116, 117]. Однак негативним фактором використання такого електроліту є високий ризик корозії [118]. Для зменшення корозії можна комбінувати невеликі концентрації кислоти з іншим солями [119]. Лужні електроліти, відомі своєю високою йонною провідністю, часто розглядаються для застосування в суперконденсаторах подібно до кислотних електролітів. Серед різних лужних розчинів найчастіше віддається перевага КОН в концентрації від 4 до 6 моль/л через його менший йонний розмір і високу йонну провідність (0,6 См/см при 25 °С) [120, 124]. Нейтральні електроліти характеризуються широким вікном робочого потенціалу і мінімальною корозійною активністю, що робить їх безпечнішими, ніж кислотні та основні електроліти. Однак їх електрохімічні характеристики, як правило, нижчі, ніж у інших типів. Знижена йонна провідність нейтральних електролітів призводить до меншої питомої ємності. Серед нейтральних електролітів найбільш дослідженими є розчини Na_2SO_4 , Na_2CO_3 , KNO_3 [121-123].

Серед основних переваг використання таких електролітів є нетоксичність, низька вартість та простота виготовлення конденсаторів. Основними недоліками є низьке вікно робочого потенціалу (до значення напруги термодинамічного розкладання води в 1,23 В) та висока корозійна активність [124, 125].

Органічні електроліти

Останнім часом зріс інтерес до органічних електролітів для суперконденсаторів через їх вищу питому енергію порівняно зі звичайними рідкими або водними електролітами. Ця перевага впливає в першу чергу з їх високих значень робочого потенціалу [126, 127]. Але, на жаль, органічні електроліти стикаються з такими проблемами, як низька йонна провідність та діелектрична проникність, висока токсичність та вартість. Більший йонний розмір органічних електролітів відносно розміру пор електрода ускладнює дифузію йонів у пори [128]. Для підвищення ефективності органічних

електролітів необхідна нова оптимізація розміру пор матеріалу електрода. Також для органічних електролітів існує ряд інших проблем [129]:

- старіння - органічні електроліти схильні до деградації з часом, що призводить до зниження продуктивності;
- реакційна здатність - ці електроліти можуть бути високоактивними, що може призвести до небажаних хімічних реакцій і зниження стабільності;
- робоче середовище - умови експлуатації органічних електролітів, наприклад, температура та вологість, можуть значно вплинути на їх продуктивність і довговічність.

Вирішення цих проблем вимагає постійних досліджень і розробок для оптимізації електродних матеріалів і формул електролітів, гарантуючи, що переваги високої щільності енергії реалізуються без шкоди для стабільності та продуктивності [130].

Найбільш розповсюдженими розчинниками органічного електроліту є ацетонітрил, пропіленкарбонат, диметилформамід та ацетонітрил. У якості солей використовують перхлорати, тетрафторборати та гексафторфосфати лужних металів [131]. Найбільш високі значення електропровідності мають електроліти саме на основі ацетонітрилу, тому він і знайшов найбільше промислове використання, але через свою високу токсичність проводяться дослідження про можливість його заміни на менш токсичний пропіленкарбонат або суміш інших органічних карбонатів. Іншим недоліком використання органічних електролітів є їх висока вартість, а також необхідність працювати в інертній атмосфері без доступу повітря чи вологи. Через низьку термічну стійкість ЕК на основі органічних електролітів зазвичай характеризуються низькими значеннями питомої потужності, в порівнянні з водними. А пожежо- та вибухонебезпечність збільшує вартість зберігання та транспортування електрохімічних конденсаторів з апротонними електролітами [132-134].

Одним з найбільш перспективних органічних електролітів є тетраетиламоній тетрафторборат (TEABF_4) у розчинах пропіленкарбонату (ПК) і ацетонітрилу (ACN). Такі розчини характеризується високою

електропровідністю та низькою в'язкістю. Для розчинів TEABF₄ в ACN характерні вищі значення питомої енергії, ніж для TEABF₄ в ПК [135 - 137]. В літій-йонних конденсатора використовують у якості електролітів різні солі літію [138]. Однією з найбільш використовуваних солей є перхлорат літію LiClO₄ [139]. Поряд з LiClO₄, також часто використовують LiBF₄ та LiPF₆ [140, 141].

Досліджуючи нові органічні розчинники, їх комбінації з різними солями, оптимізуючи та модифікуючи широко використовувані органічні електроліти, можна покращити робочу напругу конденсатора. Однак для електроліту складно одночасно відповідати всім необхідним вимогам, таким як високий діапазон робочих потенціалів, висока йонна провідність, висока термічна стабільність, низька в'язкість, доступність і екологічність. Для ефективного вирішення функціональних проблем можна досягти раціональних компромісів [142-144].

Підсумовуючи, можна сказати, що хоча органічні електроліти пропонують чудову циклічну стабільність та високу робочу напругу, робота з ними вимагає вирішення багатьох технологічних завдань, які суттєво підвищують вартість ЕК на їх основі.

Іонні рідини

Іонними рідинами (IP) називають солі органічних чи неорганічних речовин, які мають низькі температури кипіння (нижче 100 °C). Завдяки своїй унікальній структурі та характеристикам вони пропонуються як альтернативні електроліти для електрохімічних конденсаторів та акумуляторів. Вони зазвичай складаються з асиметричного органічного катіону в парі з неорганічним або органічним аніоном [144]. У якості електроліту для електрохімічних конденсаторів можуть використовуватися лише ті іонні рідини, що при кімнатній температурі знаходяться в рідкому стані.

Іонні рідини мають кілька переваг, зокрема [145]:

- високу термічну, хімічну та електрохімічну стабільність;
- нелетючість;
- негорючість;

- низьку токсичність;
- найвищі робочі потенціали.

Ці властивості залежать від конкретної комбінації використовуваних катіонів та аніонів. Було проведено численні дослідження моделювання, щоб краще зрозуміти, як змінна кількість аніонів і катіонів впливає на фізичні та хімічні характеристики іонних рідин [146, 147]. Серед основних недоліків використання іонних рідин є їх досить висока в'язкість, завдяки чому зменшується електропровідність. Зважаючи на це, ЕК на основі іонних рідин не можуть характеризуватися високою питомою потужністю. Іншим важливим недоліком використання більшості іонних рідин є їх розкладання в присутності вологи чи кисню. Тому виробництво ЕК з іонними рідинами вимагає використання сухих та інертних середовищ. Також недоліком іонних рідин є їх вартість, проте в останні роки, у зв'язку з їх високим попитом, значення вартості поступово зменшується [148].

Підсумовуючи, ІР є перспективними кандидатами для електролітів суперконденсаторів завдяки їх високій питомій енергії, нетоксичності, стабільності та сприятливим електрохімічним властивостям.

Вибір відповідного електроліту для конкретного електрода часто може бути складним завданням. Цей процес передбачає врахування кількох ключових факторів, включаючи йонний радіус, діапазон робочих потенціалів, реакційну здатність, корозійну активність, взаємодію між електролітом та електродом. При виборі також варто враховувати екологічний аспект, токсичність, корозію та високу вартість електролітів. В таблиці 1.2 показані переваги на недоліки використання різних варіантів електролітів .

На продуктивність електрохімічних конденсаторів значно впливає взаємозв'язок між електролітом і електродом, особливо на рахунок співвідношення розміру пор активного матеріалу і йонів або молекул електроліту. Для досягнення оптимальної продуктивності рекомендується

забезпечити однорідну пористість електрода та узгодити радіус йонів в електроліті з порами на поверхні електрода.

Таблиця 1.2 – Переваги на недоліки використання різних типів електролітів в ЕК

| Електроліт | Переваги | Недоліки |
|-----------------------|--|--|
| Водний електроліт | Висока електропровідність Висока питома ємність Висока потужність | Низька напруга Висока корозія |
| Органічний електроліт | Висока питома ємність Висока напруга | Низька електропровідність Висока токсичність Висока вартість Вогненебезпечність |
| Іонні рідини | Висока питома ємність Низька летючість Висока напруга Негорючість | Низька електропровідність Висока вартість |

1.3.3 Сепаратори

Сепаратор є важливим компонентом електрохімічних конденсаторів, основними задачами якого є електронна ізоляція поверхні композитних електродів та забезпечення вільної дифузії й міграції йонів. Важливою вимогою до сепараторів є їх товщина, оскільки від цього залежать геометричні розміри конденсаторної батареї та, відповідно, питомі характеристики на одиницю об'єму. Сепаратори повинні забезпечувати абсолютну електронну ізоляцію, а також бути абсолютно хімічно стійкими в електроліті [149, 150].

Матеріали на основі полімерів є найкращими кандидатами для виробництва сепараторів, оскільки вони мають високу хімічну та механічну

стійкість, дешеві, широко розповсюджені та легко піддаються обробці. Поліпропіленові сепаратори (Celgard) є найбільш часто використовуваними комерційними сепараторами в джерелах струму. Кілька інших полімерів, таких як поліетилен, полівініліденфторид, полівініліденфторид-ко-гексафторпропілен, поліетиленгліколь, поліетиленоксид, також часто використовуються у якості сепараторів [151, 152].

Електроформування зазвичай використовується для виготовлення як однокомпонентних мембран (наприклад з ПВДФ), так і композитних роздільних мембран (ПВДФ у поєднанні з нанорозмірними керамічними частинками або змішаними з іншими полімерами) [153, 154]. Електроформовані мембранні сепаратори забезпечують гарне проникнення електроліту завдяки високій пористості, зниження загального опору та збільшення швидкості міграції йонів. [155]. Процес фазової інверсії також широко використовується у виготовленні пористих мембран, оскільки він дешевший і ефективніший порівняно з електроформуванням [156]. Використання полімерних сепараторів мембранного типу досить обмежене через притаманну їм гідрофобність, низьку йонну провідність та невелику пористість. Підвищення змочуваності сепараторів можливе за рахунок формування у них нанорозмірної мікроструктури, а також модифікацією їх поверхні функціональними групами [157].

Поряд з полімерними сепараторами використовуються також полімерно-гелеві, полімерно-керамічні, керамічні та сепаратори на основі біологічних матеріалів [158].

1.4 Загальний аналіз технології виготовлення електродних композитних матеріалів ЕК

Загальна процедура виготовлення електродів включає такі основні стадії: вибір оптимального співвідношення компонентів, змішування та гомогенізація активної маси, формування активного шару на поверхні металевого струмовідводу, сушіння отриманої маси, ущільнення композиту за рахунок вальцювання або пресування та вирізання електродів необхідної форми. Кожен

з цих етапів може суттєво вплинути на кінцеву якість та характеристики отриманих електродів, а це, в свою чергу, призведе до погіршення характеристик чи виходу з ладу ЕК [159, 160].

Проблеми, пов'язані з виробництвом електродів, можуть виникати на кожному з етапів. На етапі приготування електродної суспензії важливим є збереження стабільності всіх компонентів, виключення седиментації чи агромерації. Не менш важливим є і те, щоб суспензія була придатною для подальшого формування електрода, мала необхідну в'язкість, еластичність [161].

Важливим також є оптимальна концентрація розчину зв'язувального полімерного матеріалу. Дуже концентровані розчини складні в роботі, а дуже розбавлені можуть не надавати електродній суспензії необхідної в'язкості [162-163].

Оптимальні швидкість та час перемішування суспензії, вибір розчинника для гомогенізації впливають на фізико-хімічні характеристики активної маси. Наприклад, перемішування в швидкому режимі або з використанням шарового млину, деформує зернову структуру графіту, тим самим зменшує ємність електрода [164].

Від процесу безпосереднього формування електродів суттєво залежить якість кінцевого результату. Зусилля при технології запресовування, швидкість та температура при технології вальцювання, товщина покриття при технології ракельного нанесення – параметри, для яких необхідно проводити додаткову оптимізацію [165-167].

Важливою є і правильна технологія сушіння зразків, де від вибору оптимальних часово-температурних характеристик залежать механічні властивості композиту [168].

Висновки до розділу 1

Отже, у першому розділі проведено огляд наукової літератури відповідно до тематики дисертаційного дослідження. Показаний принцип роботи різних типів електрохімічних конденсаторів, визначення їх основних електричних та

енергетичних характеристик. Описані класичні матеріали композиції електродів та сформульовані критерії пошуку перспективних нових. Представлено різні варіанти технологій одержання композитних матеріалів електрохімічних конденсаторів, проаналізовані їх переваги та недоліки. Особлива увага приділялася технологічним аспектам виготовлення композитних матеріалів з різними полімерними матеріалами. Також увага приділена створенню полімерних композитних матеріалів для сепараторів електрохімічних конденсаторів та інших хімічних джерел струму.

РОЗДІЛ 2

ВИХІДНІ МАТЕРІАЛИ І МЕТОДИ ДОСЛІДЖЕНЬ

2.1 Вихідні матеріали

2.1.1 Активоване вугілля

Як було показано в першому розділі, основним активним компонентом електрохімічних конденсаторів подвійного шару є активоване вугілля. Активованим вугіллям називають вуглецевий матеріал з високими адсорбційними властивостями. Процес утворення активованого вугілля називають активацією, його виконують термічним розкладанням органічних сполук або дією агресивних кислот на вуглецеві матеріали [169].

В таблиці 2.1 представлені основні характеристики досліджуваних зразків активованого вугілля.

Таблиця 2.1 – Характеристики основних типів активованого вугілля [137]

| Показник | YP-80F Timcal | Super 50 Norit | Supra 50 Norit | Maxsorb Kansai |
|--|------------------|-------------------|-------------------|-------------------|
| Загальна площа поверхні $S_{\text{ВЕТ}}$, м ² /г | 2271 | 1850 | 2100 | 3487 |
| Уявна густина, г/см ³ | 0,18 | 0,325 | 0,275 | 0,31 |
| Зольність, % | 0,3 | 2 | 2 | 0,13 |
| Розмір частинок D_{10} , мкм | 1,9 | 3,5 | 3,5 | 5-15 |
| Розмір частинок D_{50} , мкм | 5,6 | 9,13 | 9,13 | 5-15 |
| Розмір частинок D_{90} , мкм | 9,8 | 21-31 | 21-31 | 5-15 |

2.1.2 Струмопровідні добавки

Для надання композитним матеріалам необхідного значення електропровідності використовувались різні струмопровідні добавки, характеристики яких представлено в таблиці 2.2.

Таблиця 2.2 – Характеристики струмопровідних добавок

| Добавка | Тип | Середній розмір часток, нм | Питома поверхня $S_{\text{ВЕТ}}$, м ² /г | Домішки |
|------------|--------|----------------------------|--|-------------|
| Timcal C65 | сажа | $3 \cdot 10^5$ | 62 | $\leq 0,01$ |
| PureBlack | сажа | 42 | 50 | 0,01 |
| KS-6 | графіт | 3,4 | 22 | ≤ 0.06 |

2.1.3 Зв'язувальні полімерні матеріали

Для виготовлення композитних електродних матеріалів використовували різні зв'язувальні полімерні матеріали, а саме, політетрафторетилен (ПТФЕ), полівініліденфторид (ПВДФ) та натрієву сіль карбоксиметилцелюлози (NaКМЦ).

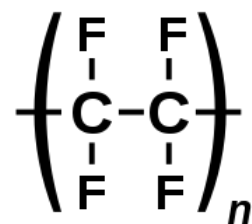


Рисунок 2.1 – Структурна формула політетрафторетилену

Політетрафторетилен (ПТФЕ) - один із найбільш вживаних зв'язувальних матеріалів в електрохімічній енергетиці (рис 2.1). ПТФЕ характеризується високою тепло- та морозоскійкістю, при високих температурах залишається еластичним. За своєю хімічною стійкістю перевищує всі відомі полімери та,

навіть, благородні метали. Не розчиняється у більшості органічних та водних розчинниках. Зазвичай використовується у вигляді водних суспензій, які готують з додаванням спеціальних поверхно-активних речовин.

Молекулярна маса - 140000 – 500000 г/моль; густина – 2,00 – 2,20 г/см³; температура плавлення – 327 °С.

Особливістю ПТФЕ є його високі гідрофобні властивості, дуже часто його використовують саме як гідрофобізатор.

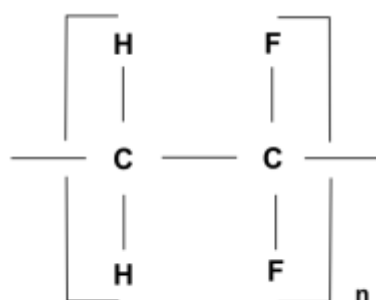


Рисунок 2.2 – Структурна формула полівініліденфториду

Полівініліденфторид (ПВДФ) – лінійний термопластичний полімер, здатен розчинятися у ряді органічних розчинників: диметилсульфоксиді, диметилацетаміді, у суміші диметилформаміду та хлороформу, толуолі і частково в ацетоні (рис 2.2). Також існує велика кількість ко-полімерів ПВДФ, які відрізняються молекулярною масою, в'язкістю, фізико-хімічними властивостями, адгезійною міцністю, наявністю функціональних груп. Усі ці характеристики впливають на взаємодію полімерного зв'язувального з усіма компонентами композитного матеріалу.

Молекулярна маса - 90000 – 300000 г/моль; густина – 1,76 г/см³; температура плавлення – 171 - 180 °С.

Карбоксиметилцелюлоза (КМЦ) – простий ефір целюлози і гліколевої кислоти. Це безбарвна речовина, нерозчинна у воді, низькомолекулярних спиртах і кетонах. Як правило, використовують не сам полімер, а його натрієву сіль, яку теж часто називають карбоксиметилцелюлозою.

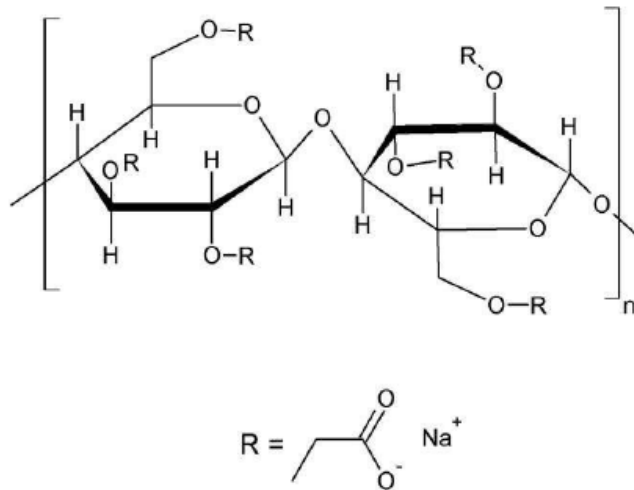


Рисунок 2.3 – Структурна формула натрієвої солі
карбоксиметилцелюлози

NaКМЦ – це теж аморфна безбарвна речовина, яка має температуру розм'якшення 1700 °С і густину 1,59 г/см, розчинна у воді. Найбільш поширеними для використання NaКМЦ є полімери зі ступенем полімеризації 200-1500 (рис. 2.3).

Молекулярна маса - 76000 – 130000 г/моль; густина – 1,45 г/см³; температура плавлення – 150 - 170 °С.

На відміну від ПТФЕ та ПВДФ – карбоксиметилцелюлоза та її натрієва сіль розчинні у воді, це робить таких полімерний зв'язувальний матеріал один із самих актуальних в сучасному світі.

2.2 Методи дослідження структури та складу матеріалів

2.2.1 Мікроскопічні методи аналізу

Розміри та форма часточок, а також структура полімерів і активних мас електродів досліджувалися у прямому та відбитому світлі за допомогою мікроскопів MSt 30 (незначні збільшення) та МБ-15У42 (великі збільшення, дослідження у пронизуючому та відбитому світлі), МИН - 8 (дослідження у поляризованому світлі). Зображення фіксувалось за допомогою цифрової

фотокамери DCM 520 (USB 2.0). Розміри структурних елементів визначались за допомогою об'єкт-мікрометра

Електронний мікроскоп завдяки високій роздільній здатності (більш ніж на два порядки вище у порівнянні зі світловим мікроскопом) дозволяє спостерігати тонкі особливості і деталі структури мікрооб'єктів на атомно-молекулярному рівні. У роботі використана методика сканувальної електронної мікроскопії та енергодисперсійного елементного аналізу (ЕДРС). Дослідження проводили на растровому електронному мікроскопі РЕМ-130. Для визначення елементного складу використовували ЕДРС детектор EDAX.

2.2.2 Інфрачервона спектроскопія

Для визначення наявності певних функціональних груп у матеріалі використовували метод інфрачервоної (ІЧ) спектроскопії. ІЧ спектри отримували за допомогою ІЧ-Фур'є спектрофотометру Shimadzu IRAffinity-1S (рис. 2.4), робочий діапазон якого знаходиться в межах ($400\text{ см}^{-1} - 4000\text{ см}^{-1}$). У роботі був використаний найпоширеніший спосіб підготовки зразків для інфрачервоної спектроскопії, а саме, пресування зразка полімеру в таблетку з KBr.



Рисунок 2.4 – ІЧ-Фур'є спектрофотометр Shimadzu IRAffinity-1S

2.2.3 Рентгенівський флуоресцентний аналіз

Для визначення хімічного складу активних речовин електродів використовувався рентгенівський флуоресцентний аналізатор X-Supreme 8000 від компанії Oxford Instruments (Великобританія) (рис. 2.5). Supreme 8000 – аналізатор хімічного складу нового покоління, призначений для виконання широкого спектру прикладних аналітичних задач, саме визначення вмісту

хімічних елементів від натрію Na (11) до урану U (92) в твердих зразках, рідинах, порошках, гранулах, папері та плівках в діапазоні концентрацій від одиниць ppm до 100%. Як джерело випромінювання в даному приладі використовується рентгенівська 93 трубка з паладієвим анодом. Роздільна здатність детектора є 123 еВ. XSupreme8000 відповідає міжнародним стандартам випробувань, таким як ASTM D4294, ISO8754, ISO20847 та ISO13032.



Рисунок 2.5 – Рентгенівський флуоресцентний аналізатор X-Supreme 8000 від компанії Oxford Instruments

2.2.4 Метод дифракції рентгенівського випромінювання

Структуру та фазовий склад матеріалів визначали методом дифракції рентгенівського випромінювання за допомогою комп'ютеризованого рентгенівського дифрактометра ДРОН-3М в монохроматичному С та К α випромінюванні в інтервалі кутів $2\theta = 20^\circ - 90^\circ$. Монохроматором виступали монокристали графіту, встановлені на шляху випромінювання. Знімання спектру здійснювали в точках, крок сканування $0,1^\circ$, час – 10 сек. Дифрактограми оброблялися з використанням програми SciDAVis 1.D009.

2.3 Методи визначення фізико-хімічних властивостей матеріалів

2.3.1 Визначення адгезійної міцності

Метод рівномірного відриву

Адгезію досліджували за допомогою методу рівномірного відриву електродної композиції від металевго струмовідводу. Цей метод передбачає вимірювання зусилля, яке рівномірно розподіляється по всій площі контакту і необхідне для відокремлення полімерного композитного матеріалу від субстрату. Зусилля прикладається перпендикулярно до площини з'єднувального шва, а величина адгезії визначається силою, що діє на одиницю площі контакту (H/m^2) (рис. 2.6).



Рисунок 2.6 – Прилад для визначення адгезійної міцності по методу рівномірного відриву

Прилад складався з нерухокої платформи, до якої досліджуваний зразок закріплювався зі сторони металу за допомогою двостороннього скотчу. До нього також був приєднаний рухомий циліндр, з'єднаний з електронним динамометром. Цей рухомий циліндр фіксувався на поверхні активного шару електрода за допомогою двостороннього скотчу. Під час дослідження динамометр разом з циліндром повільно піднімали вгору, фіксуючи зусилля, необхідне для відриву електродної маси від металевго струмовідводу.

Метод визначення адгезії за допомогою клейкої стрічки за стандартом ASTM D 3359

Методика випробувань описує процедуру для оцінки адгезії покриттів до металевих субстратів шляхом використання клейкої стрічки, яка приклеюється на прорізи, зроблені на цьому покритті, і потім відривається. На поверхні покриття робиться хрестоподібний надріз з використанням 6 лез, на який приклеюється клейка стрічка. Після цього стрічку відривають. Адгезія оцінюється якісно за шкалою від 0 до 5 балів (рис. 2.7).

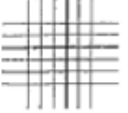
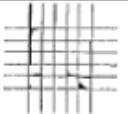



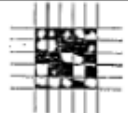
| Класифікація | % знятої ділянки | Поверхня ділянки решітки після відриву стрічки |
|--------------|------------------|--|
| 5B | 0% відсутня |  |
| 4B | < 5% |  |
| 3B | 5-15 % |  |
| 2B | 15-35% |  |
| 1B | 35-65% |  |
| 0B | > 65% |  |

Рисунок 2.7 - Метод визначення адгезії за допомогою клейкої стрічки за стандартом ASTM D 3359

2.3.2 Визначення опору

Вимірювання опору композитного матеріалу здійснювали за допомогою чотирьохелектродної комірки та мікроомметра Ф4104-М1. На рисунку 2.8 представлена принципова схема вимірювання опору чотирьохелектродною коміркою.

Зразок поміщали в чотирьохелектродну комірку, виготовлену з полімеру, яка містила чотири мідних контакти. Через два контакти проходить струм, а за допомогою інших двох вимірюється падіння напруги на ділянці.

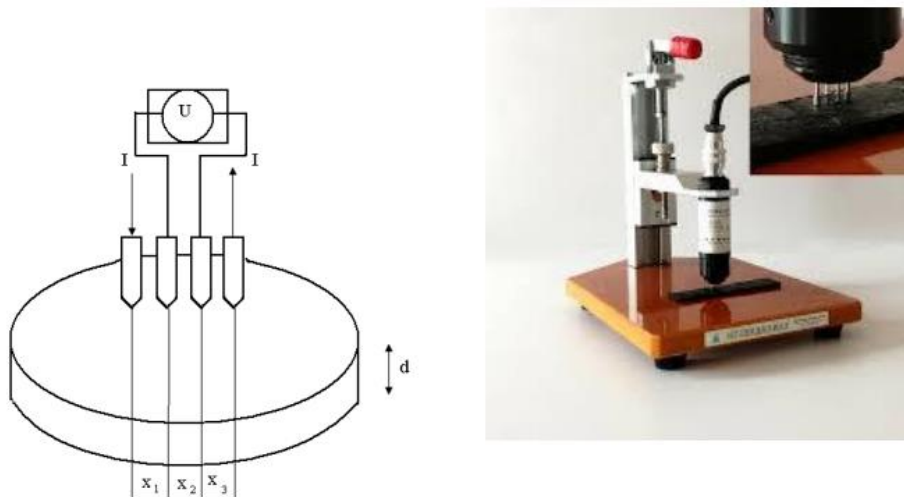


Рисунок 2.8 – Принципова схема та зовнішній вигляд комірки для вимірювання опору

Питомий опір розраховувався за формулою:

$$\rho = R \cdot h \cdot k, \quad (2.1)$$

де ρ – питомий опір; R – опір, визначений приладом; h – висота зразка; k – константа комірки.

2.3.3 Визначення в'язкості суспеній та розчинів

В'язкість активних мас в процесі їх виготовлення вимірювалася ротаційним методом за допомогою приладу Fungilab Alpha series (рис. 2.9). Завдяки набору ротаційних циліндрів різних діаметрів прилад дозволяє проводити вимірювання в широкому діапазоні в'язкостей для в'язких систем, температурний інтервал від 25 до 40 °С. Калібрування приладу Fungilab Alpha series виконано за допомогою силіконового масла вязкістю 200 сСт (ПМС-200, ISO 1628-1:2021).



Рисунок 2.9 – Ротаційний віскозиметр Fungilab Alpha seri

2.2.4 Визначення площі поверхні

Вимірювання площі поверхні і пористості було виконано методом капілярної конденсації азоту. Ізотерми адсорбції одержані за допомогою пристрою Quantachrome Instruments version 3.0. Для детального аналізу пористої структури активного матеріалу електрода (обчислення частки пор різного діаметра в загальній пористій структурі) за ізотермами адсорбції використаний метод BET (англ. BET), запропонований Брунауером, Емметом і Тейлором.

Метод BET – метод математичного опису фізичної адсорбції, заснований на теорії полімолекулярної (багатошарової) адсорбції. Метод BET можна використовувати для визначення площі поверхні з точністю 5 – 10 % в інтервалі значень відносного тиску (p/p_0) 0,05 – 0,35. Для більш детального аналізу пористої структури твердого тіла (обчислення частки пор різного діаметра в загальній пористій структурі) за ізотермами адсорбції були також використані додаткові розрахункові моделі.

2.4 Загальні технологічні особливості виготовлення досліджуваних композитів

Для виготовлення композитних матеріалів зважували необхідну кількість кожного з компонентів використовуючи аналітичні ваги. Далі вуглецеві матеріали (графіт, активоване вугілля, сажу) пересіювали через сито з розміром зерна в 100 мкм для уникання агломерації частинок. Композити перемішували за допомогою шарового млину або в ручку до повної диспергації компонентів між

собою. До отриманої суміші додавали розчин полімерного зв'язуючого, а далі перемішували визначений технологією час. Після перемішування зразки формували відповідно до технології: пресували, навальцовували чи наносили на металевий субстрат. Прилади для ракульного нанесення електродних композитів та їх вальцювання зображені на рисунку 2.10.

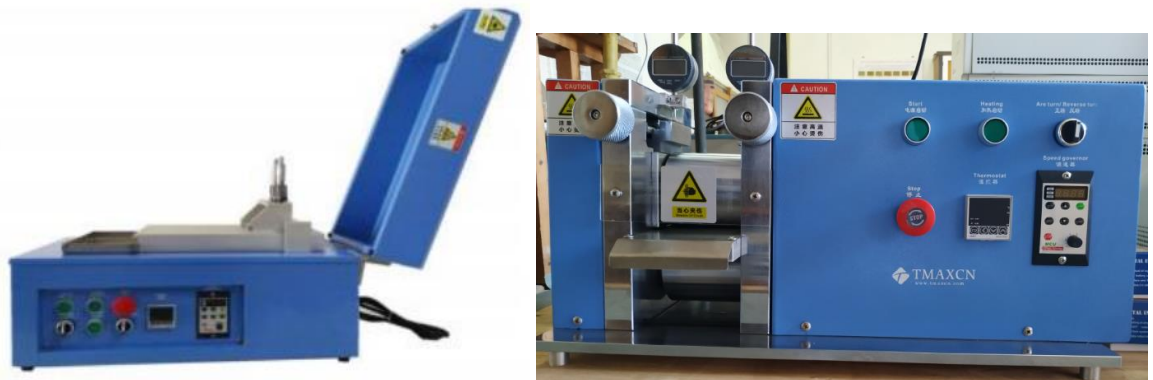


Рисунок 2.10 – Пристрій для нанесення компотних електродних шарів «Доктор блейд» (ліворуч) та прес для вальцювання зразків (праворуч)

Після формування зразків їх сушать при первній температурі на повітрі для видалення розчинника, а потім додатково ущільнюють. З отриманих електродів за допомогою ручної просічки діаметро 16 мм.

2.5 Дослідження електрохімічних властивостей матеріалів

Електрохімічні дослідження проводили у тефлонових комірках типу типу Swagelok (рис. 2.11) та у монетного типорозміру CR2016 (рис. 2.12) з використанням поліпропіленового сепаратору Celgard 2400 (товщина 20 мм). Перед збиранням зразків ЕК або напівелементів електроди сушили протягом 12 годин у вакуумі при 120 °С. Електроди збирали в боксі фірми MBRAUN (США) заповненому аргоном, вміст парів води та кисню контролювався в межах не більше 5 ppm. Для визначення електрохімічних характеристик матеріалів у трьохелектродній системи використовували літієву фольгу, яку попередньо вирізали та пресували до сітки з нержавіючої сталі.



Рисунок 2.11 – Зовнішній вигляд двох та трьох електродних комірок

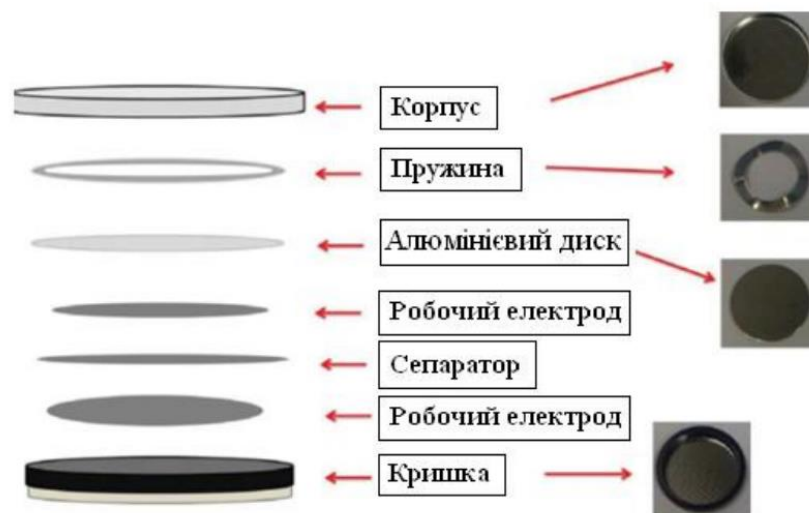


Рисунок 2.12 – Технологічне обладнання для виробництва монетних джерел струму (типорозміри 2016)

Циклічна вольтамперометрія

Одним з методів дослідження електрохімічних конденсаторів є вольтамперометрія. Сутність методу полягає в поступовій зміні потенціалу електроду та визначенні густини струму, що характерна для цього стану його поверхні. Потенціал в момент часу описується відповідно до рівняння:

$$E_{\tau} = E_0 \pm v \cdot \tau, \quad (2.2)$$

Де E_{τ} - потенціал електроду в момент часу, В;

E_0 - рівноважний потенціал (квазірівноважний) електроду, В;

v – швидкість зміни потенціалу (швидкість розгортки), В/с.

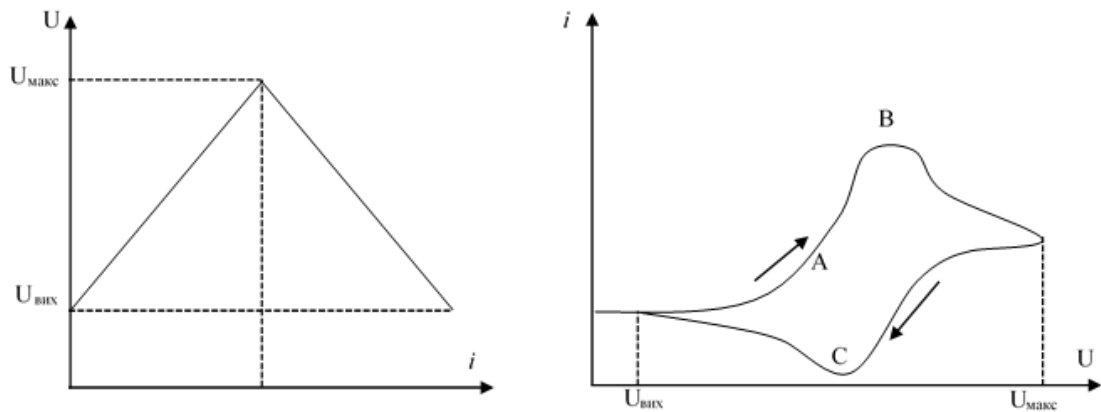


Рисунок 2.13 – Графік залежності струму від напруги (а) та напруги від струму (б) на ЦВА при проведенні дослідження

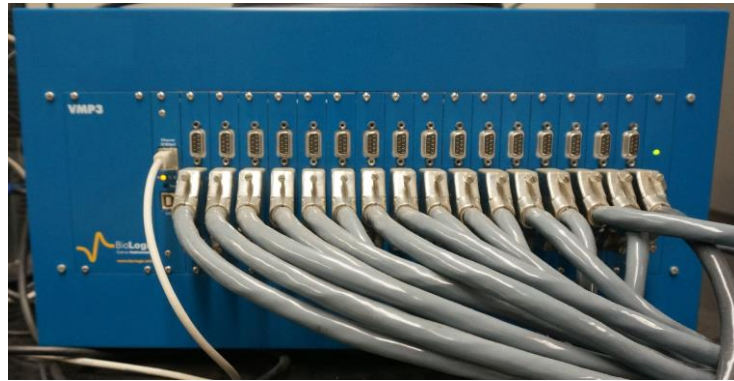


Рисунок 2.14 Потенціостат-гальваностат VMP3 (Princeton Applied Research, Великобританія)

Для проведення вольтамперометричного дослідження використовували потенціостат-гальваностат VMP3 (Princeton Applied Research, Великобританія). Отримані дані опрацьовували з використанням статистичних методів аналізу.

Ємність електрода вимірювали інтегрування катодної чи анодної частини кривої (у випадку розрядної чи зарядної ємності).

Гавальностатичне циклування

Заряд-розрядні криві були отримані за допомогою 32-канального потенціостата MSTAT (Arbin Corporation, США). Цей прилад використовувався

для одночасного дослідження великої кількості хімічних джерел струму (ХДС) за заздалегідь визначеними програмами для одного або декількох елементів або груп елементів. Дані розряду елементів оброблялися в Microsoft Office Excel.



Рисунок 2.15 - Автоматична 32-канальна батарейна система ARBIN

Для досягнення достовірності результатів було досліджено серію з трьох елементів з однаковим хімічним складом активного матеріалу. Розряд елементів проводили при постійному струмі ($I = \text{const}$). Таким чином, значення ємності в кожен момент часу при $I = \text{const}$ розраховується як добуток сили струму і часу.

Метод імпедансної спектроскопії

Суть методу імпедансної полягає в подачі збуджувального синусоїдального сигналу малої амплітуди на досліджувану систему і вивченні викликаного ним сигналу-відгуку на виході (рис. 2.16)

Дифузійний опір електрохімічного конденсатора включає:

R_{ESR} (еквівалентний послідовний опір) – опір всіх складових конденсатора.

R_{EDR} (еквівалентний дифузійний опір) – включає ESR та додатковий опір, що виникає внаслідок процесу перерозподілу заряду в електроді.

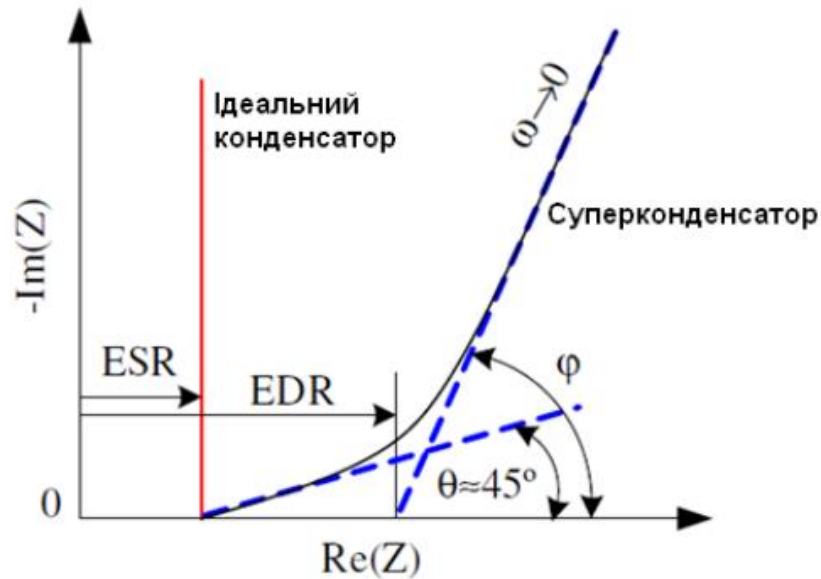


Рисунок 2.16 – Визначення дифузійного опору ЕК по методу імпедансної спектроскопії

Висновки до розділу 2

У другому розділі дисертаційного дослідження було здійснено опис основних методів виготовлення композитів, дослідження їх характеристик та матеріалів, необхідних для їх одержання. В першу чергу представлені основні методи дослідження основних характеристик композитних матеріалів та суспензій для їх одержання, а саме: метод дослідження в'язкості суспензій, метод визначення адгезійної міцності, визначення площі поверхні. Також представлені методи аналітичного визначення структури та складу композитів: інфрачервона спектроскопія, рентгеноструктурний аналіз, рентгенофлуоресцентний аналіз, оптична та електронної мікроскопії, метод енергодисперсійної рентгенівської спектроскопії, метод рефракції рентгенівського випромінювання. Показані основні закономірності визначення електрохімічних властивостей композитних електродів суперконденсаторів за допомогою циклічної вольтамперометрії, імпедансної спектроскопії та гальваностатичного циклювання.

РОЗДІЛ 3

ТЕХНОЛОГІЯ ОДЕРЖАННЯ КОМПОЗИТНИХ МАТЕРІАЛІВ ДЛЯ ЕЛЕКТРОХІМІЧНИХ КОНДЕСАНТОРІВ З ВОДНИМИ ЕЛЕКТРОЛІТАМИ

Створення композиційних електродних матеріалів для електрохімічних конденсаторів передбачає вирішення кількох ключових технологічних завдань:

1) Вибір активного матеріалу електродів – поряд з класичними вуглецевими матеріалами для ЕК з водними електролітами використовуються оксиди перехідних металів та електропровідні полімери.

2) Синтез матеріалу, дослідження його складу, структури та фізико-хімічних властивостей

3) Виготовлення електродного композиту та його оптимізація. До цього пункту може входити формування наноструктурованності, модифікація його поверхні, збільшення електропровідності та адгезійної міцності.

4) Інтеграція оптимізованого композитного матеріалу з електролітом.

5) Створення ЕК та його тестування.

Від успішного виконання кожного з вищезазначених завдань залежать енергетичні характеристики, потужність і строк служби електрохімічних конденсаторів [171-173].

3.1 Технологія одержання електродів для симетричних ЕК на основі активованого вугілля

Симетричні електрохімічні конденсатори на основі активованого вугілля різних марок є найбільш розповсюдженим типом ЕК. В першу чергу це пов'язано з його широкою доступністю та дешевизною. До основних переваг використання активованого вугілля у якості активного матеріалу ЕК можна визначити його високу питому поверху, гарну адсорбцію молекул та іонів електроліту, високу провідність та стійкість до більшості неорганічних розчинів в широкому

діапазоні потенціалів. Основним способом покращення характеристик ЕК на основі активованого вугілля є оптимізація складу та технології виготовлення електродів.

Важливим компонентом активної маси електродів ЕК є полімерні зв'язувальні матеріали, природа та вміст яких впливає на механічні та електричні характеристики одержаних електродів. Від типу та вмісту зв'язувальної речовини суттєво залежить якість кінцевого композита технологічного процесу виготовлення електродів. Значний вплив на характер властивостей одержаних електродів вносить також і природа розчинника полімерного зв'язувального.

Одним із найрозповсюдженіших зв'язувальних полімерних матеріалів, що використовується при виробництві електродів ЕК, є політетрафторетилен (ПТФЕ). Відомо, що механізм зв'язувальної дії такого матеріалу полягає у утворенні тонких довгих волокон, які формуються за рахунок фібрилізації при механічному перемішуванні активної маси. В свою чергу утворені волокна (фібрили) формують міцну сітку в структурі електроду. ПТФЕ характеризується високою еластичністю та високою хімічною та електрохімічною стійкістю у широкому температурному діапазоні від -70 до $+270$ ° С, що робить його привабливим кандидатом для виготовлення електродів ЕК [174].

Основним методами виготовлення електродів на основі ПТФЕ є методи вальцювання та запресовування під тиском. До переваг технології вальцювання можна віднести високу кінцеву густину електроду та відсутність високотоксичних органічних розчинників під час виготовлення, оскільки зазвичай ПТФЕ використовуються у вигляді водної суспензії різної концентрації. Головним недоліком такого методу є складність одержання електродів товщиною менше 30 мкм, що унеможливорює використання цієї технології для виготовлення тонких або гнучких ЕК. Метод запресовування під тиском характеризується аналогічними перевагами, і завдяки своїй простоті знайшов широке розповсюдження при виробництві електродів ЕК різного

складу. Основним недоліком цього методу є необхідність додавання більшої кількості полімерного зв'язувального матеріалу, що в свою чергу призводить до погіршення електричних характеристик одержаних конденсаторів за рахунок підвищення внутрішнього опору.

У роботі були досліджені електродні композити складу АВ/сажа/ПТФЕ з різним вмістом основних активних компонентів. У якості активованого вугілля використовувалися комерційні зразки від різних виробників: YP-80F компанії Kuraray Chemical Co. (Японія), ВАС компанії Kureha Chemical Industry Co. (Японія) та Supra 50 компанії Norit (USA). У якості струмопровідної добавки використовувалася вуглецева сажа Super C65 компанії TIMCAL TIMREX® (Швейцарія). Композитні матеріали було отримано методами пресування та вальцювання при різних режимах виготовлення.

Для технології запресовування активної маси було досліджено залежність тиску формування електродна у вигляді таблетки на його густину та внутрішній опір конденсатора на їх основі (табл. 3.1). Для електродної композиції складу YP-80F/C65/ПТФЕ з вмістом вихідних компонентів 90/5/5 (мас. %) було показано, що при збільшенні тиску від 65 Н/м^2 до 250 Н/м^2 відбувається зниження опору з $0,67$ до $0,49 \text{ Ом}\cdot\text{м}$, з одночасним зменшенням густини таблеток від $0,74$ до $0,53 \text{ г/см}^3$. Очевидно, що при більшому тиску частинки композиту щільніше прилягають одна до одної, що і пояснює зниження внутрішнього опору і, відповідно, підвищення електропровідності електродного матеріалу. Подальше підвищення тиску до 320 Н/м не призводить до зміни питомого опору, ні до густини таблеток, оскільки вірогідніше за все, при тиску формуванні 250 Н/м^2 частинки знаходяться вже на максимально близькій відстані. Проте, важливим недоліком при формуванні композитів з містом ПТФЕ 5% є суттєва крихкість отриманих таблеток, навіть при тиску формуванні 320 Н/м^2 . Такий момент фактично унеможливорює їх використання для гнучких електродів ЕК.

Таблиця 3.1 – Вплив тиску формування зразків різного складу на їх густину і внутрішній опір відповідно до даних електрохімічної імпедансної спектроскопії ЕК.

| Склад композитного матеріалу | Тиск, Н/м ² | Внутрішній опір, Ом·м | Густина, г/см ³ |
|------------------------------|------------------------|-----------------------|----------------------------|
| УР-80F/C65/ПТФЕ 90/5/5 | 65 | 0,67 | 0,74 |
| | 250 | 0,49 | 0,53 |
| | 320 | 0,48 | 0,53 |
| УР-80F/C65/ПТФЕ 85/5/10 | 65 | 0,76 | 0,76 |
| | 250 | 0,54 | 0,58 |
| | 320 | 0,54 | 0,57 |

З огляду на такий недолік, були досліджені електричні характеристики композитів аналогічного складу з двічі більшим вмістом зв'язувального полімерного матеріалу. Очевидно, що такий матеріал характеризується більш високим питомим опором – 0,54 Ом·м при тиску 250 Н/м². Також порівняно збільшилась і густина композиту - 0,58 г/см³ при тиску 250 Н/м², що пов'язано вищою вихідною густиною полімерного зв'язувального в порівнянні з вуглецевими матеріалами. При цьому навіть при величині формувального тиску в 65 Н/м² композити не характеризуються помітною крихкістю.

Додатково було встановлено (рис. 3.1), що для композиції складом УР-80F/C65/ПТФЕ 85/5/10 (мас. %) час витримки під тиском також впливає на внутрішній опір електрода. Результати досліджень показали, що оптимальним час формування електрода становить 60 секунд. Подальше збільшення часу формування не призводить до суттєвого підвищення електричних характеристик композиту.

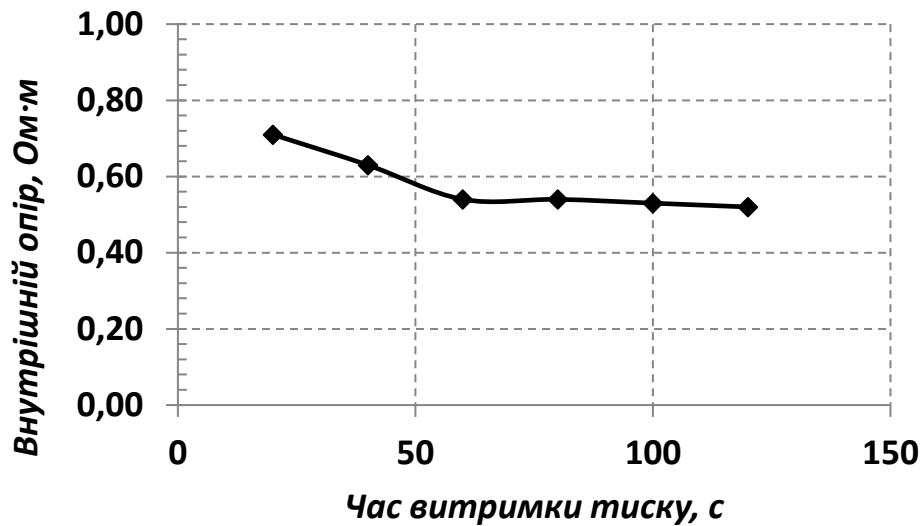


Рисунок 3.1 – Залежність внутрішнього опору ЕК на основі зразка композитного матеріалу, одержаного з різним часом формування під тиском 250 Н/м^2

Аналогічно були отримані дані для електродних композицій з іншим варіантами активованого вугілля (табл. 3.2). У всіх випадках формувальний тиск складав 250 Н/м^2 , час витримки – 60 секунд. ЕК на основі композитних матеріалів з використанням активованого вугілля Norit Supra 50 та ВАС характеризуються вищими значенням внутрішнього опору, тому використання вказаних матеріалів є менш доцільним.

Таблиця 3.2 – Показники внутрішнього опору ЕК та густини композитних матеріалів, отриманих методом пресування, тиск 250 Н/м^2 , час витримки під тиском 60 сек.

| Склад композитного матеріалу | Внутрішній опір, Ом·м | Густина, г/см^3 |
|------------------------------|-----------------------|--------------------------|
| УР-80F/C65/ПТФЕ 85/5/10 | 0,54 | 0,54 |
| Supra 50/C65/ПТФЕ 85/5/10 | 1,32 | 0,47 |
| ВАС/C65/ПТФЕ 85/5/10 | 1,76 | 0,64 |

Враховуючи отримані дані була розроблена принципова технологічна схема процесу одержання електродів ЕК методом пресування. Запропонована технологія наведена на рисунку 3.2 і включала наступні етапи:

- 1) підготовка вихідних матеріалів
- 2) дозування компонентів активної маси
- 3) просіювання на ситі (100 мкм)
- 4) диспергування та гомогенізація матеріалів в етанолі
- 5) додавання водної суспензії ПТФЕ
- 6) змішування композиції в шаровому млині
- 7) сушка та спікання суміші при 225 ° С
- 8) формування електроду під тиском 250 Н/м² протягом 60 секунд

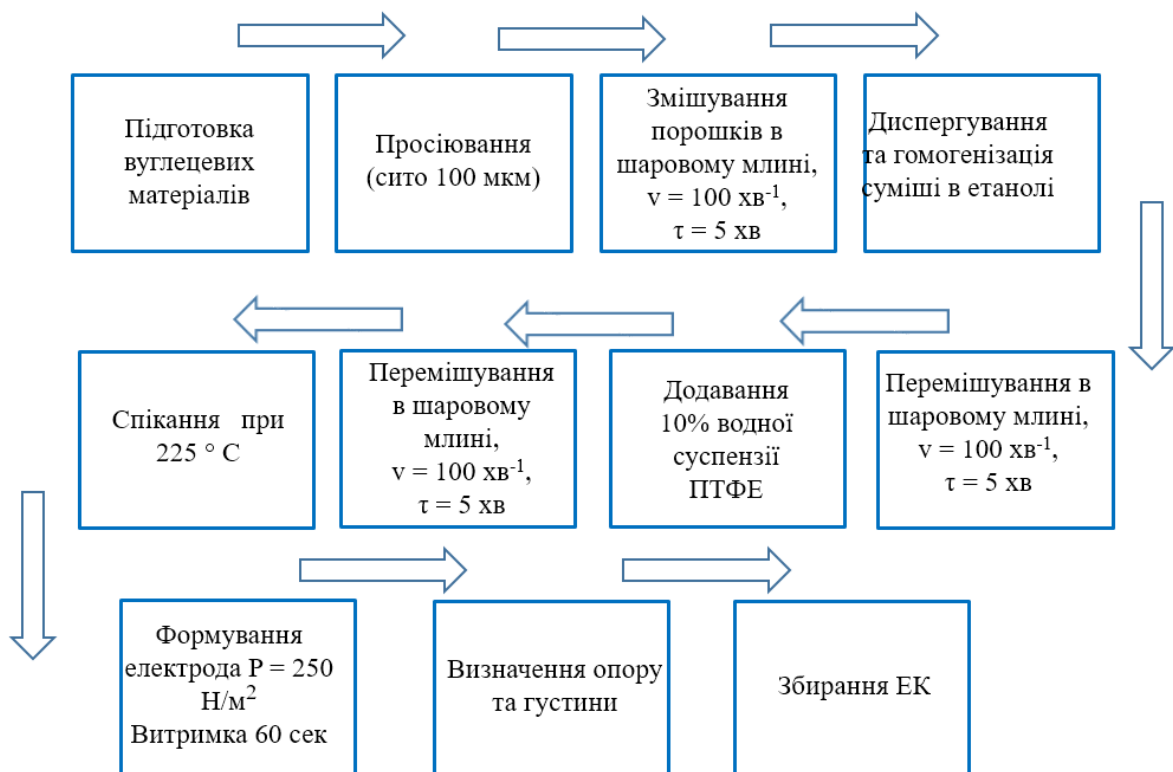


Рис 3.2 – Принципова технологічна схема виготовлення композиційних матеріалів методом пресування

У роботі були досліджені технологічні аспекти виготовлення композитних матеріалів на основі активованого вугілля методом вальцювання. З літературних джерел відомо, що проходження процесу вальцювання активної маси з підвищеною температурою суттєво покращує механічні властивості вихідних композитів [175, 176]. Нами було досліджено вплив процесу вальцювання композитного матеріалу різного складу при різних температурах на внутрішній опір ЕК на основі отриманих електродів. Отримані результати представлені в таблиці 3.3 показують, що підвищення температури вальцювання знижує внутрішній опір ЕК. В першу чергу це пов'язано з кращим компонуванням електродної композиції.

Таблиця 3.3 – Вплив температури вальцювання композитних матеріалів на їх електричні характеристики

| Склад композитного матеріалу | Температура вальцювання, °С | Внутрішній опір, Ом·м |
|------------------------------|-----------------------------|-----------------------|
| УР-80F/C65/ПТФЕ 90/5/5 | без нагріву | 0,60 |
| | 75 | 0,55 |
| | 100 | 0,52 |
| Supra 50/C65/ПТФЕ 90/5/5 | без нагріву | 1,67 |
| | 75 | 1,22 |
| | 100 | 1,17 |
| ВАС/C65/ПТФЕ 90/5/5 | без нагріву | 2,35 |
| | 75 | 1,70 |
| | 100 | 1,63 |

Слід зазначити, що ЕК на основі електродів з активованим вугіллям УР-80F характеризуються найнижчим значенням внутрішнього опору. Найкращий результат отримано при температурі нагріву в 100 °С. Подальше підвищення температури вальцювання є ускладнене так як спостерігається значна деформація валків, що призводить до утворення дефектів активної маси. Вагомою перевагою процесу вальцювання перед пресуванням є відсутність

розтріскування та крихкості отриманих електродів при вмісті полімерного зв'язувального в 5 %.

Для визначення електрохімічної властивостей отриманих композитів були виготовлені лабораторні прототипи симетричних ЕК з використанням комірки Swagelok® з та електролітів 1М H_2SO_4 та 6М NaOH . На рисунку 3.3 представлені ЦВА криві симетричного ЕК з композитного матеріалу складу YP-80F 90%, С65 5%, ПТФЕ 5% виготовленого методом вальцювання. З отриманих даних очевидно, що при значеннях розгортки напруги 10 та 20 мВ/с криві мають прямокутно-симетричну форму, як для ідеального конденсатора.

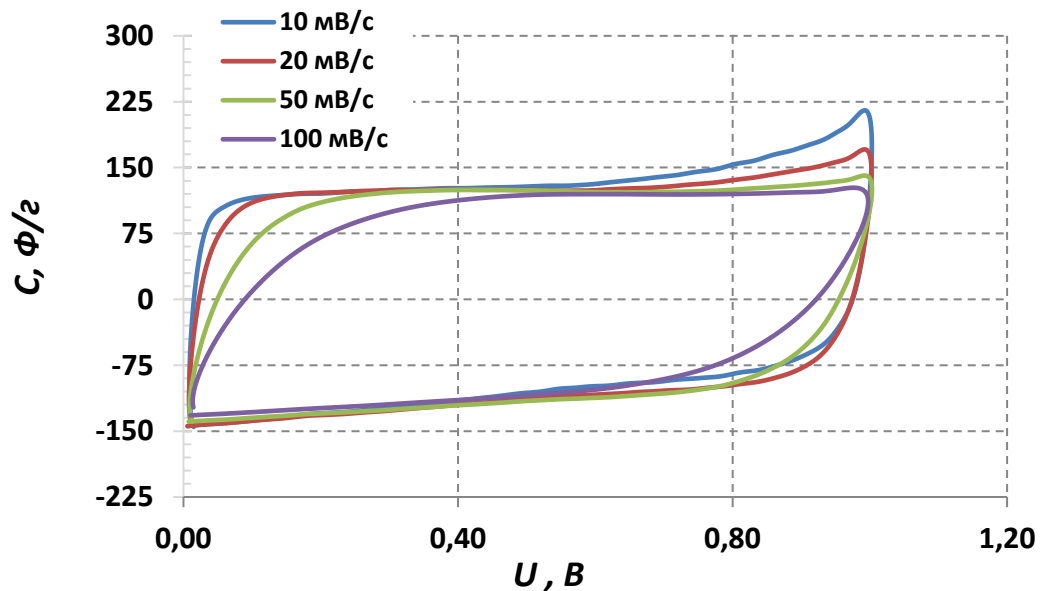


Рисунок 3.3 – ЦВА електрохімічного конденсатора на основі активованого вугілля YP-80F з електролітом 1 М H_2SO_4

При підвищенні значення зміни напруги форма кривої поступово частково змінюється на еліпсоподібну, що пояснюється невеликим блокуванням поверхні активного матеріалу молекулами полімерного зв'язуючого. З отриманих даних ЦВА було розраховане значення ємності композиту за формулою (1.2) шляхом інтегрування кривих.

Для визначення питомої ємності та циклічної стабільності використовували метод гальваностатичного циклювання постійним струмом з обмеженням напруги до 0,8 В. На рисунку 3.4 представлені хронопотенціограми конденсаторів з композитного матеріалу складу YP-80F 90%, С65 5%, ПТФЕ 5% виготовленого методом вальцювання. Отримані дані свідчать, що при струмі 250 мА/г значення питомої ємності композитів становить 140 Ф/г в електроліті на основі 1 М Н₂SO₄, та 125 Ф/г в 6М NaOH. При даному значенні струму на кривих не спостерігається значного падіння напруги за рахунок опору конденсатору.

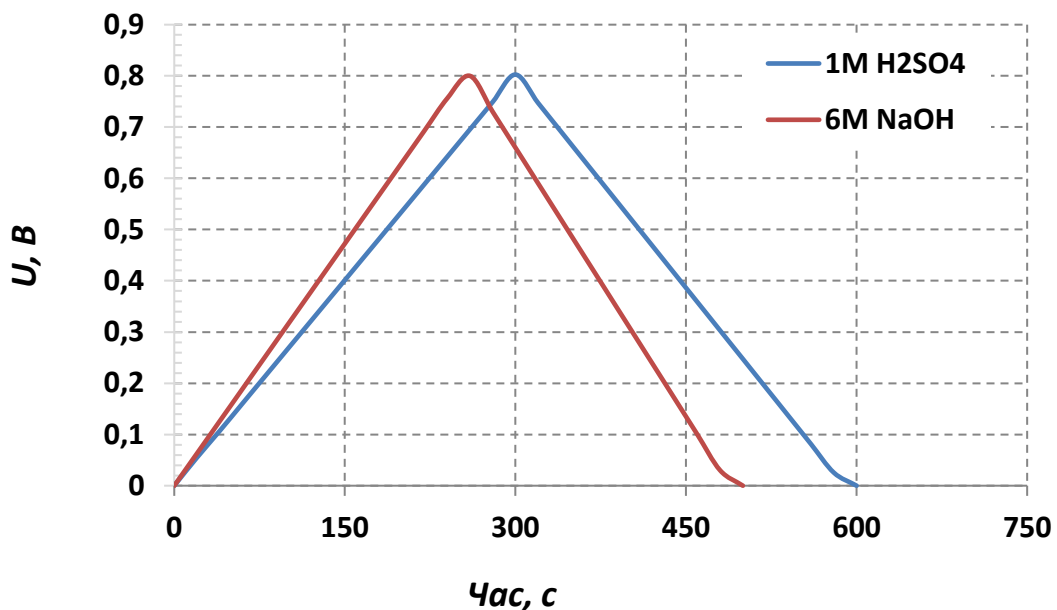


Рисунок 3.4 – Заряд-розрядні криві ЕК на основі активованого вугілля YP-80F, струм циклування- 250 мА/г

Аналогічні заряд-розрядні залежності було отримано для ЕК, виготовленого з композитного матеріалу на основі активованого вугілля Supra 50 - 90%, струмопровідної добавки С65 - 5% та ПТФЕ - 5% (рис. 3.6) . Під час заряду-розряду струмом 250 мА/г питома ємність матеріалу складає 115 Ф/г для кислого електроліту та 90 Ф/г для лужного. На кривих також помітне омічне падіння напруги на початку розряду, що вказує на нижчу електропровідність композиту, в порівнянні з аналогом на основі YP-80 F.

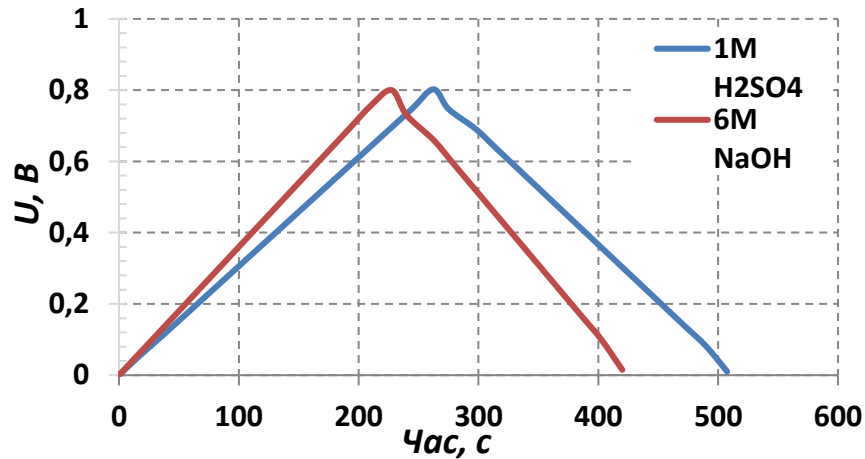


Рисунок 3.6 – Заряд-розрядні криві ЕК на основі активованого вугілля Super 50, струм циклування- 250 мА/г

При дослідженні розрядних характеристик ЕК на основі композиту з використанням активованого вугілля ВАС (рис. 3.7) були отримані найнижчі значення питомої ємності: 80 Ф/г в ЕК з 1 М Н₂SO₄, та 70 Ф/г для ЕК з 6М NaOH відповідно. Також симетричні ЕК з такого матеріалу характеризуються найбільшим значенням омичного падіння напруги при розряді, що вказує на високий питомий опір досліджуваного матеріалу. Особливо таке падіння помітне при використанні лужного електроліту, де по формі розрядної залежності можна також відмітити високу дифузійну складову загального опору.

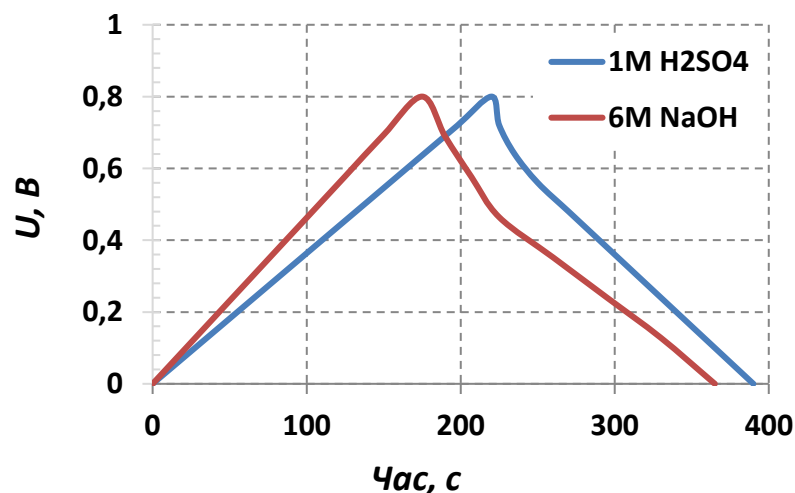


Рисунок 3.6 – Заряд-розрядні криві ЕК на основі активованого вугілля ВАС, струм циклування-250 мА/г

Загальна характеристика електродів ЕК, отриманих з досліджуваних композитних матеріалів представлена в таблиці 3.4. При порівнянні двох технологій виготовлення композитних матеріалів – вальцювання при температурі 100 °С та пресування під тиском 250 Н/м² - остання суттєво має характеристики. Звичайно, в першу чергу це пояснюється вищим вмістом полімерного зв'язувального матеріалу в складі композиту. Це спричиняє підвищення внутрішнього опору матеріалу та блокуванням поверхні активованого вугілля, що в свою чергу призводить як до загального падіння питомої енергії конденсаторів, так і до більших втрат ємності при циклуванні.

Таблиця 3.4 – Характеристики електродів ЕК з різним складом активної маси

| Склад активної маси | Технологія виготовлення | Електроліт | Питома ємність, Ф/г | ΔС(%) після 1000 циклів |
|----------------------------|-------------------------|------------------------------------|---------------------|-------------------------|
| УР-80F /С65/ПТФЕ 85/5/10 | пресування | 1 М Н ₂ SO ₄ | 107 | 4,0 |
| | | 6 М NaOH | 78 | 6,2 |
| УР-80F /С65/ПТФЕ 90/5/5 | вальцювання | 1 М Н ₂ SO ₄ | 140 | 3,7 |
| | | 6 М NaOH | 125 | 5,1 |
| Supra 50 /С65/ПТФЕ 85/5/10 | пресування | 1 М Н ₂ SO ₄ | 102 | 7,6 |
| | | 6 М NaOH | 71 | 8,2 |
| Supra 50 /С65/ПТФЕ 90/5/5 | вальцювання | 1 М Н ₂ SO ₄ | 115 | 5,0 |
| | | 6 М NaOH | 90 | 6,7 |
| ВАС/С65/ПТФЕ 85/5/10 | пресування | 1 М Н ₂ SO ₄ | 67 | 10,5 |
| | | 6 М NaOH | 40 | 13,7 |
| ВАС/С65/ПТФЕ 90/5/5 | вальцювання | 1 М Н ₂ SO ₄ | 80 | 9,6 |
| | | 6 М NaOH | 70 | 11,4 |

Також можна відзначити, що для таких електродних композицій використання у якості електроліту розчину H_2SO_4 з концентрацією 1 моль/л є більш вигідним, оскільки помітно збільшується питома ємність ЕК та їх циклічна стабільність ($\Delta C(\%)$ після 1000 циклів). Серед трьох представлених варіантів активованого вугілля найкращі результати отримані з використанням активованого вугілля марки YP-80F (табл. 2.1).

Питомі енергетичні характеристики макетів електрохімічних конденсаторів виготовлених з композитів, отриманих методом вальцювання, представлені в таблиці 3.5. Електроди, виготовлені з використанням активованого вугілля марки YP-80F характеризуються найменшим внутрішнім опором та найвищими значеннями питомої енергії та потужності. Отримані значення близько 3 Вт·год/кг та 4,5 кВт/кг можуть вважатися прийнятними для симетричних електрохімічних конденсаторів з водними електролітами. Дослідження ЕК з іншими зразками активованого вугілля як Supra 50 та ВАС продемонстрували, що дані ЕК мають гірші енергетичні характеристики (питома енергія близько- 2 Вт·год/кг, потужність – 1,5 кВт/кг).

Таблиця 3.5 – Питомі характеристики* макетів ЕК на основі композитів, що отримані методом вальцювання (електроліт 1 М H_2SO_4)

| Активоване вугілля | Напруга, В | W, Вт·год/кг | Опір, Ом·м | P _{max} , кВт/кг |
|--------------------|------------|--------------|------------|---------------------------|
| YP-80F | 0,8 | 2,98 | 0,52 | 4,62 |
| Supra 50 | 0,8 | 2,43 | 1,22 | 1,67 |
| ВАС | 0,8 | 2,1 | 1,63 | 1,47 |

* - характеристики визначені без урахування маси корпусу комірки

Зважаючи на отримані дані, можна стверджувати, що запропонована технологія одержання композитних матеріалів ЕК на основі активованого вугілля, може бути використана для виготовлення конденсаторів високої потужності. Перевага віддається саме методу вальцювання, оскільки при цьому

вдається зменшити кількість полімерного зв'язувального матеріалу в композиті, тим самим покращити енергетичні характеристики ЕК.

3.2 Технологія одержання електродів для асиметричних ЕК з водним електролітом

3.2.1 Технологія одержання електродів для асиметричних ЕК на основі модифікованого активованого вугілля

У роботі було поставлено завдання підвищення питомих енергетичних характеристик ЕК. Відомо, що ємність електрохімічних конденсаторів залежить від площі поверхні поділу фаз електрод/електроліт. Тобто підвищити ємність ЕК можна за рахунок збільшення питомої поверхні вуглецевого матеріалу композиту. Але, зазвичай це може призвести до погіршення механічних властивостей композиту. Відомо, що ємність конденсатора можна збільшити за рахунок швидких псевдофарадеївських електрохімічних реакцій перенесення заряду через границю електрод/електроліт. Традиційно такі ЕК виготовляються з оксидів перехідних металів.

З літературних джерел відомо, що активоване вугілля при певних умовах проявляти псевдоємнісні властивості та може бути електродним матеріалом з високою питомою енергією. Перший випадок – це коли активує вугілля містить на поверхні функціональні групи на основі гетероатомів, які здатні приймати участь у реакціях псевдофарадеївського переносу заряду, таким чином разом із ефектом подвійного шару вносячи внесок у загальну ємність матеріалу [177-179]. У цьому сенсі деякі багаті киснем і азотом зразки активованого вугілля з відносно малою питомою поверхнею, демонструють вищі значення ємності у порівнянні з найкращими комерційними представниками доступними на ринку [180–182].

Друга можливість псевдоємнісної поведінки активованого вугілля відбувається за рахунок сорбції та десорбції молекул водню на його поверхні. Такий процес можливий при поляризації вуглецевого електроду до потенціалів, нижчих за значення термодинамічного відновлення води в цих умовах [183].

Оборотна десорбція водню, як правило, відбувається при досить незначній поляризації, що свідчить про слабкий зв'язок водню з поверхнею вуглецевого матеріалу [184]. Завдяки цьому саморозряд такого електроду буде незначний, що дозволяє використовувати таку властивість для підвищення ємності ЕК. У дисертаційному дослідженні запропоновано технологію виготовлення електродів асиметричних ЕК на основі активованого вугілля з поверхневими кисневмісними групами. В роботі використовували два зразка активованого вугілля, Super 50 (Norit) та Maxsorb (Kansai), характеристики яких наведені в таблиці 2.1. Модифікація поверхні матеріалу Super 50 відбувалася шляхом його обробки 20% розчином пероксиду водню протягом 1 години при кімнатній температурі. Для зразка Maxsorb окиснення відбувалося шляхом витримування в 30% HNO_3 при 80 °С протягом 1 год. Характеристики модифікованих матеріалів досліджувались за допомогою адсорбційних методів, елементний склад поверхні активованого вугілля визначали методом рентгенівської фотоелектронної спектроскопія (рис. 37 та табл. 3.6).

Таблиця 3.6 Характеристики вихідних та окиснених зразків АВ

| Загальний показник | Зразки активованого вугілля | | | |
|--|-----------------------------|----------------------|---------|---------------------|
| | Super 50 | Super 50 (окиснений) | Maxsorb | Maxsorb (окиснений) |
| Адсорбційний аналіз | | | | |
| Загальна площа поверхні $S_{\text{ВЕТ}}$, $\text{м}^2/\text{г}$ | 1850 | 1820 | 3460 | 3570 |
| Об'єм мікропор, $\text{см}^3/\text{г}$ | 0,68 | 0,68 | 0,95 | 0,97 |
| Об'єм мезопор, $\text{см}^3/\text{г}$ | 0,07 | 0,12 | 0,86 | 0,89 |
| Рентгенівська фотоелектронна спектроскопія | | | | |
| Пік O1s | 4,6 | 14,8 | 5,0 | 6,0 |
| Пік C-OR | 2,3 | 4,3 | 1,6 | 1,5 |
| Пік C=O | 0,6 | 2,3 | 0,9 | 1,5 |
| Пік -O-C=O | 0,9 | 4,2 | 1,3 | 1,8 |

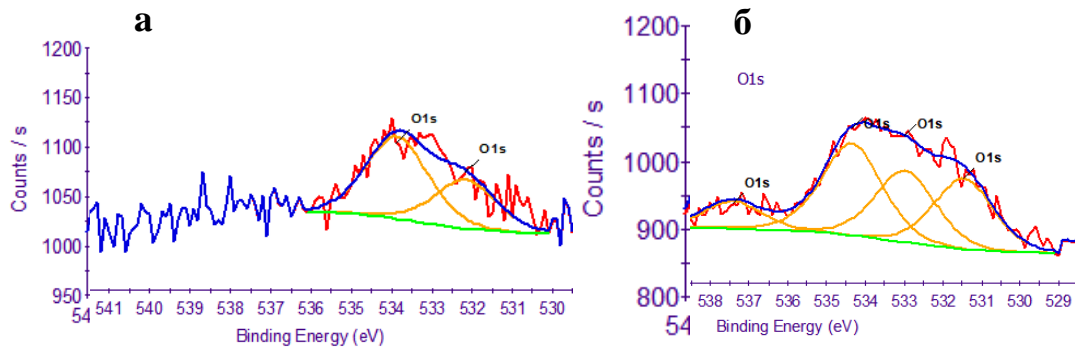


Рисунок 3.7 – Результати рентгенівської фотоелектронної спектроскопії для вихідного зразка AV Maxorb (а) та окисненого (б)

Результати дослідження елементного складу поверхні зразків активованого вугілля показують, що запропоновані технології обробки порошків дійсно суттєво збільшують присутність поверхневих кисневмісних функціональних груп.

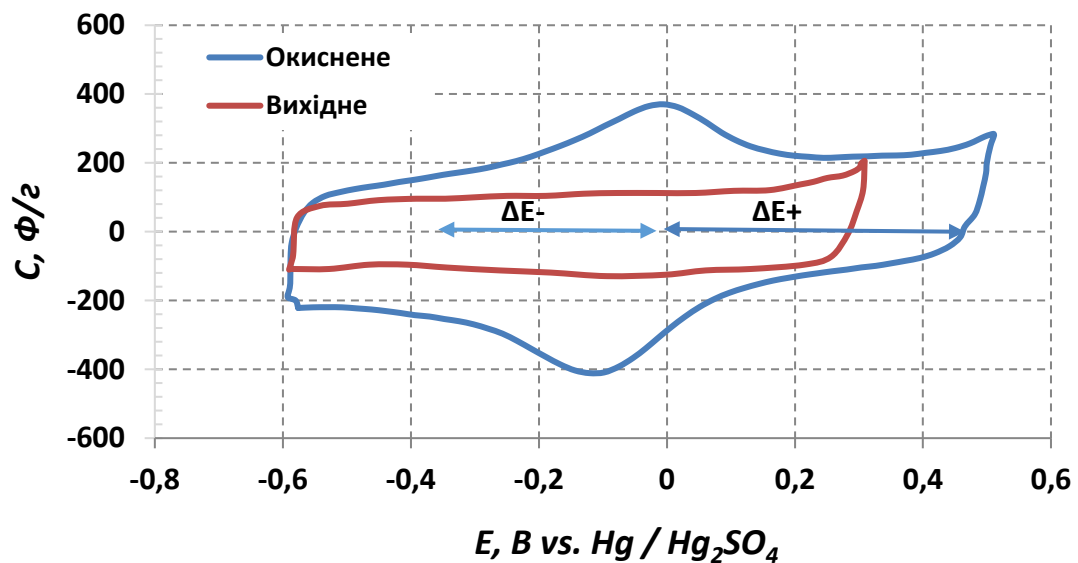


Рисунок 3.7 – ЦВА в трьохелектродній комірці для вихідного та окисненого активованого вугілля Super 50, швидкість сканування 2 мВ/с

На рисунку 3.7 наведені циклічні вольтамперограми трьох електродних комірок (електрод порівняння Hg/Hg₂SO₄) для вихідного активованого вугілля Super 50 (крива 1) та окисненого (крива 2). В першу чергу спостерігаємо присутність симетричних піків при потенціалі -0,1 В, котрі більш виражені для

окисненого зразку. Традиційно ці піки пояснюють протіканням оборотних окисно-відновних реакцій насичених киснем поверхневих функціональних груп, таких як пара хінон/гідрохінон або піронодібні структури [13,26, 27]. Дійсно, для окисненого активованого вугілля Super 50 збільшується кількість хіноноподібних (C=O в табл. 3.6) та піронодобіних функціональних груп (частково C=O та C-O). Звісно, через протікання псевдофарадеївських реакцій окиснення та відновлення для окисненого вугілля відбувається збільшення питомої ємності матеріалу: 110 Ф/г для вихідного активованого вугілля та 214 Ф/г для окисненого відповідно.

При дослідженні ЕК на основі зразків активованого вугілля за допомогою двохелектродної комірки (рис. 3.9), то спостерігаємо приріст ємності лише з 101 Ф/г для неокисненого та 137 Ф/г окисненого.

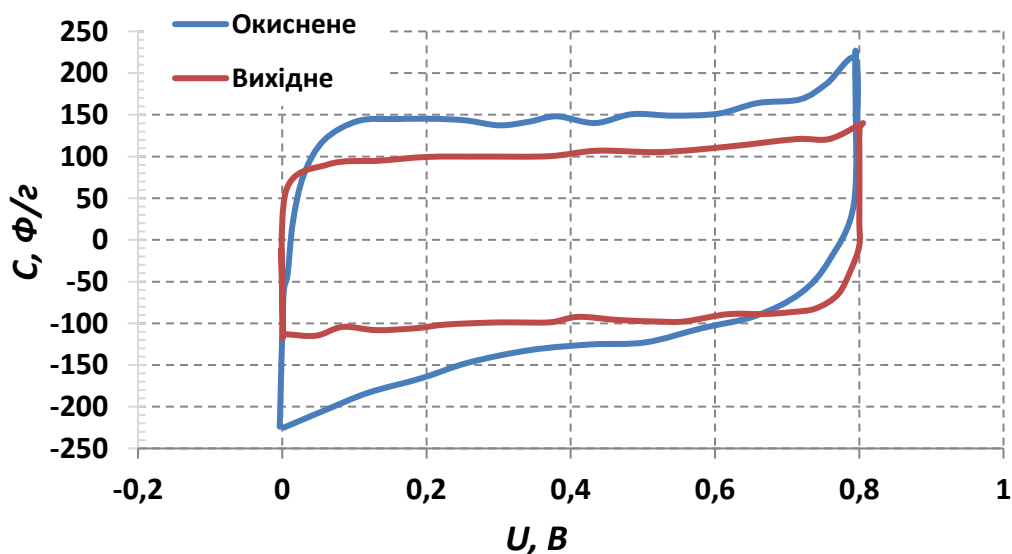


Рисунок 3.9 – ЦВА ЕК на основі активованого вугілля Super 50 з використанням двохелектродної комірки, швидкість сканування 2 мВ/с

Пояснити це можна тим, що відповідно до формули (3.1), загальна ємність електрохімічного конденсатора лімітується ємністю найменшого з електродів:

$$\frac{1}{C} = \frac{1}{C_1} + \frac{1}{C_2} \quad (3.1)$$

Тому за допомогою трьохелектродної комірки було проаналізовано поведінку кожного з електродів ЕК (Рис 3.7), а саме визначено їх ємність та діапазон реального робочого потенціалу кожного з електродів (представлено стрілками на графіку). В отриманих даних видно, що присутність кисневмісних функціональних груп на поверхні активованого вугілля впливає на положення рівноважного потенціалу (E_p) електродів, значення якого при окисненні збільшується на 0,1 В, а також, що позитивний електро працює переважно в області протікання окисно-відновних реакцій. Дослідження ємності кожного з електродів показало, що при окисненні спостерігається підвищення її значення лише для негативного електрода (табл. 3.8).

Таблиця 3.8 – Електрохімічні характеристики ЕК на основі вихідного та окисненого активованого вугілля Super 50.

| Зразок | $C_{2ел}, \Phi/\Gamma$ | $C_+, \Phi/\Gamma$ | $C_-, \Phi/\Gamma$ | $E_p, В$ | $C_{3ел}, \Phi/\Gamma$ |
|------------------------|------------------------|--------------------|--------------------|----------|------------------------|
| Super 50 | 101 | 122 | 85 | -0,086 | 110 |
| Super 50 (окиснене) | 137 | 105 | 192 | 0,013 | 214 |

Підсумовуючи, можна сказати, що у випадку, коли псевдофарадеївські реакції вносять внесок у загальну ємність електроду, важливо взяти до уваги, що вони залежать від потенціалу, а отже, по-різному впливають на продуктивність позитивного та негативного електродів. Тому для покращення продуктивності ЕК на основі активованого вугілля необхідно змістити робочий потенціал кожного з електродів. Перехід до бажаних значень можливих шляхом використання асиметричних систем із балансом мас позитивного та негативного електродів, оскільки відповідно до рівняння (3.2) загальний заряд (q) позитивного та негативного електроду є еквівалентним ($q_+ = q_-$). Для окремого електроду від залежить від ємності (C), діапазону робочого потенціалу (ΔE) та маси електрода (m):

$$q = C \cdot \Delta E \cdot m \quad (3.2)$$

Дані, отримані на рисунку 3.7, показують, композитні матеріали на основі саме окисненого активованого вугілля є гарними кандидатами для позитивного електроду ЕК. Межа позитивної поляризації електроді, яка пов'язана з деструктивним змінами вуглецевого матеріалу, для окисненого зразку Super 50 зсувається до більш позитивних значень.

Наступним кроком для збільшення робочої напруги ЕК був пошук матеріалу електроду, високою ємністю та високою негативною межею поляризації. На рисунку 3.10 представлені ЦВА криві порівняння поведінки активованого вугілля Super 50, Maxsorb та його окисненого варіанту. Матеріал на основі активованого вугілля Maxsorb характеризується вищою ємністю завдяки його високій питомій поверхні та більшому об'єму пор (табл. 3.7). Особливо можна відмітити збільшення ємності в області катодного виділення водню (негативніше -0,6 В), що особливо характерно для композитний активованого вугілля Maxsorb після м'якого окиснення. Тут спостерігається поява чітко виражених симетричних піків в катодній та анодній ділянках ЦВА.

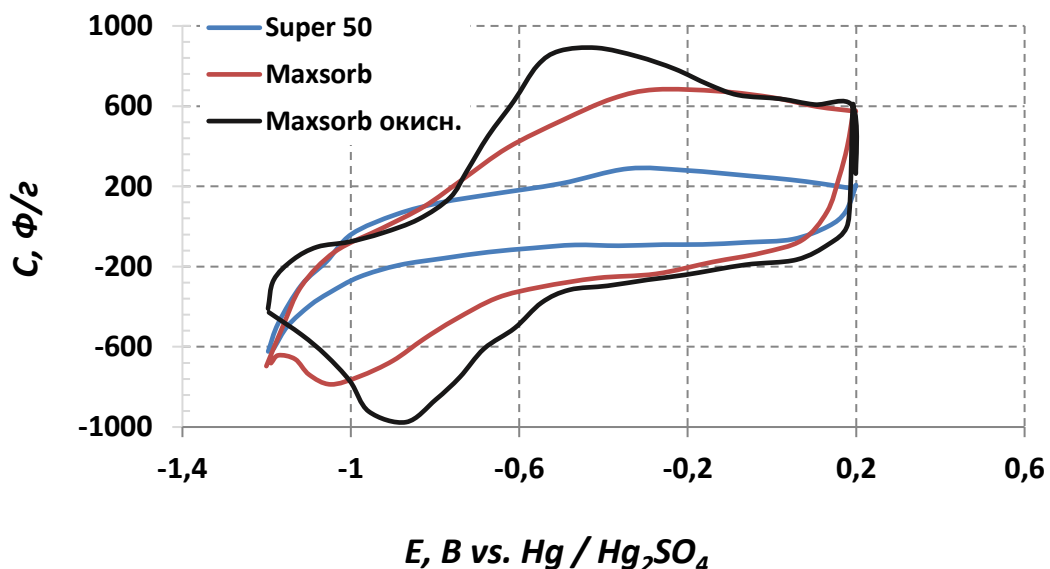


Рисунок 3.10 - ЦВА в трьохелектродній комірці для електродів на основі різного активованого вугілля, швидкість розгортки потенціалу 2 мВ/с

Такий ефект особливо помітний при поляризації позитивніше термодинамічного виділення водню ($-0,62$ В відносно $\text{Hg}/\text{Hg}_2\text{SO}_4$ при $\text{pH } 0$). Результати такого дослідження представлені на рисунку 3.11, і показують, що дійсно при проведенні циклювання в області до потенціалу термодинамічного виділення водню форма кривої є прямокутною, що характерно для конденсаторів подвійного шару. При зміщенні кінцевого катодного потенціалу сканування форма циклічної вольтамперограми поступово наближається до псевдофарадеївської, де катодний пік пов'язаний з адсорбуванням водню на межі поділу фаз електрод-електроліт, а анодний – з його окисненням. Присутність функціональних кисневмісних груп вірогідніше за все покращує змочуваність активованого вугілля, завдяки чому адсорбція водню відбувається ефективніше. Окрім цього, на вуглецеві матеріали характеризуються високим значенням перенапруги виділення водню (близько $-1,2$ В відн. $\text{Hg}/\text{Hg}_2\text{SO}_4$), що дозволяє працювати електрохімічному конденсатору практично без газовиділення.

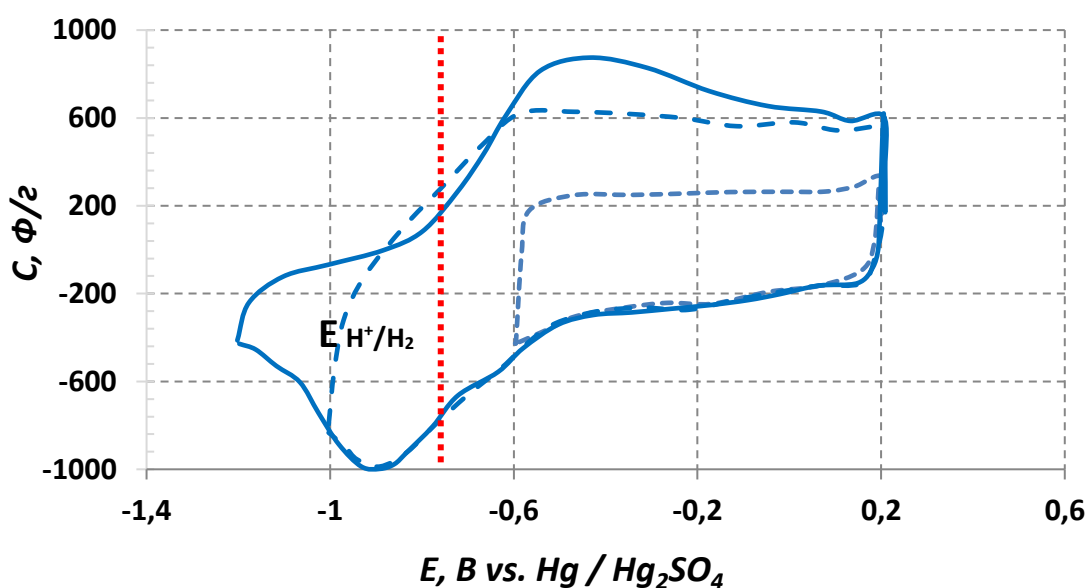


Рисунок 3.11 – ЦВА електроду на основі окисненого активованого вугілля Maxsorb з різним значенням кінцевого негативного потенціалу, швидкість сканування 2 мВ/с

Таким чином, можна поєднати два псевдофарадеївських механізми роботи активованого вугілля – окисно-відновне перетворення поверхневих

функціональних груп та оборотне зберігання водню. Варіантом такого поєднання є створення асиметричного ЕК, де позитивний електрод виготовляється на основі модифікованого активованого вугілля Super 50, а негативний - на основі модифікованого активованого вугілля Maxsorb. Виходячи з даних ЦВА (рис. 3.7 та 3.10) такий асиметричний суперконденсатор дозволяє отримати напругу в 1.6 В без будь-якого деструктивного окиснення активованого вугілля або розкладання електроліту.

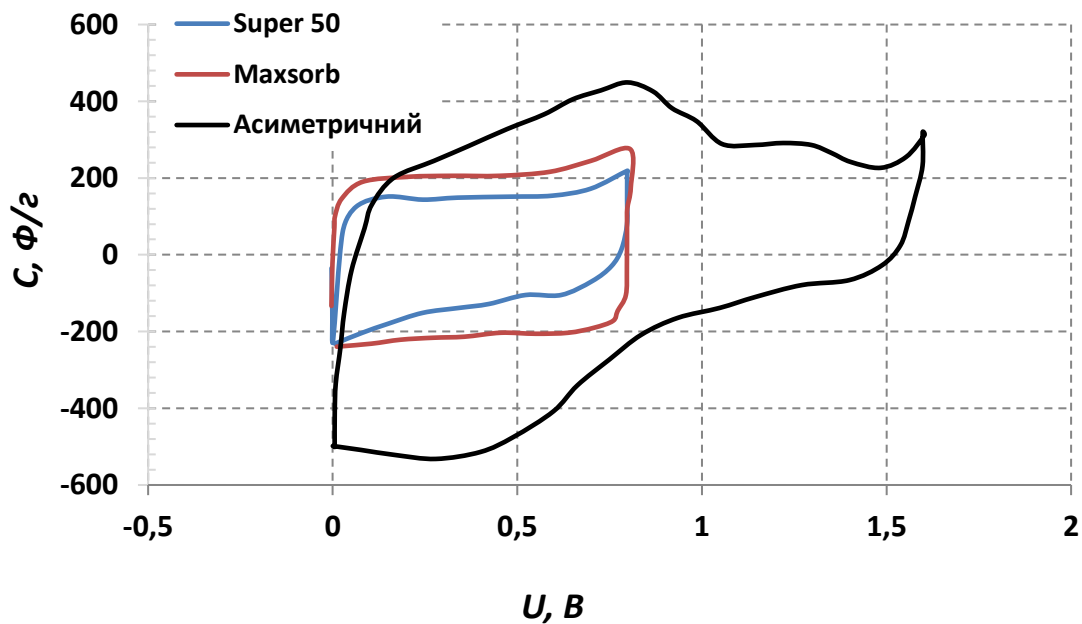


Рисунок 3.12 – ЦВА симетричних та асиметричних ЕК на основі окисненого активованого вугілля, швидкість зміни напруги 2 мВ/с

Для оптимізації роботи ЕК на найвищому діапазоні потенціалів необхідно збалансувати масу електродів. На рисунку 3.12 показані ЦВА асиметричного ЕК, де маса негативного і позитивного електродів знаходиться у відношенні 1 до 1,4. Така система має робочу напругу в 1.6 В, на відміну від 0.8 для симетричних зразків. Через вагомий внесок псевдофарадеївської складової в загальну ємність суперконденсатору, його ЦВА не має класичної прямокутної форми. Ємність такого асиметричного ЕК досягає значенням в 321 Ф/г, в той же час для симетричних вона рівна 137 та 230 Ф/г відповідно (табл. 3.13). Підвищення робочого напруги конденсатору дозволяє отримати значення питомої енергії

близько 30 Вт*год/кг, що в 5-10 разів більше традиційних конденсаторів подвійного шару з таким же електролітом, та, навіть, має показники, співставимі симетричними ЕК на основі апротонних електролітів, але не мають їх основних недоліків.

Характеристики досліджуваних симетричних і асиметричних систем порівнювали методом імпедансної спектроскопії. На рисунку 3.13 показано діаграми Найквісту для представлених варіантів ЕК. Асиметричний конденсатор характеризується фазовим кутом нахилу, що далекий від ідеального значення 90° . Це підтверджує вагомий внесок псевдофарадеївських реакції у роботу такої системи.

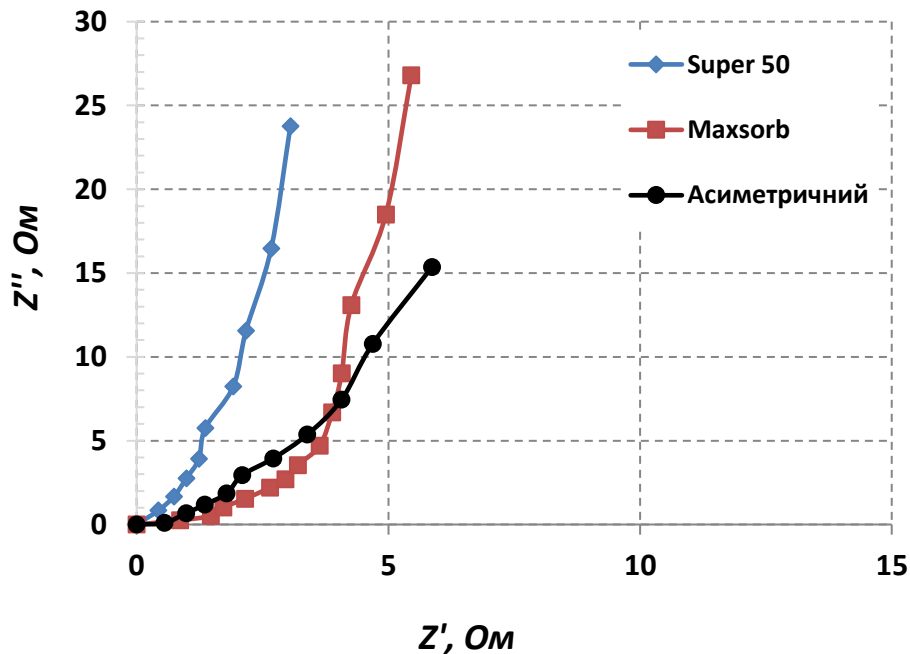


Рисунок 3.13 – Діаграми Найквісту для симетричних та асиметричних ЕК для основи окисненого активованого вугілля

У випадку симетричних ЕК еквівалентний послідовний опір (R_{ESR}), отриманий з високочастотної частини графіка (10 кГц), більший для систем на основі активованого вугілля Maxsorb, ніж для Super 50. Такий результат добре вищою пористістю, а, отже, нижчою провідністю конденсатора на основі вугілля Maxsorb порівняно з конденсатором Super 50. При збиранні асиметричної

системи на основі цих зразків вуглецевого матеріалу результуючий опір показує значення близькі до значень активованого вугілля Super 50 (табл. 3.13)

Отримані дані внутрішнього опору дозволяють розрахувати значення максимальної питомої потужності зразків електрохімічних конденсаторів. Результати представлені в таблиці 3.13 показують, що асиметрична система характеризується потужність в 3-5 разів вищою, ніж у аналогічних симетричних. Результати гальваностатичного заряд-розрядного циклювання струмом 1 А/г, показує, що досліджуваний асиметричний ЕК зберігає близько 85% початкової ємності при проведенні навіть 10000 зарядно-розрядних циклів.

Таблиця 3.13 – Електричні характеристики ЕК на основі окисненого активованого вугілля, електроліт 1М H₂SO₄

| Система | Напруга, В | C, Ф/г | W, Вт·год/кг | R _{ESR} , Ом | P _{max} , кВт/кг |
|-------------------------|------------|--------|--------------|-----------------------|---------------------------|
| Super 50 ок, симетрична | 0,8 | 137 | 3,0 | 0,23 | 10,8 |
| Maxsorb ок., симетрична | 0,8 | 230 | 5,1 | 0,34 | 5,3 |
| асиметрична | 1,6 | 321 | 28,6 | 0,26 | 37,5 |

Таким чином, представлена технологія модифікації поверхні активованого вугілля та виготовлення композитів на їх основі дозволяє отримувати асиметричні ЕК з високою енергією та потужністю. Зокрема встановлений вплив комбінації та кислотних функціональних груп на поверхні активованого вугілля на рівень електросорбції водню в композитному матеріалі. Вперше встановлені закономірності для моделі балансування електродів гібридного електрохімічного конденсатора, в якому реалізований механізм електросорбції водню на негативному електроді.

3.2.3 Технологія виготовлення композитного матеріалу ЕК на основі воденьсорбуючого сплаву $MmNi_{3.6}Co_{0.7}Mn_{0.3}Al_{0.4}$.

Дослідження, проведені у розділі 3.2.1, показують, що активоване вугілля модифіковане кисневмісними групами працює частково з псевдофарадеївським механізмом в різних областях потенціалів. Як вже показано, збільшення питомої енергії електрохімічного конденсатору можливе за рахунок підвищення його діапазону робочої напруги. В усіх випадках це має бути комбінація з двох електродів, що працюються при протилежним значенням потенціалу. Результати ЦВА для окисненого активованого вугілля марки Super 50 показують, що для нього характерно протікання окисно-відновних псевдофарадеївських реакцій саме у області позитивних потенціалів. Тому для збільшення робочого вікна потенціалу ми використали властивість іншого зразка окисненого активованого вугілля марки Maxorb, для якого характерне оборотне протікання реакції поверхневої хемосорбції та окиснення водню, потенціал якої лежить нижче $-0,6$ В (відн. Hg/Hg₂SO₄ при рН 0).

Електроди на основі активованого вугілля є не ефективними для адсорбції водню в лужних електролітах. У лужному електроліті хіноноподібні (C=O) та піронодобіних функціональних групи електрохімічно не активні. Для систем з лужним електролітом вперше запропоновано технологію виготовлення електродів для гібридних електрохімічних конденсаторів на основі воденьсорбуючого сплаву складу $MmNi_{3.6}Co_{0.7}Mn_{0.3}Al_{0.4}$. Таким чином, у роботі було запропоновано у якості негативного електроду асиметричного електрохімічного конденсатору метал-гідридний сплав для адсорбції водню.

Метал-гідридні сплави сорбенти водню вже більше 50 років успішно використовуються в нікель-метал-гідридних акумуляторах. Їх представників існує досить велика кількка, але найбільшого розповсюдження отримали саме сплави типу AB_5 на основі сполуки $LaNi_5$, оскільки вони вони відповідають необхідним умовам: володіють високою ємністю (більше 200 мА·год/г),

швидкою кінетикою процесу сорбції/окиснення водню, легко активуються та можуть працювати в широких температурних умовах від -20 до 60 °C [185]. Найбільш дослідженим представником таких сплавів є LaNi_5 , який хоч і володіє рядом переваг, таких як корозійна стійкість, висока електрокаталітична властивість, висока коефіцієнт дифузії водню та достатньо висока питома ємність в 250 $\text{mA}\cdot\text{год}/\text{г}$, не знайшов широкого розповсюдження через ряд суттєвих недоліків: низькій циклічній стабільності (75% втрата ємності після 150 циклів), високому тиску водню в структурі сплаву та високій вартості (близько $30\$/\text{кг}$)[186].

Основним способом покращення характеристик сплаву LaNi_5 є модифікація його складу шляхом легування з частковою заміною атомів Ni. Зазвичай легуючими компонентами виступають металеві або перехідні елементи зі слабкою спорідненістю до водню. Оптимізація складу сплаву впливає на його питому ємність, швидкість активації, здатність до роботи з високими струмами та циклічну стійкість. На сьогоднішній час основними легуючими компонентами комерційних сплавів є Co, Al та Mn. З літературних джерел відомо, що додавання Co циклічну стійкість сплавів та зменшує його деградацію при циклюванні [187]. Однак варто враховувати, що його ціна в 7 разів вища, ніж для нікелю, і вже при вмісті в 10% складає половину його вартості. Іншим відомим легуючим компонентом є Al, при введенні якого у вміст сплаву хоча б на $0,5$ атомів, знижує рівноважний тиск водню в сплаві в 10 разів, а при збільшенні вмісту до $1,0$ – в 1000 разів [188]. Це пояснюється великим радіусом атому Al ($r_{\text{Al}} = 184$ пм, $r_{\text{Ni}} = 124$ пм), що суттєво збільшує кристалітну ґратку сплаву. Введення Mn суттєво підвищує питому ємність електроду: при додаванні вже $0,5$ ат. до сплаву LaNi_5 спостерігають зростання ємності майже на 30% [189]. Також додавання мангану характеризується підвищенням кінетики електросорбції/десорбції водню та активації сплаву [190]. Суттєве зменшення вартості сплаву можливе шляхом повній чи частково заміщенні La на мішметал (Mm) - суміш лантаноїдів, де вміст лантану може досягати до 40% . Така заміна

суттєво не впливає на ємність електродів, але значно зменшує його вартість. Комерційний сплав складу $\text{MmNi}_{3,5}\text{Co}_{0,8}\text{Mn}_{0,4}\text{Al}_{0,3}$ використовується як стандартний для подальшої оптимізації технології виготовлення електродних характеристик і ціни [191].

Враховуючи зазначене для виготовлення асиметричного електрохімічного конденсатора нами був синтезований сплав складу $\text{MmNi}_{3,6}\text{Co}_{0,7}\text{Mn}_{0,4}\text{Al}_{0,3}$. Вихідними реагентами були зразки металів (Ni, Co, Mn та Al) чистотою не менше 99,5% та мішметал Mm складу: 22,0 % La, 54,0 % Ce, 5,5% Pr, 16,0% Nd, домішки інших металів не перевищували 0,1 %. Сплав одержували з використанням двох технологій: аргонно-дугової плавки (№1) та газозварюванням (№2).

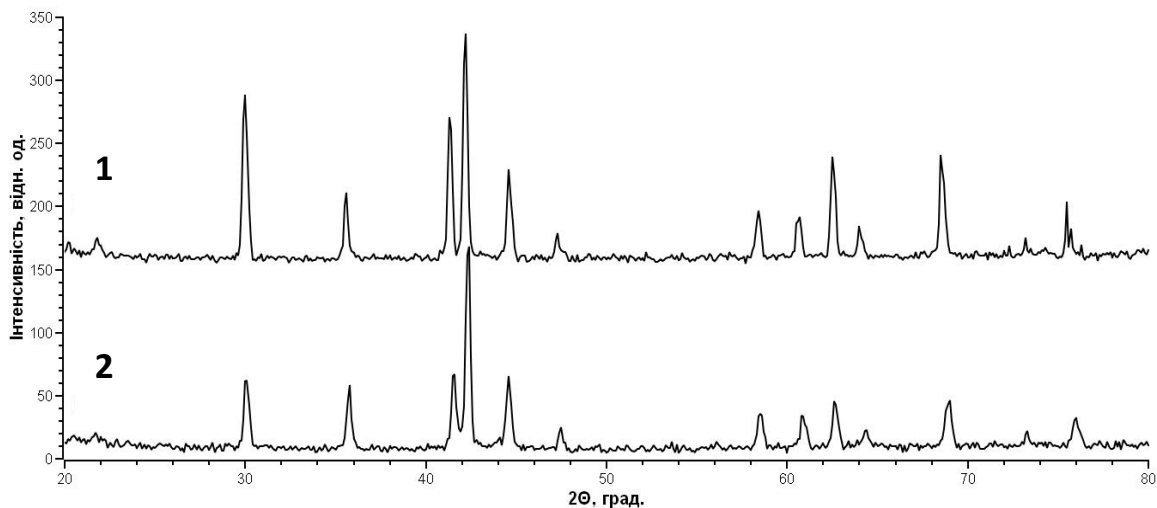


Рисунок 3.14 – Дифрактограми сплаву $\text{MmNi}_{3,6}\text{Co}_{0,7}\text{Mn}_{0,4}\text{Al}_{0,3}$, отриманого методом аргонно-дугової плавки (1) та газозварюванням (2)

Фазовий склад і структуру отриманих зразків сплаву досліджували методом рентгенівського дифракційного аналізу (рис. 3.14). Структурні характеристики сплаву представлені в таблиці 3.14. Аналіз отриманих даних показав, що отриманий сплав дійсно відповідає структурі AB_5 (LaNi_5), сторонніх фаз не виявлено. Спостерігаємо також збільшення об'єму одиничної кристалічної ґратки сплаву, що пов'язано з вмістом елементів з великим атомним радіусом (Al та Mm).

Таблиця – 3.14 Структурні характеристики сплаву $MmNi_{3.6}Co_{0.7}Mn_{0.3}Al_{0.4}$, отриманого різними методами

| Сплав | a, А | c, А | V, А ³ | V/V _{LaNi₅} , % | Просторова група |
|---------------------|--------|--------|-------------------|-------------------------------------|------------------|
| №1 - плавлений | 5,0433 | 4,0618 | 89,468 | 3,3 | P6 / mm |
| №2 – газорозпилений | 5,0176 | 4,0644 | 88,615 | 2,3 | P6 / mm |
| LaNi ₅ | 5,0099 | 3,9826 | 86,5651 | - | P6 / mm |

Для дослідження електрохімічних характеристик отриманих сплавів електроди виготовлялися на наступною методикою: механічно подрібнений та просіяний порошок сплаву ($d \leq 40$ мкм) змішували з струмопровідною добавкою (вуглецева сажа PureBlack) в кількості 16 % та водну суспензію полімерного зв'язуючого матеріалу (ПТФЕ) у кількості 4%, та диспергували з використанням етилового спирту. Отриману масу сушили при 80 ° С протягом 2 годин, а потім напресовували на нікелеву сітку.

Кінетичні та ємнісні характеристики електродів, виготовлених з досліджуваних сплавів, досліджували за допомогою в трьохелектродній комірниці з Pt протиелектродом та Hg/HgO електродом порівняння, електроліт – 6 М КОН. За допомогою методу хроноамперометричної квазістаціонарної імпульсної поляризації в катодній області отримані дані кінетичної активності сплавів. Результати, представлені у вигляді залежності струму від перенапруги на рисунку 3.14, показують, що процес електросорбції водню №1 протікає з більшим високими швидкостями, ніж на сплаві №2. Графічно визначені струми обміну, i_0 , (при $\eta = 0$) рівні для сплаву № 1 - 0,18 мА/см², а на сплаві № 2 - 0,10 мА/см², тобто кінетична активність поверхні плавленого сплаву вище, ніж для газорозпиленого представника.

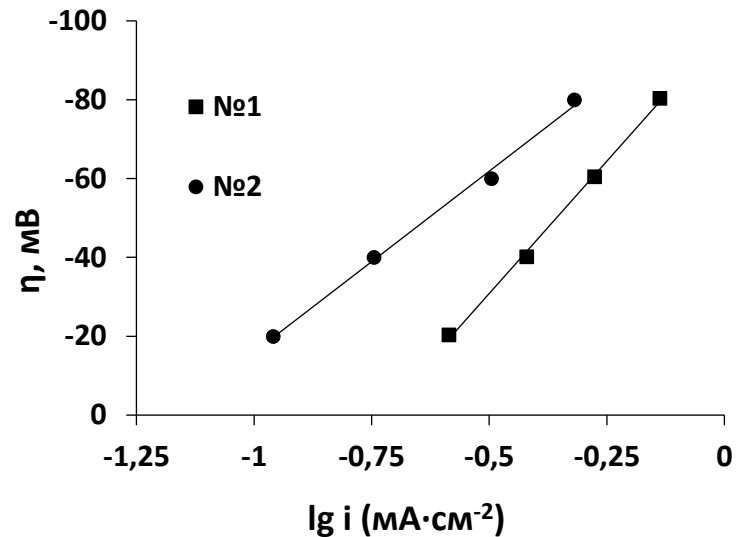


Рисунок 3.14 – Кінетичні криві катодного процесу сорбції водню для сплаву $MnNi_{3.6}Co_{0.7}Mn_{0.3}Al_{0.4}$, отриманого різними методами

Визначення максимальної питомої розрядної ємності (C_{max}) і вивчення її зміни в процесі циклування для електродів зі сплавів №1 (плавлений) і №2 (ГР) показано на рисунку 3.16. Для обох сплавів на перших циклах значення ємності досить низьке, що пов'язано з великою перенапругою процесу сорбції водню, але вже на 6 циклі криві виходять на плато близько 300 мА·год/г.

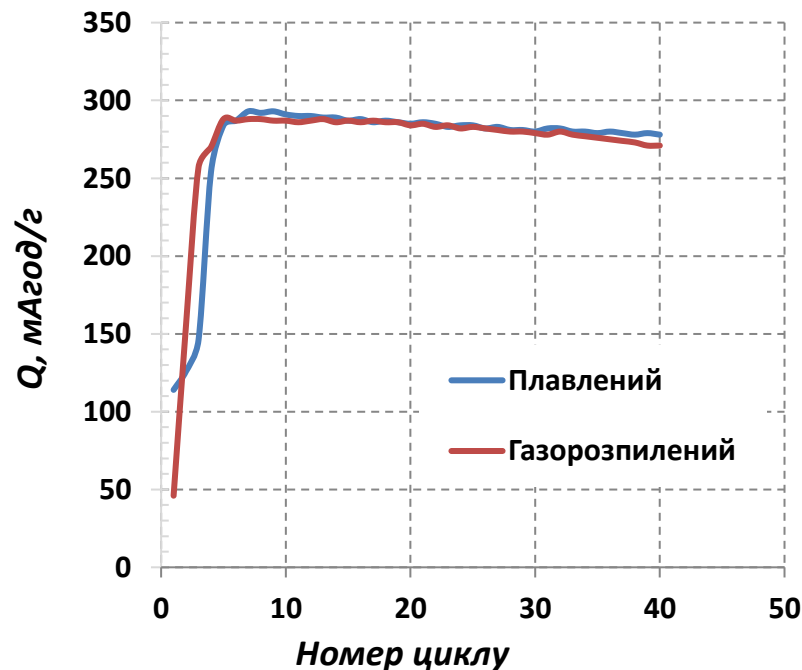


Рисунок 3.16 – Активаційний заряд/розряд електродів зі сплаву $MnNi_{3.6}Co_{0.7}Mn_{0.3}Al_{0.4}$, струм 100 мА/г

Гальваностатичні заряд розрядні криві 10 циклу представлені на рисунку 3.16. Бачимо, що перенапруга процесу сорбції водню відсутня, на заряд кривій не спостерігаємо ділянки виділення водню. Розряд протікає при високих значеннях достатньо негативних значеннях потенціалу, завдяки чому асиметричний конденсатор буде мати більше вікно робочої напруги.

Загальні електрохімічні характеристики сплаву $MmNi_{3.6}Co_{0.7}Mn_{0.3}Al_{0.4}$ представлені в таблиці 3.14. Можна сказати, що отриманий сплав характеризується високою ємністю за воднем 293 мА·год/г - для сплаву, отриманого методом аргонно-дугової плавки та 288 мА·год/г - для сплаву. Низький рівноважний тиск водню в сплаві (0,82 та 0,84 бар) вказує на низький саморозряд. Також введення у сплав навіть 0,7 атомів кобальту суттєво підвищує його циклічну стабільність зі збереженням ємності на рівні 94-95 % при проведенні 40 зарядно-розрядних циклів.

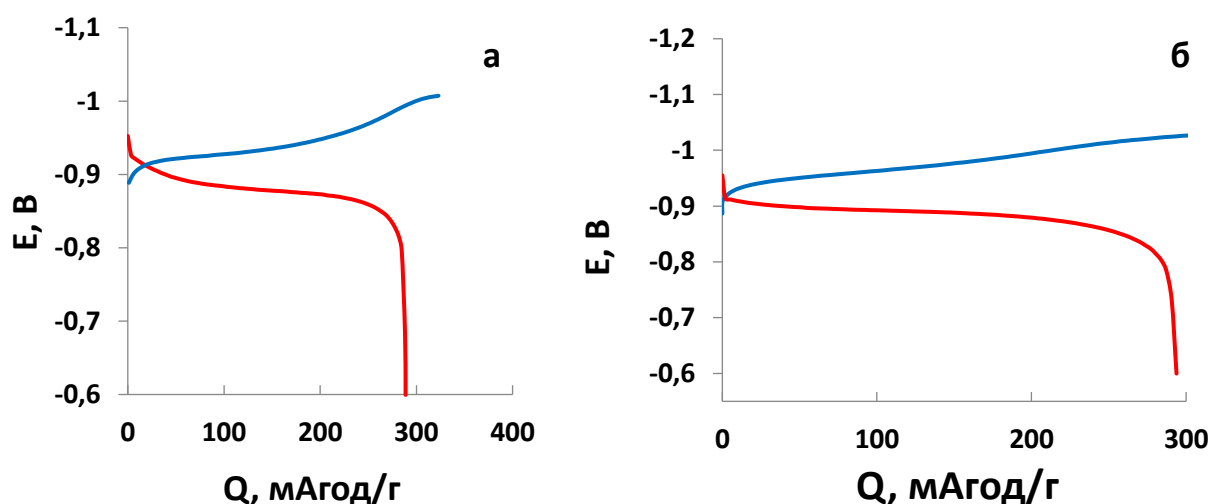
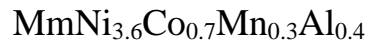


Рисунок 3.16 – Гальваностатичні заряд/розряд електродів зі сплаву $MmNi_{3.6}Co_{0.7}Mn_{0.3}Al_{0.4}$, плавлений (а), газорозпилений (б), струм 100 мА/г

При порівнянні технології виготовлення сплаву відзначаємо, що плавлений зразок володіє кращими властивостями, тому саме електроди з такого сплаву було обрано для виготовлення асиметричного ЕК з окисненого активованого вугілля Super 50.

Таблиця 3.14 – Електрохімічні характеристики сплаву складу



| Сплав | b, мВ | i_o , мА/см ² | C_{max} , мА·год/г | Тиск Н ₂ , бар | $E_{\text{M/MH}}$, В | C_{40}/C_{max} , % |
|-------|-------|----------------------------|--------------------------------|------------------------------|-----------------------|-----------------------------|
| №1 | 103 | 0,18 | 293 | 0,82 | 293 | 95 |
| №2 | 130 | 0,10 | 288 | 0,84 | 288 | 94 |

У роботі був виготовлений асиметричний конденсатор з негативним електродом на основі сплаву типу АВ₅. Успішно були розроблені високоємнісні негативні електроди з використанням сплаву складу $\text{MmNi}_{3.6}\text{Co}_{0.7}\text{Mn}_{0.3}\text{Al}_{0.4}$. Для забезпечення високих енергетичних характеристик асиметричного конденсатора, між його електродами необхідно забезпечити баланс ємності. Отже, на основі визначених значень ємності кожного з активних матеріалів та з урахуванням діапазону робочих потенціалів, оптимальним співвідношенням сплаву $\text{MmNi}_{3.6}\text{Co}_{0.7}\text{Mn}_{0.3}\text{Al}_{0.5}$ до активованого вугілля є 1 до 5.

Як показано на рисунку 3.17 криві пристрою асиметричного конденсатора, виміряні при різні швидкості сканування демонструють окисно-відновні піки, які можуть пояснюватися лише внеском псевдоємнісних електродів. Слід зазначити, що величини ємності електродів, отримані при 5, 10, 20 і 50 мВ/с, становлять 253, 224, 198 та 171 Ф/г відповідно. Гальваностатичні криві, одержані при густині струму від 1 до 15 А/г у діапазоні напруги 0–1,6 В, (рис. 3.18) по формі представляють собою не форму, що характерна лише псевдоємнісної природи суперконденсатора. Однак слід зазначити, що навіть при величині струму в 15 А/г, ємність конденсатора становить майже 70% від початкового значення.

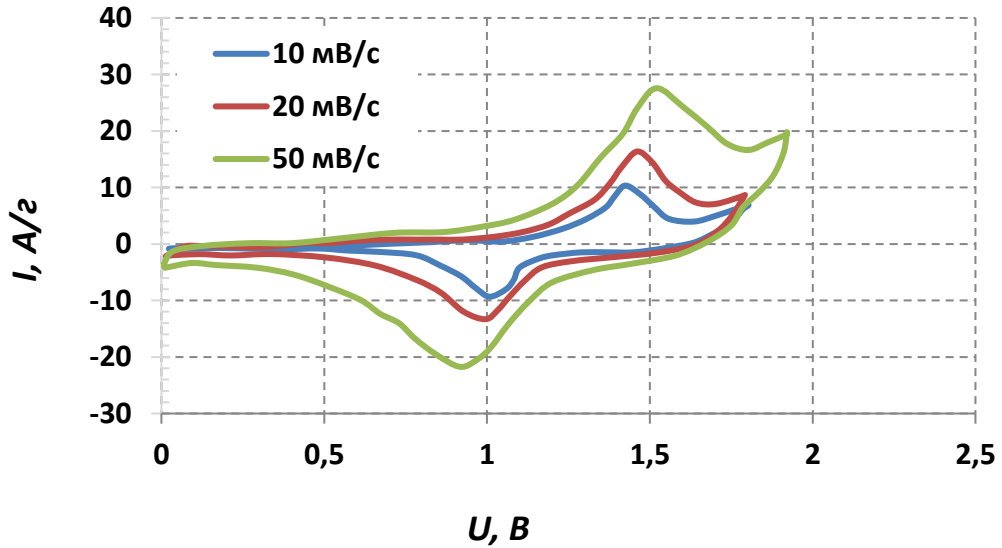


Рисунок 3.17 – ЦВА асиметричного конденсатора на основі водень сорбуючого сплаву $\text{MmNi}_{3.6}\text{Co}_{0.7}\text{Mn}_{0.3}\text{Al}_{0.4}$ та АВ

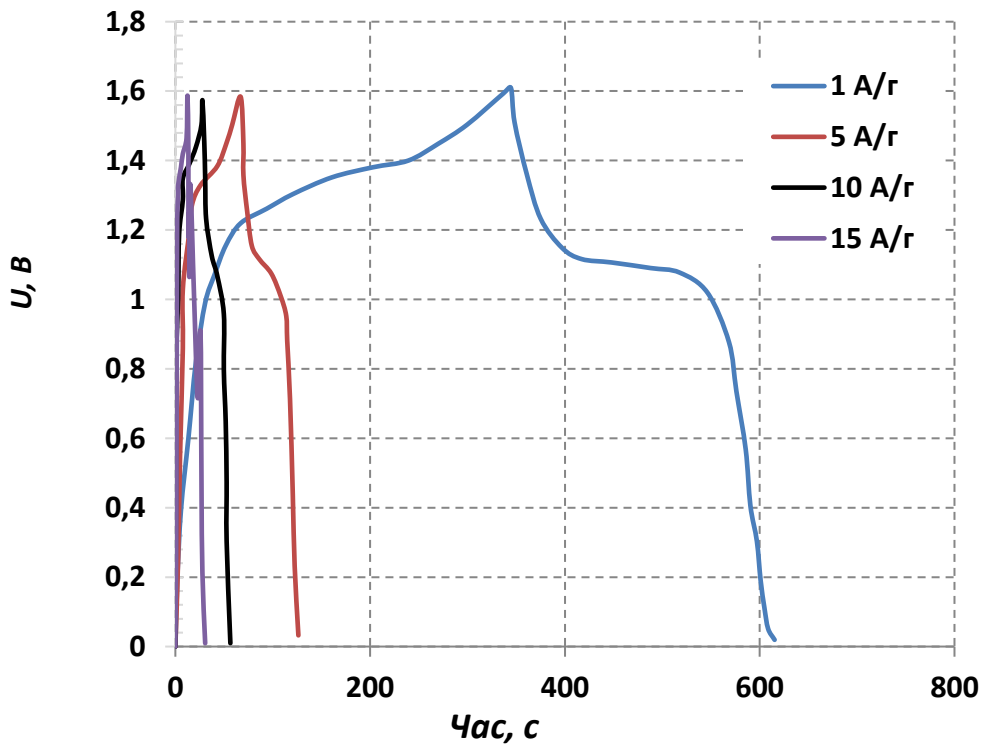


Рисунок 3.18 – Зарядно/розрядні залежності асиметричного конденсатора на основі водень сорбуючого сплаву $\text{MmNi}_{3.6}\text{Co}_{0.7}\text{Mn}_{0.3}\text{Al}_{0.4}$ та АВ

Розрахунки вказують, що асиметричний конденсатор з анодом на основі сплаву типу AB_5 може забезпечити високу енергію на рівні 55 Вт·год/кг при

потужності 850 Вт/кг, а у випадку потужності 7 кВт/кг питома енергія складає 45 Вт·год/кг. Таким чином асиметричний конденсатор демонструє кращі енергетичні характеристики, ніж симетричні конденсатори на основі активованого вугілля.

Висновки до розділу 3

У дисертаційній роботі розроблено технологію одержання композитних матеріалів для асиметричного електрохімічного конденсатора на основі окисненого активованого вугілля. Асиметричні електрохімічні конденсатори мають на 10 разів вищу енергоємність, ніж класичні симетричні конденсатори. Асиметрична система конденсатора реалізована за рахунок електрохімічного накопичення водню в електродах на основі активованого вугілля, що відбувається завдяки високій питомій площі адсорбції водню. Особлива увага приділена формуванню поверхневих функціональних груп на поверхні активованого вугілля шляхом його окислення. Встановлено, що формування функціональних груп дозволяє суттєво збільшити кількість адсорбованого водню. Показано, що питома ємність електродів з окисленим активованим вуглецем може перевищувати 1000 Ф/г в електролітах на основі сірчаної кислоти.

Оскільки електроди на основі активованого вугілля є не ефективними для адсорбції водню в при високих значення рН, то для систем з лужним електролітом вперше запропоновано технологію виготовлення електродів для гібридних електрохімічних конденсаторів на основі воденьсорбучого сплаву складу $MmNi_{3.6}Co_{0.7}Mn_{0.3}Al_{0.4}$. Енергоємність електрохімічних конденсаторів на основі сплаву AB_5 з лужним електролітом становить 45 Вт·год/кг з робочою напругою до 1,6 В.

РОЗДІЛ 4

ТЕХНОЛОГІЯ ОДЕРЖАННЯ КОМПОЗИТНИХ МАТЕРІАЛІВ ДЛЯ ЕЛЕКТРОХІМІЧНИХ КОНДЕНСАТОРІВ З НЕВОДНИМИ ЕЛЕКТРОЛІТАМИ

В попередніх розділах було визначено, що основним недоліком використання водних електролітів для електрохімічних конденсаторів, є низьке значення робочої напруги, яке зазвичай не перевищує 1 В. За допомогою використання асиметричних систем напругу можна підвищити до 1,4 – 1,8 В. Але для використання конденсатору у якості джерела резервного енергоживлення необхідно високі значення питомої енергії, яка залежить від максимальної напруги електрохімічного конденсатору. Органічні електроліти мають вищу електрохімічну стабільність, а тому ЕК на їх основі характеризуються вищою робочою напругою. На жаль, такі електроліти мають і ряд недоліків, в першу чергу це нижча провідність, висока токсичність, горючість та необхідність спеціальних умов виробництва, оскільки такі сполуки розкладаються навіть при наявності вологи. Зважаючи на ці недоліки, технологія виготовлення композитних електродних матеріалів має забезпечувати високу їх якість, корозійну стійкість та простоту виконання.

4.1 Технологія виготовлення композитних електродних матеріалів для симетричних ЕК з апротонними електролітами

Основною особливістю виготовлення композитних матеріалів для ЕК з апротонними електролітами є нанесення активного шару на алюмінієвий струмовідвід, так як він є стійким у органічних розчинах. Він суттєво підвищує механічну стійкість електродів та зменшує загальний опір. Класичною технологією виготовлення таких композитів є метод ракульного нанесення, при якому суспензія активної маси тонким шаром наноситься на поверхню металу. При такій технології основною характеристикою якості є висока адгезія композиту до поверхні металу, оскільки низька адгезія призводить до швидкого

механічного руйнування електродів і, відповідно, до виходу з ладу ЕК. Адгезія композиту в рівній мірі залежить від якості алюмінієвої фольги, так і від характеристик активної маси – природи та вмісту полімерного зв'язувального, в'язкості, густини. Тому, на першому етапі оптимізації технології виготовлення композитів було досліджено вплив полімерного зв'язувального на механічні та електрохімічні властивості електродів симетричних ЕК з апротонним електролітом [126, 128, 134].

4.1.1 Технологічні аспекти створення композитних матеріалів на основі ПВДФ в N-НМ

Полімерні зв'язувальні сполуки умовно можна розділити на дві групи: такі, що розчиняються лише у органічних розчинниках (н-метилпіролідон, ацетон, ДМСО та інші), та водорозчинні. Основною перевагою перших є хороші диспергуючі властивості, але через високу токсичність та вартість останніми роками все більше досліджуються нетоксичні та дешеві водорозчинні полімери. В роботі були досліджені характеристики зразків композитів з різним вмістом як органічно- (ПВДФ) так і водорозчинних полімерів (NaKMЦ та СБК) [141, 156].

Полівініліденфторид (ПВФД) один із найрозповсюдженіших полімерних зв'язуючих матеріалів, що використовується для виробництва композитних електродних матеріалів електрохімічних конденсаторів та хімічних джерел струму. Існує велика кількість комерційних зразків, які відрізняються своїми характеристиками, від яких залежить величина адгезії до субстрату. В роботі були обрані три зразки полімеру: Solef 6020 і Solef 5130 від компанії Solvay та KF9300 від компанії Kureha. Характеристики таких полімерів, а саме молекулярна маса і в'язкість представлені в таблиці 4.1. Також в таблиці наведена інформація про наявність у таких полімерів кисневмісних груп, що ідентифікували за допомогою ІЧ-спектроскопії. З отриманих даних видно зразки KF 9300 характеризується присутністю в складі гідроксильних та карбонільних груп, а полімер Solef 5130, окрім зазначених, містить також карбоксильні.

Порівняння результатів свідчить про те, що завдяки присутності кисневмісних груп підвищується молекулярна маса і характеристична в'язкість полімеру, що може позитивно вплинути на адгезію композитного матеріалу до металу.

Таблиця 4.1 Основні характеристики полімерних зв'язувальних матеріалів

| Полімер | М | η , Па·с | Функціональні групи | | |
|------------|--------|---------------|---------------------|------|------|
| | | | -ОН | -C=O | -CHO |
| Solef 6020 | 259300 | 2,772 | - | - | - |
| Solef 5130 | 314950 | 3,177 | + | + | + |
| KF 9300 | 283940 | 2,954 | + | + | - |

Дослідження в'язкості розчину полімеру в N-МП представлено на Рисунку 4.1. Отримані дані показують, що розчини KF9300 характеризуються найбільшим зростанням в'язкості розчину при збільшенні концентрації полімеру в розчиннику з 3 до 7%.

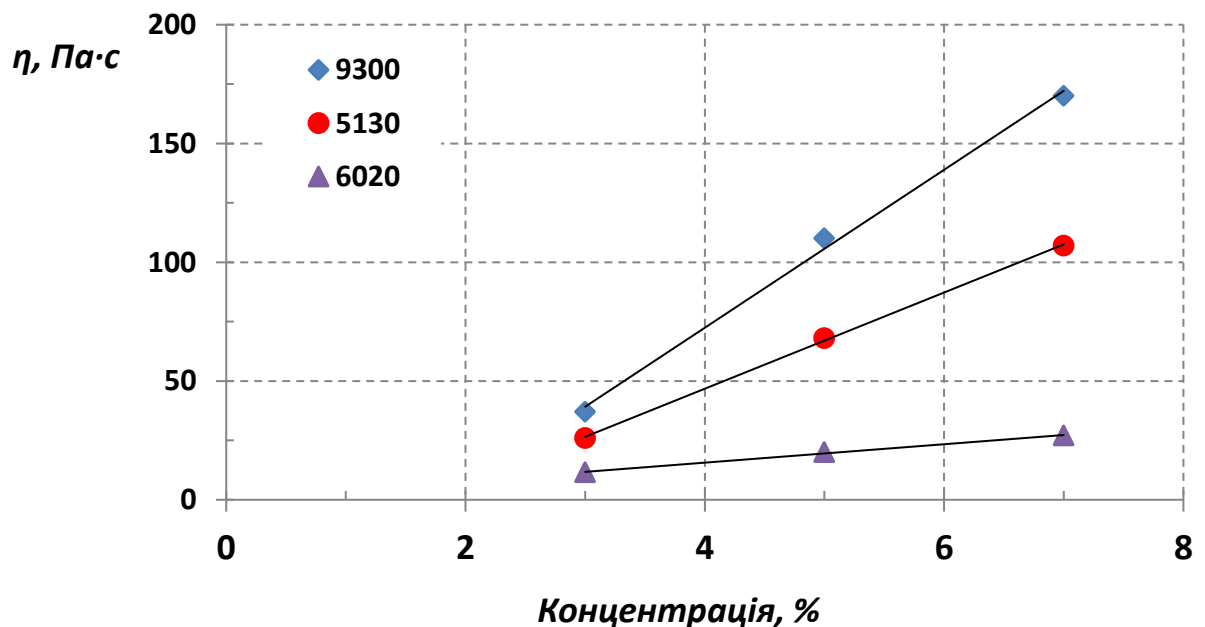


Рисунок 4.1 – Залежність в'язкості розчинів N-МП від концентрації полімерних зв'язувальних матеріалів.

Представлені зразки розчинів можна умовно поділити на розчини з низькою в'язкістю (Solef 6020) та високою (Solef 5130 та KF 9300). Висока в'язкість розчину полімеру KF9300 досить негативно впливає на технологію виготовлення композитів. Насамперед KF9300, зменшуючи активну поверхню активованого вугілля, про що свідчать дані, отримані за методом БЕТ (таблиця 4.2).

Для визначення адгезійної міцності композитів використовувалися методи рівномірного відриву та метод відриву клейкої стрічки (розділ 2.3.1). Композити готували на основі активованого вугілля Supra 50 та YP-80F з вмістом полімеру 10 % та струмопровідної добавки сажа С65 у кількості 5%. Товщина покриття у всіх випадках становила 100 мкм. В таблиці 4.2 наведені результати досліджень.

Таблиця 4.2 – Характеристики композитних матеріалів та ЕК, виготовленими з різними полімерними зв'язувальними матеріалами

| Полімер | Без полімеру | Solef 6020 | Solef 5130 | KF 9300 |
|---|--------------|------------|------------|---------|
| Сила відриву, Н/м ² | - | 230 | 875 | 2015 |
| Дифузійний Опір ЕК, Ом | - | 3,76 | 8,2 | 10,4 |
| Питома поверхня, S _{ВЕТ} , м ² /г | 1430 | 907 | 840 | 750 |

Результати дослідження характеристик композитних матеріалів та ЕК на їх основі (табл. 4.2) показують, що адгезійна міцність композиту суттєво підвищується з використанням полімеру KF9300, проте його низька питома поверхня та високий опір вказують на необхідність зменшення його вмісту. Композити на основі Solef 5130 також характеризуються низькою електропровідністю та питомою поверхнею, та невисокою адгезією до субстрату. Використання полімеру Solef 6020 дозволяє зменшити дифузійний опір ЕК

майже в 3-4 рази, але при цьому також суттєво знижується адгезійну міцність композитного матеріалу.

Для покращення характеристик композиту на основі Solef 6020 було вирішено оптимізувати технологію виготовлення електродів за рахунок зміни режиму перемішування суспензії. У роботі було досягнуто досить значне покращення адгезійної міцності композитного матеріалу (рис. 4.2) при збільшенні часу перемішування суспензії з 1 до 4 годин. Подальше перемішування покращує механічні характеристики електродів незначно. Поєднання механічного перемішування з ультразвуковим диспергуванням суміші дозволяє зменшити загальний час перемішування вдвічі. Таким чином за рахунок збільшення часу перемішування суміші та ультразвукового диспергування вдалося покращити адгезійну міцність композиту на основі активованого вугілля Supra 50 та ПВДФ Solef 6020 в два рази (з 230 до 497 Н/м²).

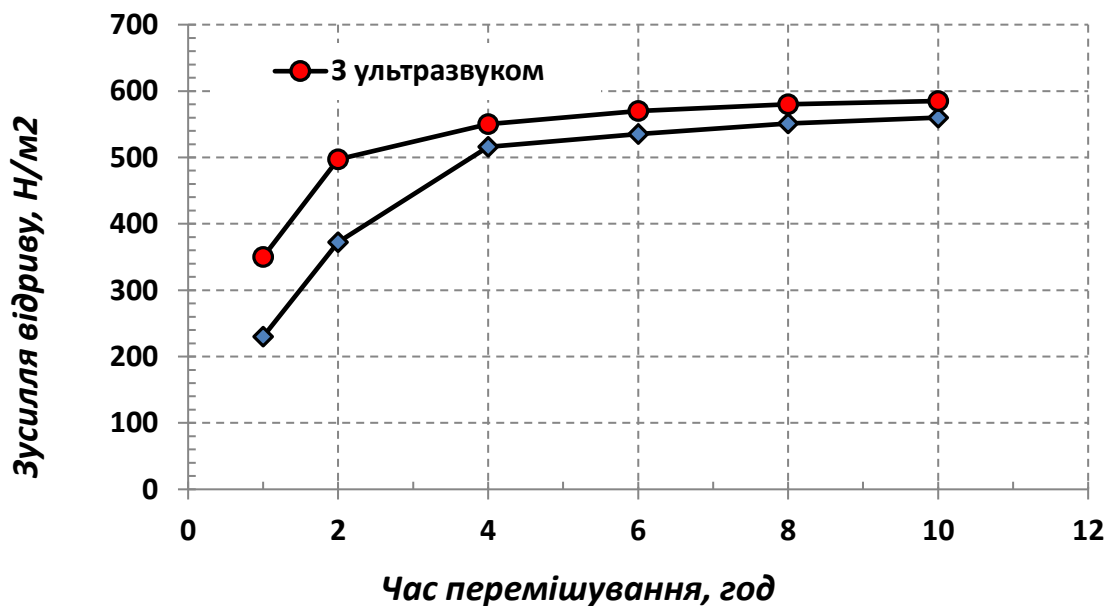


Рисунок 4.2 – Залежність адгезійної міцності композитного матеріалу від часу перемішування суміші

Важливим процесом у виготовленні електродів ракульним методом є підбір режимів сушіння композитного матеріалу. З літературних джерел відомо, що оптимальною температурою висушування композитів на основі

зв'язувального ПВДФ в N-МП є 110-120 ° С. В роботі визначено оптимальний час висушування електродних композицій для покращення їх адгезії до субстрату (рис. 4.3). При збільшенні початкового часу сушіння до 120 хвилин спостерігаємо підвищення міцності композиту з 497 до 1070 Н/м², подальше сушіння підвищує цей показник незначно.

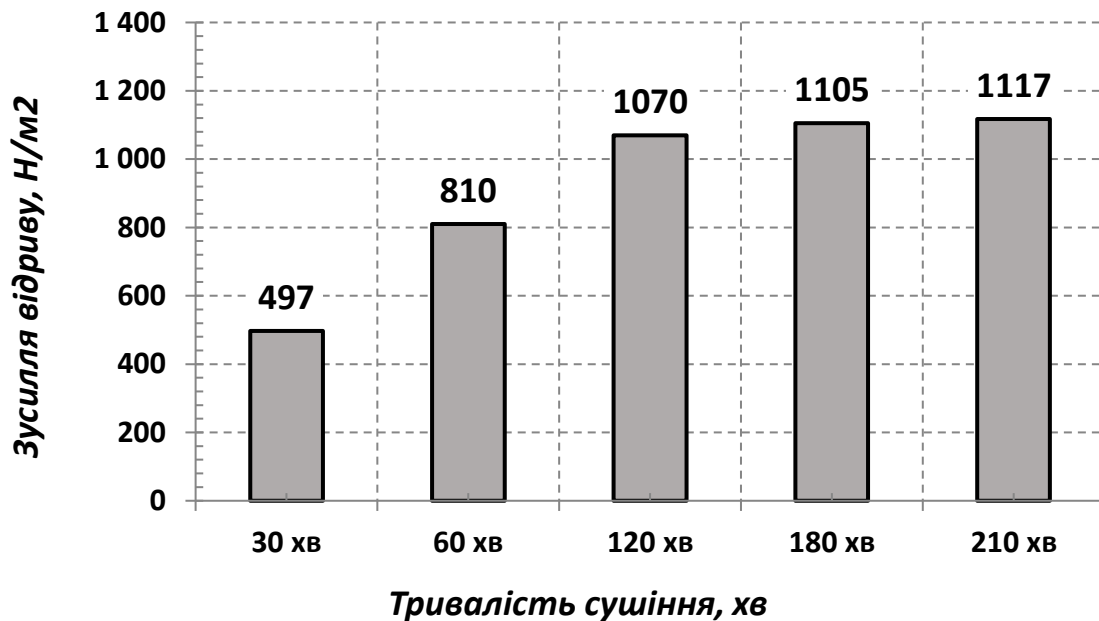


Рисунок 4.3 – Залежність адгезії композитного на матеріалу на основі ПВДФ Solef 6020 від тривалості сушіння при 120 ° С

При поступовому та рівномірному нагріванню зразка активної маси відбувається зняття напруження з макромолекул полімеру та їх переміщення в найвигідніші положення на поверхні субстрату. Завдяки цьому і відбувається покращення адгезійних властивостей композиту. Таким чином, було визначено оптимальну тривалість сушіння зразків в 120-180 хвилин, оскільки з літературних даних відомо, що довготривалий нагрів (більше 6 годин) ПВДФ призводить до зменшення обронуваної деформації та збільшення жорсткості структури матеріалу [192, 193].

Після висушування зразків необхідним технологічним процесом виготовлення композитних матеріалів є їх ущільнення за допомогою

вальцювання. Звичайно, часткове ущільнення відбувається і під час видалення розчинника, але завдяки розгалуженій формі та структурі вуглецевого матеріалу, густина композиту не відповідає необхідному значенню. Вальцювання знижує внутрішній опір, підвищує густину, сприяє кращому контактуванню вуглецевого матеріалу із струмопровідною добавкою та колектором. Особливо ефективним є ущільнення при підвищеній температурі, що показано в розділі 3. Вальцювання зазвичай проводять до ущільнення, що призводить зменшенні початкової товщини до 20% [194].

Таблиця 4.3 – Склад та характеристики електродного композитного матеріалу на основі Norit Supra 50 та Solef 6020

| Склад | Вміст компоненту, мас. % |
|--|--------------------------|
| Активоване вугілля Norit Supra 50 | 85 |
| Струмопровідна добавка С65 | 5 |
| Зв'язувальне Solef 6020 | 10 |
| Властивості до вальцювання | Значення |
| Товщина, мкм | 83 |
| Густина, г/см ³ | 0,594 |
| Зусилля відриву, Н/м ² | 1105 |
| Властивості після вальцювання (100 °С) | Значення |
| Товщина, мкм | 66 |
| Густина, г/см ³ | 0,737 |
| Зусилля відриву, Н/м ² | 1290 |
| R _{ESR} , Ом | 0,51 |
| R _{ESR} , Ом | 3,9 |

Результати дослідження густини, адгезійної міцності та опору композитних матеріалів після вальцювання представлено в таблицях 4.3 та 4.4. Отримані значення показують, що вальцювання підвищує густину на 30%, а

адгезійну міцність на 10-15%. Також варто відзначити, що для електродних композитів на основі активованого вугілля YP-80F та 10% Solef 6020, одержаних без прокатування, сила відриву більше майже в три рази, ніж для композитів на основі активованого вугілля Supra 50.

Таблиця 4.4 – Склад та характеристики електродного композитного матеріалу на основі YP-80F та Solef 6020

| Склад | Вміст компоненту, мас. % |
|--|--------------------------|
| Активоване вугілля YP-80F | 85 |
| Струмopрoвідна добавка C65 | 5 |
| Зв'язувальне Solef 6020 | 10 |
| Властивості до вальцювання | Значення |
| Товщина, мкм | 77 |
| Густина, г/см ³ | 0,603 |
| Зусилля відриву, Н/м ² | 2230 |
| Властивості після вальцювання (100 °C) | Значення |
| Товщина, мкм | 62 |
| Густина, г/см ³ | 0,831 |
| Зусилля відриву, Н/м ² | 2550 |
| R _{ESR} , Ом | 0,51 |
| R _{ESR} , Ом | 3,9 |

Також варто відзначити достатнє зниження внутрішнього опору за рахунок використання активованого вугілля марки YP-80F. На рисунку 4.4 представлені мікрофотографії структури зразку активованого вугілля YP-80F при 20-кратному та 200-кратному збільшенні. Отримані дані пояснюють кращі характеристики електродів на основі YP-80F. Таке активоване вугілля має більше дрібну структуру і утворює компактні ланцюжки, завдяки чому краще покриває металевих струмовідвід. Це поясняє як підвищення густини композиту, його

адгезійних властивостей та зменшення перехідного опору активного шару до субстрату.

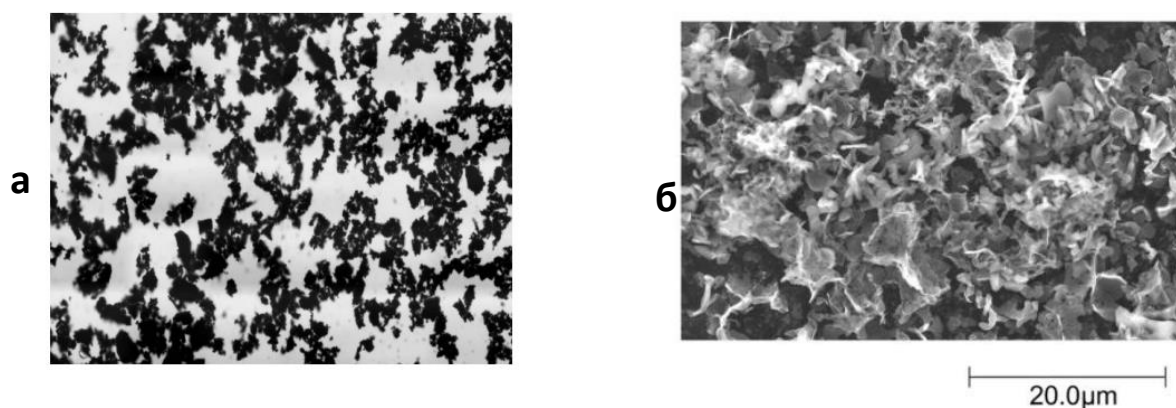
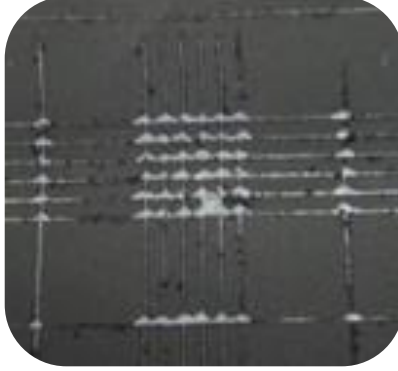
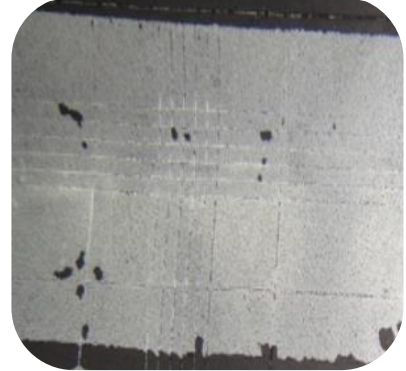
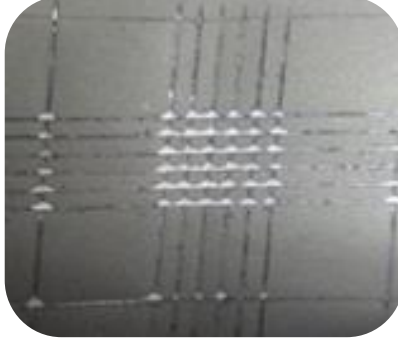
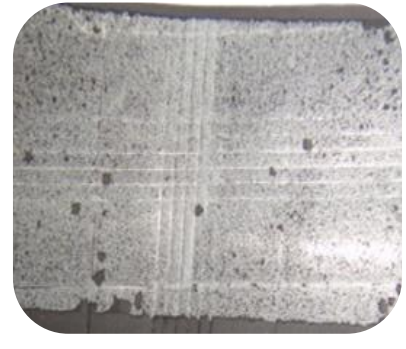
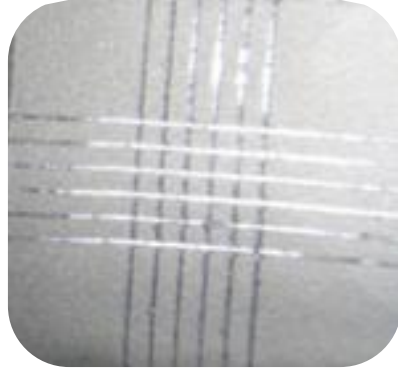





Рисунок 4.4 – Структура частинок активованого вугілля YP-80F при збільшенні в 20 (а) та 200 (б) разів

В таблиці 4.5 представлені результати дослідження зразків композитів по методу відриву клейкої стрічки відповідно до стандарту стандартом ASTM D 3359. Фотографії демонструють, що вальцювання суттєво впливає на адгезію композитів до струмовідводу. Для зразку з Supra 50 помітна деформація поверхні після вирізання електрода. Після відривання стрічки можна оцінити зразки на адгезійну та когезійну міцність. Для композиту складу 85% Norit Supra 50 +10% Solef 6020 характерна погана адгезія та когезія незалежно від вальцювання (оцінка 0В за ASTM D 3359). Композит на основі 85% YP-80F +10% Solef 6020 володіє гарною адгезійною міцністю, що підвищується після вальцювання, а відрив стрічки відбувається по межі когезійного руйнування (оцінка 4В за ASTM D 3359).

Таблиця 4.5 – Поверхня композитних електродів після застосування методу
клейкої стрічки

| Вальцювання | Після прорізання | Після відриву стрічки |
|------------------------------------|---|---|
| 85% Norit Supra 50 +10% Solef 6020 | | |
| До вальцювання |  |  |
| Після вальцювання (100 ° C) |  |  |
| 85% YP-80F +10% Solef 6020 | | |
| До вальцювання |  |  |
| Після вальцювання (100 ° C) |  |  |

Таким чином, проведені дослідження дозволяють формалізувати принципову технологічну схему створення композитних полімерних матеріалів з використанням зв'язувального матеріалу ПВДФ в N-НМ (рис. 4.6). Вона складалась з таких ключових моментів:

- На першому етапі виготовлення електродів вуглецеві компоненти зважували та пересіювали через сито для відбору фракції ($d < 100$ мкм). Далі сухі матеріали механічно перемішували за допомогою шарового млина та кілька разів пересіювали через сито в 100 мкм.
- До отриманої суміші додавали 5 % розчин ПВДФ Solef 6020 та механічно перемішували до однорідної маси. Утворену суспензію перемішували: 20 хвилин – за допомогою міксера та використовуючи ультразвукове диспергування тривалістю 10 хвилин. Загальний час змішування суміші становив 2 години. В'язкість суспензії контролювалася віскозиметром, при перевищенні значення в 3 Па·с додавали розчинник: N-НМ та знову перемішували.
- Отриману суміш наносили ракельним методом з використанням приладу Доктор Блейд (Рис. 2.10) за допомогою аплікатора, зазор якого контролювався вимірювальним щупом. Суміш наносили на алюмінієвий струмовідвід компанії МТІ Со. (США) з вуглець-полімерним шаром, товщина колекторам становила 20 мкм.
- Отриманий композит сушили при температурі 120 ° С для видалення розчинника та формування структури матеріалу.
- Вальцювали електродний матеріал з використанням спеціалізованого пресу приладу (Рис. 2.10) при температурі 100 ° С до ущільнення в 20%. Товщину, масу та густину композиту контролювали за допомогою мікрометра та аналітичних вагів.
- Для остаточного видалення вологи з поверхні електродів перед безпосереднім збиранням ЕК їх додатково сушили у вакуумі при температурі 100 ° С протягом 12 годин

Зовнішній вигляд отриманих електродних композитів представлено на рисунку 4.5



Рисунок 4.5 Зовнішній вигляд композитного електродного матеріалу на основі 85% YP-80F +10% Solef 6020

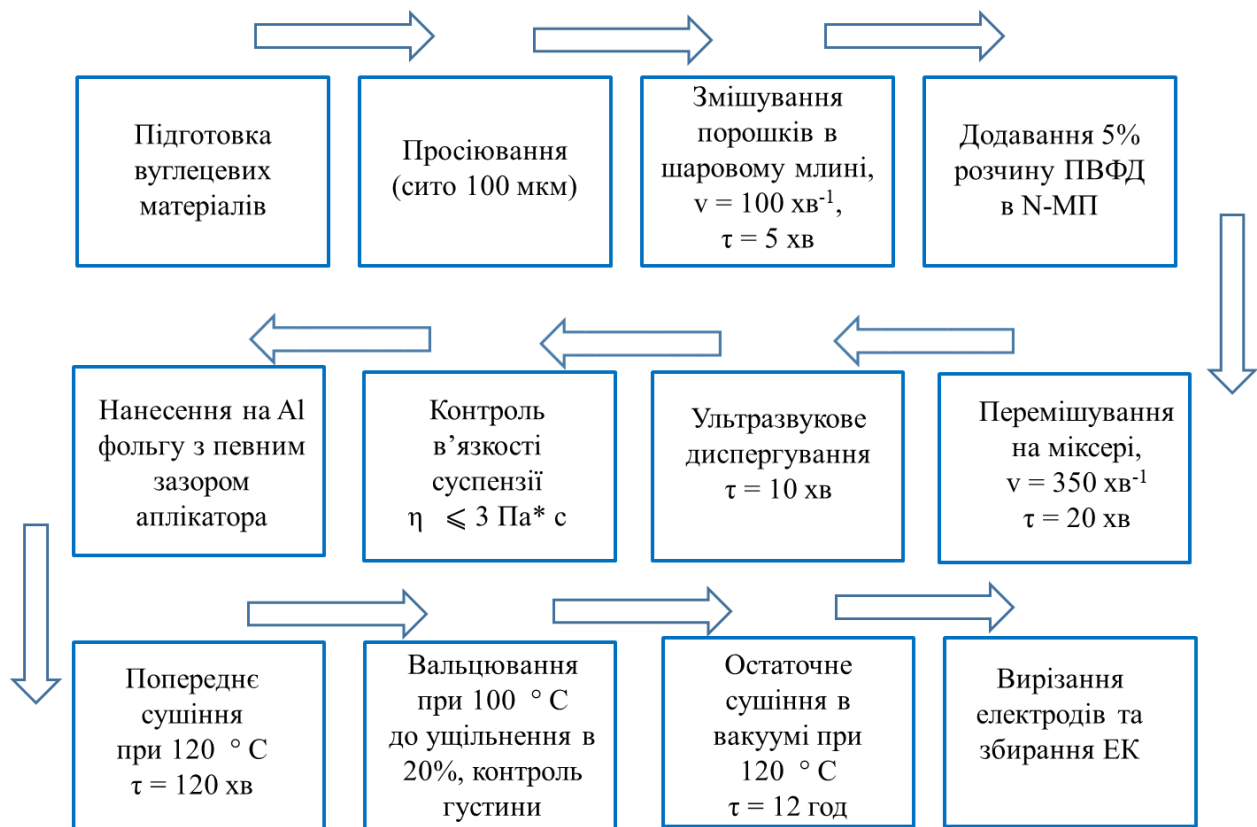


Рисунок 4.6 - Технологічна схема виготовлення композитних матеріалів на основі для ЕК та ПВДФ в N-НМ за допомогою методу ракельного нанесення

В роботі був досліджений вплив заміни традиційного зв'язувального матеріалу на основі ПВДФ на суміш водних суспензій NaKMЦ і СБК. В таблиці 4.6 та склад сумішей та деякі властивості одержаних композитних матеріалу.

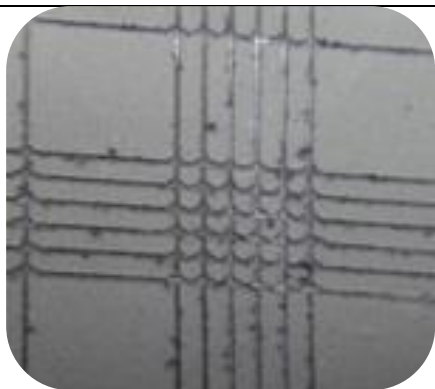
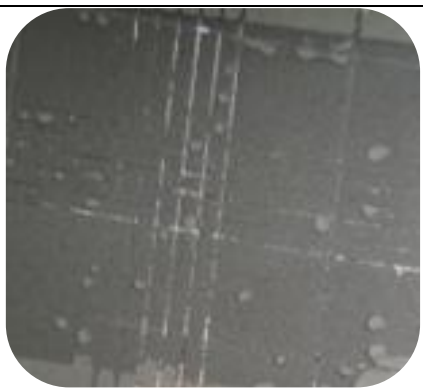
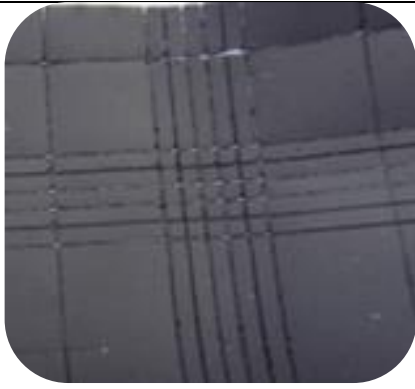
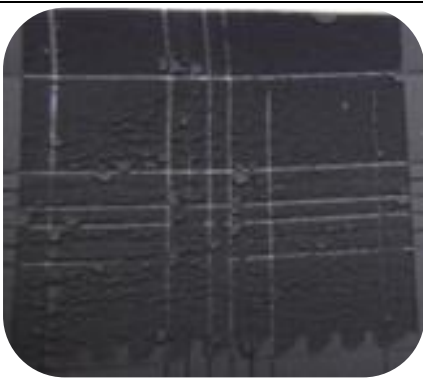
Таблиця 4.6 – Склад та характеристики електродних композитних матеріалів на основі NaKMЦ і СБК

| Склад | Вміст компоненту, мас. % | |
|--|--------------------------|------|
| Активоване вугілля UP-80F | 91 | 89 |
| Струмopовідна добавка С65 | 5 | 5 |
| Зв'язувальне NaKMЦ | 2 | 2 |
| Зв'язувальне СБК | 2 | 4 |
| Властивості до вальцювання | Значення | |
| Товщина, мкм | 63 | 63 |
| Густина, г/см ³ | 0,48 | 0,42 |
| Зусилля відриву, Н/м ² | 1213 | 2107 |
| Властивості після вальцювання (100 °С) | Значення | |
| Товщина, мкм | 57 | 57 |
| Густина, г/см ³ | 0,57 | 0,51 |
| Зусилля відриву, Н/м ² | 1415 | 2350 |
| R _{ESR} , Ом | 0,9 | 1,2 |
| R _{ESR} , Ом | 1,27 | 1,53 |

Було досліджено два композити: з загальним вмістом полімерних зв'язувальних матеріалів 4% та 6%. Результати отриманих даних показують, що при збільшенні вмісту СБК на 2% майже вдвічі покращуються адгезійні властивості електродного композити – з 1213 до 2107 Н/м². Збільшення загального вмісту полімеру не призводять до суттєвого підвищення опору ЕК на основі такого композиту. Порівнюючи дані з композитами на основі ПВДФ в N-МП можна сказати, що при використанні такої суміші водорозчинних полімерів,

композити мають співставні значення адгезійної міцності. При вальцюванні електроду при 100 °С спостерігається підвищення густини приблизно на 20%, хоча ці значення є нижчим, ніж при використанні ПВДФ, що, скоріше за все, можна пояснити великими розмірами макромолекул карбоксиметилцелюлози і стиролбутадієнового каучуку. Вальцювання при нагріванні електродних композитів також підвищує адгезійну міцність, це значення збільшується приблизно на 10%. Підтвердження цих результатів було отримано при дослідженні зразків композитних електродів по методу відриву клейкої стрічки (табл. 4.7).

Таблиця 4.7 – Поверхня композитних електродів після застосування методу клейкої стрічки для композитного матеріалу на основі 89% YP-80F, 2% NaКМЦ та 4% СБК

| Вальцювання | Після прорізання | Після відриву стрічки |
|-------------------------------|---|---|
| До вальцювання |  |  |
| Після вальцювання (100 °С) |  |  |

Представлені фотографії поверхні зразків показують, що адгезійна міцність композиту підвищується після прокатування. Характер відшаровування

композитного матеріалу вказує на його гарну адгезію до субстрату, але слабку внутрішню когезію. За стандартом ASTM D 3359 такий композит має оцінку 4В.

Технологічний виготовлення виготовлення електродних композитних матеріалів ЕК на основі суміші NaKMЦ та СБК за в основному не відрізняється від вже описаного для ПВФД в N-МП (рисунок 4.6), за винятком деяких важливих моментів:

- До 1% розчину NaKMЦ додавали необхідну кількість 50% суспензії СБК при постійному перемішуванні.
- Вуглецевих матеріал та активоване вугілля додавали окремо, в 3 порції з поступовим перемішуванням та ультразвуковим диспергуванням
- Електрод сушили при 80 °С протягом 30 хвилин, а потім додатково при 120 °С - півтори години.

4.1.3 Електрохімічні характеристики симетричних ЕК з органічним електролітом

Одержані композитні матеріали на основі активованого вугілля були досліджені в симетричних ЕК з органічним електролітом літій-іонних акумуляторів у зв'язку з тим, що в подальшому дані електроди повинні використовуватися в гібридних конденсаторах.

На Рисунках 4.8 та 4.9 наведені дані ЦВА для симетричних електрохімічних конденсаторів, виготовлені з двох композитів: 85% UP-80F, 5% C65 та 10% ПВДФ Solef 5130 та 89% UP-80F, 5% C65 2% NaKMЦ та 4% СБК шляхом нанесення на алюмінієву фольгу. Характеристики таких композитних електродів майже однакові. Однак при вищій швидкості сканування потенціалу (50 мВ/с) для композита складу 89% UP-80F, 5% C65 2% NaKMЦ та 4% СБК спостерігається краще збереження заряду (рис. 4.10).

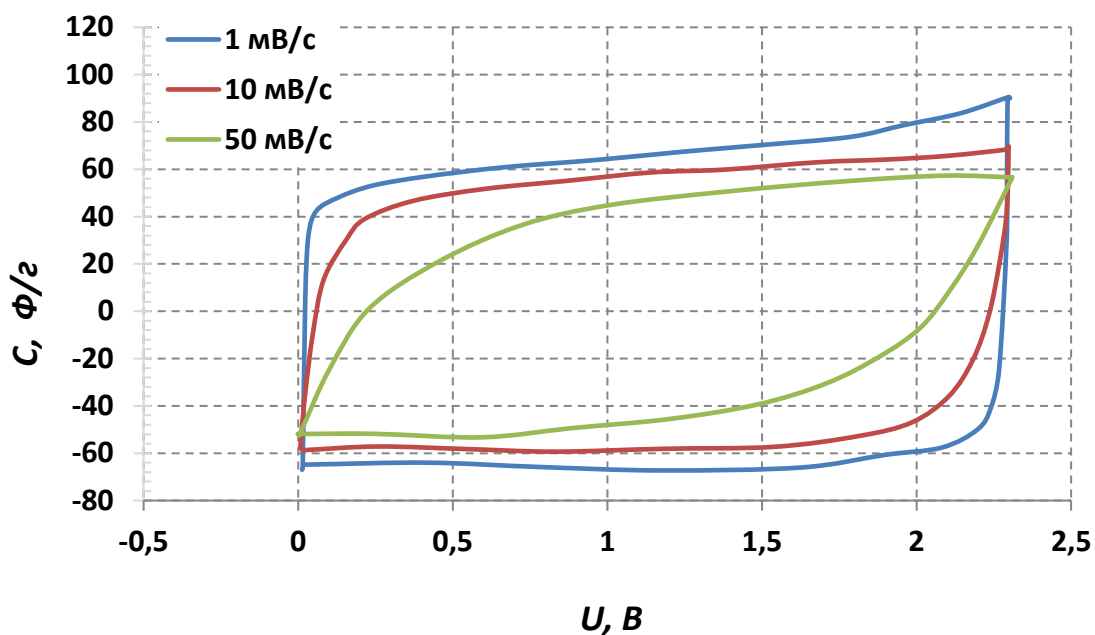


Рисунок 4.8 – ЦВА композитного електроду складу 85% YP-80F, 5% C65 та 10% ПВДФ Solef 5130, електроліт 1 моль/л LiPF_6 в ЕК/ДМК

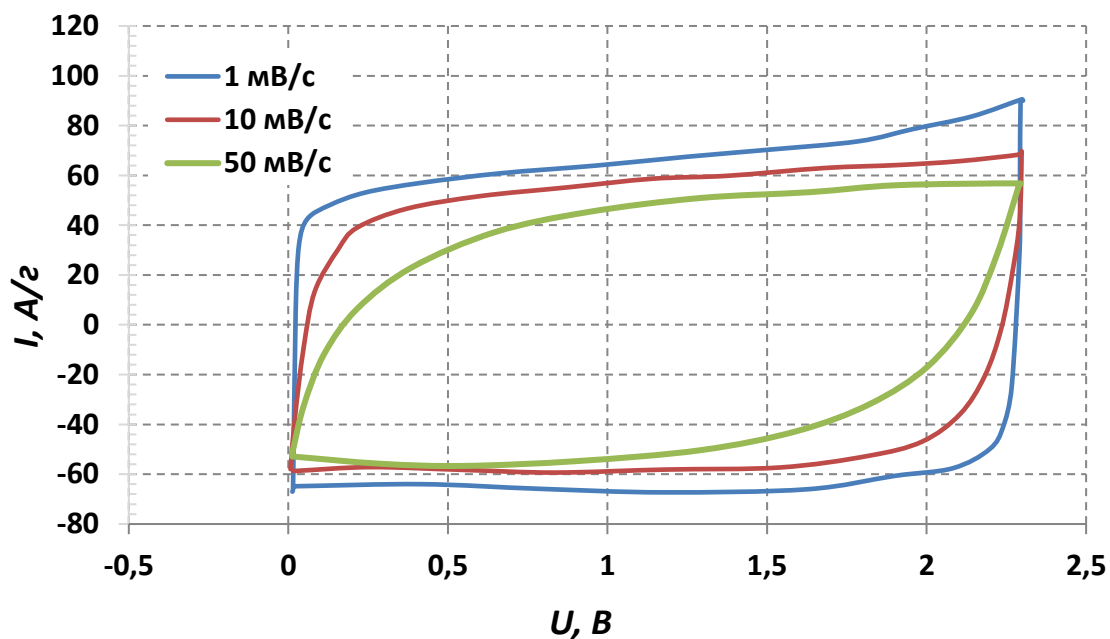


Рисунок 4.9 – ЦВА композитного електроду складу 89% YP-80F, 5% C65 2% NaKMЦ та 4% СБК, електроліт 1 моль/л LiPF_6 в ЕК/ДМК

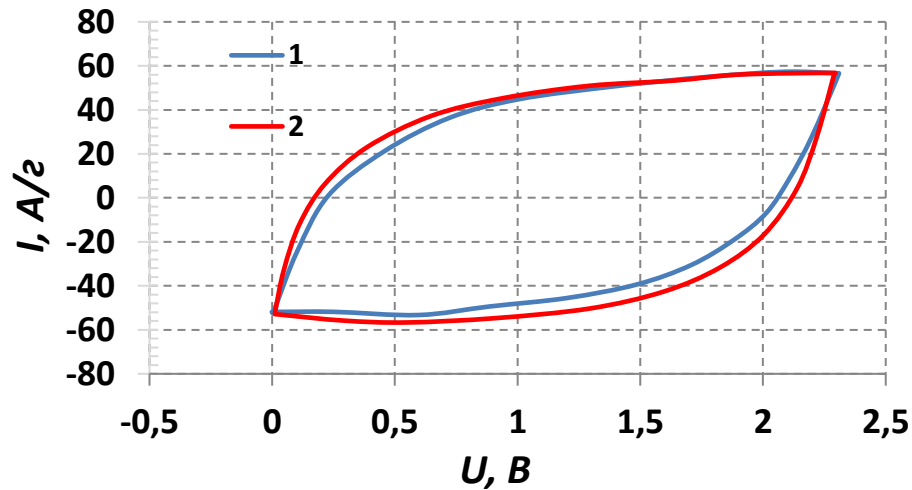


Рисунок 4.10 – ЦВА композитного електродів складу 85% YP-80F, 5% C65 та 10% Solef 5130 (1) та 89% YP-80F, 5% C65 2% NaKMЦ та 4% СБК (2), швидкість зміни напруги 50 мВ/с, електроліт 1 моль/л LiPF₆ в ЕК/ДМК

Дослідження гальваностатичного заряду/розряду підтверджують таку поведінку. На Рисунку 4.11 показана залежність ємності від струмового навантаження для симетричної системи, де можна помітити різницю при високих значеннях струму циклування.

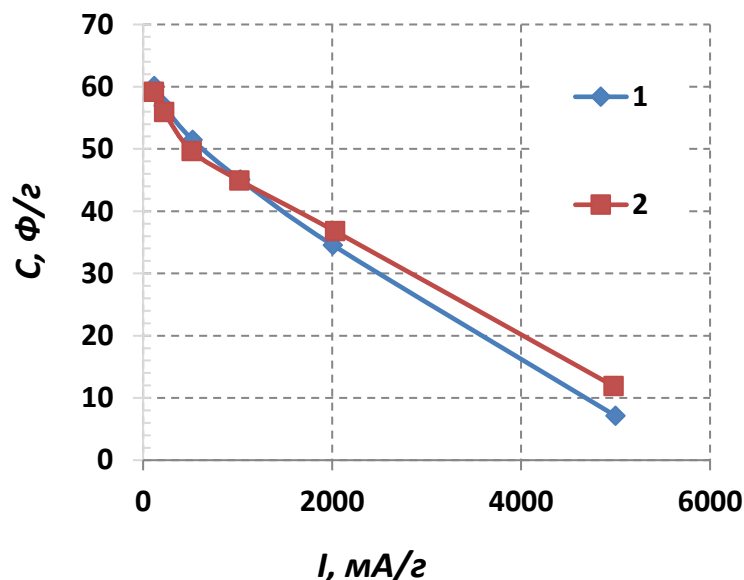


Рисунок 4.11 - Залежність ємності від струмового навантаження (а) та гальваностатичне циклування струмом 2 А/г (б), для симетричних ЕК для електродів складу: 85% YP-80F, 5% C65 та 10% Solef 5130 (1) та 89% YP-80F, 5% C65 2% NaKMЦ та 4% СБК (2), електроліт 1 моль/л LiPF₆ в ЕК/ДМК

На Рисунку 4.12 представлена дослідження циклічної стабільності конденсаторів при струмі циклування $I = 2$ А/г. Характеристики матеріалів досить схожі. Після 5000 циклів, вище значення ємності було зафіксовано для композита складу 89% YP-80F, 5% C65, 2% NaKMЦ та 4% СБК, але розбіжність є досить низькою.

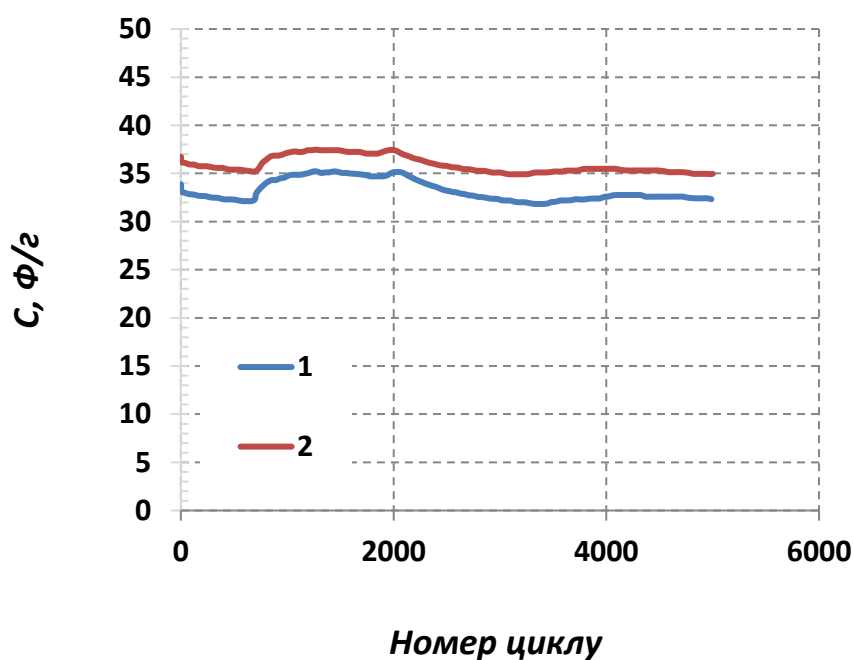


Рис. 4.12 - Гавальностатичне циклювання струмом 2 А/г (б), для симетричних ЕК для електродів складу: 85% YP-80F, 5% C65 та 10% Solef 5130 (1) та 89% YP-80F, 5% C65 2% NaKMЦ та 4% СБК (2), електроліт 1 моль/л LiPF₆ в ЕК/ДМК

Враховуючи, що при високих режимах розряду значення ємності для композита складу 89% YP-80F, 5% C65 2% NaKMЦ та 4 % СБК перевищують аналогічні значення композита складу 85% YP-80F, 5% C65 та 10% ПВДФ Solef 5130, то саме він був обраний для подальшої розробки гібридної конденсаторної системи.

4.2 Технологія виготовлення композитних матеріалів для літій-іонних гібридних електрохімічних конденсаторів

Класичним підходом до підвищення характеристик симетричних електрохімічних конденсаторів є оптимізація складу та технології виготовлення. Зазвичай це достатньо складний процес та обмежений властивостями активованого вугілля. Тому використання гібридних ЕК, де один електрод представляє собою систему заряджання – розряджання ПЕШ, а інший представляє собою електрод з вторинних джерел струму, з кожним роком привертає все більше увагу як дослідників, так і промислових споживачів. Завдяки такої електричної схеми конденсатора можливо покращувати їх характеристики - напруга, питома енергія та термін служби. Тому в роботі вирішувалась завада розробки технології виготовлення композитних матеріалів для гібридних конденсаторів.

4.2.1 Технологія очистки вітчизняного графіту для електродів ЕК

Характеристики анодів на основі інтеркальованих сполук літію суттєво залежать від якості вихідного електродного матеріалу – графіту. В свою чергу використання комерційних марок графіту суттєво підвищує вартість таких систем. З цієї причини було досліджена можливість використання, у якості активного матеріалу негативного електроду, графіту вітчизняного добування. Україна має кілька родовищ графіту, проте основним місцем його одержання та переробки є Заваллівський графітової комбінат. Їх продуктами є різні марки графіту (ливарний, тигельний, електровугільний, елементний, акумуляторний та ін.) чистотою від 90 до 99% [198]. Для використання в анодах як літій іонних акумуляторів (LiB), так і літій іонних ЕК, використовують графіт, де вміст домішок не перевищує 0,05 % [199]. Традиційними методами досягнення такого рівня чистоти є термічне випалювання, газотермічне рафінування та хімічна обробка [200]. При термічному очищенні та газотермічному рафінування графіт відпалюють при досить високих температурах (2500–3000 °C) в інертній атмосфері без доступу повітря. Такі методи є достатньо енергозатратними,

потребують значних фінансових ресурсів та доступу до складного обладнання [201]. Хімічні методи очистки графіту включають його обробку сумішам мінеральних кислот або спікання з неорганічними сполуками, такими як гідроксиди або карбонатами натрію та калію. Для отримання графітів більш високої чистоти іноді застосовують багатоступінчасте очищення з комбінацією різних методів. Проте, кінцева вартість графіту очищеного хімічними методами є значно нижчою, ніж для очищеного за високих температурах [202].

Через російську агресію та обстріли об'єктів енергетичного комплексу України використання досить енергозатратних методів стало практично неможливим. Тому для очищення зразків графіту був запропонований метод хімічної обробки мінеральними кислотами.

У роботі для розробки методів очистки було обрано два зразки графітів Заваллівського родовища: GAK-2 та GUPG-92. Графіт GAK-2 з вмістом чистого вуглецю близько 99% знайшов широке застосування у якості струмопровідної добавки при виготовленні активних мас лужних акумуляторів. Графіт марки GUPG-92, вміст домішок у якому становить 8%, використовується у порошковій металургії та для виготовлення ливарних покриттів. Вибір саме цієї марки графіту був пов'язаний з його низькою вартістю, порівняно з GAK-2. Визначення вихідної чистоти графіту проводили шляхом відпалювання наважки графіту в муфельній печі при 1050 °С до постійної маси. Зольність графіту (X) у відсотках розраховували відповідно до формули (4.1):

$$X = \frac{m}{M} \cdot 100, \quad (4.1)$$

де, m – маса зольного залишку графіту в тиглі, M – маса наважки графіту.

Гранулометричний склад графіту визначення за допомогою аналізатору розміру часток Bettersizer 2600. На Рис. 4.13 представлені криві розподілу частинок графіту за розмірами. Зображення форми гранул графітів, отримані за допомогою методу скануючої електронної мікроскопії (СЕМ), представлено на

рисунку 4.14. Результати вихідної чистоти графіту та його гранулометричних склад представлено в таблиці 4.8

Таблиця 4.8 – Загальна характеристика марок графіту

| Марка | Вміст С, % | Зольність, % | Гранулометричний склад, % | | |
|---------|------------|--------------|---------------------------|----------|---------|
| | | | +300 мкм | +150 мкм | +75 мкм |
| GUPG-92 | 92,67 | 7,33 | 22 | 98 | 99 |
| GAK-2 | 99,19 | 0,81 | - | 15 | 60 |

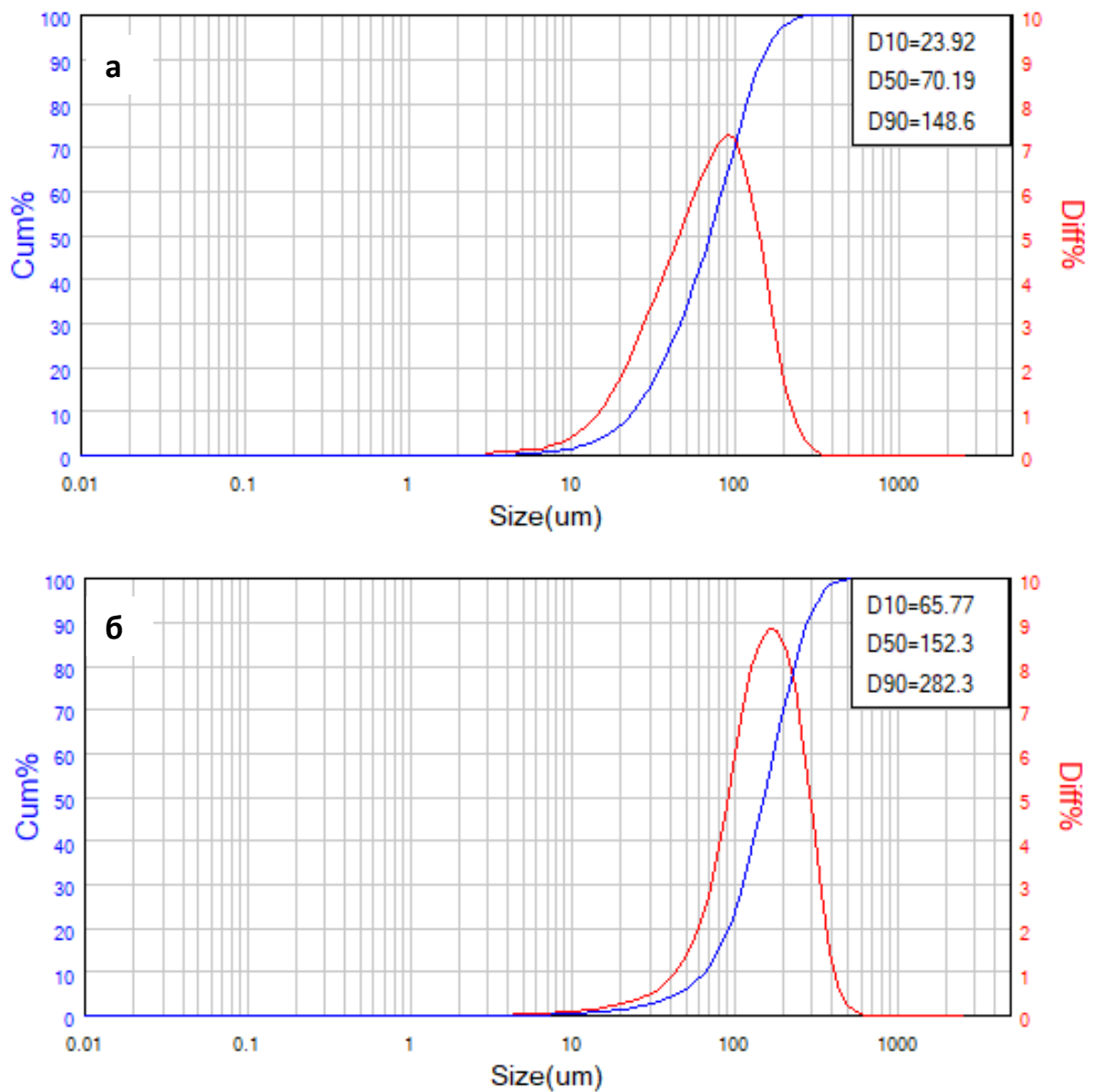


Рисунок 4.13 – Крива розподілу частинок за розмірами для зразків графіту марки GUPG-92 (а) та GAK-2 (б)

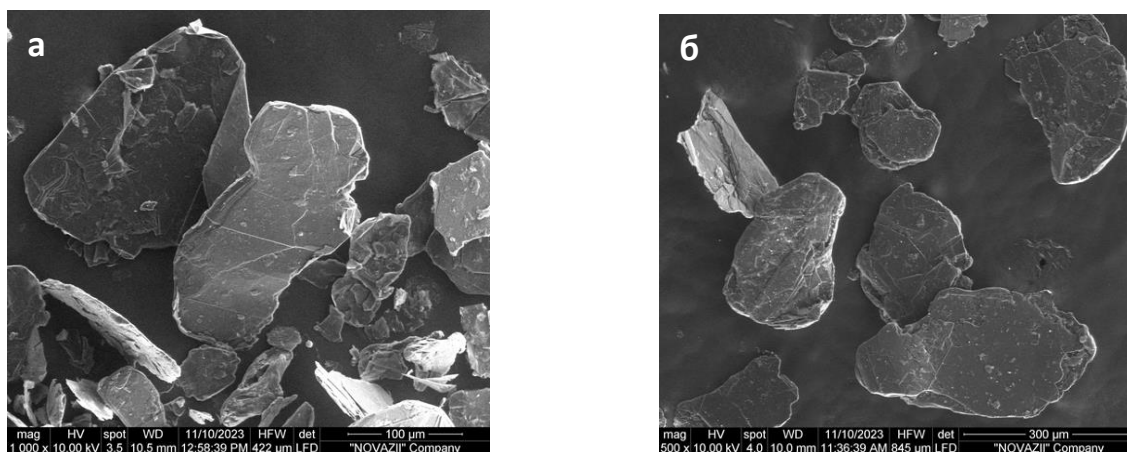


Рисунок 4.14 – СЕМ зображення гранул графіту марки GUPG-92 (а) та GAK-2 (б)

З отриманих даних видно, що зразок графіту GAK-2 є дрібнодисперсним і має досить високий ступінь вихідної чистоти, в той же час графіт марки GUPG-92 потребує ретельного очищення. Для досягнення необхідного значення зольності менше 0,05% було запропоновано використовували хімічну очистку для обох зразків графіту, що базується на здатності мінеральних кислот розчиняти поверхневі домішки [203]. Для очищення використовували розведені 20% розчини нітратної HNO_3 та сірчаної кислот H_2SO_4 , а також їх суміші з визначеною кількістю фториду амонію NH_4F . Ефективність очистки визначали шляхом озолення. Результати ефективності проведеного очищення представлено в таблиці 4.9.

Таблиця 4.9 – Ефективність очистки досліджуваного графіту

| Марка графіту | Метод очистки | Чистота, % | Зольність, % |
|---------------|--|------------|--------------|
| GUPG-92 | HNO_3 | 94,20 | 5,80 |
| | $\text{HNO}_3 + \text{NH}_4\text{F}$ | 99,01 | 0,99 |
| | $\text{H}_2\text{SO}_4, + \text{NH}_4\text{F}$ | 98,97 | 1,03 |
| GAK-2 | HNO_3 | 99,78 | 0,22 |
| | $\text{HNO}_3 + \text{NH}_4\text{F}$ | 99,97 | 0,03 |
| | $\text{H}_2\text{SO}_4, + \text{NH}_4\text{F}$ | 99,98 | 0,02 |

Сутність процесу хімічного очищення графіту полягає в розчиненні мінеральних домішок на поверхні гранул графіту при їх взаємодії з кислотами. Реакція відбувається на межі поділі твердої та рідної фази, тому такий процес можна розглядати як гетерофазний. Обробка графіту лише розчином нітратної кислоти проводить до незначного підвищення чистоти: з 92,67 до 94,20 % для марки графіту GUPG-92, та з 99,19 до 99,78 % для GAK-2 відповідно. Скоріше за все це пов'язано з високою стійкістю до дії кислот таких мінералів як біотит-гранатовий грейс, різних сульфідів та оксидів. Для руйнування поверхневої структури таких мінералів замість традиційної фторидної кислоти HF запропоновано використовували додавання невеликої кількості амоній фториду. У цьому випадку ефективність очищення досить підвищується. Так, для графіту марки GUPG-92 довело зменшити вміст золи до значення близько 1%, а подальша доочистка дозволяє отримати значення вмісту золи в 0,56%. Досягти необхідного рівня чистоти (>99,95%) вдалося лише за один цикл очистки для графіту марки GAK-2 – 99,98% для суміші H_2SO_4 , та NH_4F .

Для аналізу якісного та кількісного складу досліджуваних зразків графіту застосовували метод рентгено-флуоресцентного аналізу, результати до та після очисток представлено в таблицях 4.10 та 4.11. Відповідно на отриманих даних можна сказали, що зольні залишки обох зразків графіту містили високу концентрацію заліза. Для графіту GUPG-92 характерна присутність в високих концентраціях таких елементів, як Al, Si, Mn, Ca, K та Ti, які складовими біотит-гранатових грейсів та інших сульфідів та оксидів. Для зразка GAK-2 з високою вихідною чистотою, кількість таких елементів помітно менша. Але спостерігається достатньо висока інтенсивність піку Cr та Ni, що, вірогідно, пов'язано з технологією очищення графіту виробником.

Таблиця 4.10 - Хімічний аналіз зразків графіту марки GUPG-92 до та після хімічної очистки, ppm (мг/кг)

| Елемент | До очищення | HNO ₃ | HNO ₃ + NH ₄ F | H ₂ SO ₄ + NH ₄ F |
|---------|-------------|------------------|--------------------------------------|--|
| Na | 641 | <0,1 | 6 | <0,1 |
| Mg | 62 | 55,7 | 8,5 | 5,6 |
| Al | 2748 | 2643,4 | 396,6 | 332,4 |
| Si | 6349 | 6299 | 1878,8 | 3336,2 |
| Cl | 778 | <0,1 | <0,1 | <0,1 |
| K | 1099 | 911,7 | 97,9 | 71,9 |
| Ca | 1397 | 213,7 | 32,4 | 38,8 |
| Ti | 208 | 201,4 | 125,3 | 167,5 |
| Cr | 27 | 27 | 8,3 | 8,3 |
| Mn | 178 | 46,2 | 10,5 | 5,7 |
| Fe | 29705 | 17872,7 | 3259,3 | 1430 |
| Co | 380 | 0,5 | 0,1 | 0,1 |
| Ni | 93 | <0,1 | 26 | 8 |
| Cu | 119 | <0,1 | <0,1 | <0,1 |
| Zn | 238 | 154,2 | 6 | 5,3 |

Таблиця 4.11 - Хімічний аналіз зразків графіту марки GAK-2 до та після хімічної очистки, ppm (мг/кг)

| Елемент | До очищення | HNO ₃ | HNO ₃ + NH ₄ F | H ₂ SO ₄ + NH ₄ F |
|---------|-------------|------------------|--------------------------------------|--|
| Na | 49 | 40,3 | 13,9 | 14,9 |
| Mg | 4 | <0,1 | <0,1 | <0,1 |
| Al | 77 | 37 | 8,9 | 5,8 |
| Si | 385 | 380 | 65,4 | 44,5 |
| Cl | 50 | 15,9 | 22,2 | 17,2 |
| K | 7 | 9,2 | 0,8 | 0,5 |
| Ca | 73 | 16,7 | 5 | 3 |
| Ti | 41 | 11,6 | 1,5 | 0,7 |
| Cr | 31 | 49 | 11 | 6,6 |
| Mn | 16 | 5 | 0,4 | 0,3 |
| Fe | 4269 | 684,8 | 27,7 | 20 |
| Co | 4 | <0,1 | <0,1 | <0,1 |
| Ni | 77 | 62,3 | 9 | 3,4 |
| Cu | 4 | 13 | 0,4 | <0,1 |
| Zn | 4 | 4 | 1,9 | 1,1 |

В результаті хімічного очищення графіту GAK-2 концентрацію всіх елементів вдалося достатньо зменшити (табл. 4.10). Ефективність кислотної обробки без використання добавки амоній фториду достатньо низька. А застосування суміші $H_2SO_4 + NH_4F$ найкраще зменшувало присутність майже всіх елементів. На жаль за цією технологією, навіть з використанням додаткової очистки, отримати необхідне значення чистоти графіту GUPG-92, тому його не можна рекомендувати до використання у якості активного матеріалу аноду ЕК. В той же час, для зразка графіту марки GAK-2, при очищенні сумішшю сірчаної кислоти та фториду амонію, вдалося досягти досить високого значення чистоти в 99,98%. Також важливим є низька концентрація заліза (20 мг/кг), оскільки вміст заліза в графіті для літій-іонних акумуляторів повинен бути меншим 50 мг/кг [204].

Загальна технологічна схема хімічної очистки графіту з використанням $H_2SO_4 + NH_4F$ представлена на рисунку 4.15. Вона складається з таких принципових стадій:

- Обробка визначеної наважки графіту 20% розчином сірчаної кислота з додаванням необхідної кількості амоній фтоду
- Механічне перемішування суміші
- Ультразвукове диспергування
- Термічна обробка на водяній бані при температурі 80 ° C
- Механічне перемішування
- Розбавлення суміші дистильованою водою
- Фільтрування на воронці Бюхнера до нейтрального рН фільтрату
- Сушіння при 200 ° C
- Визначення зольності при 1050 ° C
- Нейтралізація та очистка стічних вод

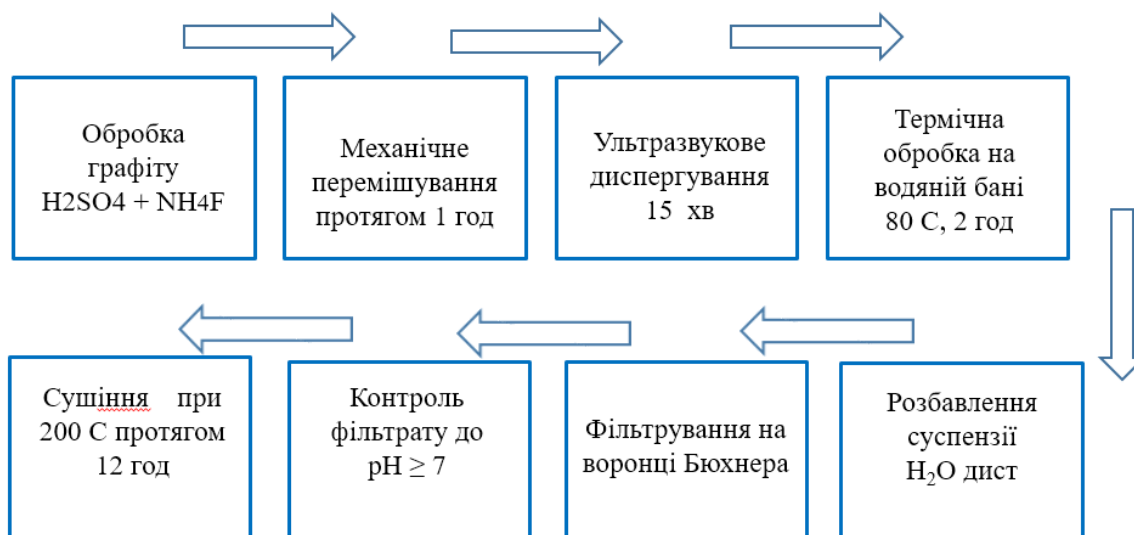


Рисунок 4.15 – Технологічна схема способу хімічного очищення вітчизняного графіту

4.2.2 Композитні матеріали ЕК на основі графіту

Технологічні особливості виготовлення композитних матеріалів на основі графіту відрізняються від аналогічної технології для активованого вугілля. Це пов'язане з відмінністю структури графіту, його фізико-хімічних та механічних властивостей.

В роботі досліджувався процес створення композитів як з використанням синтетичного комерційного графіту SLP 30, так і для природнього вітчизняного графіту марки GAK-2 чистотою 99,98%. Варто також відзначити, що для виготовлення електродних у зразок GAK-2 додавався графіт, що отриманий після переробки відпрацьованих літій-іонних акумуляторів [205].

Синтетичний графіт SLP 30 виробництва компанії Timcal Ltd. (Швейцарія) є одним із розповсюджених активних матеріалів анодів літій-іонних акумуляторів. Тому початкове відпрацювання технології виготовлення анодних матеріалів проведене із використанням синтетичний графіт SLP 30. Вказаний зразок графіту характеризується часточками сферичної форми (на рис.. 4.16

представлені СЕМ зображення часток графіту). Графіт характеризується низькою насипною густиною та достатньо дрібними частинками (табл. 4.11).

Таблиця 4.12 – Характеристики комерційного зразку графіту SLP30

| Густина, г/см ³ | Насипна густина, г/см ³ | Питома поверхня $S_{\text{ВЕТ}}$, м ² /г | Гранулометричний склад, % | | |
|-------------------------------|--|--|---------------------------|--------|--------|
| | | | 8 мкм | 16 мкм | 32 мкм |
| 2,26 | 0,320 | <7,5 | 10% | 50% | 90% |

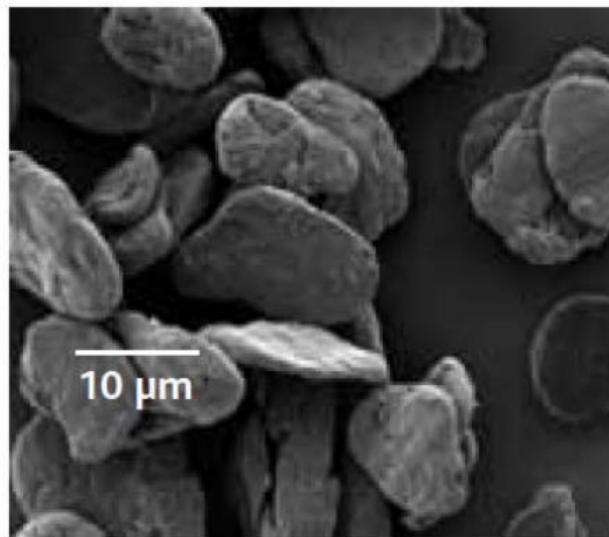


Рисунок 4.16– СЕМ зображення структури графіту Timcal SLP30

В таблицях 4.13 та 4.14 представлено склад компонентів та основні властивості композитних електроду з комерційного графіту SLP30 Timcal Ltd з використанням зв'язувальної добавки ПВДФ марок Solef 5130 та Solef 6020, вміст графіту становив 90-94 %, частка полімерного зв'язувального – 4-8%.

Таблиця 4.13 – Склад та характеристики електродного композитного матеріалу з графіту SLP30 з додаванням зв'язувального Solef 6020

| Склад | Вміст компоненту, мас. % | |
|--|--------------------------|-------|
| Синтетичний графіт SLP30 | 94 | 90 |
| Струмопровідна добавка С65 | 2 | 2 |
| Зв'язувальне Solef 6020 | 4 | 8 |
| Властивості до вальцювання | Значення | |
| Товщина, мкм | 66 | 64 |
| Густина, г/см ³ | 0,973 | 1,013 |
| Зусилля відриву, Н/м ² | 1706 | 4213 |
| Властивості після вальцювання (100 °С) | Значення | |
| Товщина, мкм | 50 | 49 |
| Густина, г/см ³ | 1,327 | 1,426 |
| Зусилля відриву, Н/м ² | 1912 | 4618 |

Таблиця 4.14 – Склад та характеристики електродного композитного матеріалу на основі графіту SLP30 та полімерного зв'язувального Solef 5130

| Склад | Вміст компоненту, мас. % | |
|--|--------------------------|-------|
| Синтетичний графіт SLP30 | 94 | 90 |
| Струмопровідна добавка С65 | 2 | 2 |
| Зв'язувальне Solef 5130 | 4 | 8 |
| Властивості до вальцювання | Значення | |
| Товщина, мкм | 67 | 61 |
| Густина, г/см ³ | 0,930 | 1,013 |
| Зусилля відриву, Н/м ² | 2100 | 4812 |
| Властивості після вальцювання (100 °С) | Значення | |
| Товщина, мкм | 47 | 45 |
| Густина, г/см ³ | 1,327 | 1,392 |
| Зусилля відриву, Н/м ² | 2430 | 5316 |

Електроди виготовляли методом ракульного нанесення на мідну фольгу фірми Hohsen Corp. (Японія) товщиною 18 мкм. Вихідна товщина активного шару – 100 мкм. Отримані електроди сушили при 110 °С на повітрі, електроди вальцювали

(при температурі в 100°C) до встановлення густини в межах $1,3 - 1,6\text{ г/см}^3$. Для остаточного видалення вологи електроди додатково сушили у вакуумі при 110°C протягом 12 годин.

З представлених в таблицях даних видно, що збільшення вмісту полімерного зв'язувального суттєво покращує механічні властивості композиту. При його вмісті в 8% при використанні обох зразків полімерів адгезійна міцність композитів до мідного субстрату достатньо висока. Можна сказати, що значення адгезійної міцності та питомої електропровідності вищі для зразка з використанням полімеру Solef 5130. Також спостерігаємо покращення електричних та механічних характеристик електродного композиту при вальцюванні приблизно на 10%. На рисунку 4.17 представлено СЕМ зображення поверхні композитного електроду до та після вальцювання.

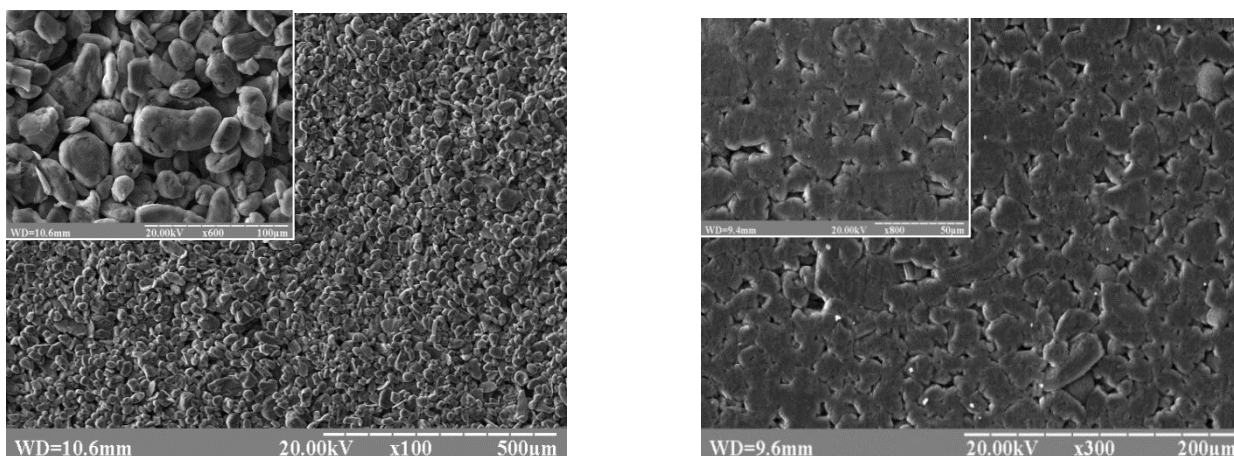


Рисунок 4.17 – Зображення поверхні композитного графітового електрода SLP30 до (а) та після (б) вальцювання

Бачимо, що поверхня має однорідну структуру як до, так і після вальцювання. Після вальцювання можна відмітити практично відсутність пустот між компонентами електродного композита.

В роботі також була досліджена можливість використання водорозчинних зв'язувальних матеріалів, а саме суміші NaКМЦ та СБК з загальним вмістом 4 та 6%, вміст графіту становив 92 – 94 %. В таблиці 4.15 представлено загальний склад та характеристики електродних композитів до та після ущільнення. Після

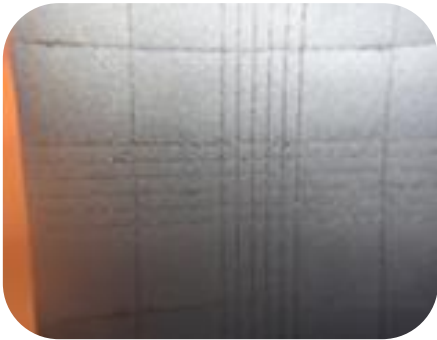



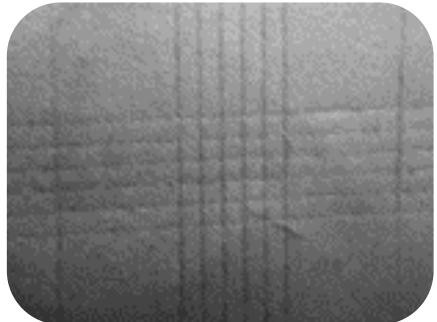

нанесення електроди сушили при 30 хвилин при температурі 80 °С та півтори години при 110 °С. Отримані дані вказують, що заміна в композиті ПВДФ на комбінований полімерний матеріал NaKMЦ та СБК суттєво покращує механічні властивості композитних електродів. А при збільшенні загального вмісту полімеру до 6% спостерігаємо найкращі адгезійні властивості для всіх представлених електродів з графітом SLP30. Також відмічається позитивний вплив вальцювання композитів на основі NaKMЦ-СБК, а саме досягається підвищення адгезійної міцності на 10%.

Таблиця 4.15 – Склад та характеристики електродного композитного матеріалу на основі графіту SLP30 та комбінованого полімерного зв'язуючого матеріалу NaKMЦ та СБК

| Склад | Вміст компоненту, мас. % | |
|--|--------------------------|-------|
| Синтетичний графіт SLP30 | 94 | 92 |
| Струмопровідна добавка С65 | 2 | 2 |
| Зв'язувальне NaKMЦ | 2 | 2 |
| Зв'язувальне СБК | 2 | 4 |
| Властивості до вальцювання | Значення | |
| Товщина, мкм | 63 | 60 |
| Густина, г/см ³ | 0,899 | 1,025 |
| Зусилля відриву, Н/м ² | 2235 | 5107 |
| Властивості після вальцювання (100 °С) | Значення | |
| Товщина, мкм | 43 | 42 |
| Густина, г/см ³ | 1,435 | 1,540 |
| Зусилля відриву, Н/м ² | 2747 | 5614 |

В таблиці 4.16 представлені результати випробування міцності композитних електродів на основі графіту за методом клейкої стрічки. З представлених фотографій поверхні видно, що у всіх випадках електроди мають високу механічну стійкість. При прорізанні відсутні, сліди руйнування. Більш кращі характеристики одержані для електродів на основі водорозчинних полімерних речовин.

Таблиця 4.16 – Поверхня композитних електродів на основі графіту SLP30 після тестування методом клейкої стрічки

| Зв'язуюче | Після прорізання | Після відриву стрічки |
|--------------------|---|---|
| Solef 6020 8% |  |  |
| Solef 5130 8% |  |  |
| NaКМЦ 2% СБК 4% |  |  |

Електрохімічні властивості матеріалів були досліджені у комірках з літійєвим протиелектродом по методиці, що описана в розділі 2.5. На рисунку 4.18 зображені зарядно-розрядні криві електрода на основі графіту SLP30 та ПВДФ Solef 5130 в концентрації 8%, струм циклювання $C/10$. З отриманих результатів, що характер розрядної кривої електрода в області потенціалів 0,01 – 1,5 В відносно літійєвого електрода є класичним для синтетичних графітів. Визначено значення зворотної ємності електроду в 358 мА·год/г. Незворотня втрата ємності після першого циклу становить близько 43 мА·год/г. З літературних джерел

відомо, що незворотня ємність графітового анода пов'язана з утворенням плівки SEI - тонкого пасивного шару на поверхні вуглецевого матеріалу [206].

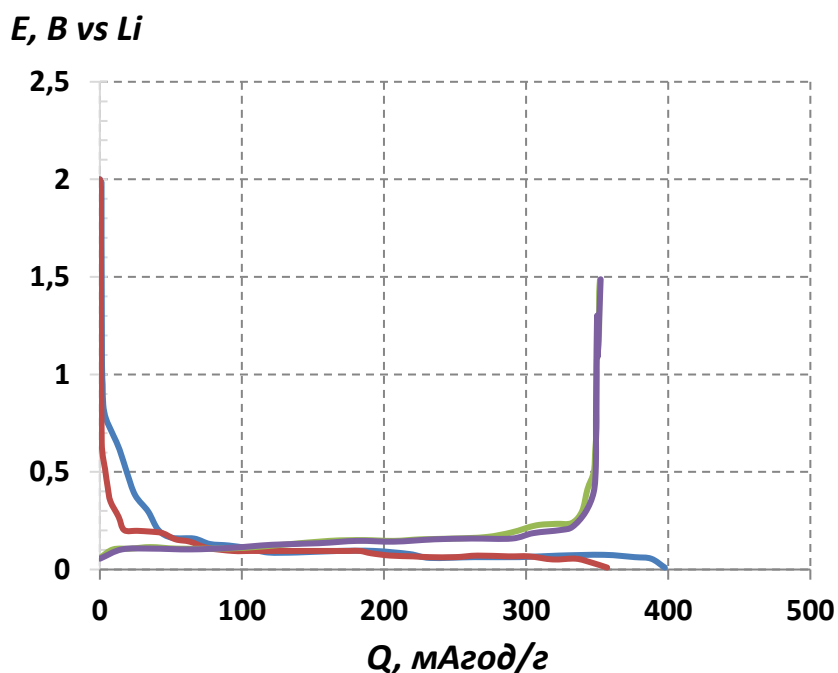


Рисунок 4.18 – Заряд-розрядні криві композитного електрода на основі графіту SLP30 (90%) та Solef 5130 (8%)

Для збільшення потужності літій-іонних ЕК графітовий електрод повинен ефективно працювати в режимі високих значень струму. На рисунку 4.19 представлено дослідження поведінки електрода основі графіту SLP30 (90%) та Solef 5130 (8%) при різних зарядно-розрядних умовах. Визначена можливість заряду з різними значенням струму C ($C/10$, $C/5$, $C/2$, C , $2C$, $5C$, $10C$, $20C$), 3 цикли на кожен струм. Розрядний струм $C/4$ в діапазоні потенціалів 0,01 – 1,5 В відносно Li^+/Li . Аналогічна зарядно-розрядна залежність отримана і для композитного електрода з використанням у якості зв'язуючого водорозчинних полімерів NaКМЦ (2%) та SBR (4%) (рис. 4.20).

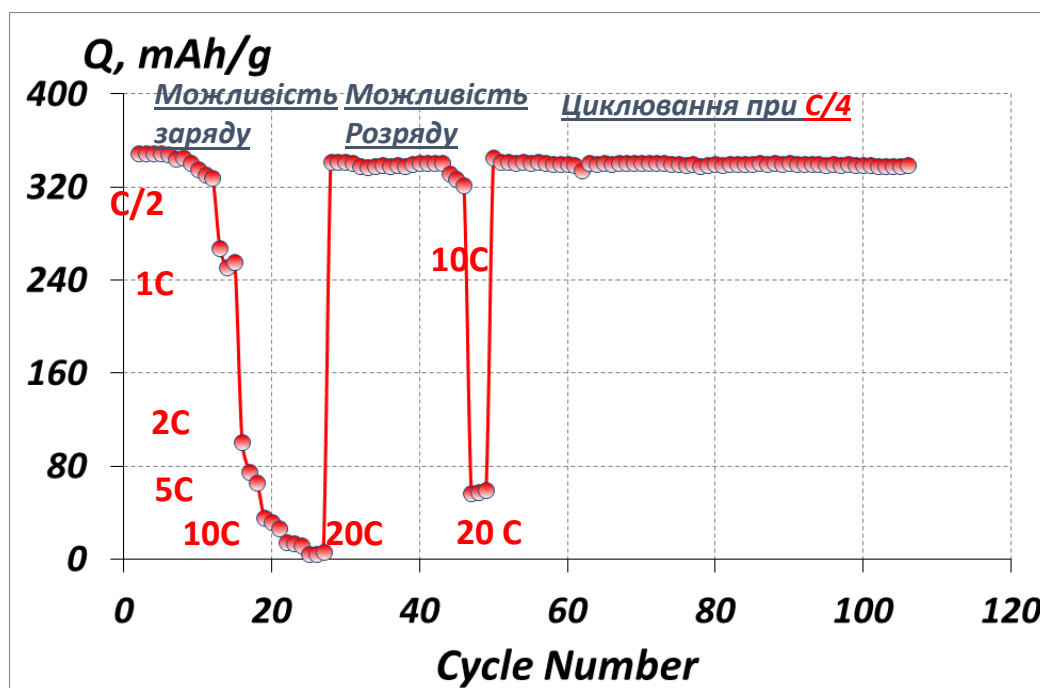


Рисунок 4.19 – Зміна ємності в процесі циклювання при різних значеннях струму композитного електрода на основі графіту SLP30 (90%) та Solef 5130 (8%)

Аналізуючи отримані залежності можна сказати, що незалежно від зв'язувального матеріалу, ефективність заряду для електродів на основі графіту SLP30 знижується при збільшенні струму. При значеннях струму в 2C матеріал характеризується зменшенням питомої ємності на 50%, а при 5C на 75%. Також варто відзначити, що розряд електроду струмом 10C більш ефективний саме при використанні зв'язувального Solef 5130. Подальше циклювання струмом C/4 відбувається стабільно з майже незначними втратами ємності протягом 100 циклів.

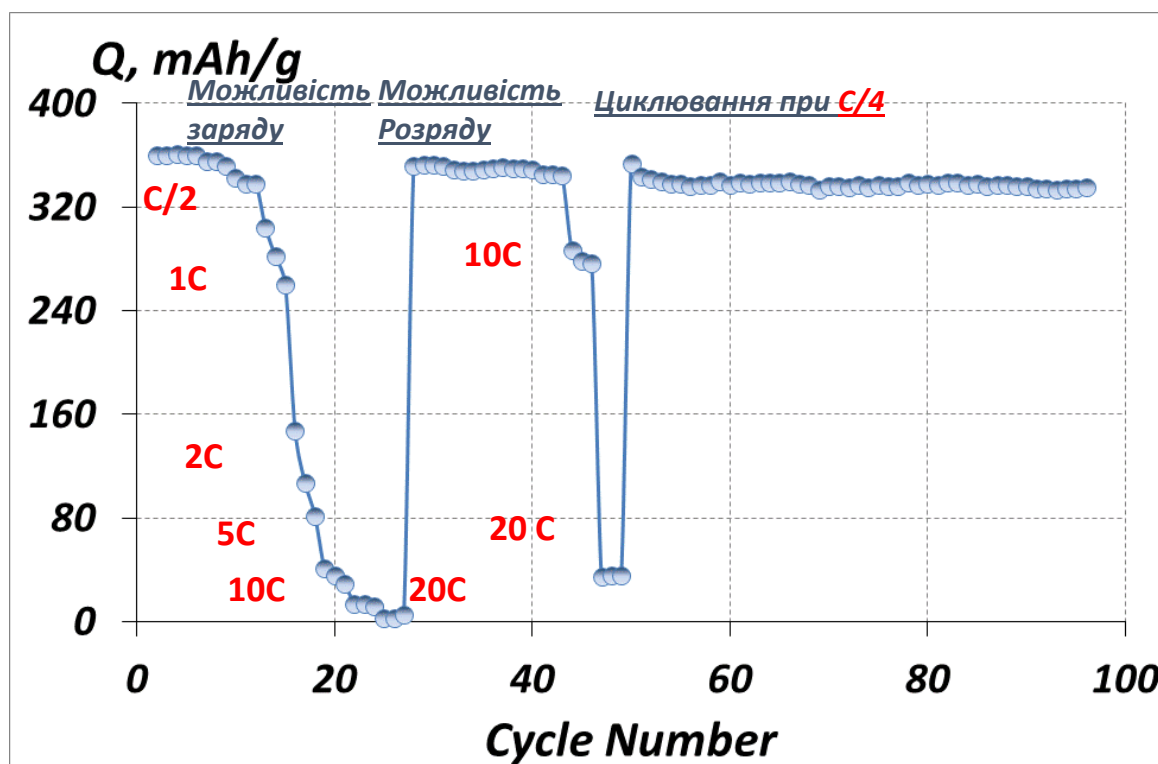


Рисунок 4.20 – Зміна ємності в процесі циклювання при різних значеннях струму для композитного електрода на основі графіту SLP30 (92%), NaKMЦ (2%) та SBR (4%).

На наступному етапі досліджували електрохімічна поведінка електродів з використанням графіту GAK-2. Враховуючи попередні досліді, були вирішено не використовувати зв'язувальний матеріал Solef 6020. Тому композитні електроди виготовляли лише з полімером ПВДФ Solef 5130 та сумішшю водорозчинних NaKMЦ і СБК. Хотілось би також відзначити, що перед виготовленням електродного матеріалу, графіт марки GAK-2 просіювався за допомогою ультразвукового сита з розміром комірки 40 мкм. Склад та характеристики композитних електродних матеріалів на основі графіту GAK-2 представлено в таблицях 4.17 та 4.18. Дослідження композитних матеріалів з додаванням зв'язуючого матеріалу Solef 5130 показали аналогічну поведінку, як і для графіту SLP30 – зниження вмісту полімерного матеріалу з 8% до 4% призводять до суттєвого зменшення адгезійної міцності композиту приблизно у 2.5 рази. Аналогічну картина відстежується і для композитів з використанням водорозчинного зв'язувального.

Таблиця 4.17 – Склад та характеристики електродного композитного матеріалу з графіту GAK-2 зі додаванням зв'язувального Solef 5130

| Склад | Вміст компоненту, мас. % | |
|--|--------------------------|-------|
| Вітчизняний графіт GAK-2 | 94 | 90 |
| Струмopрoвідна добавка C65 | 2 | 2 |
| Зв'язувальне Solef 5130 | 4 | 8 |
| Властивості до вальцювання | Значення | |
| Товщина, мкм | 60 | 58 |
| Густина, г/см ³ | 1,009 | 1,076 |
| Зусилля відриву, Н/м ² | 1917 | 4370 |
| Властивості після вальцювання (100 °С) | Значення | |
| Товщина, мкм | 45 | 42 |
| Густина, г/см ³ | 1,378 | 1,421 |
| Зусилля відриву, Н/м ² | 2407 | 4891 |

Таблиця 4.18 – Склад та характеристики електродного композитного матеріалу з графіту GAK-2 зі додаванням полімерного зв'язувального NaKMЦ і СБК

| Склад | Вміст компоненту, мас. % | |
|--|--------------------------|-------|
| Вітчизняний графіт GAK-2 | 90 | 92 |
| Струмopрoвідна добавка C65 | 2 | 2 |
| Зв'язувальне NaKMЦ | 2 | 2 |
| Зв'язувальне СБК | 2 | 4 |
| Властивості до вальцювання | Значення | |
| Товщина, мкм | 68 | 66 |
| Густина, г/см ³ | 0,813 | 0,876 |
| Зусилля відриву, Н/м ² | 1870 | 4237 |
| Властивості після вальцювання (100 °С) | Значення | |
| Товщина, мкм | 48 | 46 |
| Густина, г/см ³ | 1,316 | 1,378 |
| Зусилля відриву, Н/м ² | 2024 | 4409 |

Дослідження електрохімічних властивостей композитного електроду на основі графіту GAK-2 з 8% ПВДФ в N-МП Solef 5130 представлено на рисунку 4.21. З отриманих даних видно, що поведінка матеріалу суттєво під зарядно/розрядного

процесу суттєво не відрізняється від комерційного графіту SLP 30. З гальваностатичних кривих при режимі розряду C/10 було визначено значення зворотної та незворотної ємності, які рівні 350 мА·год/г та 45 мА·год/г відповідно. Аналогічні дані були отримані і для інших композитних електродних матеріалів з інших вмістом ПВДФ в N-МП Solef 5130 та суміші NaKMЦ та СБК (табл. 4.19).

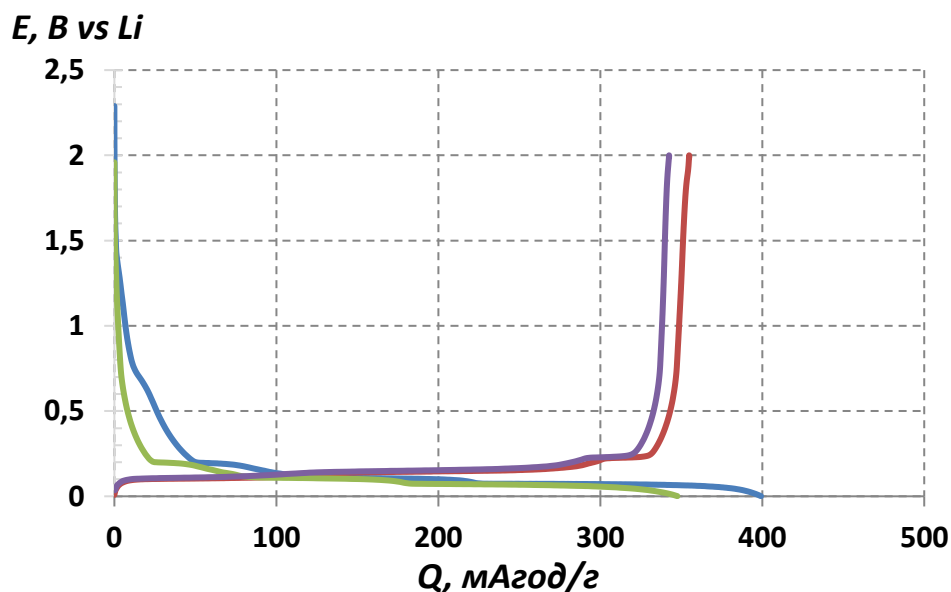


Рисунок 4.21 – Зарядно-розрядна характеристика електроду з графіту GAK-2 з додаванням 8% Solef 5130

Дослідження циклічної стабільності електродів на основі вітчизняного графіту GAK-2 проводилося гальваностатичним циклюванням в режимі струму C/5. На рисунку 4.22 представлено порівнянні залежності питомої ємності композитів від кількості циклів для електродів з додаванням зв'язувального матеріалу 8% Solef 5130 (крива 1) та суміші 2% NaKMЦ з 4% СБК (крива 2). Отримані дані показують, що в обох випадках спостерігається висока циклічна стабільність представлених композитів – протягом 200 зарядно-розрядних циклів не спостерігається суттєвого зменшення значення розрядної ємності. Для обох представлених зразків у 200 циклі ємність становить близько 335 мА·год/г.

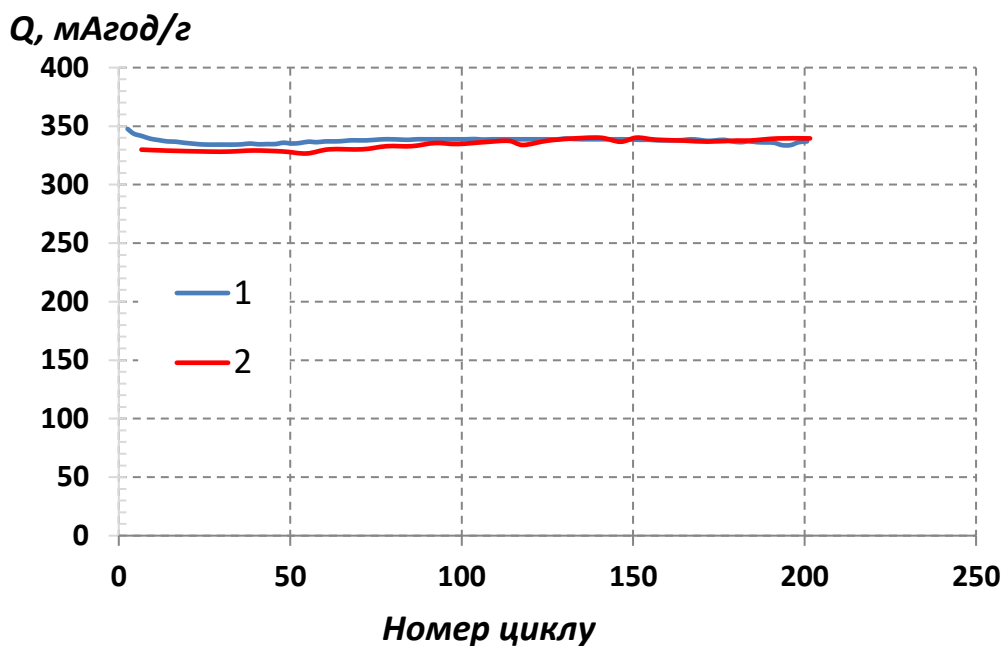


Рисунок 4.22 – Зміна ємності в процесі циклювання електродів з графіту GAK-2 з різними полімером: 8% ПВДФ Solef 5130 (1) та 2% NaКМЦ 4% СБК (2)

Порівняння електрохімічних характеристик композитів на основі графітів SLP30 та GAK-2 показано в таблиці 4.19. Отже, з отриманих результатів бачимо, що оптимальним складом ПВДФ в негативному електроді гібридних ЕК є 8%. Використання в технології лише 4% зв'язувального матеріалу призводить до суттєвого підвищення незворотної ємності, яке можна пояснити деструкцією композиту після першого циклу інтеркаляції/деінтеркаляції іонів літію. При використанні у якості зв'язувального матеріалу суміші 2 % NaКМЦ і 4% СБК спостерігаємо невелике зменшення як зворотної, так і незворотної ємності. Зменшення вмісту у електроді СБК до 2% погіршує протікання процесу розряду, підвищуючи величину незворотної ємності в 3 рази.

Також варто відзначити, що за своїми характеристиками електроди з використанням вітчизняного графіту GAK-2 суттєво не відрізняються від комерційного графіту SLP30, тому він може бути використаних для наступного використання в гібридних електрохімічних конденсаторах. Як і у випадку з SLP30, для композитів на основі GAK-2 при використанні водорозчинних полімерів спостерігаємо незначне зменшення ємності, але в той же час

знижується і величина незворотної ємності (з 13 до 8%). Тобто, таким чином, для виготовлення композитних електродних матеріалів на основі графіту GAK-2 можна ефективно використовувати як ПВДФ Solef 5130 та і суміш NaKMЦ з СБК.

Таблиця 4.19 – Питома ємність композитних матеріалів для графітів SLP30 та GAK-2 з різним вмістом полімерних зв'язувальних речовин

| Графіт | Зв'язуюче | Q_{rev} , мА·год/г | Q_{irr} , мА·год/г | Q_{irr}/Q_{rev} , % |
|--------|--------------------|----------------------|----------------------|-----------------------|
| SLP30 | ПВДФ 4% | 250 | 112 | 48,8 |
| | ПВДФ 8% | 358 | 43 | 12,0 |
| | NaKMЦ 2% СБК | 237 | 99 | 41,7 |
| | NaKMЦ 2% СБК 4% | 340 | 37 | 10,8 |
| GAK-2 | ПВДФ 4% | 241 | 100 | 41,9 |
| | ПВДФ 8% | 350 | 45 | 12,9 |
| | NaKMЦ 2% СБК 2% | 224 | 100 | 44,6 |
| | NaKMЦ 2% СБК 8% | 337 | 27 | 8,0 |

4.2.3 Гібридний електрохімічних ЕК на основі іонної рідини

Сьогодні інтенсивно досліджуються іонні рідин (IP) у якості електролітів хімічних джерел струму. Іонні рідини різного складу можуть бути використані для покращення характеристик як симетричних, так і гібридних електрохімічних конденсаторів. Електрохімічна стабільність електроліту має важливе значення для робочої напруги суперконденсаторів. Тому іонні рідини розглядаються як абсолютно безпечні альтернативи нинішнім традиційним органічним електролітам. Великий інтерес до них пов'язаний з їх негорючістю, низькою токсичністю та високою стабільністю у широкій області потенціалів [207].

Природа і властивості електроліту на основі ІР суттєво впливає на роботу джерел струму. У суперконденсаторах найчастіше використовуються ІР на основі імідазоліа (Im) та піролідинія (Pyr) (рис 4.23) [208]. Для ІР на основі імідазоліа характерна низька в'язкість, висока провідність та амфифільність [147]. Іонні рідини на основі піролідинія, що належить до циклічних четвертинних солей амонію, характеризуються низькою температурою плавління та високою електропровідністю [209].



Рисунок 4.23 – Структурні формули катіонів імідазоліа (BMIm) та піролідинія (Pyr)

У роботі досліджувались у якості електролітів електрохімічних конденсаторів іонні рідини як: 1-бутил-3-метилімідазолій біс(триметилфторсульфоніл)імід BMImTFSI, а також кілька на основі кількох модифікацій піролідинія: 1-бутил-1-метилпіролідиній біс(триметилфторсульфоніл)імід Pyr14TFSI, 1-октил-1-метилпіролідиній біс(триметилфторсульфоніл)імід Pyr18TFSI, та 1-етокси-1-метилпіролідиній біс(триметилфторсульфоніл)імід Pyr12O1TFSI. В таблиці 4.20 наведено порівняння електропровідності при 20°C досліджуваних іонних рідин з характеристиками традиційних апротонних електролітів, що використовуються в ЕК та літій-іонних акумуляторах. Можна відзначити, що електропровідність іонних рідин менша ніж органічних апротонних електролітів (у 5-20 разів), що пов'язано з їх високою в'язкістю. Електропровідність іонної рідини суттєво залежить як і від природи та будови катіона, як і від його комбінації з аніоном.

Таблиця 4.20 – Електропровідність досліджуваних іонних рідин [210].

| Електроліт | Питома електропровідність, мСм/см |
|--------------------------------|-----------------------------------|
| 1 М TEABF ₄ в АН | 58 |
| 1 М LiPF ₆ в ЕК/ДМК | 19.3 |
| BMImTFSI | 4.6 |
| Pyr14TFSI | 2,48 |
| Pyr18TFSI | 2,27 |
| Pyr12O1TFSI | 2,91 |

В роботі було досліджено поведінку симетричного ЕК з активованого вугілля в електроліті Pyr14TFSI. Електрод готували з композиту отриманого методом, описаним в розділі 4.1, склад електроду активоване вугілля YP-80F 88%, С65 5%, NaKMЦ 2% та СБК 4%.. На рисунку 4.26 представлено циклічні вольтамперограми в трьохелектродній комірці з Pt протиелектродом та Ag електродом порівняння (2.8 відн. Li⁺/Li) для області потенціалів від -2 до 1.5 В.

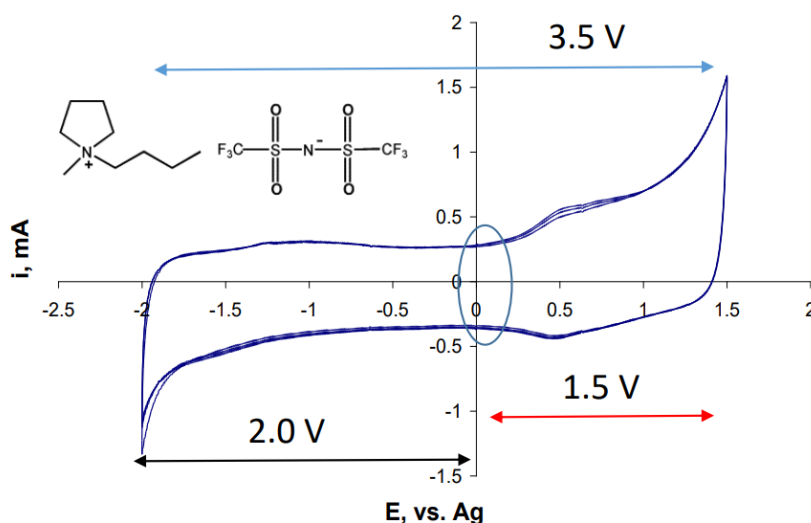


Рисунок 4.26 – ЦВА для активованого вугілля YP-80F з Pyr14TFSI електролітом, швидкість сканування 1 мВ/с

Дослідження електрохімічних характеристик симетричного ЕК на основі YP-80F з IP Pyr14TFSI (рис. 4.27) показало, що при значеннях зміни напруги до 100 мВ/с форма ЦВА представляє собою класичну прямокутно-симетричну, характерну для ідеального конденсатора. Це говорить про можливість стабільної роботи такого ЕК у режимах швидкісних розрядів. Значення питомої ємності

композиту, розраховані інтегруванням катодної ділянки кривої, змінюються від 115 Ф/г при 10 мВ/с до 95 Ф/г при 100 мА/г.

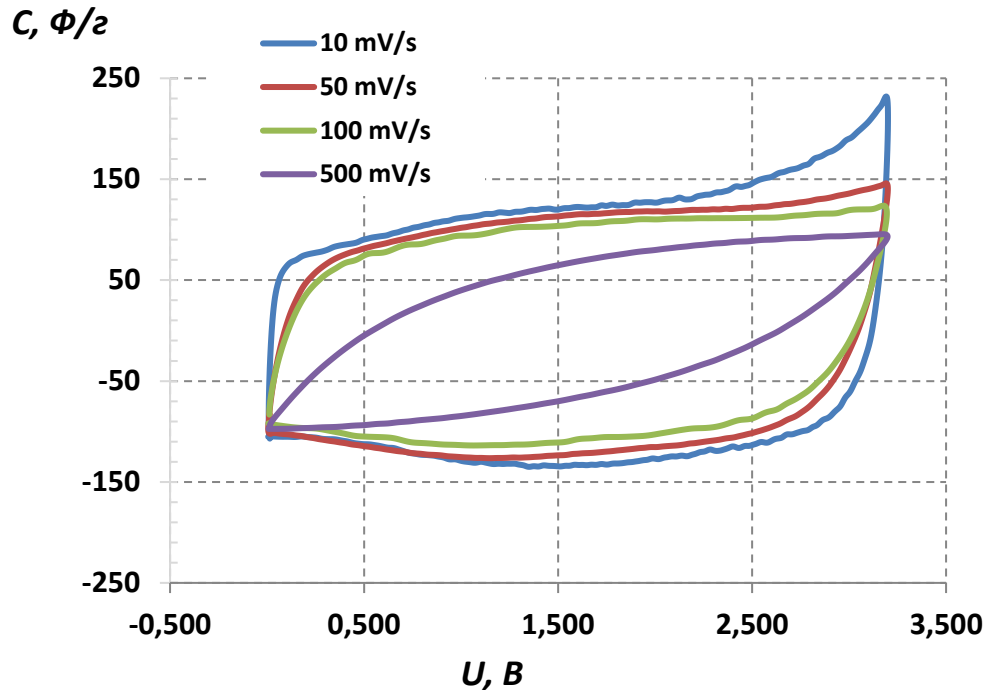


Рисунок 4.27 – ЦВА криві симетричного ЕК на основі YP-80F з Pyr14TFSI електролітом

Гальваностатичний заряд-розряд досліджуваного ЕК показав [4.28], що ємність такого ЕК становить 130 Ф/г з робочою напругою в 3.2 В (при струмі 0,25 А/г). При збільшенні розрядного струму ємність електрода зменшується незначно – 120 Ф/г при струмі 1,5 А/г.

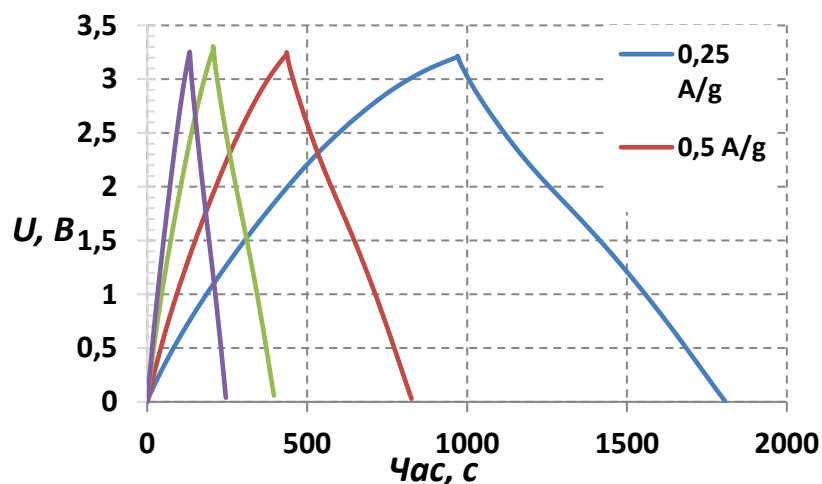


Рисунок 4.28 – Заряд/розрядна характеристика ЕК на основі YP-80F з Pyr14TFSI електролітом для різного значення питомого струму

Таким чином, можна сказати, що розроблена технологія одержання композитних електродів може використовуватися з електролітом іонною рідиною. ЕК на основі цього композиту має робочу напругу до 3,2 В, що в кілька разів перевищує симетричні системи з водним електролітом. Такі ЕК можуть працювати в режимах розряду до 1,5 А/г з незначними втратами ємності.

Як відомо, питома енергія симетричних ЕК лімітується електродом з найменшою ємністю, тому для суттєвого збільшення енергетичних характеристик суперконденсатора необхідно використовувати гібридну система. З літературних джерел відомо, що катіони іонної рідини, подібно до літію, можуть інтеркалюватися в структуру графіту [211]. Тому було розглянуто поведінку різних іонних рідин з графітовим анодом, та визначено які з них можна використовувати в гібридних суперконденсаторах.

На рисунку 4.29 показані ЦВА графітового композитного електроду на основі вітчизняного графіту GAK-2 чистотою 99,98% (склад електроду: графіт 90%, сажа С65 2%, зв'язувальне ПВДФ Solef 5130 8%) у середовищі 1-октил-1-метилпіролідиній бис(триметилфторсульфоніл)іміду (Pyr18TFSI).

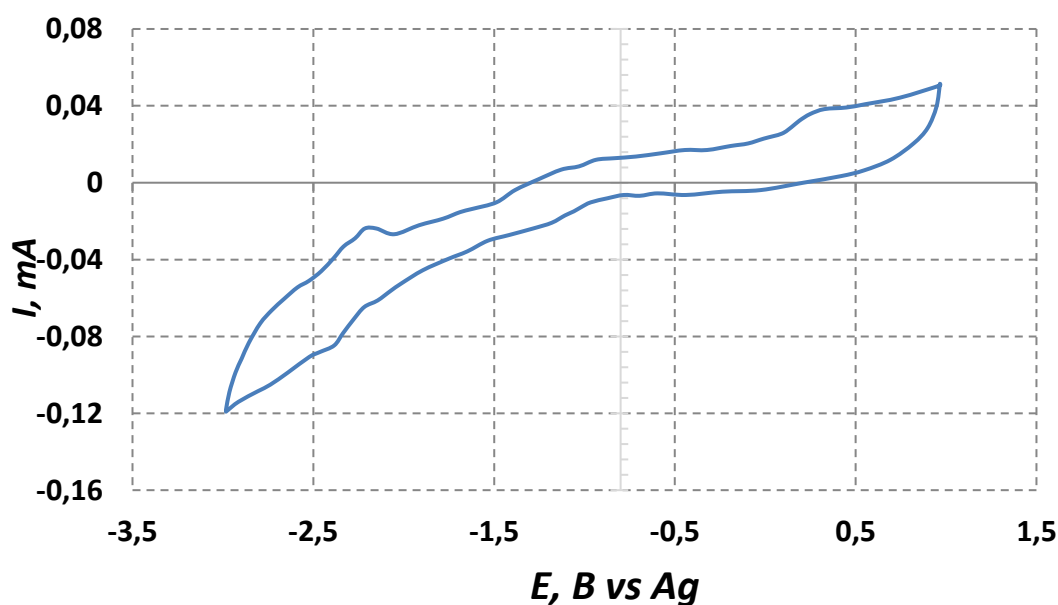


Рисунок 4.28 – ЦВА графітового електроду (GAK-2) з електролітом Pyr18TFSI, швидкість сканування 1 мВ/с

З отриманої залежності видно, що при потенціалах нижче -1 В відбувається різке і поступове збільшення катодного струму. Також не спостерігається побіжного підвищення струму або піку в анодній частині вольтамперної кривої при зворотній поляризації. Одержані дані свідчать про те, що в цьому випадку інтеркаляції катонів не відбувається, а вірогідніше за все в області потенціалів нижче -1 В проходить розкладання іонної рідини. Отже, досліджуваний зразок IP не може бути використаний у якості електроліту гібридного ЕК.

Наступною була досліджена поведінка 1-етокси-1-метилпіролідиній біс(триметилфторсульфоніл)іміду (Pyr12O1TFSI). На рисунку 4.29 зображена вольтамперограма графітового електроду (GAK-2) в Pyr12O1TFSI. З отриманою залежності можна констатувати, що для цієї IP спостерігаємо інтеркалювання катіон в структуру графіту, що можна ідентифікувати за традиційним піком деінтеркалії в анодній області. Різниця потенціалів між областями інтеркаляції і деінтеркаляції досить мала, тому такий електрод може розряджатися при високих значення потенціалу, а гібридний ЕК мати високу напругу. Проте, на катодній ділянці ЦВА при потенціалі -1,5 В спостерігаємо підвищення струму, що характерно для часткового розкладання іонної рідини. Продукти розкладання можуть взаємодіяти з матеріалами електродів, викликаючи пасивацію графіту, що призводить до втрати ємност до виходу з ладу такого конденсатора. Отже, на нашу думку, представлена іонна рідина Pyr12O1TFSI не може бути використана у якості електроліту для гібридних ЕК.

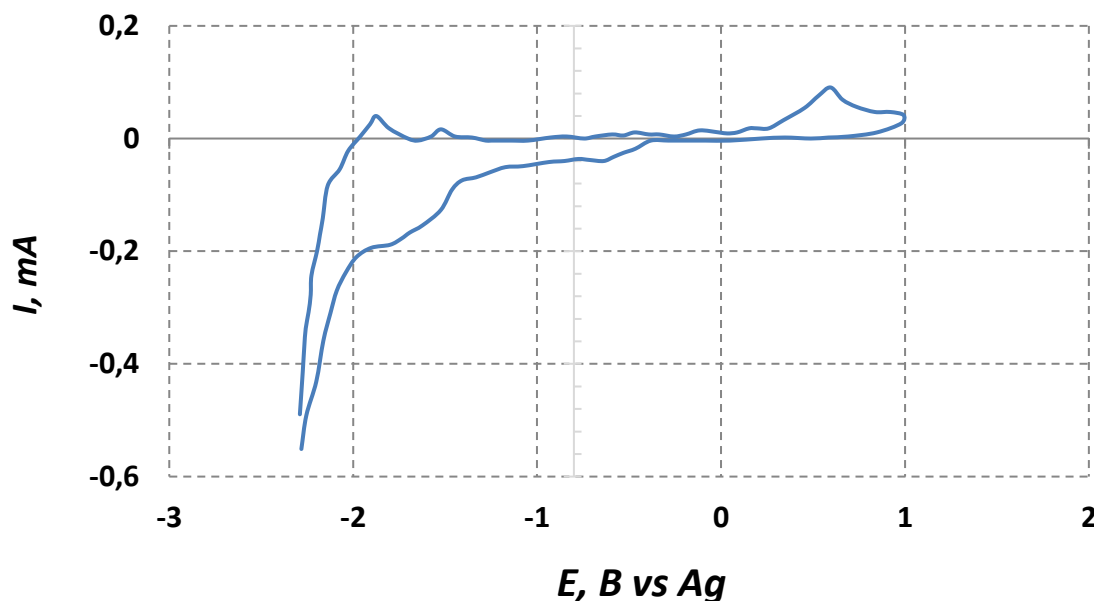


Рисунок 4.29 – ЦВА графітового електроду (GAK-2) з електролітом Purg12O1TFSI, швидкість сканування 1 мВ/с

На наступному етапі було досліджено поведінку іонної рідини на основі імідазолія - 1-бутил-3-метилімідазолій біс(триметилфторсульфоніл)іміда (BMImTFSI). На рисунку 4.30 представлено вольтамперні залежності для графітового електроду на основі GAK-2 зі швидкістю сканування 1 мВ/с. Відповідно до ЦВА можна стверджувати, що в області потенціалів нижче -2 В відбувається різке підвищення катодного струму, а при поляризації вище -1 В спостерігаємо яскраво виражений пік анодного струму. На нашу думку, це може підтверджувати процес інтеркаляції катіонів іонної рідини в структуру графітового електроду. Основним недоліком, що обмежує використання BMImTFSI у якості електрола, є велика різниця між потенціалами інтеркаляції та деінтеркаляції (більше 1 В), що в свою чергу зменшує загальну напругу електрохімічного конденсатора.

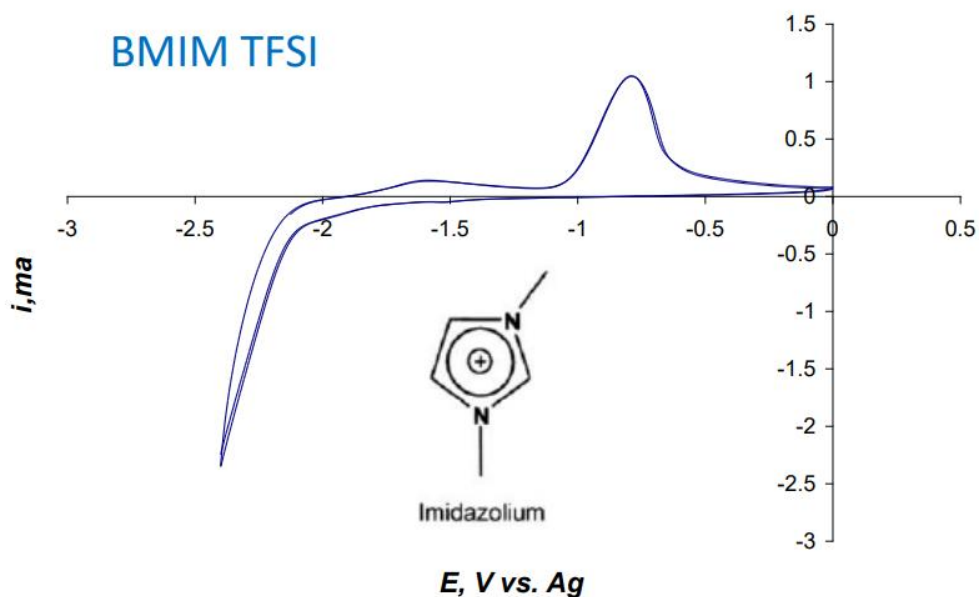


Рисунок 4.30 – ЦВА графітового електроду (GAK-2) в електроліті BMImTFSI, швидкість сканування 1 мВ/с

Поведінка графітового електроду була досліджена в 1-бутил-1-метилпіролідиній бiс(триметилфторсульфонiл)iмiд (Pyr14TFSI). На рисунку 4.31 представлені ЦВА криві графітового електроду (GAK-2).

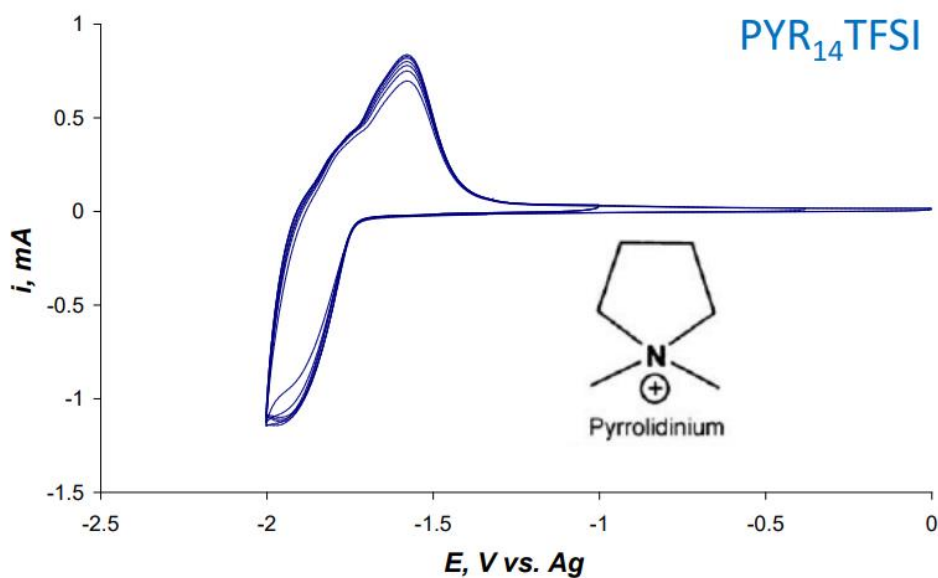


Рисунок 4.31 – ЦВА графітового електроду (GAK-2) в Pyr14TFSI, швидкість сканування 1 мВ/с

На представленій залежності можемо бачити два чіткі області протікання катодного і анодного процесів, що вірогідніше за все пов'язані з інтеркаляцією

катіонів іонної рідини. Можемо відзначити, що положення піків інтеркаляції та деінтеркаляції знаходяться при близькому значенні потенціалів (в межах -2 – 1,5 В), таким чином електроліт на основі такої іонної рідини буде забезпечувати більшу максимальну напругу гібридного конденсатора. Інтегруванням ЦВА залежностей було розраховано значення ємності в 240 мАгод/г.

Підтвердження інтеркаляції графіту GAK-2 катіонами IP було досліджено методом дифракції рентгенівського випромінювання. На рисунку 4.32 зображені рентгенограми матеріалу графітового електроду (GAK-2) до (а) та після (б) інтеркаляції катіону IP Pyr14TFSI в графіт. Електрод витримувався при значенні потенціалу в -2 В. Дійсно, було виявлено інтеркаляцію катіону IP у графітовий електрод та утворення сполуки інтеркаляції графіту (GIC). Питома розрядна ємність зразку, що аналізували, становила близько 109 мА·год/г. З літературних даних відома, що це відповідає утворенню сполуки інтекалювання 1-ої стадії, з стехіометрією в межах від $C_{19}Pyr$ до $C_{20}Pyr$ [211].

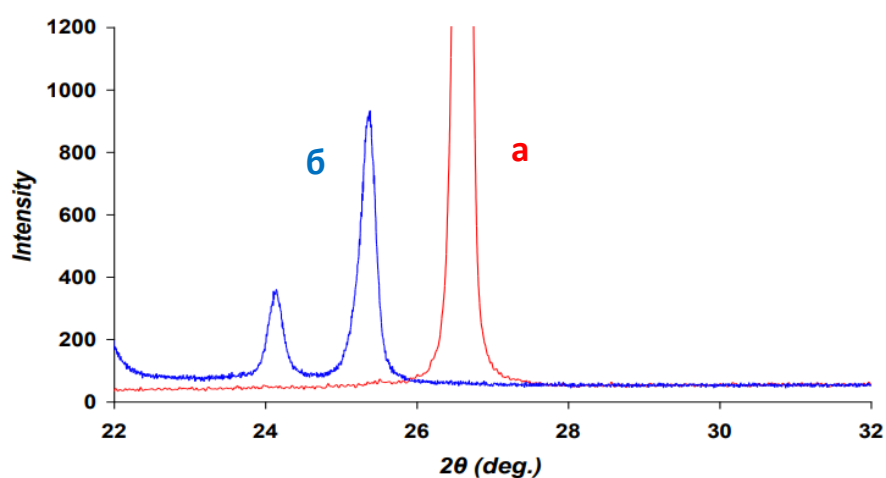


Рисунок 4.32 – Рентгенограма матеріалу електрода до (а) та після (б) інтеркаляції катіону Pyr14TFSI в графіт GAK-2

Таким чином, було показано, що іонна рідина Pyr14TFSI може бути використана у якості електроліта гібридного суперконденсатора.

У роботі досліджена кінетика інтеркалювання катіонів іонної рідини в полімерний композиційний матеріал на основі різних зразків графіту, визначено, що рівень інтеркалювання іонів коливається від 50 до 240 мАгод/г. Як наведено

в таблиці 4.21 зі зменшенням розміру частинок графіту та зниженням кількості дефектів на його поверхні ємність інтеркалювання зростає. Найбільша величина інтеркалювання (240 мАгод/г) досягнута для графіту SLP-30, який має сферодизовані частинки графіту та мінімальну питому поверхню матеріалу. Графіт GAK-2 з відібраною фракцією між ситами 25 та 40 мкм, мав ємність 209 мАгод/г. Слід зазначити ємність графіту GAK-2 фракції з розміром частинок менше 25 мкм становила 89 мАгод/г. Слід відмітити, що дрібнодисперсна фракція відрізняється найбільшою кількістю дефектів на поверхні частинок графіту та високою питомою поверхнею матеріалу (понад 25 м²/г).

Таблиця 4.21 – Дослідження ефективності інтеркалювання катіонів ІР в різні графітові композитні матеріали

| № | склад композита | | Питома ємність (мА · год/г) | |
|---|----------------------|-----------------------|---|--|
| | Матеріали | Відсотковий вміст (%) | Q _{rev} , (±15 мА · год/г) | Q _{irr} , (±10 мА · год/г) |
| 1 | SLP30 /ПВДФ/С65 | 90/6/2 | 240 | 58 |
| 2 | SLP30 /ПВДФ/С65 | 92/8/2 | 225 | 76 |
| 3 | GAK(25-40)/ ПВДФ/С65 | 90/6/2 | 209 | 85 |
| 4 | GAK(25-40) /ПВДФ/С65 | 92/8/2 | 170 | 113 |
| 5 | GAK(<25) /ПВДФ/С65 | 90/6/2 | 89 | 167 |
| 6 | GAK(<25) /ПВДФ/С65 | 92/8/2 | 73 | 185 |

Також відмічається падіння ємності інтеркалювання при збільшенні вмісту ПВДФ в електродній композиції. На рис 4.33 показано ЦВА окисленого зразку графіту. На ЦВА спостерігається катодний пік розкладу ІР, що може свідчити про інгібування поверхні графіту продуктами розкладу іонної рідини.

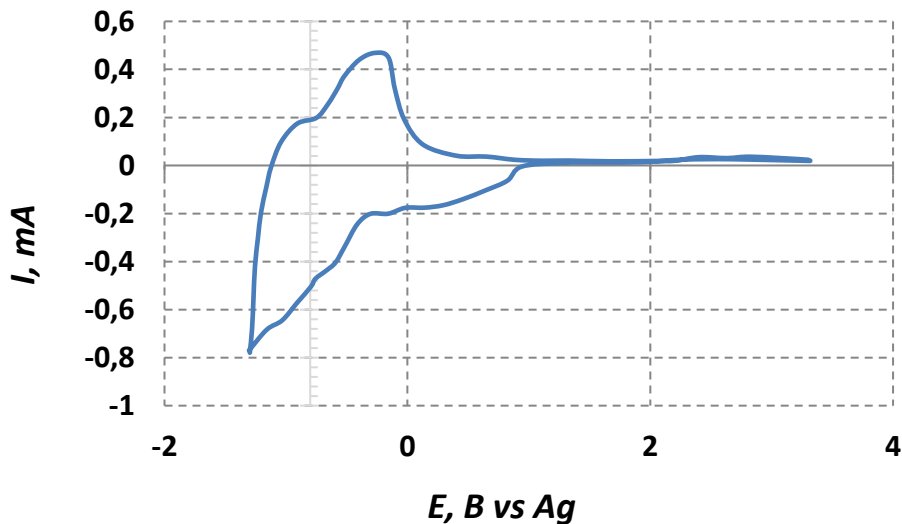


Рисунок 4.33 - ЦВА окисленого зразка графіту ГАК-2, швидкість розгортки 1 мВ/с

Досліджений гібридний ЕК складався з позитивного електроду на основі активованого вугілля УР-80F (склад АВ 85%, С65 5%, ПВФД 5130 10 %) та негативного на основі вітчизняного графіту ГАК-2 (склад графіт 90%, С65 5%, ПВФД 5130 8%). Як електроліт використовували Pyr14TFSI.

На рисунку 4.34 представлена зарядно-розрядна залежність дослідженого ЕК (а) та ефективність процесу цього процесу від кількості циклів.

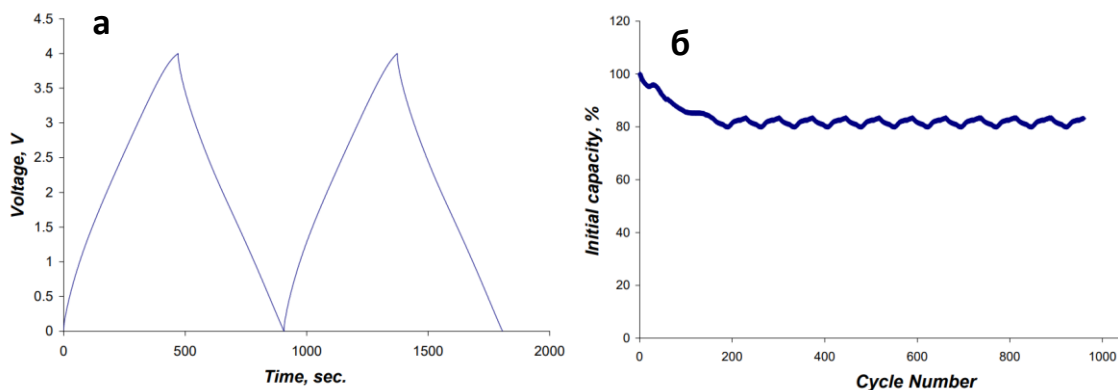


Рисунок 4.34 – Зарядно-розрядна залежність (а) та ефективність циклювання (б) гібридного ЕК з електролітом Pyr14TFSI

З отриманих даних видно, що досліджений гібридний конденсатор показав стабільно працює при значенні максимальної напруги в 4В, а його ефективність циклювання протягом проведених 1000 циклів становить близько 80%.

Дослідження внутрішнього опору ЕК з електролітом $\text{Pyr}_{14}\text{TFSI}$ виконувалось за допомогою методу імпедансної спектроскопії, результати якої представлено на рисунку 4.35 (а). Отримані дані показують, що симетричний ЕК з класичним апротонним електролітом 1 М TEABF_4 в ацетонітрилі має суттєво менший внутрішній опір, ніж для ЕК з використанням ІР $\text{Pyr}_{14}\text{TFSI}$. В першу це пов'язано з вищою електропровідністю та меншою в'язкістю розчинів TEABF_4 в ацетонітрилі. На рисунку 4.35 (б) представлено діаграму Рагоні для досліджених макетів ЕК.

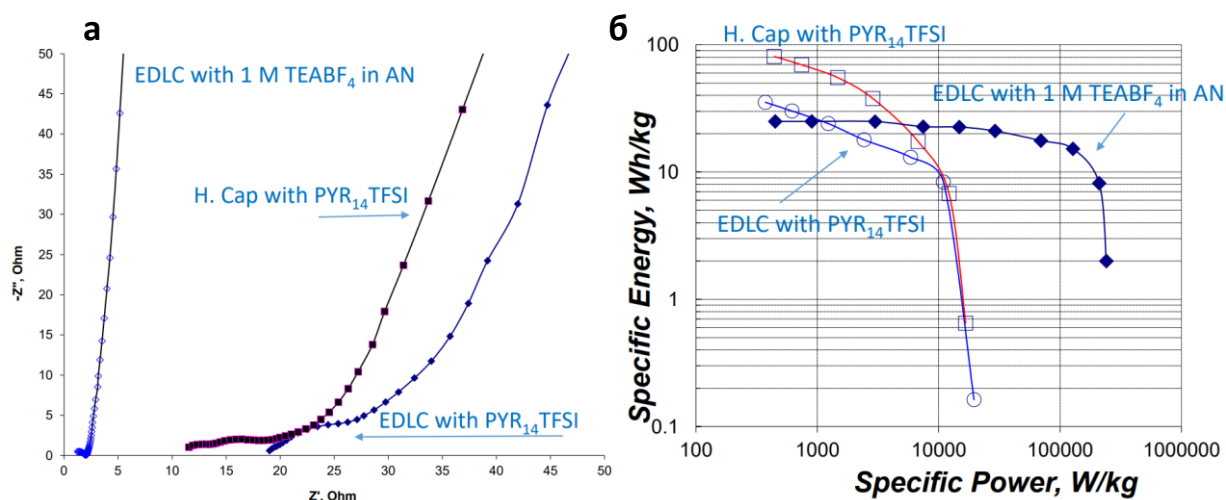


Рисунок 4.35 – Залежність Найквіста (а) та діаграма Рагоні (б) для ЕК з різними електролітами

Отримані дані свідчать, що симетричний ЕК з електролітом $\text{Pyr}_{14}\text{TFSI}$ показав значення енергії, що майже не відрізняється від енергії симетричних ЕК з класичним апротонним електролітом. У випадку гібридної системи, значення енергії становить близько 80 Вт·год/кг. Однак максимальна робоча потужність конденсаторів з іонними рідинами є низькою, і не може бути порівняною з ЕК, що використовують водні чи органічні електроліти.

Таким чином, у цьому розділі дослідження використання іонних рідин різного складу у якості електролітів симетричних та гібридних електрохімічних конденсаторів. У роботі запропонований склад та відповідний електроліт ІР, який забезпечує оборотну інтеркаляцію/деінтеркаляцію іонів електроліту в графітовий негативний електрод із достатньо високою кулонівською ефективністю та стабільністю. На відміну від ЕК з органічним електролітом,

запропонований ЕК є пожежобезпечним, що дозволяє виготовляти конденсатори великої ємності для резервних систем електроживлення.

4.2.4 Композитні матеріали на основі $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$

Оксиди металів давно використовуються у якості електродних матеріалів гібридних конденсаторів з водними електролітами. Аналогічно літій-метал-оксидні сполуки привернули увагу у зв'язку з їх використанням для гібридних суперконденсаторів з апротонним електролітом. Однією з таких сполук є титанат літію або літій-титан-оксид $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ (LTO), який також працює по принципу інтеркаляції – деінтеркаляції іонів літію. Основними перевагами використання такого анодного матеріалу є:

- 1) структурна стабільність та тривалий цикл роботи завдяки відсутності деформації через інтеркаляції/деінтеркаляцію іонів літію
- 2) абсолютна безпечність по відношенню до навколишнього середовища,
- 3) простота синтезу та виготовлення
- 4) висока робоча напруга (1,55 В відн. Li^+/Li)
- 5) вища теоретична ємність (175 $\text{mA}\cdot\text{год}/\text{г}$) в порівнянні з активованим вугіллям (30 $\text{mA}\cdot\text{год}/\text{г}$) [212].

Основним недоліком використання титанату літію, як для літій-іонних акумуляторів, так і для літій-іонних конденсаторів є нижча питома енергія, в порівнянні з акумуляторами та конденсаторами на основі графіту. Але за рахунок в кілька десятків разів вищою циклічної стійкості, хімічні джерела струму з LTO знайшли широке використання та користуються великим попитом.

У роботі було розроблено технологію виготовлення композитних електродних матеріалів з використанням титанату літію. На першому етапі були досліджені основні фізико-хімічні характеристики двох комерційних зразків титанату: Nanomyte BE-10 виробництва NEI Corp. (USA) та EXM1979 компанії

Sub-Chemie (Germany). В таблиці 4.22 представлені основні характеристики досліджуваних зразків анодного матеріалу, а на рисунку 4.36 представлена структура частинок, отримана методом скануючої електронної мікроскопії.

Таблиця 4.22 – Фізико-хімічні характеристики досліджуваних зразків LTO

| Зразок | Чистота, % | $\rho_{\text{нас.}}$, г/см ³ | $S_{\text{ВЕТ}}$, м ² /г | Розподіл часток за розмірами | | |
|-------------|---------------|---|---|---------------------------------|-----------------------|-----------------------|
| | | | | D ₉₀ , мкм | D ₅₀ , мкм | D ₁₀ , мкм |
| LTO BE-10 | 98 | 1,3 | 7 | 3 | 2,5 | 1,5 |
| LTO EXM1979 | 98 | 0,65 | 10 | 25 | 9 | 0,6 |

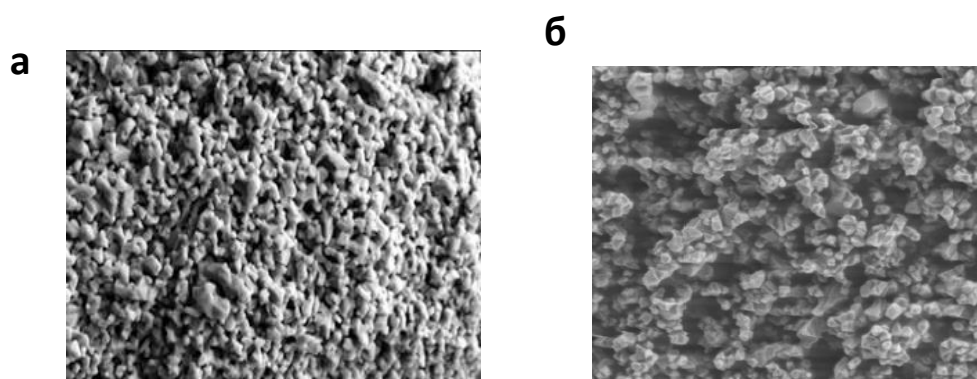


Рисунок 4.36 – СЕМ зображення частинок LTO BE-10 (а) та частини LTO EXM1979 (б)

Для виготовлення композитних електродних матеріалів порошок активного матеріалу (LTO) змішувався з струмопровідними добавками: сажа С65 та синтетичним дрібнодисперсним графітом KS-6 виробництва компанії Timcal (Швейцарія). Суміш перемішували з використанням шарового млину зі швидкістю 100 обертів на хвилину протягом 30 хвилин. Далі до суміші додавали 5% розчин ПВДФ в N-МП. Отриману суспензію перемішували з використанням міксеру протягом 2 годин зі швидкістю 350 об/хв. Електродну композицію наносили на алюмінієву фольгу з нанесеним електропровідним шаром вуглецю (виробник МТІ Согр.) методом ракельного нанесення за допомогою приладу Доктор Блейд, використовувачи спеціальний аплікатор з чітко виставленим зазором. Номінальна товщина композитного шару становила 200 мкм. Після нанесення суміш сушили протягом 1 години при 120°C для видалення

розчинника. Далі електроди вальцювали для гомогенізації структури, зменшення товщини та поруватості, а також для покращення адгезії композиту до металевого колектору. Склад та характеристики композитних матеріалів на основі LTO BE-10 представлені в таблиці 4.23.

Таблиця 4.23 – Склад та характеристики композитного матеріалу на основі LTO BE-10 та зв'язувального матеріалу ПВДФ Solef 5130

| Склад | Вміст компоненту, мас. % | |
|--|--------------------------|------|
| LTO BE-10 | 83 | 80 |
| Струмопровідна добавка С65 | 10 | 10 |
| Струмопровідна добавка KS-6 | 5 | 5 |
| Зв'язувальне ПВДФ Solef 5130 | 3 | 5 |
| Властивості до вальцювання | Значення | |
| Товщина, мкм | 117 | 113 |
| Густина, г/см ³ | 0,56 | 0,61 |
| Зусилля відриву, Н/м ² | 2315 | 2526 |
| Властивості після вальцювання (100 °С) | Значення | |
| Товщина, мкм | 65 | 61 |
| Густина, г/см ³ | 0,96 | 1,09 |
| Зусилля відриву, Н/м ² | 3106 | 3390 |
| Питомий опір, Ом·м | 3,78 | 4,97 |

У роботі було досліджено дві електродні композиції із різним вмістом активного матеріалу LTO BE-10 в кількості 80 та 83%. Відповідно вміст вуглецевої струмопровідної добавки С65 становив 10%, та 5% графіту KS-6. Вміст зв'язувальної полімерного матеріалу марки Solef 5130 становив 3% та 5%. Якість електрода контролювали шляхом вимірювання товщини та густини композиту. Для визначення адгезійної міцності застосовували метод рівномірного відриву з фіксацією зусилля відриву.

Порівнюючи обрані електродні композиції встановлено, що збільшення вмісту зв'язувального матеріалу не призводить до суттєвого підвищення адгезійної міцності, але суттєво знижує внутрішній опір композитного матеріалу. При підвищенні адгезійної міцності на 10%, відзначаємо зменшення

питомої електропровідності електродного композиту на 30%. Також відзначаємо підвищення адгезійної міцності композитного матеріалу після вальцювання: при вмісті полімеру в 3% з 2515 Н/м² до ущільнення та 3106 Н/м² після ущільнення, а при вмісті полімеру в 5% спостерігаємо з 2526 Н/м² до 3390 Н/м². Отже, вальцювання покращує адгезійну міцність електродного матеріалу приблизно на 25%. Таким чином, можна зробити висновок, що для виготовлення електродних композицій з активним матеріалом LTO BE-10 достатньо всього 3% полімерного зв'язуючого Solef 5130. Подальше збільшення вмісту полімеру не призводить до суттєвого покращення механічних властивостей електрода, але збільшує опір матеріалу.

Наступна серія досліджена виконана з композитним матеріалом на основі LTO BE-10 з використанням зв'язувального матеріалу марки Solef 6020. В таблиці 4.24 представлений склад та основні характеристики таких композитів. Аналогічно до попередньої електродної композиції, нами було досліджено вплив полімерного матеріалу у кількості 3 та 5%. З отриманих даних видно, що загальна адгезійна міцність композиту з використанням Solef 6020 менша, ніж для полімеру Solef 5130. Хоча в цьому випадку збільшення вмісту зв'язувальної добавки підвищує механічні характеристики композитного матеріалу майже на 45% як до, так і після прокатування: з 1406 Н/м² до 1970 Н/м² до вальцювання, та з 1805 Н/м² до 2437 Н/м² після ущільнення відповідно. Тобто, для такої композиції вальцювання електродів з попереднім розігрівом вальців до 100°C покращує адгезійні властивості на 20-25 %. Збільшення вмісту полімерного матеріалу також призводить до збільшення опору композиту з 3,96 для 3% вмісту, та 5,07 для 5% відповідно.

Таблиця 4.24 – Склад та характеристики композитного матеріалу на основі LTO BE-10 та зв'язувального матеріалу ПВДФ Solef 6020

| Склад | Вміст компоненту, мас. % | |
|--|--------------------------|------|
| LTO BE-10 | 83 | 80 |
| Струмопровідна добавка C65 | 10 | 10 |
| Струмопровідна добавка KS-6 | 5 | 5 |
| Зв'язувальне ПВДФ Solef 6020 | 3 | 5 |
| Властивості до вальцювання | Значення | |
| Товщина, мкм | 118 | 120 |
| Густина, г/см ³ | 0,62 | 0,64 |
| Зусилля відриву, Н/м ² | 1406 | 1970 |
| Властивості після вальцювання (100 °С) | Значення | |
| Товщина, мкм | 59 | 63 |
| Густина, г/см ³ | 0,94 | 0,98 |
| Зусилля відриву, Н/м ² | 1805 | 2437 |
| Питомий опір, Ом·м | 3,96 | 5,07 |

Таким чином, дослідження композитного матеріалу з додаванням зв'язувального матеріалу Solef 6020 показало, що за своїми властивостями він поступається аналогічному електродному матеріалу, але з вмістом зв'язувального матеріалу Solef 5130. При використанні Solef 6020 вміст полімеру має становити як мінімум 5%, оскільки менший його вміст суттєво погіршує якість електрода. Оскільки, питома ємність композита вище при вищому вмісті активної речовини, то використання технології з 3% Solef 5130 є більш доцільним.

У роботі також було досліджена технологію виготовлення композитних матеріалів на основі титанату літію з водорозчинними полімерними зв'язувальними матеріалами, а саме з сумішшю натрієвої солі карбоксиметилцелюлози NaКМЦ та стирол-бутадієнового каучуку СБК. Технологія виготовлення композитних в деяких моментах відрізняється від прийнятої для композитів з ПВДФ в N-МП. На першому етапі в 1% розчин NaКМЦ зв'язувального додають водну 50% СБК при постійному перемішуванні на магнітній мішалці. Далі додавали попередньо просіяні порошки

струмопровідних добавок С65 та КS-6, а вже після цього порціями вносять порошок основного активного матеріалу. Після додавання останньої порції титанату літію, суміш перемішують ще 2 години, з постійним контролюванням в'язкості (до 3 Па·с), при перевищенні цього значення додають дистильовану воду. Після перемішування масу наносили на алюмінієвий струмовідвід та сушать при 80 ° С протягом 30 хвилин для поступового випаровування води, а потім при 120 ° С для формування структури та механічної міцності композиту. Аналогічно для технології з ПВДФ електродний матеріал вальцюються та сушать при 120 ° С у вакуумній шафі протягом 12 годин.

Таблиця 4.25 - Склад та характеристики електрода з активного матеріалу LTO BE-10 на основі водорозчинних полімерів

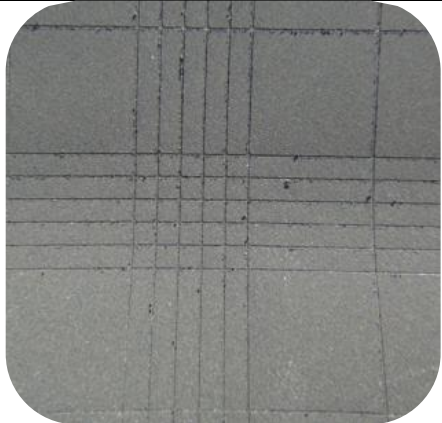
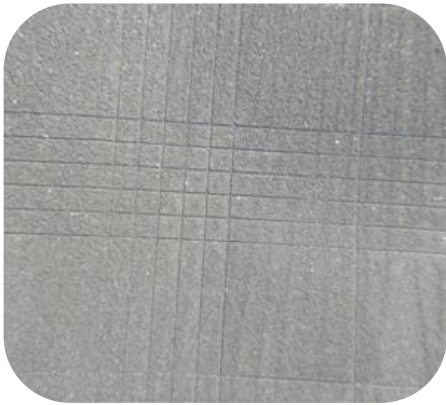
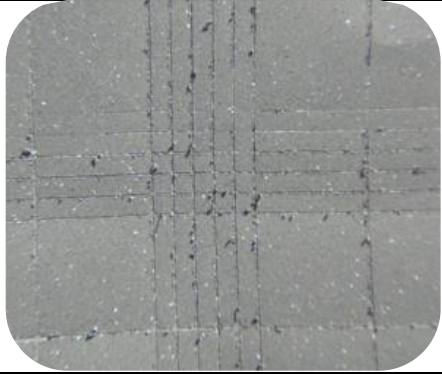



| Склад | Вміст компонента, мас. % | |
|--|--------------------------|------|
| LTO BE-10 | 80 | 78 |
| Струмопровідна добавка С65 | 10 | 10 |
| Струмопровідна добавка КS-6 | 5 | 5 |
| Зв'язувальне NaКМЦ | 2 | 2 |
| Зв'язувальне СБК | 3 | 5 |
| Властивості до вальцювання | Значення | |
| Товщина, мкм | 113 | 124 |
| Густина, г/см ³ | 0,67 | 0,73 |
| Зусилля відриву, Н/м ² | 2150 | 2570 |
| Властивості після вальцювання (100 °С) | Значення | |
| Товщина, мкм | 64 | 62 |
| Густина, г/см ³ | 0,97 | 1,08 |
| Зусилля відриву, Н/м ² | 2670 | 2854 |
| Питомий опір, Ом·м | 3,80 | 5,03 |

В таблиці 4.25 представлений склад та характеристики досліджуваних електродів з використанням водорозчинних полімерів. Можна стверджувати, що при застосуванні таких полімерних матеріалів під час виробництва композитних електродних матеріалів на основі LTO BE-10, не відбувається суттєвого погіршення механічних та електричних властивостей. Так для композиту, з

використанням суміші полімерів 2 % NaKMЦ та 3% СБК, зусилля відриву становить 2150 Н/м^2 без додаткового ущільнення та 2670 Н/м^2 після вальцювання. Для вмісту зв'язувальних 2 % NaKMЦ та 5% СБК встановлено значення 2570 Н/м^2 і 2854 Н/м^2 до та після вальцювання відповідно. Таким чином бачимо, що збільшення вмісту стирол-бутадієнового каучуку на 2% підвищує механічну стійкість композитного електродного матеріалу приблизно на 25%, а вальцювання – ще на 20-25%. Варто відзначити, що зі збільшенням в загальній масі електроду частки неелектропровідного полімерного зв'язувального, загальна провідність композиту зменшується. що Встановлено, що при підвищенні вмісту СБК з 3 до 5% відбувається збільшення питомого опору з 3,80 до 5,03 Ом·м. При порівнянні одержаних значень, з аналогічними для композитів на основі зв'язувального Solef 5130, можна відмітити, що суміш водорозчинних полімерів 2 % NaKMЦ та 3% СБК майже не поступається композиту із вмістом Solef 5130 у кількості 3%. Слід відмітити, що використання саме водорозчинних полімерних матеріалів є одним з найбільш перспективних напрямків в технології виробництва електродних матеріалів хімічних джерел струму, оскільки таке виробництво є нетоксичним та дешевими.

Дослідження адгезійної міцності отриманих композитів на основі LTO BE-10 з різними зв'язувальними матеріалами виконано по методу відриву клейкої стрічки відповідно до стандарту ASTM D 3359. Результати дослідження представлені в таблиці 4.26 у вигляді фотографій поверхні електродних композитів після прорізання та відриву клейкої стрічки.

Таблиця 4.26 - Дослідження адгезивної міцності композитних матеріалів на основі LTO BE-10 по методу відриву клейкої стрічки відповідно до стандарту стандартом ASTM D 3359

| Полімерна складова композиту | Після прорізання | Після відриву стрічки |
|------------------------------|---|---|
| Solef 5130 3% |  |  |
| Solef 6020 3% |  |  |
| NaКМЦ 2% СБК 3% |  |  |

Отримані дані підтверджують, що всі представлені композити мають високу адгезійну міцність. Після прорізання не спостерігається суттєвої деформації на утворених ділянках композиту, а після відриву стрічки спостерігаємо появу лише когезійного відриву верхнього шару зразка. Отримані результати також свідчать

про те, що адгезійна міцність при використанні різних зв'язувальних матеріалів, збільшується в ряді:

Solef 6020 3% > NaКМЦ 2% + СБК 3% > Solef 5130 3%.

Дослідження питомої ємності матеріалу та його потужності було проведено з використанням методу гальваностатичного циклування при різних значеннях струму (рис. 4.37). З отриманих даних видно, що при значенні струму в С/2 ємність становить близько 165 мА·год/г, що є досить близьким до значення теоретичних ємності титанату літію в 175 мА·год/г. Також електрод мав незначну величину незворотньої ємності після першого зарядно-розрядного циклу, а саме 15 мА·год/г. Дослідження електрода при більших значеннях струму показало, що при навантаженні в 10С, композитний електрод характеризується ємністю в 95 мА·год/г, що відповідає 45% втраті енергії при 20 кратному збільшенні потужності. При розряд струмом в 20С ємність становить близько 53 мА·год/г, що менше на 65% від максимального її значення. Розряд при такому навантаженні відбувається лише за 3 хвилин. Таким чином можна констатувати, що композитний електрод на основі LTO ВЕ-10, що містить 3% Solef 5130 у якості зв'язувального матеріалу, може бути використаний у якості негативного електроду гібридного електрохімічного конденсатора.

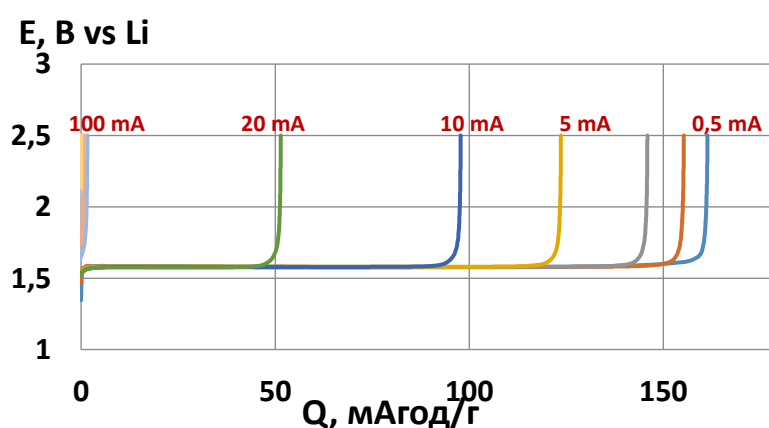


Рисунок 4.37 – Зарядно-розрядна характеристика електрода на основі LTO ВЕ-10 з додавання 3% Solef 5130

Також були досліджені електричні характеристики електродного матеріалу на основі LTO BE-10 з 2% NaKMЦ та 3% SBR у якості зв'язувального компоненту (рис. 4.38). Як і у випадку з попереднім зразком, зарядний струм становив $C/2$, а розрядний збільшувався від $C/2$ до $20C$. Відповідно до початкових зарядно-розрядних кривих, значення зворотної ємності становить – 163 мА·год/г, та незворотної ємності - 11 мА·год/г. Отримані значення майже не відрізняються від зразка з використанням полімеру 3% Solef 5130. Таким чином природа полімеру суттєво не впливає на значення незворотної ємності композитного електрода на основі LTO BE-10. При більш високих значення струму розряду для досліджуваного електрода характерні втрати ємності, що перевищують аналогічні значення для зразка з використанням полімеру 3% Solef 5130. Так при струмі $10C$ розрядна ємність становить 70 мА·год /г, а при $20C$ – приблизно 35 мА·год /г. Також встановлено, що електрод на основі LTO BE-10 з додавання 2% NaKMЦ та 3% SBR у якості зв'язувального мав втрату ємності майже на 80% при збільшенні робочого навантаження в 40 разів. Отже, такий електродний матеріал також може використовувати у якості аноду в гібридних ЕК, хоча і з дещо нижчою ефективністю при високих швидкостях розряду.

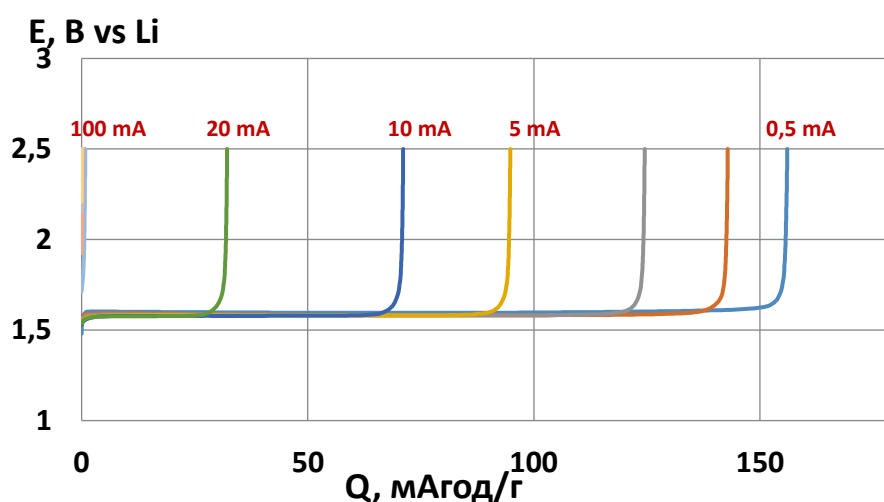


Рисунок 4.38– Зарядно-розрядна характеристика електрода на основі LTO BE-10 з додавання 2% NaKMЦ та 3% SBR

Проведені попередні дослідження з композитним електродом на основі LTO BE-10 були враховані при розробці композитів з іншим зразком титанату літію - LTO EXM1979. В таблиці 4.27 представлено склад та характеристики електродного матеріалу на основі LTO EXM1979 з додаванням 3% поімерного матеріалу. З отриманих даних видно, що композиту характерна менша адгезійна міцність та густина як до, так і після вальцювання. Вірогідніше за все це пов'язано з меншою насипною густиною досліджуваного зразку титанату. Також відзначаємо незначне підвищення адгезійної міцності електродного матеріалу після проведення вальцювання при $100\text{ }^{\circ}\text{C}$ з 1706 Н/м^2 до 1826 Н/м^2 , що відповідає лише 6% покращенню міцності. Слід відмітити менше значення питомого опору композиту в порівнянні з аналогічними значеннями для LTO BE-10.

Таблиця 4.27 – Склад та характеристики електродного матеріалу на основі LTO EXM1979 з додаванням ПВДФ Solef 5130

| Склад | Вміст компонента, мас. % |
|--|--------------------------|
| LTO EXM1979 | 83 |
| Струмопровідна добавка C65 | 10 |
| Струмопровідна добавка KS-6 | 5 |
| Зв'язувальне ПВДФ Solef 5130 | 3 |
| Властивості до вальцювання | Значення |
| Товщина, мкм | 130 |
| Густина, г/см ³ | 0,43 |
| Зусилля відриву, Н/м ² | 1706 |
| Властивості після вальцювання (100 °С) | Значення |
| Товщина, мкм | 67 |
| Густина, г/см ³ | 0,85 |
| Зусилля відриву, Н/м ² | 1826 |
| Питомий опір, Ом·м | 2,19 |

В таблиці 4.28 представлений склад та характеристики електрода на основі LTO EXM1979 з додаванням NaKMЦ та СБК у якості зв'язуючого. Отримані значення показують, що при використанні водорозчинних полімерів, адгезійна

міцність композитного електрода на основі LTO EXM1979 фактично не відрізняється від значень, що характерні для композиту виготовленого з ПВДФ в N-МП. Також варто відзначити досить низьку густину отриманого електродного матеріалу. Низьке значення густини є недоліком при виробництві електрохімічних конденсаторів, оскільки в такому випадку знижуються питомі об'ємні енергетичні характеристики. Низьке значення густини, як у випадку водорозчинних полімерних матеріалів, так і у випадку використання ПВДФ в N-M, характерне для композитів на основі LTO EXM1979 можна пояснити низькою насипною густиною даного зразку.

Таблиця 4.28 – Склад та характеристики електродного матеріалу на основі LTO EXM1979 з додаванням NaKMЦ та СБК

| Склад | Вміст компонента, мас. % |
|--|--------------------------|
| LTO EXM1979 | 83 |
| Струмопровідна добавка С65 | 10 |
| Струмопровідна добавка KS-6 | 5 |
| Зв'язувальне NaKMЦ | 2 |
| Зв'язувальне СБК | 3 |
| Властивості до вальцювання | Значення |
| Товщина, мкм | 134 |
| Густина, г/см ³ | 0,40 |
| Зусилля відриву, Н/м ² | 1610 |
| Властивості після вальцювання (100 °С) | Значення |
| Товщина, мкм | 67 |
| Густина, г/см ³ | 0,83 |
| Зусилля відриву, Н/м ² | 1870 |
| Питомий опір, Ом·м | 2,23 |

Дослідження електрохімічних характеристик композиту на основі LTO EXM1979 проводили у відповідності до протоколу тестування LTO VE-10. На рисунку 4.38 представлені зарядно-розрядна характеристика електрода на основі LTO EXM1979 з додаванням 3% ПВДФ Solef 5130 у режимі C/2. З одержаних

даних були розраховані значення зворотної та незворотної ємності, що відповідно дорівнюють 149 мА·год/г та 7 мА·год/г. Тобто, можемо стверджувати, що композитні електроди на основі LTO EXM1979 характеризуються вдвічі меншим значенням незворотної ємності, ніж композити на основі LTO BE-10. Проте, також варто відзначити, що максимальна їх ємність є дещо нищою: 146 мА·год/г для LTO EXM1979 та 165 мА·год/г для LTO BE-10. Зарядна і розрядна процеси, для композитного електрода на основі LTO EXM1979, відбуваються майже без суттєвого зміщення значення потенціалу процесу.

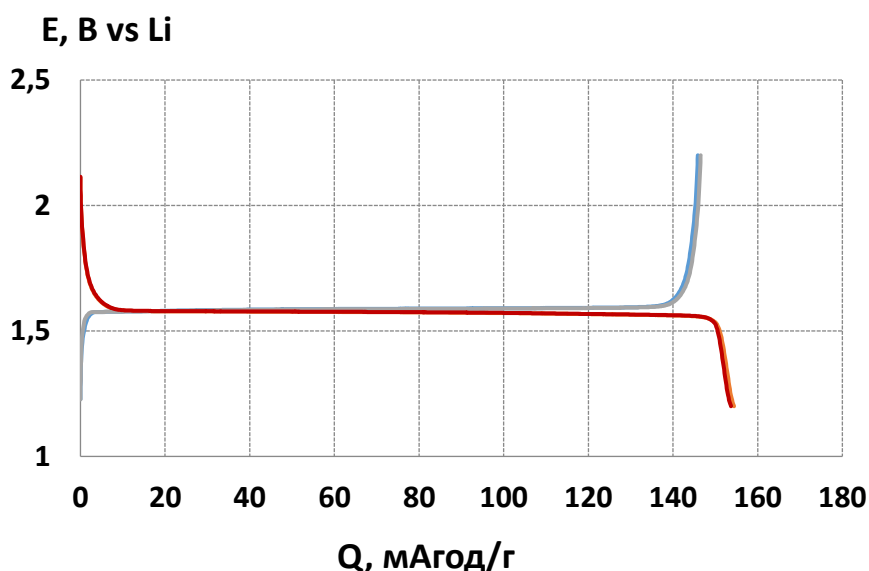


Рисунок 4.38 - Гавальностатичний заряд-розряд електрода на основі LTO EXM1979 з додаванням 3% ПВДФ Solef 5130, струм цилування- C/2

У роботі було досліджено поведінку композитного електрода на основі LTO EXM1979 з додаванням 3% ПВДФ Solef 5130 (рис. 4.39). На першій ділянці представленої кривої відбувався заряджання електроду з поступовим збільшення струму C: від C/10 до 20C, розряд проводили при силі струму C/2 в діапазоні потенціалів 1,2 – 2 В. Встановлені високі значення ємності до значення струму 10C, при такому навантаженні розрядна ємність становить близько 120 мА·год/г, що становить 85% від максимальної зворотної ємності. Заряд електрода струмом

20С вже не є ефективним, в такому режимі розрядна ємність становить лише близько 15% від максимального значення. Аналогічно була досліджена ефективність розряду. Для цього електрод заряджали струмом $C/2$, а розряджали з поступовим збільшення навантаження C : від $C/10$ до $20C$. В цьому випадку розряд струмом $10C$ є більш ефективним. Було отримане значення ємності в $133 \text{ mA}\cdot\text{год/г}$, що становить близько 90% від максимального значення. Розрядний процес в режимі $20C$, навіть при заряджанні електрода в нормальних умовах, є неефективним так як ємність становит $20 \text{ mA}\cdot\text{год/г}$. Подальше циклювання електрода в режимі $C/2$ відбувається досить стабільно: при проведені 120 циклів не спостерігаємо помітного зменшення ємності, а значення розрядної ємності під час циклування залишалось на рівні $146 \text{ mA}\cdot\text{год/г}$. Таким чином, можна стверджувати, що композитний електродний матеріал на основі LTO EXM1979 з додаванням 3% ПВДФ Solef 5130, володіє високою електрохімічної стабільністю при режимах заряду/розряд до $10C$.

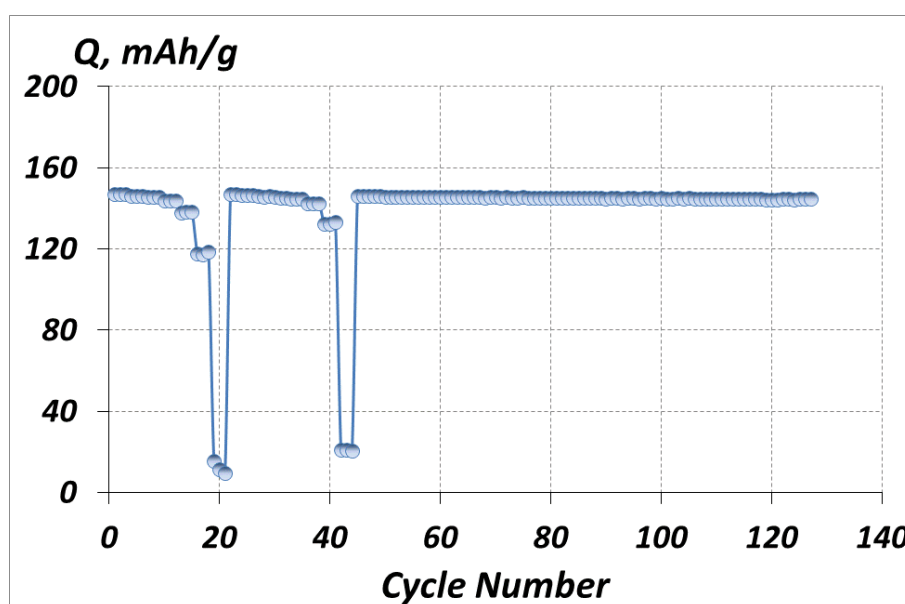


Рисунок 4.39 - Зміна ємності в процесі циклювання при різних значеннях струму композитного електрода LTO EXM1979 з 3% ПВДФ Solef 5130

Таблиця 4.29 – Електричні характеристики електродів на основі LTO

| Матеріал | Зв'язувальне | Q_{rev} , мА·год/г | Q_{irr} , мА·год/г | Q_{10C} , мА·год/г |
|----------------|------------------|-------------------------|----------------------|-------------------------|
| LTO BE-10 | Solef 5130 3% | 165 | 15 | 95 |
| | NaKMЦ 2%, СБК 3% | 163 | 11 | 70 |
| LTO EXM1979 | Solef 5130 3% | 146 | 7 | 120 |
| | NaKMЦ 2%, СБК 3% | 140 | 6 | 110 |

Порівняння питомих розрядних характеристик електродів на основі різних марок LTO показано в таблиці 4.29. З даних можна констатувати, що більшу розрядну ємність мають композитні електроди на основі LTO BE-10: відповідно 165 та 163 мА·год/г, електроди з LTO EXM1979 мали ємність 146 та 140 мА·год/г. Але композити на основі LTO EXM1979 характеризуються нижчими значеннями незворотної ємності та більшою ефективністю при збільшені струму циклювання.

На основі отриманих результатів було обрано два представника композитних матеріалів для створення лабораторного прототипу гібридного конденсатору. В якості негативних електродів використовувались композити на основі LTO BE-10 та LTO EXM1979 з 3% зв'язувального матеріалу Solef 5130. У якості позитивного електроду композит складу: активоване вугілля марки УР-80F 85%, С65 5% та Solef 5130 10%. Електроліт 1 М LiPF₆ в ЕК:ДМК. На рисунку 4.40 представлена зарядно-розрядна залежність гібридного ЕК на основі LTO BE-10 при значеннях струму від С до 300 С. встановлено, що такий електрохімічний конденсатор при циклуванні режимі 300 С демонструє близько 60% початкової ємності.

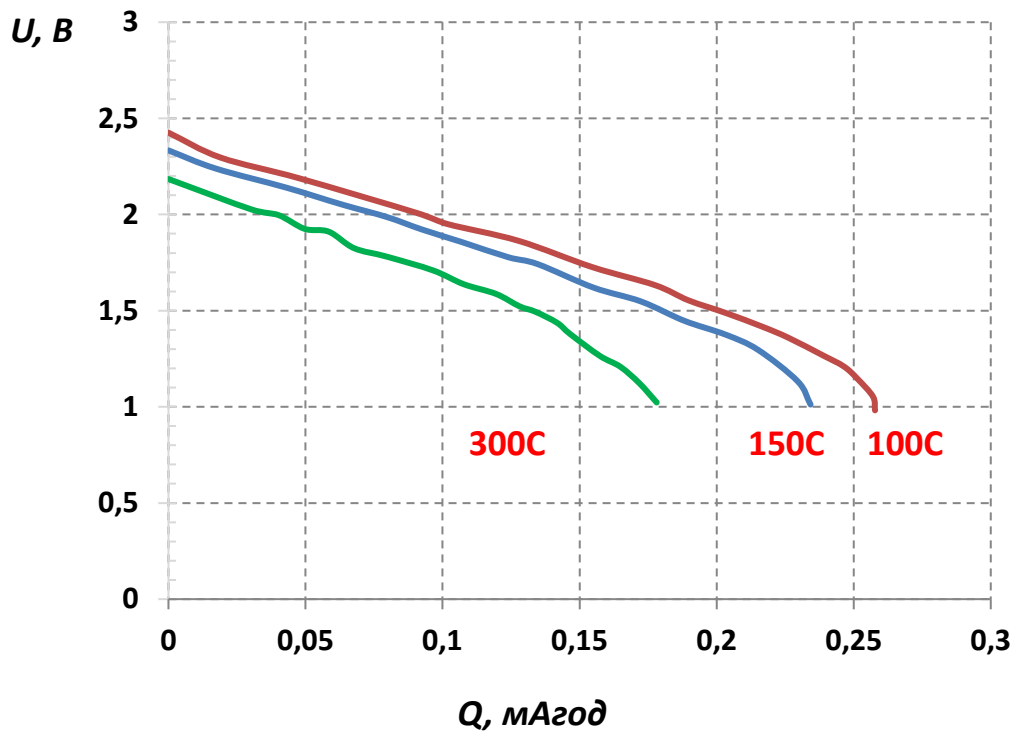


Рисунок 4.40 – Гальностатичне циклування гібридного ЕК на основі LTO – АВ при різних значеннях струму

Порівняння енергетичних характеристик макетів гібридних суперконденсаторів на основі LTO – АВ представлено в таблиці 4.30. Можна зробити висновок, що з точки зору питомої енергії, кращі характеристики має ЕК з негативними електродом на основі LTO BE-10. Питома енергія таких ЕК становила 60 Вт·год/кг без урахування маси корпусу. З точки зору максимальної потужності конденсатор на основі LTO EXM1979 мав вищі характеристики (67 проти 43 кВт/кг) .

Таблиця 4.30 – Енергетичні характеристики макетів гібридних ЕК на основі LTO – АВ

| Анодний матеріал | Напруга, В | С, Ф | Опір, Ом | W, Вт·год/кг | Pmax, кВт/кг |
|------------------|------------|------|----------|--------------|--------------|
| LTO BE-10 | 4,0 – 2,0 | 0,53 | 0,53 | 60 | 43 |
| LTO EXM1979 | 4,0 – 2,0 | 0,47 | 0,46 | 49 | 67 |

Таким чином, були проведені дослідження, спрямовані на пошук оптимальної технології виготовлення електродів гібридних електрохімічних конденсаторів на основі титанату літію $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$. Розроблена технологія дозволяє отримувати зразки ЕК з питомою енергією понад 60 Вт·год/кг. Одержані характеристики в десять разів перевищують традиційні електрохімічні конденсатори.

4.4 Технологія виготовлення композитних полімерних сепараторів

В попередніх дослідження показана можливість використання іонних рідини, а саме 1-бутил-1-метилпіролідиній біс(триметилфторсульфоніл)імід (Pyr14TFSI) у якості електролітів для симетричних та гібридних електрохімічних конденсаторів. Не зважаючи на їх ряд переваг, таких як негорючість, низька токсичність, висока електрохімічна стабільність, основним недоліком, що заважає їх широкому використанню, є їх висока в'язкість. В ряді публікацій доведено, що за рахунок високого значення в'язкості іонні рідини погано просочують комерційні сепаратори, а це в свою чергу погіршує характеристики та стабільність електрохімічного конденсатора [213, 214].

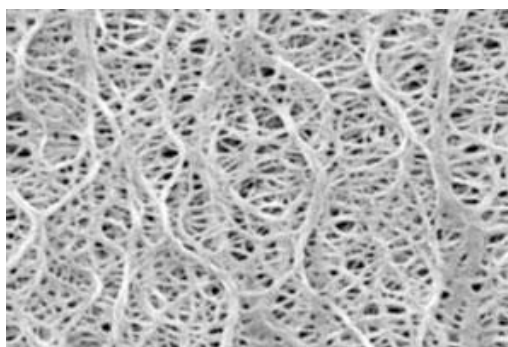


Рисунок 4.41 – СЕМ зображення структури комерційного сепаратору Celgard 2400 PP

Одним із найрозповсюдженіших сепараторів, що використовується при виробництві літій-іонних акумуляторів та електрохімічних конденсаторів, є Celgard 2400 (рис. 4.41), товщиною 20 мкм. Як і інші комерційні сепаратори, Celgard 2400 заснований на напівкристалічних поліолефінових матеріалах,

таких як поліетилен (PE) або поліпропілен (PP). Через свою напівкристалічну структуру такі сепаратори не можуть повноцінно бути змочені іонною рідиною (наприклад Pyr14TFSI).

Для подолання цього явища спільно з партнерами по гранту НАТО, G 5772 «Наука заради миру та безпеки»: проект «Портативний зарядний пристрій для солдатів», науковим колективом, очолюваним проф. Chiara Gualandi, було створено та досліджено гнучкий сепаратор з полівініліденфториду, отриманий методом електроспінінгування.

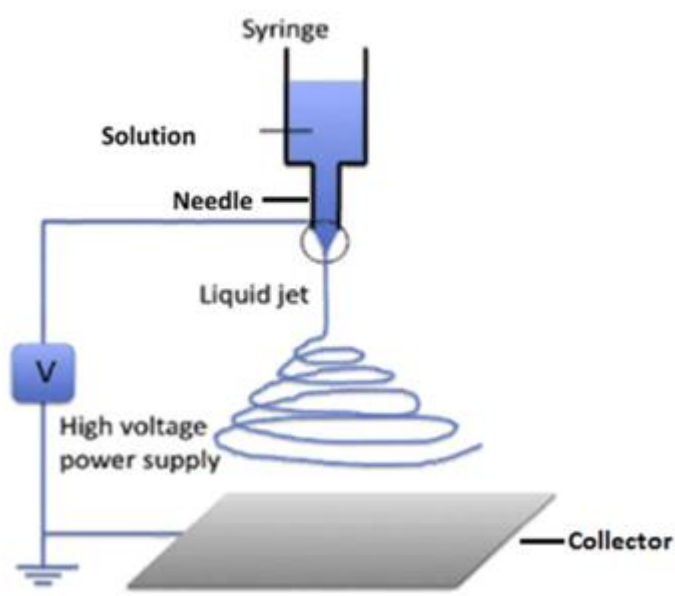


Рисунок 4.42 - Принципова схема отримання ПВДФ сепаратору методом електроспінінгування

Принципова схема установки для одержання сепаратору методом електроспінінгування показана на рисунку 4.42. Установка містила високовольтне джерело живлення SL 50 P10/CE/230 (виробництво Spellman Co., США), шприцевий дозатор KDS-200 (KD Scientific Co., США), який містив розчин полімеру, голку з нержавіючої сталі з внутрішнім діаметром 0,51 мм (Hamilton Co., Швейцарія). Голка була з'єднана з електродом живлення та заземленим алюмінієвим колектором. Розчин полімеру подавався зі швидкістю

1,2 мл/год, голка розташовувалась на відстані 23 см від колектора, до якого прикладали напругу в 17 кВ. Сепаратор з ПВДФ був виготовлений з 18% розчину ПВДФ у розчині ацетону та диметилформаміду у співвідношенні 60 : 40 по об'єму. Електроспінінгування проводили при 20°C та відносній вологості в діапазоні 40-50%.

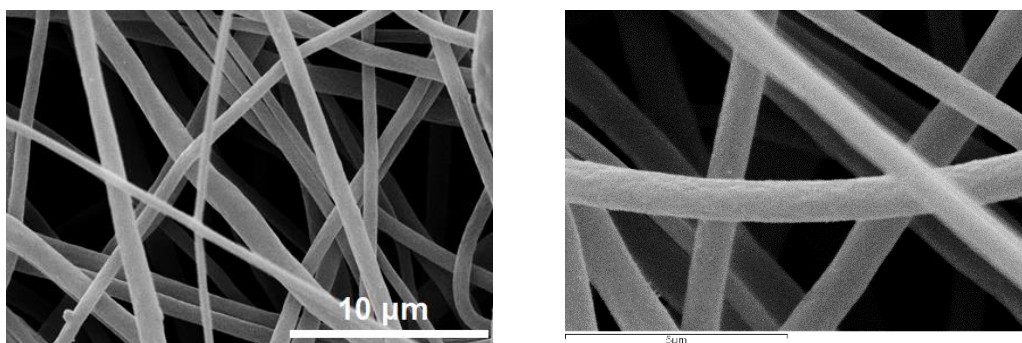


Рисунок 4.43 – Структура нановолокон матеріалу ПВДФ отриманого методом електроспінінгування

Характеристики одержаного волокнистого полімерного матеріалу, отримані за допомогою скануючої електронної мікроскопії показують, що нанорозмірні волокна ПВДФ мають діаметр 720 ± 180 нм. Розподіл діаметрів полімерних волокон визначали шляхом вимірювання приблизно 300 зразків. Високопориста структура сепараторів із ПВДФ (рис. 4.43) покращує поглинання електроліту та змочування поверхні, завдяки цьому знижується опір та підвищується ефективність сепаратору в порівнянні з комерційним зразком компанії Celgard 2400 PP. Товщина отриманого сепаратору становила 70 мкм. На наступному етапі були досліджені фізико-хімічні властивості такого сепаратора, а саме проведено тест на горючість (рис. 4.44, а). З представлених фотографій видно, що при внесенні в полум'я ПВДФ сепаратор не горить та не плавиться, на відміну від комерційного зразка. На рисунку 4.44(б) представлено тестування змочування обох сепараторів. З отриманих даних видно, що іонна рідина Pyr14TFSI набагато краще змочує виготовлений нами сепаратор, ніж комерційний зразок. Краєвий кут змочування для сепаратора Celgard 2400 PP

становить 56° , в той же час для отриманого нами сепаратора він рівний приблизно 11° .

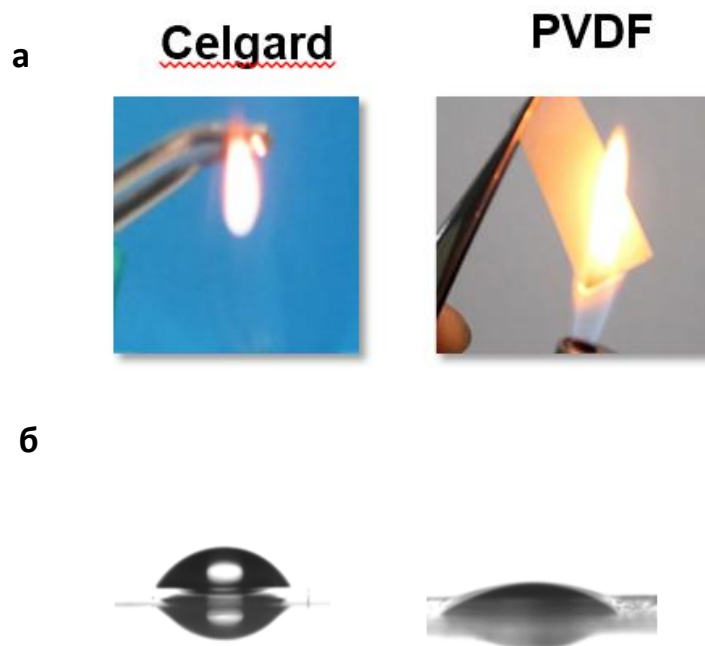


Рисунок 4.44 – Визначення горючості (а) та змочування(б) комерційного сепаратора Celgard та досліджуваного зразка

Дослідження впливу сепаратора на електрохімічні властивості ЕК проведені для симетричного конденсатора з активованого вугілля марки УР-80F (AB – 85%, С65 – 5%, ПВДФ Solef 5130 – 10%) з електролітом – іонна рідина Pур14TFSI. Перед збиранням симетричного ЕК отриманий сепаратор та контрольний зразок комерційного сепаратору Celgard 2400 були повністю змочені іонною рідиною Pур14TFSI. Визначення внутрішнього опору виконано методом електрохімічної імпеданс спектроскопії. На рисунку 4.45 зображена діаграма Найквіста для двох ЕК з представленими сепараторами. З аналізу діаграма Найквіста було визначено значення опору ЕК, яке становить 4,5 Ом для сепаратору з ПВДФ, та 48,6 Ом для Celgard 2400 відповідно. Як вже було зазначено, саме погане змочування іонною рідиною комерційного сепаратора

викликає суттєво збільшення опору електрохімічного конденсатора, а це, в свою чергу, знижує його інші енергетичні характеристики.

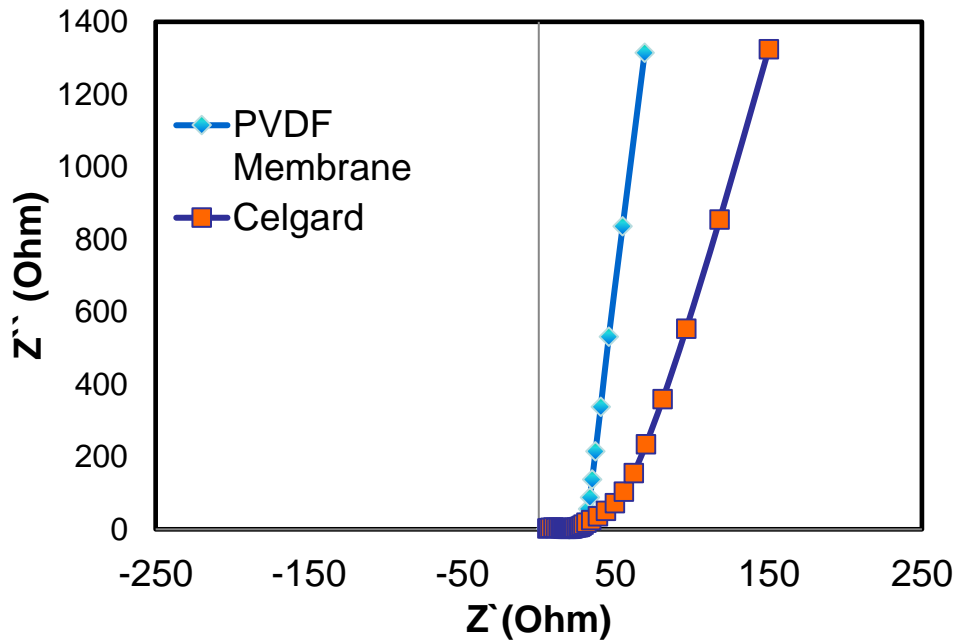


Рисунок 4.45 – Діаграма Найквіста для симетричних ЕК з досліджуваним ПВДФ сепаратором та комерційним зразком Celgard 2400

На рисунку 4.46 представлено циклічні вольтамперограми для симетричного ЕК з використанням досліджуваного ПВДФ сепаратора та комерційного зразка Celgard 2400. З отриманих ЦВА можна відмітити, що у випадку використання досліджуваного сепаратора спостерігаємо підвищення струму у всій області напруги, як при заряді, так і при розряді. Тобто, за рахунок більшої іонної провідності сепаратора, омичне падіння струму при потенціодинамічному циклюванні зменшується, а це, в свою чергу, дозволяє підвищити питому енергію і максимальну потужність електрохімічного конденсатора.

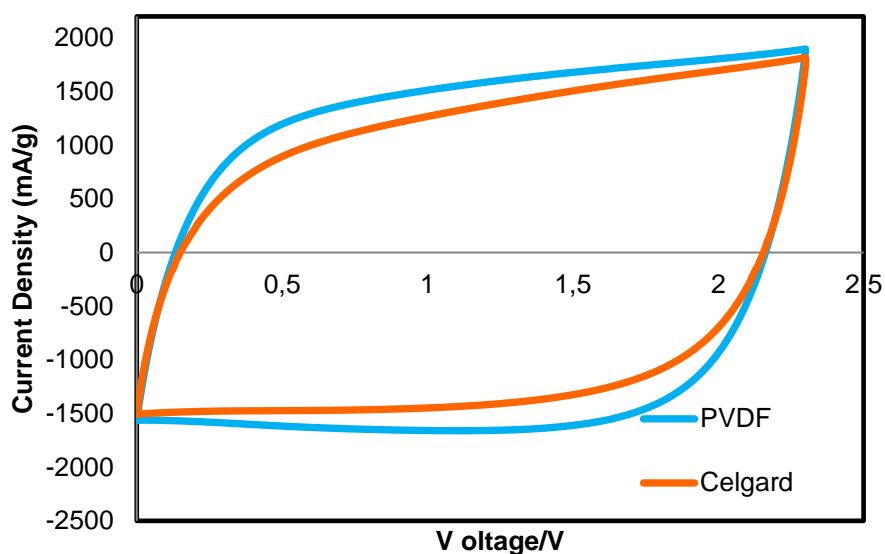


Рисунок 4.46 – ЦВА симетричного конденсатора на основі активованого вугілля YP-80F з досліджуваним ПВДФ сепаратором та з комерційним зразом, швидкість зміни напруги – 20 мВ/с

Таким чином, одержаний сепаратор з ПВДФ має суттєво кращу змочування електролітом Pyr14TFSI, а завдяки цьому в 10 разів менший іонний опір.

4.5 Гнучкий електрохімічний конденсатор

Гнучкі хімічні джерела струму є перспективним напрямком розвитку галузі виробництва композитних полімерних матеріалів. Портативні пристрої, що можна носити, гнучкі дисплеї, електронна шкіра, імплантовані медичні прилади – все це потребує автономного та компактного джерела живлення [215]. Для цих задач найкраще підходять саме електрохімічні конденсатори, що використовують іонні рідини в якості електроліту [216]. В першу чергу це пов'язано з їх гарними енергетичними характеристиками та тривалим терміном експлуатації. Використання іонних рідин робить ЕК абсолютно нетоксичними та негорючими.

Гнучкість електрохімічного конденсатора в першу чергу залежить від еластичності його сепаратора та струмовідноду. В попередньому дослідженні

нами був отриманих гнучкий полівініліденфторидний сепаратор, який суттєво покращує характеристики ЕК з використанням іонної рідини у якості електроліту. Тому на наступному етапі стояла задача отримати гнучкий струмовідвід.

Класичні струмовідводи суперконденсаторів представляють собою тонку (15-30 мкм) металеву фольгу з алюмінію чи міді. На перший погляд вона здається гнучкою, але при серйозних деформаціях в її структурі можуть виникати значимі дефекти чи, навіть, руйнування через її малу товщину. А використання металевого шару з більшою товщиною буде унеможлиблювати гнучкість [217]. Тому при розробці гнучкого електрохімічного конденсатора дослідження були зосереджені на розробці електропровідних полімерних композитних матеріалів. Розробка та виготовлення гнучкого електропровідного композиту з термопластичного поліуретану наповненого вуглецевими матеріалами за допомогою методу адитивного формування (3D друку) виконано у співпраці з науковим колективом Центру колективного користування науковим обладнанням: «Технології адитивного виробництва» (3d-друк) під керівництвом д.т.н. проф. Савченко Богдана Михайловича.

Для виготовлення такого композиту в якості полімерної матриці був обраний термопластичний поліуретан (PTU, LARIPUR-LPR5925), який був наповнений вуглецевими нанотрубками марки NC7000 у кількості 6%. Композит формували екструзійним методом, а далі методом адитивного формування його відтворювали в гнучкі колектори необхідної форми та товщини.

У роботі були розроблені симетричні та гібридні гнучкі електрохімічні конденсатори. Для симетричного ЕК електроди готували з активованого вугілля марки YP-80F (80%) з додаванням 10% струмопровідної добавки С65 та 10% ПВФД Solef 5130. Вміст струмопровідної добавки збільшувався, порівняно до класичної технології, через нижчу електропровідність струмовідводу у порівнянні з металеву фольгою. Електроди наносили на плівки ракельним методом та сушили при 110 ° С.

Негативний електрод гібридного суперконденсатора готувався з використанням вітчизняного графіту марки ГАК-2 (чистота 99,98%) з додаванням 4% С65 та 8% Solef 5130, вміст активного матеріалу становив 88%. У якості електроліту використовували іонну рідину 1-бутил-1-метилпіролідиній біс(триметилфторсульфоніл)імід (Pyr14TFSI). Сепаратором виступав одержаний нами гнучкий полівініліденфторидний мембранний волокнистий композит. Перед збиранням конденсатора сепаратор попередньо замочували іонною рідиною. На рисунку 4.47 представлена будова та зовнішній вигляд представленого гнучкого конденсатора.

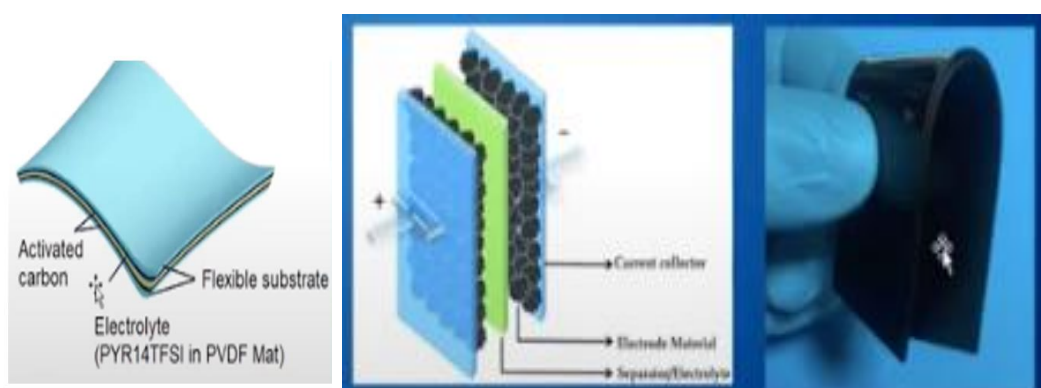


Рисунок 4.47 – Будова та зовнішній вигляд макету гнучкого електрохімічного конденсатора

Дослідження енергетичних характеристик гнучких композитних електрохімічних конденсаторів показали (рис. 4.48) можливість досягнення значень питомої енергії в 30 Вт·год/кг для симетричного ЕК та 80 Вт·год/кг для гібридного. Питома потужність становить 20 кВт/кг. Отримані значення значно перевищують класичні симетричні системи з водними електролітами.

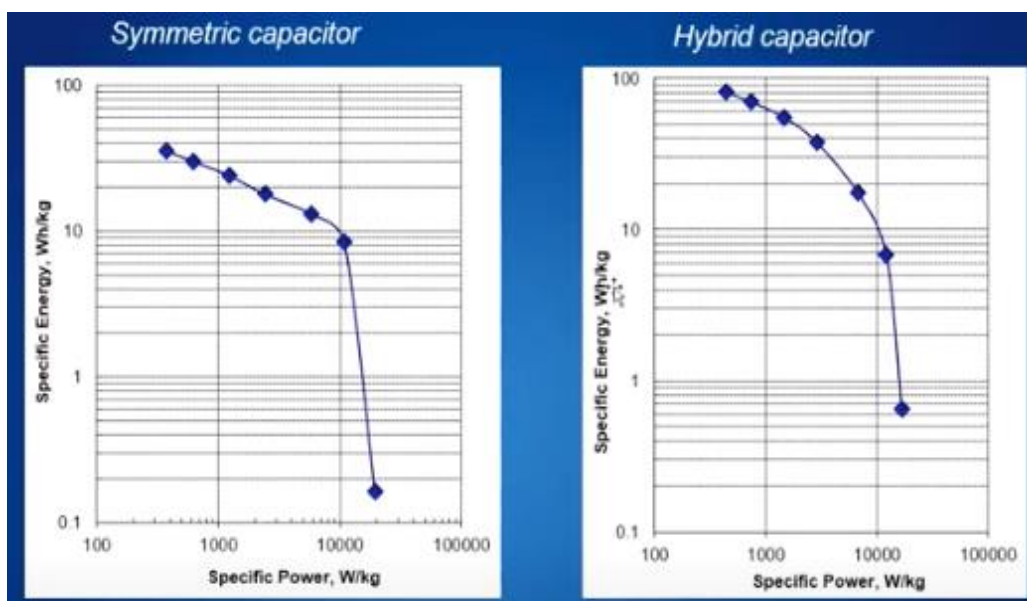


Рисунок 4.48 – Діаграма Рагоні для гнучкого композитного полімерного електрохімічного конденсатора

Таким чином, було запропоновано використання гнучкого електрохімічного конденсатора на основі струмопровідного композиту з термопластичного поліуретану LARIPUR-LPR5925 наповненого вуглецевими нанотрубками. За допомогою методу адитивного формування представлений композит був відтворений у гнучкі колектори струму необхідної форми та товщини.

Висновки до розділу 4.

У четвертому розділі дисертаційного дослідження було розроблено технології одержання композитних матеріалів для симетричних та гібридних конденсаторів, що використовують в якості електроліту апротонні органічні розчинники та іонні рідини. У роботі досліджувалися композитні матеріали різного складу для розробки високоенергоємних гібридних електрохімічних конденсаторів з питомою енергією понад 80 Вт·год/кг без урахування маси корпусу ЕК. В дисертаційному дослідженні особлива увага приділяється розробці технології одержання композитних матеріалів для електрохімічних конденсаторів з використанням вуглецевих матеріалів українського виробництва. Удосконалено технологічні аспекти очистки вітчизняного графіту

Заваллівського родовища, за допомогою якої було одержано матеріал з вмістом домішок не перевищуючим 0,05%. Поряд з цим також було удосконалено технологію одержання хімічно чистого графіту, отриманого після утилізації відпрацьованих літій-залізо-фосфатних акумуляторів. У роботі вперше отримані комплексні дані про закономірності впливу гранулометричного складу природного графіту та природи полімерів на формування електроактивних матеріалів анодів гібридних електрохімічних конденсаторів. Запропоновано експрес-метод оцінки складу тонких покриттів, що формуються на металевому колекторі струму, на основі аналізу змін електропровідності та адгезії.

У роботі розроблено технологію виготовлення композитних матеріалів для електрохімічних конденсаторів з використанням іонної рідини 1-бутил-1-метилпіролідиній - біс(трифторметилсульфоніл) ($\text{Pyr}_{14}\text{TFSI}$). До основних переваг використання такого електроліту є негорючість, низька токсичність та високі енергетичні характеристики. У роботі досліджена кінетика інтеркалювання катіонів іонної рідини в полімерний композиційний матеріал на основі графіту, визначено, що рівень інтеркалювання іонів збільшується (до 240 мАгод/кг) зі зменшенням розміру частинок графіту та зниженням кількості дефектів на його поверхні. Вперше виявлено залежність швидкості інтеркалювання іонів іонної рідини в графіт від природи та концентрації полімеру, а також причини інгібування поверхні графіту продуктами розкладу іонної рідини.

Для створення гібридних електрохімічних конденсаторів високої енергоємності були проведені дослідження, спрямовані на пошук оптимальної технології виготовлення електродів гібридних суперконденсаторів на основі сполук літію: титанату літію $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$. Розроблена технологія дозволяє отримувати зразки, що забезпечують показники енергоємності в понад 60 Вт·год/кг. Одержані характеристики в десять разів перевищують традиційні електрохімічні конденсатори.

Досліджено характеристики мембранного композитного матеріалу, отриманого електроформуванням полівініліденфториду. Отриманий матеріал представляє собою структурно складний композит, що складається з нановолокон полівініліденфториду розміром від 700 нм, розташованих у вигляді мережі. Така мембрана має високу поверхневу площу, пористу структуру та високу міцність. Отримані сепаратори порівняно з комерційними зразками. Результати досліджень показали, що мембранний композит краще змочується електролітом та має в 8-10 разів менший опір, що дозволяє використовувати його в електрохімічних конденсаторах.

Було запропоновано використання гнучкого електрохімічного конденсатора на основі струмопровідного композиту з термопластичного поліуретану LARIPUR-LPR5925 наповненого вуглецевими нанотрубками. За допомогою методу адитивного формування представлений композит був відтворений у гнучкі колектори струму необхідної форми та товщини.

РОЗДІЛ 5

МАЛОГАБАРИТНІ СИСТЕМИ РЕЗЕРВНОГО ЕЛЕКТРОЖИВЛЕННЯ НА ОСНОВІ ЕЛЕКТРОХІМІЧНИХ КОНДЕНСАТОРІВ

5.1 Інтеграція електрохімічного конденсатора з п'єзоелектричним елементом

Енергетична незалежність є однією із пріоритетних задач сучасної економіки. В першу чергу це пов'язано зі обмеженістю природних запасів горючих джерел енергії та корисних копалин, які необхідні для виробництва акумуляторів. Звичайно, класичні відновлювальні джерела енергії активно використовують однак йде пошук нових джерел генерації та акумулювання енергії. Одним із таких напрямів є збір енергії з оточуючого навантаження за допомогою п'єзоелектричних елементів, пристроїв, що виробляють електричний струм при механічному навантаженні. Особливо цікавим напрямком є накопичення енергії під час життєдіяльності людини (рис. 5.1). Для цього в ряді досліджень було запропоновано інтеграцію п'єзоелектричних елементів в одяг чи взуття [218-220]. Згодом було запропоновано використання такого збору енергії для солдат, завдяки чому вони зможуть забезпечувати живлення своїх малопотужних пристроїв, таких як GPS трекери та інші сенсори [221].

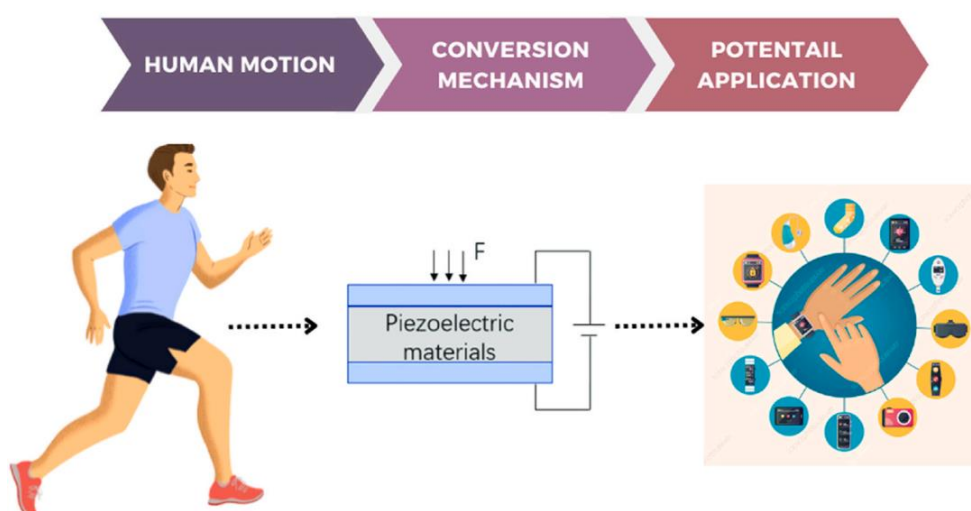


Рисунок 5.1 - Схематичне зображення принципу збору енергії внаслідок механічного руху людини [221].

Оскільки п'єзоелемент лише виробляє струм, то для її накопичення необхідна комбінація такого елемента з хімічним джерелом струму. Частіше всього для зберігання енергії використовуються акумулятори, які мають ряд недоліків, таких як низька питома потужність, обмежена тривалість роботи і порівняно погана ефективність при накопиченні імпульсної енергії від п'єзоелектричного генератора. Тому у роботі було запропоновано використанням електрохімічних конденсаторів, оскільки вони можуть ефективно зберігати імпульсну енергію завдяки своїй високій потужності, ефективності циклювання та тривалому режимі роботи в десятки тисяч циклів.

На першому етапі нашого дослідження спільно з колегами з Болонського університету було проведено розробку електричної схеми інтеграції п'єзоелектричного генератора з електрохімічним конденсатором, а також моделювання ефективності такої схеми. Було запропоновано використання класичної схеми з діоним мостом (рис. 5.2).

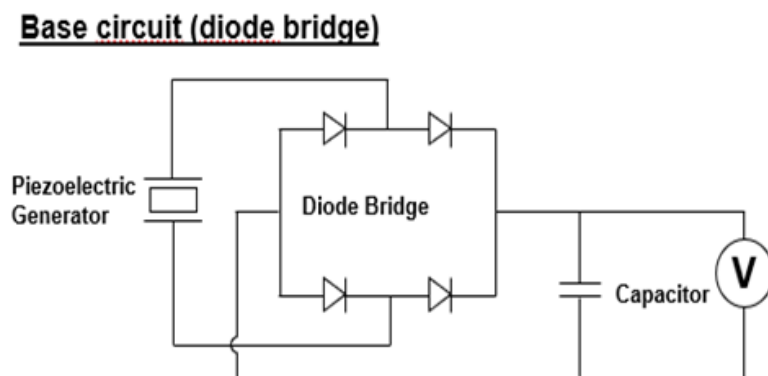


Рисунок 5.2 – Схема інтеграції п'єзоелементу з електрохімічним конденсатором

Результати моделювання такої схеми приведені в таблиці 5.1. Було прораховано дві зарядні залежності конденсатора п'єзоелементом. Відповідно до першої ємність заряджання становить 50 мкФ, час становив 105 секунд, а отримана енергія відповідно 3 мДж. Модель №2, де задавалась напруга в 5,6 В, показує зарядний час в 1,2 с та енергія в 0,4 Дж.

Таблиця 5.1 – Моделювання інтеграції п'єзоелементу з електрохімічним конденсатором

| Характеристика | C, мкФ | Час заряду с | Енергія, мДж |
|----------------|--------------|----------------------|--------------|
| Модель №1 | 50 | 105 | 3 |
| Характеристика | Час заряду с | U _{max} , В | Енергія, мДж |
| Модель №1 | 1,2 | 5,6 | 406,1 |

На основі отриманої електричної схеми та проведеного моделювання було реалізовано інтеграцію гібридного електрохімічного конденсатора у портативну систему живлення з п'єзоелементом. Негативний електрод конденсатора готували з використанням вітчизняного графіту марки ГАК-2 (чистота 99,98%), позитивний – на основі активованого вугілля марки УР-80F. У якості електроліту використовували іонну рідину Pyr14TFSI. Для підвищення загальних характеристик ЕК використовували мембранний сепаратор на основі волокон ПВДФ.

Прототип п'єзоелектричного генератора включав шість дисків PZT діаметром 27 мм у зразках взуття, що забезпечувало 25 мВт генерованої потужності під час руху людини (рис 5.3).



Рисунок 5.3 – Зовнішній вигляд прототипу п'єзоелектричного генератора в зразку взуття.

Розроблена система була досліджена щодо оцінки можливості зарядки гібридних конденсаторі за допомогою схеми на рис. 5.2. ЕК спочатку був розряджений до 0 В, а потім підключений до виходу устілки. Ефективність заряджання конденсатора на основі активованого вугілля та іонної рідини ємністю 2Ф спостерігали до 5000 кроків з інтервалами кроків під час бігу (приблизно 4 м/с). Під час руху на виході діодного мосту спостерігалися кілька падінь напруги, які могли бути спричинені коливаннями потужності (через матеріал устілки, гнучкість, місця пайки тощо) і зміною внутрішнього опору конденсатора малої ємності. На рисунку 5.4 показано продуктивність зарядки ЕК під час ходьби.

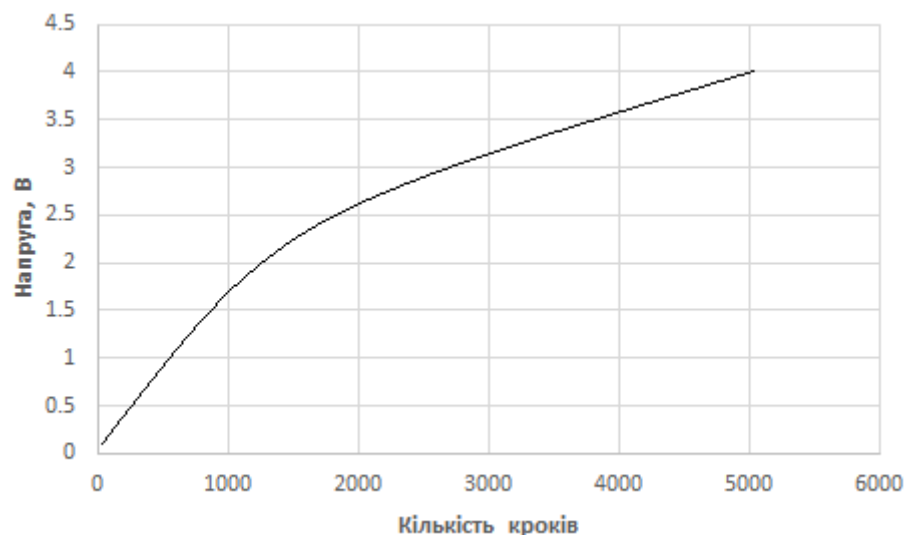


Рисунок 5.4 - Продуктивність зарядки конденсатора ємністю 2Ф.

Устілка для збору енергії успішно перетворювала кінетичну енергію від ударів стопи. Характеристики зарядки були використані для оцінки загальної кількості кроків, необхідних для повного заряджання конденсатора під час руху. Для зарядки конденсатора знадобилося близько 1800 кроків, щоб підвищити напругу від 0 до 2 В, але для подальшого підвищення напруги до 4 В знадобилося більше кроків (3200). Це може бути наслідком нелінійності вольт-амперних характеристик конденсатора. Крім того, різні тиски, прикладені до PZT під час ходи, могли зіграти роль при зарядженні ЕК..

Апробація малогабаритної резервної системи виявила декілька обмежень особливостей її реалізації. По-перше, вибрані перетворювачі були керамічного типу, які є недорогими та легко доступними. Гнучкі п'єзоелектричні перетворювачі на основі PVDF, розроблені колегами з Болонського університету в рамках проекту НАТО, є більш стабільними, однак мали меншу потужність генерації електроенергії. Також їхня вартість значно вища. Такі перетворювачі можуть бути розглянуті в майбутніх дослідженнях після покращення їхніх електричних характеристик. По-друге, для зменшення падіння напруги до мінімального рівня електронні компоненти повинні бути оптимізовані, а також застосовані DC-DC перетворювачі. По-третє, було виявлено, що збільшення точок з'єднання керамічних дисків призводить до покращення стабільності вихідної потужності. Тому електрична схема з'єднання PZT генератора потребує ретельного доопрацювання. Як видно з результатів випробувань, тиск змінюється в різних місцях устілки, що викликає проблему синхронізації PZT генераторів. Ця проблема частково була вирішена підбором матеріалу устілки, котрий рівномірно розподіляв механічну енергію на різні PZT генератори.

Як висовок, можна зазначити, що в роботі продемонстрована принципова можливість реалізації малогабаритної резервної системи електроживлення на основі конденсатора. Запропонована система може бути використана для генерації електричної енергії та зарядження малопотужних портативних пристроїв.

5.2 Інтеграція електрохімічних конденсаторів з Li-CF_x елементом

Розвиток радіотехніки, електроніки, засобів комунікації вимагає використання джерел струму з високими питомими електричними характеристиками. У роботі досліджена можливість використання літєвих елементів системи Li-поліфторвуглець в умовах жорсткого розряду.

Вихідними даними випробування було, що джерело струму повинно розряджатися протягом 96 годин (350 тис. сек) у імпульсному режимі розряду, а

питома ємність поліфторвуглецю має становити не менше 700 мА·год/г. Середня потужність імпульсного розряду була задана в 200 Вт на кілограм поліфторвуглецевого матеріалу, а максимальна питома потужність імпульсного розряду досягала 2000 Вт на кілограм поліфторвуглецевого матеріалу. Тривалість імпульсів коливалася від 1 до 5 хвилин. На рисунку 5.5 зображена діаграма навантаження літійових елементів.

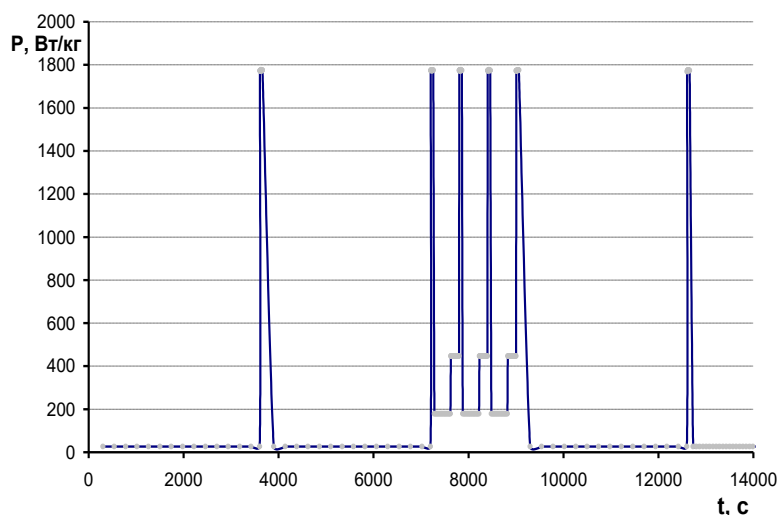


Рисунок 5.5 - Зміна розрядної потужності в режимі 96 годинного розряду Li-CF_x

У роботі досліджувались літійові елементи на основі розроблених композитів поліфторвуглецю (Li/CF_x), що мають високу енергетичну щільність для застосування у широкому спектрі систем енергозбереження, включаючи військове обладнання та медичні пристрої. У роботі розроблені композитні електроди $(\text{CF}_x)_n$ з ПТФЕ та електропровідною добавкою (сажа С65). У роботі було випробувано лабораторні елементи типорозміру BR2016 (діаметром 20 мм та товщиною 1,6 мм). Розрядна крива при номінальному струмі розряду (0,1 мА) наведена на рис. 5,6. Досліджені зразки поліфторвуглецю мали питому ємність 900 мАгод/г (рис. 5.6) та дуже низький рівень саморозряд (менше 0,5% на рік).

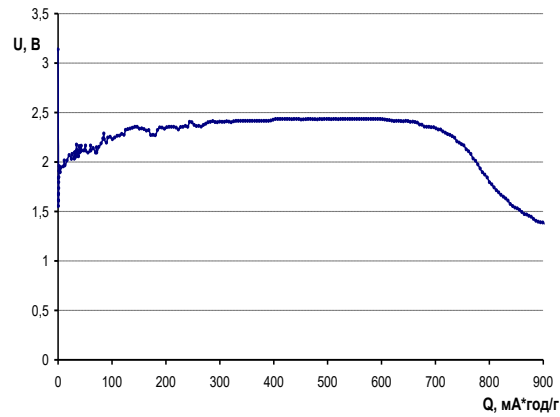


Рисунок 5.6 – Розрядна крива елемента BR2016, струм 0,1 мА

Як показано на рисунку 5.7 відбувається різке падіння напруги елемента до нульового значення при розряді струмом 2 мА. Отже елемент не може жити електронні пристрої при накладанні імпульсу з вказаною силою струму.

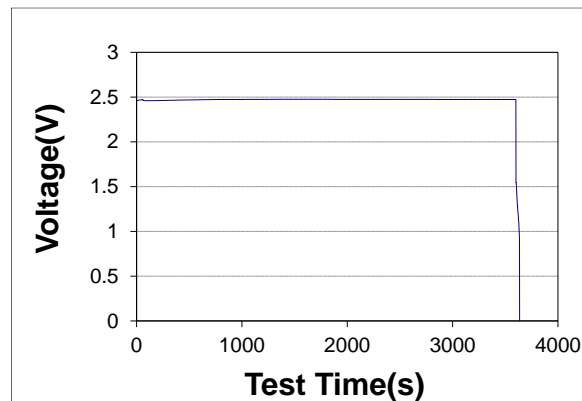


Рисунок 5.7 – Падіння напруги елемента BR2016 при розряді струмом 2 мА

З метою підвищення вихідної потужності елементів BR2016 запропоновано її поєднати з вискоємним гібридним конденсатором (рисунок 5.8).

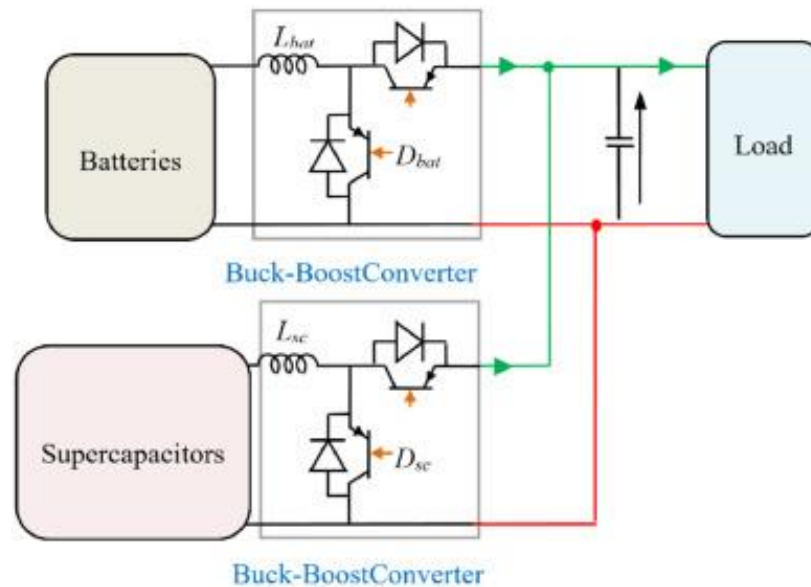


Рисунок 5.8 – Теоретична схема з'єднання ЕК та акумуляторів [185].

У роботі запропонована малогабаритна резервна система, яка забезпечує стабільну роботу елемента BR2016 під час розряду імпульсним струмом, що понад 30 разів вище номінального струму розряду.

У гібридній енергетичній системі значення ємності суперконденсатора впливає на ефективність системи під час імпульсного навантаження. Тому саме асиметричні електрохімічні конденсатори можуть бути ефективно використані для таких систем. Тестування гібридних систем показало, що електрохімічний конденсатор (описаний в розділі ...) на основі графіту тв іонної рілини з максимальною робочою напругою 4,0 В можуть бути успішно інтегровані в резервну систему електроживлення на основі літієвого елемента BR2016.

Розроблена гібридна енергетична система була проаналізована щодо енергетичної ефективності під час імпульсного імпульсного розряду згідно з вище наведеного протоколу випробування.

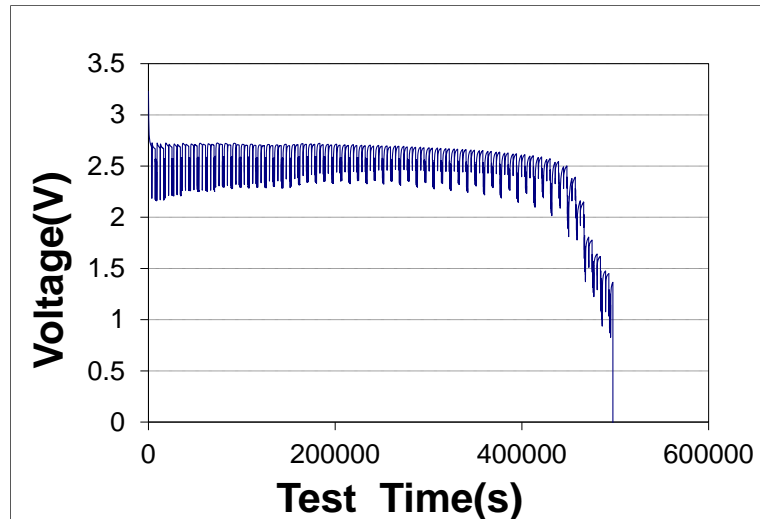


Рисунок 5.9 - Розряд елемента BR2016 в режимі імпульсного розряду амплітудою в 20 мВт з паралельним включенням конденсатора ємністю 20 Ф.

Наведені на рисунку 5.9 результати випробування демонструють, що система на основі батареї BR2016 та гібридного електрохімічного конденсатора ємністю в 20 Ф, забезпечує повний розряд елемента в режимі імпульсного розряду амплітудою в 20 мВт.

Висновки до розділу 5.

У п'ятому розділі дисертації показані технологічні аспекти формування гібридних систем резервного живлення на основі розроблених електрохімічних конденсаторів. Запропонована електрична модель, що дозволяє аналізувати інтеграцію електрохімічних конденсаторів з електрогенеруючими елементами, такими як п'єзоелементи та літієві джерела струму. Було реалізовано інтеграцію електрохімічних конденсаторів у портативну систему живлення з п'єзогенеруючим елементом. Прототип п'єзоелектричного генератора включав шість дисків PZT діаметром 27 мм у зразках взуття, що забезпечувало 25 мВт генерованої потужності під час руху людини.

У роботі досліджувались літієві елементи на основі розроблених композитів поліфторвуглецю (Li/CF_x). Розроблена гібридна енергетична система була проаналізована щодо енергетичної ефективності під час імпульсного навантаження протягом 30 с на рівні 200 Вт на 1 кг CF_x.

Випробовування прототипу системи на основі літійового елемента BR2016 та гібридного електрохімічного конденсатора, підтвердили можливість розряду елемента BR2016 в режимі пульсуючого розряду амплітудою в 20 мВт.

ЗАГАЛЬНІ ВИСНОВКИ

В процесі виконання дисертаційної роботи було вирішено важливе науково-прикладне завдання, а саме розробка технології одержання композитних матеріалів для електрохімічних конденсаторів високої енергоємності.

1. Визначено технологічні параметри виготовлення електродних композицій для електрохімічних конденсаторів на основі електроактивних матеріалів та різних полімерів. Встановлено, що полівініліденфлуорид (ПВДФ) зменшує питому поверхню активованого вугілля до 50%, тому його застосування для електродів електрохімічних конденсаторів є обмеженим. Політетрафторетилен (ПТФЕ) підвищує гідрофобність активного матеріалу, тому його вміст у композиті не повинен перевищувати 5%. Запропонована комбінація карбоксиметилцелюлози (КМЦ) з молекулярною масою 400 000 г/моль та стирол-бутадієнового каучуку (СБК) у співвідношенні 1:1 і вмістом в композиті до 6% забезпечує максимальну механічну стійкість та еластичність електродів і практично не зменшує питому поверхню активованого вугілля.
2. Встановлено, що окислення активованого вугілля з метою формування функціональних груп дозволяє суттєво збільшити величину електроадсорбції водню та підвищити питому ємність активованого вугілля до 1000 Ф/г у кислотному електроліті. В лужних електролітах окислене активоване вугілля менш ефективно щодо електроадсорбції водню. Для реалізації асиметричного конденсатора з лужним електролітом був одержаний адсорбуючий водень сплав $MmNi_{3.6}Co_{0.7}Mn_{0.3}Al_{0.4}$. Асиметричні конденсатори, побудовані на матеріалах, що адсорбують водень, мали енергоємність до 45 Вт·год/кг (без урахування маси корпусу) та максимальну напругу 1,6 В.
3. У роботі розроблено технологію отримання композитних матеріалів для високоенергоємних гібридних електрохімічних конденсаторів з питомою енергією до 80 Вт·год/кг (без урахування маси корпусу) з апротонним

органічним розчинником в якості електроліту. Композитні матеріали одержані з використанням очищеного вітчизняного графіту. Удосконалено технологічні аспекти очищення вітчизняного графіту Заваллівського родовища, завдяки чому було одержано матеріал з вмістом домішок, що не перевищує 0,05%. Також було апробована технологія одержання хімічно чистого графіту, отриманого після утилізації відпрацьованих літій-залізо-фосфатних акумуляторів. Цей графіт використано як вторинну сировину для додавання в аноди конденсаторів.

4. Для пожежобезпечних електрохімічних конденсаторів створені композитні матеріали на основі титанату літію ($\text{Li}_4\text{T}_{15}\text{O}_{12}$). Розроблена технологія дозволяє отримувати зразки, що забезпечують показники енергоємності гібридних конденсаторів до 60 Вт·год/кг.
5. Розроблена технологія виготовлення композитних матеріалів для електрохімічних конденсаторів з використанням іонної рідини. На основі досліджень рекомендовано використання 1-бутил-1-метилпіролідиній - біс(трифторметилсульфоніл) (Pyr14TFSI).
6. У роботі досліджена кінетика інтеркалювання катіонів іонної рідини в полімерний композиційний матеріал на основі графіту, визначено, що рівень інтеркалювання іонів збільшується до 240 мАгод/кг зі зменшенням розміру частинок графіту та зниженням кількості дефектів на його поверхні. Визначено, що причина пасивації поверхні графіту є розклад іонної рідини.
7. Визначено характеристики мембранного композитного матеріалу, отриманого електроформуванням полівініліденфториду у формі нановолокон розміром від 700 нм, розташованих у вигляді сітки. Встановлено, що мембранний композит краще змочується електролітом на основі іонної рідини та має в 8-10 разів менший опір, ніж комерційний сепаратор (Celgard 2400).
8. Реалізований гнучкий електрохімічний конденсатор на основі струмопровідного композиту з термопластичного поліуретану LARIPUR-LPR5925 наповненого вуглецевими нанотрубками, що був виготовлений за допомогою методу адитивного формування.

9. У роботі запропонована та експериментально втілена ідея малогабаритної резервної системи електроживлення на основі п'єзоелектричного генератора, що включав шість дисків PZT діаметром 27 мм у взутті, що забезпечувало 25 мВт генерованої потужності під час руху людини. Встановлена можливість зарядження конденсатора на основі під час ходьби до 5000 кроків.
10. У роботі продемонстрована принципова можливість реалізації малогабаритної резервної системи електроживлення на основі літєвих елементів з використанням композитів поліфторвуглецю. Прототип системи, створений на основі батареї BR2016 та гібридного електрохімічного конденсатора ємністю 20 Ф, забезпечував розряд літєвої батареї BR2016 в режимі пульсуючого розряду амплітудою 20 мВт.

СПИСОК ЛІТЕРАТУРНИХ ДЖЕРЕЛ

1. Díaz-González, F.; Sumper, A.; Gomis-Bellmunt, O.; Villafáfila-Robles, R. A review of energy storage technologies for wind power applications. *Renewable & Sustainable Energy Reviews* **2012**, *16* (4), 2154–2171. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2012.01.029>.
2. Zou, Y.; Hu, X.; Ma, H.; Li, S. E. Combined State of Charge and State of Health estimation over lithium-ion battery cell cycle lifespan for electric vehicles. *Journal of Power Sources* **2015**, *273*, 793–803. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2014.09.146>.
3. Cao, N. J.; Emadi, A. A New Battery/UltraCapacitor Hybrid Energy Storage System for Electric, Hybrid, and Plug-In Hybrid Electric Vehicles. *IEEE Transactions on Power Electronics* **2012**, *27* (1), 122–132. <https://doi.org/10.1109/tpel.2011.2151206>.
4. Tie, S. F.; Tan, C. W. A review of energy sources and energy management system in electric vehicles. *Renewable & Sustainable Energy Reviews* **2013**, *20*, 82–102. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2012.11.077>.
5. Wang, J.; Liu, P.; Hicks-Garner, J.; Sherman, E.; Soukiazian, S.; Verbrugge, M.; Tataria, H.; Musser, J.; Finamore, P. Cycle-life model for graphite-LiFePO₄ cells. *Journal of Power Sources* **2011**, *196* (8), 3942–3948. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2010.11.134>.
6. Dixon, J.; Nakashima, I.; Arcos, E. F.; Ortuzar, M. Electric Vehicle Using a Combination of Ultracapacitors and ZEBRA Battery. *IEEE Transactions on Industrial Electronics* **2010**, *57* (3), 943–949. <https://doi.org/10.1109/tie.2009.2027920>.
7. Thounthong, P.; Rael, S.; Davat, B. Control Strategy of Fuel Cell and Supercapacitors Association for a Distributed Generation System. *IEEE Transactions on Industrial Electronics* **2007**, *54* (6), 3225–3233. <https://doi.org/10.1109/tie.2007.896477>.

8. Bullard, G. L.; Sierra-Alcazar, H. B.; Lee, H. L.; Morris, J. L. Operating principles of the ultracapacitor. *IEEE Transactions on Magnetics* **1989**, *25* (1), 102–106. <https://doi.org/10.1109/20.22515>.
9. Santucci, A.; Sornioti, A.; Lekakou, C. Power split strategies for hybrid energy storage systems for vehicular applications. *Journal of Power Sources* **2014**, *258*, 395–407. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2014.01.118>.
10. Endo, M.; Takeda, T.; Kim, Y. J.; Koshiba, K.; Ishii, K. High Power Electric Double Layer Capacitor (EDLC's); from Operating Principle to Pore Size Control in Advanced Activated Carbons. *Carbon Letters* **2001**, *1* (3), 117–128.
11. Zhong, C.; Deng, Y.; Hu, W.; Qiao, J.; Zhang, L.; Zhang, J. A review of electrolyte materials and compositions for electrochemical supercapacitors. *Chemical Society Reviews* **2015**, *44* (21), 7484–7539. <https://doi.org/10.1039/c5cs00303b>.
12. Wang, Y.; Zhang, L.; Hou, H.; Xu, W.; Duan, G.; He, S.; Liu, K.; Jiang, S. Recent progress in carbon-based materials for supercapacitor electrodes: a review. *Journal of Materials Science* **2020**, *56* (1), 173–200. <https://doi.org/10.1007/s10853-020-05157-6>.
13. Weinstein, L.; Dash, R. Supercapacitor carbons. *Materials Today* **2013**, *16* (10), 356–357. <https://doi.org/10.1016/j.mattod.2013.09.005>.
14. Fu, L.; Qu, Q.; Holze, R.; Kondratiev, V. V.; Wu, Y. Composites of metal oxides and intrinsically conducting polymers as supercapacitor electrode materials: the best of both worlds? *Journal of Materials Chemistry. A* **2019**, *7* (25), 14937–14970. <https://doi.org/10.1039/c8ta10587a>.
15. Liu, L.; Niu, Z.; Chen, J. Unconventional supercapacitors from nanocarbon-based electrode materials to device configurations. *Chemical Society Reviews* **2016**, *45* (15), 4340–4363. <https://doi.org/10.1039/c6cs00041j>.
16. Wang, Y.; Song, Y.; Xia, Y. Electrochemical capacitors: mechanism, materials, systems, characterization and applications. *Chemical Society Reviews* **2016**, *45* (21), 5925–5950. <https://doi.org/10.1039/c5cs00580a>.

17. Wang, F.; Wu, X.; Yuan, X.; Liu, Z.; Zhang, Y.; Fu, L.; Zhu, Y.; Zhou, Q.; Wu, Y.; Huang, W. Latest advances in supercapacitors: from new electrode materials to novel device designs. *Chemical Society Reviews* **2017**, *46* (22), 6816–6854. <https://doi.org/10.1039/c7cs00205j>.
18. Zhang, L. L.; Zhao, X. S. Carbon-based materials as supercapacitor electrodes. *Chemical Society Reviews* **2009**, *38* (9), 2520. <https://doi.org/10.1039/b813846j>.
19. Zhai, Z.; Zhang, L.; Du, T.; Ren, B.; Xu, Y.; Wang, S.; Miao, J.; Liu, Z. A review of carbon materials for supercapacitors. *Materials & Design* **2022**, *221*, 111017. <https://doi.org/10.1016/j.matdes.2022.111017>.
20. Winter, M.; Brodd, R. J. What Are Batteries, Fuel Cells, and Supercapacitors? *Chemical Reviews* **2004**, *104* (10), 4245–4270. <https://doi.org/10.1021/cr020730k>.
21. Conway, B. E. *Electrochemical Supercapacitors : Scientific Fundamentals and Technological Applications*; 2013.
22. The Ethics of Dual-Use Research. In *Springer eBooks*; 2008; pp 31–38. https://doi.org/10.1007/978-1-4020-8312-9_3.
23. Wang, Y.; Wei, H.; Wang, J.; Liu, J.; Guo, J.; Zhang, X.; Weeks, B. L.; Shen, T. D.; Wei, S.; Guo, Z. Electropolymerized polyaniline/manganese iron oxide hybrids with an enhanced color switching response and electrochemical energy storage. *Journal of Materials Chemistry. A* **2015**, *3* (41), 20778–20790. <https://doi.org/10.1039/c5ta04439a>.
24. Kumar, V.; A new configuration for enhanced integration of a battery-ultracapacitor system. *Renewable Energy* **2024**, 120708. <https://doi.org/10.1016/j.renene.2024.120708>.
25. Zhang, S.; Pan, N. Supercapacitors Performance Evaluation. *Advanced Energy Materials* **2014**, *5* (6). <https://doi.org/10.1002/aenm.201401401>.
26. Kim, J. W.; Augustyn, V.; Dunn, B. The Effect of Crystallinity on the Rapid Pseudocapacitive Response of Nb₂O₅. *Advanced Energy Materials* **2011**, *2* (1), 141–148. <https://doi.org/10.1002/aenm.201100494>.

27. Yu, M.; Wang, Z.; Han, Y.; Tong, Y.; Lu, X.; Yang, S. Recent progress in the development of anodes for asymmetric supercapacitors. *Journal of Materials Chemistry. A* **2016**, *4* (13), 4634–4658. <https://doi.org/10.1039/c5ta10542k>.
28. Lien, C.-W.; Vedhanarayanan, B.; Chen, J.-H.; Lin, J.-Y.; Tsai, H.-H.; Shao, L.-D.; Lin, T.-W. Optimization of acetonitrile/water content in hybrid deep eutectic solvent for graphene/MoS₂ hydrogel-based supercapacitors. *Chemical Engineering Journal* **2021**, *405*, 126706. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2020.126706>.
29. Augustyn, V.; Simon, P.; Dunn, B. Pseudocapacitive oxide materials for high-rate electrochemical energy storage. *Energy & Environmental Science* **2014**, *7* (5), 1597. <https://doi.org/10.1039/c3ee44164d>.
30. Chen, G. Z. Linear and non-linear pseudocapacitances with or without diffusion control. *Progress in Natural Science/Progress in Natural Science* **2021**, *31* (6), 792–800. <https://doi.org/10.1016/j.pnsc.2021.10.011>.
31. Chen, R.; Yu, M.; Sahu, R. P.; Puri, I. K.; Zhitomirsky, I. The Development of Pseudocapacitor Electrodes and Devices with High Active Mass Loading. *Advanced Energy Materials* **2020**, *10* (20). <https://doi.org/10.1002/aenm.201903848>.
32. Fleischmann, S.; Mitchell, J. B.; Wang, R.; Zhan, C.; Jiang, D.-E.; Presser, V.; Augustyn, V. Pseudocapacitance: From Fundamental Understanding to High Power Energy Storage Materials. *Chemical Reviews* **2020**, *120* (14), 6738–6782. <https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.0c00170>.
33. Eftekhari, A.; Mohamedi, M. Tailoring pseudocapacitive materials from a mechanistic perspective. *Materials Today Energy* **2017**, *6*, 211–229. <https://doi.org/10.1016/j.mtener.2017.10.009>.
34. Zhang, C.; Xie, Y.; Zhao, M.; Pentecost, A. E.; Ling, Z.; Wang, J.; Long, D.; Ling, L.; Qiao, W. Enhanced Electrochemical Performance of Hydrated RuO₂/Mesoporous Carbon Nanocomposites via Nitrogen Doping. *ACS Applied Materials & Interfaces* **2014**, *6* (12), 9751–9759. <https://doi.org/10.1021/am502173x>.

35. Zhao, Z.; Xia, K.; Hou, Y.; Zhang, Q.; Ye, Z.; Lu, J. Designing flexible, smart and self-sustainable supercapacitors for portable/wearable electronics: from conductive polymers. *Chemical Society Reviews* **2021**, *50* (22), 12702–12743. <https://doi.org/10.1039/d1cs00800e>.
36. Snook, G. A.; Kao, P.; Best, A. S. Conducting-polymer-based supercapacitor devices and electrodes. *Journal of Power Sources* **2011**, *196* (1), 1–12. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2010.06.084>.
37. Huang, Y.; Zhong, M.; Shi, F.; Liu, X.; Tang, Z.; Wang, Y.; Huang, Y.; Hou, H.; Xie, X.; Zhi, C. An Intrinsically Stretchable and Compressible Supercapacitor Containing a Polyacrylamide Hydrogel Electrolyte. *Angewandte Chemie* **2017**, *56* (31), 9141–9145. <https://doi.org/10.1002/anie.201705212>.
38. Maletin, Y.; Strelko, V.; Stryzhakova, N.; Zelinsky, S.; Rozhenko, A. B.; Gromadsky, D.; Volkov, V.; Tychina, S.; Gozhenko, O.; Drobny, D. Carbon Based Electrochemical Double Layer Capacitors of Low Internal Resistance. *Energy and Environment Research* **2013**, *3* (2). <https://doi.org/10.5539/eer.v3n2p156>.
39. Iyer, M. S.; Rajangam, I. Biomass-derived porous carbon and colour-tunable graphene quantum dots for high-performance supercapacitor and selective probe for metal ion detection. *International Journal of Energy Research* **2022**, *46* (8), 10833–10843. <https://doi.org/10.1002/er.7883>.
40. Zhang, F.; Tang, J.; Shinya, N.; Qin, L.-C. Hybrid graphene electrodes for supercapacitors of high energy density. *Chemical Physics Letters* **2013**, *584*, 124–129. <https://doi.org/10.1016/j.cplett.2013.08.021>.
41. Zheng, C.; Zhou, X.; Cao, H.; Wang, G.; Liu, Z. Synthesis of porous graphene/activated carbon composite with high packing density and large specific surface area for supercapacitor electrode material. *Journal of Power Sources* **2014**, *258*, 290–296. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2014.01.056>.
42. Suberu, M. Y.; Mustafa, M. W.; Bashir, N. Energy storage systems for renewable energy power sector integration and mitigation of intermittency.

- Renewable & Sustainable Energy Reviews* **2014**, *35*, 499–514.
<https://doi.org/10.1016/j.rser.2014.04.009>.
43. Bhattacharya, M.; Paramati, S. R.; Ozturk, I.; Bhattacharya, S. The effect of renewable energy consumption on economic growth: Evidence from top 38 countries. *Applied Energy* **2016**, *162*, 733–741.
<https://doi.org/10.1016/j.apenergy.2015.10.104>.
44. Jain, A.; Aravindan, V.; Jayaraman, S.; Kumar, P. S.; Balasubramanian, R.; Ramakrishna, S.; Madhavi, S.; Srinivasan, M. P. Activated carbons derived from coconut shells as high energy density cathode material for Li-ion capacitors. *Scientific Reports* **2013**, *3* (1). <https://doi.org/10.1038/srep03002>.
45. Puthusseri, D.; Aravindan, V.; Anothumakkool, B.; Kurungot, S.; Madhavi, S.; Ogale, S. From Waste Paper Basket to Solid State and Li-HEC Ultracapacitor Electrodes: A Value Added Journey for Shredded Office Paper. *Small* **2014**, *10* (21), 4395–4402. <https://doi.org/10.1002/sml.201401041>.
46. Lu, Y.; Zhang, S.; Yin, J.; Bai, C.; Zhang, J.; Li, Y.; Yang, Y.; Ge, Z.; Zhang, M.; Wei, L.; Ma, M.; Ma, Y.; Chen, Y. Data on high performance supercapacitors based on mesoporous activated carbon materials with ultrahigh mesopore volume and effective specific surface area. *Data in Brief* **2018**, *18*, 1448–1456. <https://doi.org/10.1016/j.dib.2018.04.057>.
47. Li, B.; Dai, F.; Xiao, Q.; Yang, L.; Shen, J.; Zhang, C.; Cai, M. Nitrogen-doped activated carbon for a high energy hybrid supercapacitor. *Energy & Environmental Science* **2016**, *9* (1), 102–106.
<https://doi.org/10.1039/c5ee03149d>.
48. Rauhala, T.; Leis, J.; Kallio, T.; Vuorilehto, K. Lithium-ion capacitors using carbide-derived carbon as the positive electrode – A comparison of cells with graphite and Li₄Ti₅O₁₂ as the negative electrode. *Journal of Power Sources* **2016**, *331*, 156–166. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2016.09.010>.
49. Ahmed, S.; Ahmed, A.; Rafat, M. High rate performance supercapacitor based on Nb₂O₅ nanoparticles. *AIP Conference Proceedings* **2018**.
<https://doi.org/10.1063/1.5032585>.

50. Umar, A.; Raut, S. D.; Ibrahim, A. A.; Algadi, H.; Albargi, H.; Alsaiani, M. A.; Akhtar, M. S.; Qamar, M.; Baskoutas, S. Perforated Co₃O₄ nanosheets as high-performing supercapacitor material. *Electrochimica Acta* **2021**, *389*, 138661. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2021.138661>.
51. Khomenko, V.; Barsukov, V. Lithium-Ion Capacitor for Photovoltaic Energy System. *Materials Today: Proceedings* **2019**, *6*, 116–120. <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2018.10.083>.
52. Hu, X.; Deng, Z.; Suo, J.; Pan, Z. A high rate, high capacity and long life (LiMn₂O₄+AC)/Li₄Ti₅O₁₂ hybrid battery–supercapacitor. *Journal of Power Sources* **2009**, *187* (2), 635–639. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2008.11.033>.
53. Prabakaran, S. R. S.; Vimala, R.; Zainal, Z. Nanostructured mesoporous carbon as electrodes for supercapacitors. *Journal of Power Sources* **2006**, *161* (1), 730–736. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2006.03.074>.
54. Jonathan, B.; Jin, Y.; Delp, S. A.; Ben, C.; Zheng, J. P.; Jow, T. R.; Read, J. A. Lithium-Ion Capacitors and Hybrid Lithium-Ion Capacitors—Evaluation of Electrolyte Additives Under High Temperature Stress. *MRS Advances* **2019**, *4* (49), 2641–2649. <https://doi.org/10.1557/adv.2019.294>.
55. Li, S.; Wang, X. Micro Li-ion capacitor with activated carbon/graphite configuration for energy storage. *Journal of Power Sources* **2015**, *282*, 394–400. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2015.02.026>.
56. Zhang, X.; Wang, L.; Liu, W.; Li, C.; Wang, K.; Ma, Y. Recent Advances in MXenes for Lithium-Ion Capacitors. *ACS Omega* **2019**, *5* (1), 75–82. <https://doi.org/10.1021/acsomega.9b03662>.
57. Lee, S. W.; Yabuuchi, N.; Gallant, B. M.; Chen, S.; Kim, B.-S.; Hammond, P. T.; Shao-Horn, Y. High-power lithium batteries from functionalized carbon-nanotube electrodes. *Nature Nanotechnology* **2010**, *5* (7), 531–537. <https://doi.org/10.1038/nnano.2010.116>.
58. Shellikeri, A.; Watson, V. G.; Adams, D. L.; Kalu, E. E.; Zheng, J. P. Pre-Lithiation Treatment of Carbon Anodes Loaded with Different Li-Source

- Structures. *Meeting Abstracts/Meeting Abstracts (Electrochemical Society. CD-ROM)* **2017**, MA2017-01 (5), 334. <https://doi.org/10.1149/ma2017-01/5/334>.
59. Sivakkumar, S. R.; Pandolfo, A. G. Evaluation of lithium-ion capacitors assembled with pre-lithiated graphite anode and activated carbon cathode. *Electrochimica Acta* **2012**, *65*, 280–287. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2012.01.076>.
60. Kim, M.; Xu, F.; Lee, J. H.; Jung, C.; Hong, S. M.; Zhang, Q. M.; Koo, C. M. A fast and efficient pre-doping approach to high energy density lithium-ion hybrid capacitors. *Journal of Materials Chemistry. A* **2014**, *2* (26), 10029–10033. <https://doi.org/10.1039/c4ta00678j>.
61. Kim, H. J.; Choi, S.; Lee, S. J.; Seo, M. W.; Lee, J. G.; Deniz, E.; Lee, Y. J.; Kim, E. K.; Choi, J. W. Controlled Prelithiation of Silicon Monoxide for High Performance Lithium-Ion Rechargeable Full Cells. *Nano Letters* **2015**, *16* (1), 282–288. <https://doi.org/10.1021/acs.nanolett.5b03776>.
62. Li, Y.; Han, X.; Yi, T.; He, Y.; Li, X. Review and prospect of NiCo₂O₄-based composite materials for supercapacitor electrodes. *Journal of Energy Chemistry/Journal of Energy Chemistry* **2019**, *31*, 54–78. <https://doi.org/10.1016/j.jechem.2018.05.010>.
63. Ryu, M.; Hong, Y.-K.; Lee, S.-Y.; Park, J. H. Ultrahigh loading dry-process for solvent-free lithium-ion battery electrode fabrication. *Nature Communications* **2023**, *14* (1). <https://doi.org/10.1038/s41467-023-37009-7>.
64. Ho, M. Y.; Khiew, P. S.; Isa, D.; Tan, T. K.; Chiu, W. S.; Chia, C. H. A REVIEW OF METAL OXIDE COMPOSITE ELECTRODE MATERIALS FOR ELECTROCHEMICAL CAPACITORS. *Nano* **2014**, *09* (06), 1430002. <https://doi.org/10.1142/s1793292014300023>.
65. Borenstein, A.; Hanna, O.; Attias, R.; Luski, S.; Brousse, T. Carbon-based composite materials for supercapacitor electrodes: a review. *Journal of Materials Chemistry. A* **2017**, *5* (25), 12653–12672. <https://doi.org/10.1039/c7ta00863e>.

- 66.Liu, C.; Yu, Z.; Neff, D.; Zhamu, A.; Jang, B. Z. Graphene-Based Supercapacitor with an Ultrahigh Energy Density. *Nano Letters* **2010**, *10* (12), 4863–4868. <https://doi.org/10.1021/nl102661q>.
- 67.Vivekchand, S. R. C.; Rout, C. S.; Subrahmanyam, K. S.; Govindaraj, A.; Rao, C. N. R. Graphene-based electrochemical supercapacitors. *Journal of Chemical Sciences/Proceedings of the Indian Academy of Sciences. Chemical Sciences* **2008**, *120* (1), 9–13. <https://doi.org/10.1007/s12039-008-0002-7>.
- 68.Fernández, J. A.; Arulepp, M.; Leis, J.; Stoeckli, F.; Centeno, T. A. EDLC performance of carbide-derived carbons in aprotic and acidic electrolytes. *Electrochimica Acta* **2008**, *53* (24), 7111–7116. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2008.05.028>.
- 69.Simon, P.; Gogotsi, Y. G.; Dunn, B. Where Do Batteries End and Supercapacitors Begin? *Science* **2014**, *343* (6176), 1210–1211. <https://doi.org/10.1126/science.1249625>.
- 70.Largeot, C.; Portet, C.; Chmiola, J.; Taberna, P.-L.; Gogotsi, Y.; Simon, P. Relation between the Ion Size and Pore Size for an Electric Double-Layer Capacitor. *Journal of the American Chemical Society* **2008**, *130* (9), 2730–2731. <https://doi.org/10.1021/ja7106178>.
- 71.Peigney, A.; Laurent, Ch.; Flahaut, E.; Bacsá, R. R.; Rousset, A. Specific surface area of carbon nanotubes and bundles of carbon nanotubes. *Carbon* **2001**, *39* (4), 507–514. [https://doi.org/10.1016/s0008-6223\(00\)00155-x](https://doi.org/10.1016/s0008-6223(00)00155-x).
- 72.Zhu, Y.; Murali, S.; Stoller, M. D.; Ganesh, K. J.; Cai, W.; Ferreira, P. J.; Pirkle, A.; Wallace, R. M.; Cychosz, K. A.; Thommes, M.; Su, D.; Stach, E. A.; Ruoff, R. S. Carbon-Based Supercapacitors Produced by Activation of Graphene. *Science* **2011**, *332* (6037), 1537–1541. <https://doi.org/10.1126/science.1200770>.
- 73.Miller, J. R.; Outlaw, R. A.; Holloway, B. C. Graphene Double-Layer Capacitor with ac Line-Filtering Performance. *Science* **2010**, *329* (5999), 1637–1639. <https://doi.org/10.1126/science.1194372>.

74. Park, H. W.; Roh, K. C. Recent advances in and perspectives on pseudocapacitive materials for Supercapacitors—A review. *Journal of Power Sources* **2023**, 557, 232558. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2022.232558>.
75. Lamb, J. J.; Burheim, O. S. Lithium-Ion Capacitors: A Review of Design and Active Materials. *Energies* **2021**, 14 (4), 979. <https://doi.org/10.3390/en14040979>.
76. Linden, D.; Reddy, T. *Handbook of Batteries*; McGraw-Hill Professional, 2002.
77. Nitta, N.; Wu, F.; Lee, J. T.; Yushin, G. Li-ion battery materials: present and future. *Materials Today* **2015**, 18 (5), 252–264. <https://doi.org/10.1016/j.mattod.2014.10.040>.
78. Kaskhedikar, N. A.; Maier, J. Lithium Storage in Carbon Nanostructures. *Advanced Materials* **2009**, 21 (25–26), 2664–2680. <https://doi.org/10.1002/adma.200901079>.
79. Kaskhedikar, N. A.; Maier, J. Lithium Storage in Carbon Nanostructures. *Advanced Materials* **2009**, 21 (25–26), 2664–2680. <https://doi.org/10.1002/adma.200901079>.
80. Qi, Y.; Guo, H.; Hector, L. G.; Timmons, A. Threefold Increase in the Young's Modulus of Graphite Negative Electrode during Lithium Intercalation. *Journal of the Electrochemical Society* **2010**, 157 (5), A558. <https://doi.org/10.1149/1.3327913>.
81. Aurbach, D.; Markovsky, B.; Weissman, I.; Levi, E.; Ein-Eli, Y. On the correlation between surface chemistry and performance of graphite negative electrodes for Li ion batteries. *Electrochimica Acta* **1999**, 45 (1–2), 67–86. [https://doi.org/10.1016/s0013-4686\(99\)00194-2](https://doi.org/10.1016/s0013-4686(99)00194-2).
82. Billaud, D.; McRae, E.; Hérold, A. Synthesis and electrical resistivity of lithium-pyrographite intercalation compounds (stages I, II and III). *Materials Research Bulletin* **1979**, 14 (7), 857–864. [https://doi.org/10.1016/0025-5408\(79\)90149-1](https://doi.org/10.1016/0025-5408(79)90149-1).
83. Takami, N.; Hoshina, K.; Inagaki, H. Lithium Diffusion in Li_{4/3}Ti_{5/3}O₄ Particles during Insertion and Extraction. *Journal of the Electrochemical Society* **2011**, 158 (6), A725–A730. <https://doi.org/10.1149/1.3574037>.

84. Nozaki, H.; Nagaoka, K.; Hoshi, K.; Ohta, N.; Inagaki, M. Carbon-coated graphite for anode of lithium ion rechargeable batteries: Carbon coating conditions and precursors. *Journal of Power Sources* **2009**, *194* (1), 486–493. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2009.05.040>.
85. Wissler, M. Graphite and carbon powders for electrochemical applications. *Journal of Power Sources* **2006**, *156* (2), 142–150. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2006.02.064>.
86. Kaskhedikar, N. A.; Maier, J. Lithium Storage in Carbon Nanostructures. *Advanced Materials* **2009**, *21* (25–26), 2664–2680. <https://doi.org/10.1002/adma.200901079>.
87. Deshpande, R. D.; Li, J.; Cheng, Y.-T.; Verbrugge, M. W. Liquid Metal Alloys as Self-Healing Negative Electrodes for Lithium Ion Batteries. *Journal of the Electrochemical Society* **2011**, *158* (8), A845. <https://doi.org/10.1149/1.3591094>.
88. Baggetto, L.; Notten, P. H. L. Lithium-Ion (De)Insertion Reaction of Germanium Thin-Film Electrodes: An Electrochemical and In Situ XRD Study. *Journal of the Electrochemical Society* **2009**, *156* (3), A169. <https://doi.org/10.1149/1.3055984>.
89. Courtney, I. A.; Tse, J. S.; Mao, O.; Hafner, J.; Dahn, J. R. Ab initio calculation of the lithium-tin voltage profile. *Physical Review. B, Condensed Matter* **1998**, *58* (23), 15583–15588. <https://doi.org/10.1103/physrevb.58.15583>.
90. Deng, B.; Nakamura, H.; Zhang, Q.; Yoshio, M.; Xia, Y. Greatly improved elevated-temperature cycling behavior of $\text{Li}_{1+x}\text{Mg}_y\text{Mn}_{2-x-y}\text{O}_{4+\delta}$ spinels with controlled oxygen stoichiometry. *Electrochimica Acta* **2004**, *49* (11), 1823–1830. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2003.11.032>.
91. Kim, D. K.; Muralidharan, P.; Lee, H.-W.; Ruffo, R.; Yang, Y.; Chan, C. K.; Peng, H.; Huggins, R. A.; Cui, Y. Spinel LiMn_2O_4 Nanorods as Lithium Ion Battery Cathodes. *Nano Letters* **2008**, *8* (11), 3948–3952. <https://doi.org/10.1021/nl8024328>.

92. Lu, J.; Zhou, C.; Liu, Z.; Lee, K. S.; Lu, L. LiMn₂O₄ cathode materials with large porous structure and radial interior channels for lithium ion batteries. *Electrochimica Acta* **2016**, *212*, 553–560. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2016.07.013>.
93. Tao, H.; Fan, L.-Z.; Song, W.-L.; Wu, M.; He, X.; Qu, X. Hollow core–shell structured Si/C nanocomposites as high-performance anode materials for lithium-ion batteries. *Nanoscale* **2014**, *6* (6), 3138–3142. <https://doi.org/10.1039/c3nr03090c>.
94. Sun, Y. -k.; Yoon, C. S.; Oh, I. -h. Surface structural change of ZnO-coated LiNi_{0.5}Mn_{1.5}O₄ spinel as 5 V cathode materials at elevated temperatures. *Electrochimica Acta* **2003**, *48* (5), 503–506. [https://doi.org/10.1016/s0013-4686\(02\)00717-x](https://doi.org/10.1016/s0013-4686(02)00717-x).
95. Kakuda, T.; Uematsu, K.; Toda, K.; Sato, M. Electrochemical performance of Al-doped LiMn₂O₄ prepared by different methods in solid-state reaction. *Journal of Power Sources* **2007**, *167* (2), 499–503. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2007.01.035>.
96. Scharner, S.; Weppner, W.; Schmid-Beurmann, P. Evidence of Two-Phase Formation upon Lithium Insertion into the Li_{1.33}Ti_{1.67}O₄ Spinel. *Journal of the Electrochemical Society* **1999**, *146* (3), 857–861. <https://doi.org/10.1149/1.1391692>.
97. Wagemaker, M.; Simon, D. R.; Kelder, E. M.; Schoonman, J.; Ringpfeil, C.; Haake, U.; Lützenkirchen-Hecht, D.; Frahm, R.; Mulder, F. M. A Kinetic Two-Phase and Equilibrium Solid Solution in Spinel Li_{4+x}Ti₅O₁₂. *Advanced Materials* **2006**, *18* (23), 3169–3173. <https://doi.org/10.1002/adma.200601636>.
98. Colin, J.-F.; Godbole, V.; Novák, P. In situ neutron diffraction study of Li insertion in Li₄Ti₅O₁₂. *Electrochemistry Communications* **2010**, *12* (6), 804–807. <https://doi.org/10.1016/j.elecom.2010.03.038>.
99. Song, H.; Oh, Y.; Çakmakçı, N.; Jeong, Y. Effects of the aspect ratio of the conductive agent on the kinetic properties of lithium ion batteries. *RSC Advances* **2019**, *9* (70), 40883–40886. <https://doi.org/10.1039/c9ra09609d>.

100. Ahamad, S.; Gupta, A. A systematic study of kinetics in mesocarbon microbeads anodes in presence of nano-conductive additives. *Electrochimica Acta* **2019**, *297*, 916–928. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2018.12.006>.
101. Cholewinski, A.; Si, P.; Uceda, M.; Pope, M.; Zhao, B. Polymer Binders: Characterization and Development toward Aqueous Electrode Fabrication for Sustainability. *Polymers* **2021**, *13* (4), 631. <https://doi.org/10.3390/polym13040631>.
102. Wang, M.; Hu, J.; Wang, Y.; Cheng, Y.-T. The Influence of Polyvinylidene Fluoride (PVDF) Binder Properties on LiNi_{0.33}Co_{0.33}Mn_{0.33}O₂ (NMC) Electrodes Made by a Dry-Powder-Coating Process. *Journal of the Electrochemical Society* **2019**, *166* (10), A2151–A2157. <https://doi.org/10.1149/2.1171910jes>.
103. Chen, H.; Ling, M.; Hencz, L.; Ling, H. Y.; Li, G.; Lin, Z.; Liu, G.; Zhang, S. Exploring Chemical, Mechanical, and Electrical Functionalities of Binders for Advanced Energy-Storage Devices. *Chemical Reviews* **2018**, *118* (18), 8936–8982. <https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.8b00241>.
104. Danner, T.; Singh, M.; Hein, S.; Kaiser, J.; Hahn, H.; Latz, A. Thick electrodes for Li-ion batteries: A model based analysis. *Journal of Power Sources* **2016**, *334*, 191–201. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2016.09.143>.
105. Wang, H.; Wang, Y.; Zhang, G.; Yang, Z.; Chen, Y.; Deng, Y.; Yang, Y.; Wang, C. Water-based dual-network conductive polymer binders for high-performance Li–S batteries. *Electrochimica Acta* **2021**, *371*, 137822. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2021.137822>.
106. Yoon, J.; Lee, J.; Kim, H.; Kim, J.; Jin, H.-J. Polymeric Binder Design for Sustainable Lithium-Ion Battery Chemistry. *Polymers* **2024**, *16* (2), 254. <https://doi.org/10.3390/polym16020254>.
107. Nguyen, V. A.; Kuss, C. Review—Conducting Polymer-Based Binders for Lithium-Ion Batteries and Beyond. *Journal of the Electrochemical Society* **2020**, *167* (6), 065501. <https://doi.org/10.1149/1945-7111/ab856b>.

108. Pieczonka, N. P. W.; Borgel, V.; Ziv, B.; Leifer, N.; Dargel, V.; Aurbach, D.; Kim, J.; Liu, Z.; Huang, X.; Krachkovskiy, S. A.; Goward, G. R.; Halalay, I.; Powell, B. R.; Manthiram, A. Lithium Polyacrylate (LiPAA) as an Advanced Binder and a Passivating Agent for High-Voltage Li-Ion Batteries. *Advanced Energy Materials* **2015**, *5* (23). <https://doi.org/10.1002/aenm.201501008>.
109. Li, C.-C.; Lin, Y.-S. Interactions between organic additives and active powders in water-based lithium iron phosphate electrode slurries. *Journal of Power Sources* **2012**, *220*, 413–421. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2012.07.125>.
110. Zhong, C.; Deng, Y.; Hu, W.; Qiao, J.; Zhang, L.; Zhang, J. A review of electrolyte materials and compositions for electrochemical supercapacitors. *Chemical Society Reviews* **2015**, *44* (21), 7484–7539. <https://doi.org/10.1039/c5cs00303b>.
111. Sinha, P.; Kar, K. K. Introduction to Supercapacitors. In *Springer series in materials science*; 2020; pp 1–28. https://doi.org/10.1007/978-3-030-52359-6_1.
112. D'Entremont, A. L.; Pilon, L. Thermal effects of asymmetric electrolytes in electric double layer capacitors. *Journal of Power Sources* **2015**, *273*, 196–209. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2014.09.080>.
113. Mendhe, A.; Panda, H. S. A review on electrolytes for supercapacitor device. *Discover Materials* **2023**, *3* (1). <https://doi.org/10.1007/s43939-023-00065-3>.
114. Béguin, F.; Presser, V.; Balducci, A.; Frackowiak, E. Carbons and Electrolytes for Advanced Supercapacitors. *Advanced Materials* **2014**, *26* (14), 2219–2251. <https://doi.org/10.1002/adma.201304137>.
115. Zhang, S.; Pan, N. Supercapacitors Performance Evaluation. *Advanced Energy Materials* **2014**, *5* (6). <https://doi.org/10.1002/aenm.201401401>.
116. Long, J. W.; Bélanger, D.; Brousse, T.; Sugimoto, W.; Sassin, M. B.; Crosnier, O. Asymmetric electrochemical capacitors—Stretching the limits of aqueous electrolytes. *MRS Bulletin* **2011**, *36* (7), 513–522. <https://doi.org/10.1557/mrs.2011.137>.

117. Pal, B.; Yang, S.; Ramesh, S.; Thangadurai, V.; Jose, R. Electrolyte selection for supercapacitive devices: a critical review. *Nanoscale Advances* **2019**, *1* (10), 3807–3835. <https://doi.org/10.1039/c9na00374f>.
118. Lewandowski, A.; Olejniczak, A.; Galinski, M.; Stepniak, I. Performance of carbon–carbon supercapacitors based on organic, aqueous and ionic liquid electrolytes. *Journal of Power Sources* **2010**, *195* (17), 5814–5819. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2010.03.082>.
119. Ramavath, J. N.; Raja, M.; Kumar, S.; Kothandaraman, R. Mild acidic mixed electrolyte for high-performance electrical double layer capacitor. *Applied Surface Science* **2019**, *489*, 867–874. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2019.05.343>.
120. Kanaujiya, N.; Kumar, N.; Sharma, Y.; Varma, G. D. Probing the Electrochemical Properties of Flower Like Mesoporous MoS₂ in Different Aqueous Electrolytes. *Journal of Electronic Materials* **2018**, *48* (2), 904–915. <https://doi.org/10.1007/s11664-018-6801-9>.
121. Ibukun, O.; Jeong, H. K. Effects of Aqueous Electrolytes in Supercapacitors. *Saemulli/Saemulri* **2019**, *69* (2), 154–158. <https://doi.org/10.3938/npsm.69.154>.
122. Qin, B.; Wang, Q.; Zhang, X.; Jin, L.; Cao, Q. Rational Design of Highly Conductive Nitrogen-Doped Hollow Carbon Microtubes Derived from Willow Catkin for Supercapacitor Applications. *ChemElectroChem* **2019**, *6* (7), 2064–2073. <https://doi.org/10.1002/celec.201900154>.
123. Bakhshandeh, M. B.; Kowsari, E. Functionalization of partially reduced graphene oxide by metal complex as electrode material in supercapacitor. *Research on Chemical Intermediates* **2020**, *46* (5), 2595–2612. <https://doi.org/10.1007/s11164-020-04109-8>.
124. Conway, B. E. *Electrochemical Supercapacitors*; 1999. <https://doi.org/10.1007/978-1-4757-3058-6>.
125. Chapman, D. L. LI. A contribution to the theory of electrocapillarity. *London, Edinburgh and Dublin Philosophical Magazine and Journal of Science* **1913**, *25* (148), 475–481. <https://doi.org/10.1080/14786440408634187>.

126. Burke, A. R&D considerations for the performance and application of electrochemical capacitors. *Electrochimica Acta* **2007**, 53 (3), 1083–1091. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2007.01.011>.
127. Balducci, A. Electrolytes for high voltage electrochemical double layer capacitors: A perspective article. *Journal of Power Sources* **2016**, 326, 534–540. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2016.05.029>.
128. Brandt, A.; Balducci, A. Theoretical and practical energy limitations of organic and ionic liquid-based electrolytes for high voltage electrochemical double layer capacitors. *Journal of Power Sources* **2014**, 250, 343–351. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2013.10.147>.
129. Pal, B.; Yang, S.; Ramesh, S.; Thangadurai, V.; Jose, R. Electrolyte selection for supercapacitive devices: a critical review. *Nanoscale Advances* **2019**, 1 (10), 3807–3835. <https://doi.org/10.1039/c9na00374f>.
130. Zhao, J.; Burke, A. F. Electrochemical capacitors: Materials, technologies and performance. *Energy Storage Materials* **2021**, 36, 31–55. <https://doi.org/10.1016/j.ensm.2020.12.013>.
131. Simon, P.; Gogotsi, Y. Perspectives for electrochemical capacitors and related devices. *Nature Materials* **2020**, 19 (11), 1151–1163. <https://doi.org/10.1038/s41563-020-0747-z>.
132. Zhang, Y.; Feng, H.; Wu, X.; Wang, L.; Zhang, A.; Xia, T.; Dong, H.; Li, X.; Zhang, L. Progress of electrochemical capacitor electrode materials: A review. *International Journal of Hydrogen Energy* **2009**, 34 (11), 4889–4899. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2009.04.005>.
133. Simon, P.; Gogotsi, Y. Materials for electrochemical capacitors. *Nature Materials* **2008**, 7 (11), 845–854. <https://doi.org/10.1038/nmat2297>.
134. Obreja, V. V. N. On the performance of supercapacitors with electrodes based on carbon nanotubes and carbon activated material—A review. *Physica. E, Low-dimensional Systems and Nanostructures* **2008**, 40 (7), 2596–2605. <https://doi.org/10.1016/j.physe.2007.09.044>.

135. Van T Nguyen, H.; Kwak, K.; Lee, K.-K. 1,1-Dimethylpyrrolidinium tetrafluoroborate as novel salt for high-voltage electric double-layer capacitors. *Electrochimica Acta* **2019**, *299*, 98–106. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2018.12.155>.
136. Yang, P.-Y.; Ju, S.-P.; Hsieh, H.-S.; Lin, J.-S.; Hsieh, J.-Y. Electrolytic molecule in-pore structure and capacitance of supercapacitors with nanoporous carbon electrodes: A coarse-grained molecular dynamics study. *Computational Materials Science* **2019**, *166*, 293–302. <https://doi.org/10.1016/j.commatsci.2019.05.010>.
137. Zou, J.; Tu, W.; Zeng, S.-Z.; Yao, Y.; Zhang, Q.; Wu, H.; Lan, T.; Liu, S.; Zeng, X. High-performance supercapacitors based on hierarchically porous carbons with a three-dimensional conductive network structure. *Dalton Transactions* **2019**, *48* (16), 5271–5284. <https://doi.org/10.1039/c9dt00261h>.
138. Han, D.; Zhang, J.; Weng, Z.; Kong, D.; Tao, Y.; Ding, F.; Ruan, D.; Yang, Q.-H. Two-dimensional materials for lithium/sodium-ion capacitors. *Materials Today Energy* **2019**, *11*, 30–45. <https://doi.org/10.1016/j.mtener.2018.10.013>.
139. Kim, D.; Lee, G.; Kim, D.; Yun, J.; Lee, S.-S.; Ha, J. S. High performance flexible double-sided micro-supercapacitors with an organic gel electrolyte containing a redox-active additive. *Nanoscale* **2016**, *8* (34), 15611–15620. <https://doi.org/10.1039/c6nr04352f>.
140. Azam, M. A.; Dorah, N.; Seman, R. N. a. R.; Manaf, N. S. A.; Kudin, T. I. T. Electrochemical performance of activated carbon and graphene based supercapacitor. *Materials Technology* **2014**, *30* (sup1), A14–A17. <https://doi.org/10.1179/1753555714y.0000000229>.
141. Kesavan, T.; Partheeban, T.; Vivekanantha, M.; Kundu, M.; Maduraiveeran, G.; Sasidharan, M. Hierarchical nanoporous activated carbon as potential electrode materials for high performance electrochemical supercapacitor. *Microporous and Mesoporous Materials* **2019**, *274*, 236–244. <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2018.08.006>.

142. Sajjad, M.; Khan, M. I.; Cheng, F.; Lu, W. A review on selection criteria of aqueous electrolytes performance evaluation for advanced asymmetric supercapacitors. *Journal of Energy Storage* **2021**, *40*, 102729. <https://doi.org/10.1016/j.est.2021.102729>.
143. Liu, Y.; Peng, X. Recent advances of supercapacitors based on two-dimensional materials. *Applied Materials Today* **2017**, *8*, 104–115. <https://doi.org/10.1016/j.apmt.2017.05.002>.
144. Ngidi, N. P. D.; Koekemoer, A. F.; Ndlela, S. S. Recent advancement in the electrochemical performance of electrochemical capacitors based on biomass-derived porous carbon: A review. *Journal of Energy Storage* **2024**, *89*, 111638. <https://doi.org/10.1016/j.est.2024.111638>.
145. Zhang, Y.; Dyatkin, B.; Cummings, P. T. Molecular Investigation of Oxidized Graphene: Anatomy of the Double-Layer Structure and Ion Dynamics. *Journal of Physical Chemistry. C./Journal of Physical Chemistry. C* **2019**, *123* (20), 12583–12591. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.9b01617>.
146. Chen, M.; Li, S.; Feng, G. The Influence of Anion Shape on the Electrical Double Layer Microstructure and Capacitance of Ionic Liquids-Based Supercapacitors by Molecular Simulations. *Molecules/Molecules Online/Molecules Annual* **2017**, *22* (2), 241. <https://doi.org/10.3390/molecules22020241>.
147. Ray, A.; Saruhan, B. Application of Ionic Liquids for Batteries and Supercapacitors. *Materials* **2021**, *14* (11), 2942. <https://doi.org/10.3390/ma14112942>.
148. Eftekhari, A. Supercapacitors utilising ionic liquids. *Energy Storage Materials* **2017**, *9*, 47–69. <https://doi.org/10.1016/j.ensm.2017.06.009>.
149. Poli, F.; Momodu, D.; Spina, G. E.; Terella, A.; Mutuma, Bridget. K.; Focarete, M. L.; Manyala, N.; Soavi, F. Pullulan-ionic liquid-based supercapacitor: A novel, smart combination of components for an easy-to-dispose device. *Electrochimica Acta* **2020**, *338*, 135872. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2020.135872>.

150. Chen, L.-F.; Huang, Z.-H.; Liang, H.-W.; Yao, W.-T.; Yu, Z.-Y.; Yu, S.-H. Flexible all-solid-state high-power supercapacitor fabricated with nitrogen-doped carbon nanofiber electrode material derived from bacterial cellulose. *Energy & Environmental Science* **2013**, *6* (11), 3331. <https://doi.org/10.1039/c3ee42366b>.
151. Chen, S.; Zhu, J.; Wu, X.; Han, Q.; Wang, X. Graphene Oxide–MnO₂ Nanocomposites for Supercapacitors. *ACS Nano* **2010**, *4* (5), 2822–2830. <https://doi.org/10.1021/nn901311t>.
152. Ying, X.; Huang, M.; Li, X. Synthesis of putrescine-imprinted double-layer nanofiber membrane by electrospinning for the selective recognition of putrescine. *Journal of Applied Polymer Science* **2020**, *137* (31). <https://doi.org/10.1002/app.48932>.
153. Katruk, D.; Levytskyi, V.; Khromyak, U.; Moravskiy, V.; Masyuk, A. Physicochemical Principles of Synthesis and Modification of Unsaturated Polyester-Polyvinyl Chloride Composites and the Properties of Materials Derived from Them. *International Journal of Polymer Science* **2019**, *2019*, 1–9. <https://doi.org/10.1155/2019/2547384>.
154. Laforgue, A.; Robitaille, L. Electrochemical Testing of Ultraporous Membranes as Separators in Mild Aqueous Supercapacitors. *Journal of the Electrochemical Society* **2012**, *159* (7), A929–A936. <https://doi.org/10.1149/2.020207jes>.
155. Peng, G.; Yao, X.; Long, P.; Lu, Y.; Xu, X. Effect of Polymer Binders on the Electrochemical Properties of MoS₂ Anodes in Lithium Ion Batteries. *Nano Advances* **2016**, 39–44. <https://doi.org/10.22180/na170>.
156. Chernysh, O.; Makyeyeva, I.; Khomenko, V.; Barsukov, V. Alternative binders for electrodes of electrochemical capacitors: The transition to aqueous and alcohol based solvent electrode processing. *Materials Today: Proceedings* **2022**, *50*, 419–422. <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2021.11.242>.
157. Mastragostino, M.; Soavi, F. Strategies for high-performance supercapacitors for HEV. *Journal of Power Sources* **2007**, *174* (1), 89–93. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2007.06.009>.

158. Ahankari, S.; Lasrado, D.; Subramaniam, R. Advances in materials and fabrication of separators in supercapacitors. *Materials Advances* **2022**, *3* (3), 1472–1496. <https://doi.org/10.1039/d1ma00599e>.
159. Zackrisson, M.; Avellán, L.; Orlenius, J. Life cycle assessment of lithium-ion batteries for plug-in hybrid electric vehicles – Critical issues. *Journal of Cleaner Production* **2010**, *18* (15), 1519–1529. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2010.06.004>.
160. Porcher, W.; Lestriez, B.; Jouanneau, S.; Guyomard, D. Design of Aqueous Processed Thick LiFePO₄ Composite Electrodes for High-Energy Lithium Battery. *Journal of the Electrochemical Society* **2009**, *156* (3), A133. <https://doi.org/10.1149/1.3046129>.
161. Carvalho, D.; Loeffler, N.; Kim, G.-T.; Marinaro, M.; Wohlfahrt-Mehrens, M.; Passerini, S. Study of Water-Based Lithium Titanate Electrode Processing: The Role of pH and Binder Molecular Structure. *Polymers* **2016**, *8* (8), 276. <https://doi.org/10.3390/polym8080276>.
162. Bauer, W.; Çetinel, F. A.; Müller, M.; Kaufmann, U. Effects of pH control by acid addition at the aqueous processing of cathodes for lithium ion batteries. *Electrochimica Acta* **2019**, *317*, 112–119. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2019.05.141>.
163. Lee, J.-H.; Lee, S.; Paik, U.; Choi, Y.-M. Aqueous processing of natural graphite particulates for lithium-ion battery anodes and their electrochemical performance. *Journal of Power Sources* **2005**, *147* (1–2), 249–255. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2005.01.022>.
164. Morelly, S. L.; Tang, M. H.; Alvarez, N. J. The Impotence of Non-Brownian Particles on the Gel Transition of Colloidal Suspensions. *Polymers* **2017**, *9* (9), 461. <https://doi.org/10.3390/polym9090461>.
165. Tagawa, K.; Brodd, R. J. Production Processes for Fabrication of Lithium-Ion Batteries. In *Springer eBooks*; 2008; pp 1–14. https://doi.org/10.1007/978-0-387-34445-4_8.

166. Das, P. R.; Komsiyiska, L.; Osters, O.; Wittstock, G. Effect of solid loading on the processing and behavior of PEDOT:PSS binder based composite cathodes for lithium ion batteries. *Synthetic Metals* **2016**, *215*, 86–94. <https://doi.org/10.1016/j.synthmet.2016.02.011>.
167. Ligneel, E.; Lestriez, B.; Hudhomme, A.; Guyomard, D. Effects of the Solvent Concentration (Solid Loading) on the Processing and Properties of the Composite Electrode. *Journal of the Electrochemical Society* **2007**, *154* (3), A235. <https://doi.org/10.1149/1.2431316>.
168. Hawley, W. B.; Li, J. Electrode manufacturing for lithium-ion batteries—Analysis of current and next generation processing. *Journal of Energy Storage* **2019**, *25*, 100862. <https://doi.org/10.1016/j.est.2019.100862>.
169. Lewoyehu, M. Comprehensive review on synthesis and application of activated carbon from agricultural residues for the remediation of venomous pollutants in wastewater. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* **2021**, *159*, 105279. <https://doi.org/10.1016/j.jaap.2021.105279>.
170. Ganjoo, R.; Sharma, S.; Kumar, A.; Daouda, M. M. A. Activated Carbon: Fundamentals, Classification, and Properties. In *The Royal Society of Chemistry eBooks*; 2023; pp 1–22. <https://doi.org/10.1039/bk9781839169861-00001>.
171. Jagadale, A.; Zhou, X.; Xiong, R.; Dubal, D. P.; Xu, J.; Yang, S. Lithium ion capacitors (LICs): Development of the materials. *Energy Storage Materials* **2019**, *19*, 314–329. <https://doi.org/10.1016/j.ensm.2019.02.031>.
172. Jalal, N. I.; Ibrahim, R. I.; Oudah, M. K. A review on Supercapacitors: types and components. *Journal of Physics. Conference Series* **2021**, *1973* (1), 012015. <https://doi.org/10.1088/1742-6596/1973/1/012015>.
173. Zhao, J.; Burke, A. F. Electrochemical capacitors: Materials, technologies and performance. *Energy Storage Materials* **2021**, *36*, 31–55. <https://doi.org/10.1016/j.ensm.2020.12.013>.
174. Cholewinski, A.; Si, P.; Uceda, M.; Pope, M.; Zhao, B. Polymer Binders: Characterization and Development toward Aqueous Electrode Fabrication for

- Sustainability. *Polymers* **2021**, *13* (4), 631.
<https://doi.org/10.3390/polym13040631>.
175. Ngandjong, A. C.; Lombardo, T.; Primo, E. N.; Chouchane, M.; Shodiev, A.; Arcelus, O.; Franco, A. A. Investigating electrode calendaring and its impact on electrochemical performance by means of a new discrete element method model: Towards a digital twin of Li-Ion battery manufacturing. *Journal of Power Sources* **2021**, *485*, 229320. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2020.229320>.
176. Abdollahifar, M.; Cavers, H.; Scheffler, S.; Diener, A.; Lippke, M.; Kwade, A. Insights into Influencing Electrode Calendaring on the Battery Performance. *Advanced Energy Materials* **2023**, *13* (40).
<https://doi.org/10.1002/aenm.202300973>.
177. Frackowiak, E.; Lota, G.; Machnikowski, J.; Vix-Guterl, C.; Béguin, F. Optimisation of supercapacitors using carbons with controlled nanotexture and nitrogen content. *Electrochimica Acta* **2006**, *51* (11), 2209–2214.
<https://doi.org/10.1016/j.electacta.2005.04.080>.
178. Andreas, H. A.; Conway, B. E. Examination of the double-layer capacitance of an high specific-area C-cloth electrode as titrated from acidic to alkaline pHs. *Electrochimica Acta* **2006**, *51* (28), 6510–6520.
<https://doi.org/10.1016/j.electacta.2006.04.045>.
179. Guo, H.; Gao, Q. Boron and nitrogen co-doped porous carbon and its enhanced properties as supercapacitor. *Journal of Power Sources* **2009**, *186* (2), 551–556.
<https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2008.10.024>.
180. Raymundo-Piñero, E.; Leroux, F.; Béguin, F. A High-Performance Carbon for Supercapacitors Obtained by Carbonization of a Seaweed Biopolymer. *Advanced Materials* **2006**, *18* (14), 1877–1882.
<https://doi.org/10.1002/adma.200501905>.
181. Lota, G.; Frackowiak, E. Striking capacitance of carbon/iodide interface. *Electrochemistry Communications* **2009**, *11* (1), 87–90.
<https://doi.org/10.1016/j.elecom.2008.10.026>.

182. Cougnon, C.; Lebègue, E.; Pognon, G. Impedance spectroscopy study of a catechol-modified activated carbon electrode as active material in electrochemical capacitor. *Journal of Power Sources* **2015**, *274*, 551–559. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2014.10.091>.
183. Jurewicz, K.; Frackowiak, E.; Béguin, F. Towards the mechanism of electrochemical hydrogen storage in nanostructured carbon materials. *Applied Physics. A, Materials Science & Processing* **2004**, *78* (7), 981–987. <https://doi.org/10.1007/s00339-003-2418-8>.
184. Béguin, F.; Friebe, M.; Jurewicz, K.; Vix-Guterl, C.; Dentzer, J.; Frackowiak, E. State of hydrogen electrochemically stored using nanoporous carbons as negative electrode materials in an aqueous medium. *Carbon* **2006**, *44* (12), 2392–2398. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2006.05.025>.
185. Jurczyk, M.; Rajewski, W.; Majchrzycki, W.; Wójcik, G. Mechanically alloyed MmNi₅-type materials for metal hydride electrodes. *Journal of Alloys and Compounds* **1999**, *290* (1–2), 262–266. [https://doi.org/10.1016/s0925-8388\(99\)00202-9](https://doi.org/10.1016/s0925-8388(99)00202-9).
186. Yuexiang, H.; Hong, Z. Characteristics of a low-cobalt AB₅-type hydrogen storage alloy obtained by a gas-atomization processing. *Journal of Alloys and Compounds* **2000**, *305* (1–2), 76–81. [https://doi.org/10.1016/s0925-8388\(00\)00702-7](https://doi.org/10.1016/s0925-8388(00)00702-7).
187. Mao, L.; Shan, Z.; Yin, S.; Liu, B.; Wu, F. Effect of cobalt powder on the inner pressure of Ni/MH batteries. *Journal of Alloys and Compounds* **1999**, *293–295*, 825–828. [https://doi.org/10.1016/s0925-8388\(99\)00365-5](https://doi.org/10.1016/s0925-8388(99)00365-5).
188. Diaz, H.; Percheronguegan, A.; Achard, J.; Chatillon, C.; Mathieu, J. Thermodynamic and structural properties of LaNi₅–yAl_y compounds and their related hydrides. *International Journal of Hydrogen Energy* **1979**, *4* (5), 445–454. [https://doi.org/10.1016/0360-3199\(79\)90104-6](https://doi.org/10.1016/0360-3199(79)90104-6).
189. Mungole, M.; Rai, K.; Balasubramaniam, R.; Singh, K. Hydrogen storage properties of MmNi₅–xMnx system based on Indian mischmetal. *International*

- Journal of Hydrogen Energy* **1992**, *17* (8), 607–611.
[https://doi.org/10.1016/0360-3199\(92\)90074-7](https://doi.org/10.1016/0360-3199(92)90074-7).
190. Slobodyanyuk, I.; Rusetskyi, I.; Shcherbakova, L.; Danilov, M.; Kolbasov, G.; Solonin, Y. The photoelectrochemical cell with hydrogen accumulation at the conditions of natural insolation. *French-Ukrainian Journal of Chemistry* **2018**, *6* (2), 1–8. <https://doi.org/10.17721/fujcv6i2p1-8>.
191. Inoue, H.; Miyamoto, M.; Matsuoka, M.; Fukumoto, Y.; Iwakura, C. Electrochemical characterization of absorbed hydrogen in stoichiometric and nonstoichiometric hydrogen storage alloys. *Electrochimica Acta* **1997**, *42* (7), 1087–1090. [https://doi.org/10.1016/s0013-4686\(96\)00254-x](https://doi.org/10.1016/s0013-4686(96)00254-x).
192. Zhong, X.; Han, J.; Chen, L.; Liu, W.; Jiao, F.; Zhu, H.; Qin, W. Binding mechanisms of PVDF in lithium ion batteries. *Applied Surface Science* **2021**, *553*, 149564. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2021.149564>.
193. Amin-Sanayei, R.; He, W. Application of Polyvinylidene Fluoride Binders in Lithium-Ion Battery. In *Elsevier eBooks*; 2015; pp 225–235. <https://doi.org/10.1016/b978-0-12-800679-5.00010-5>.
194. Abdollahifar, M.; Cavers, H.; Scheffler, S.; Diener, A.; Lippke, M.; Kwade, A. Insights into Influencing Electrode Calendering on the Battery Performance. *Advanced Energy Materials* **2023**, *13* (40). <https://doi.org/10.1002/aenm.202300973>.
195. Müllner, S.; Michlik, T.; Reichel, M.; Held, T.; Moos, R.; Roth, C. Effect of Water-Soluble CMC/SBR Binder Ratios on Si-rGO Composites Using μm - and nm-Sized Silicon as Anode Materials for Lithium-Ion Batteries. *Batteries* **2023**, *9* (5), 248. <https://doi.org/10.3390/batteries9050248>.
196. Li, W.-C.; Lin, C.-H.; Ho, C.-C.; Cheng, T.-T.; Wang, P.-H.; Wen, T.-C. Superior performances of supercapacitors and lithium-ion batteries with carboxymethyl cellulose bearing zwitterions as binders. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers* **2022**, *133*, 104263. <https://doi.org/10.1016/j.jtice.2022.104263>.

197. Wang, R.; Feng, L.; Yang, W.; Zhang, Y.; Zhang, Y.; Bai, W.; Liu, B.; Zhang, W.; Chuan, Y.; Zheng, Z.; Guan, H. Effect of Different Binders on the Electrochemical Performance of Metal Oxide Anode for Lithium-Ion Batteries. *Nanoscale Research Letters* **2017**, *12* (1). <https://doi.org/10.1186/s11671-017-2348-6>.
198. Jara, A. D.; Betemariam, A.; Woldetinsae, G.; Kim, J. Y. Purification, application and current market trend of natural graphite: A review. *International Journal of Mining Science and Technology/International Journal of Mining Science and Technology* **2019**, *29* (5), 671–689. <https://doi.org/10.1016/j.ijmst.2019.04.003>.
199. Jara, A. D.; Kim, J. Y. Chemical purification processes of the natural crystalline flake graphite for Li-ion Battery anodes. *Materials Today Communications* **2020**, *25*, 101437. <https://doi.org/10.1016/j.mtcomm.2020.101437>.
200. Chelgani, S. C.; Rudolph, M.; Kratzsch, R.; Sandmann, D.; Gutzmer, J. A Review of Graphite Beneficiation Techniques. *Mineral Processing and Extractive Metallurgy Review* **2015**, *37* (1), 58–68. <https://doi.org/10.1080/08827508.2015.1115992>.
201. Bao, C.; Shi, K.; Xu, P.; Yang, L.; Chen, H.; Dai, Y.; Liu, H. Purification effect of the methods used for the preparation of the ultra-high purity graphite. *Diamond and Related Materials* **2021**, *120*, 108704. <https://doi.org/10.1016/j.diamond.2021.108704>.
202. Jara, A. D.; Betemariam, A.; Woldetinsae, G.; Kim, J. Y. Purification, application and current market trend of natural graphite: A review. *International Journal of Mining Science and Technology/International Journal of Mining Science and Technology* **2019**, *29* (5), 671–689. <https://doi.org/10.1016/j.ijmst.2019.04.003>.
203. Shunwen, P. Investigation of Purification Technology for Aphanitic Graphite by Ammonium Fluoride and Hydrochloric Acid. **2013**.
204. Zaghbi, K.; Song, X.; Guerfi, A.; Rioux, R.; Kinoshita, K. Purification process of natural graphite as anode for Li-ion batteries: chemical versus thermal.

- Journal of Power Sources* **2003**, 119–121, 8–15. [https://doi.org/10.1016/s0378-7753\(03\)00116-2](https://doi.org/10.1016/s0378-7753(03)00116-2).
205. Shcherbatiuk, I.; Potapenko, H.; Panchenko, D.; Khomenko, V.; Patlun, D.; Halyuk, B.; Derkach, R.; Potapenko, O.; Barsukov, V. Characteristics of graphite obtained by recycling lithium - iron phosphate batteries. *Journal of Electrochemical Science and Engineering* **2024**. <https://doi.org/10.5599/jese.2257>.
206. Tan, J.; Ma, L.; Li, Z.; Wang, Y.; Ye, M.; Shen, J. Structural insights into solid electrolyte interphase (SEI) on lithium metal anode: From design strategies to the stability evaluation. *Materials Today* **2023**, 69, 287–332. <https://doi.org/10.1016/j.mattod.2023.09.004>.
207. Rana, S.; Thakur, R. C.; Dosanjh, H. S. Ionic liquids as battery electrolytes for lithium ion batteries: Recent advances and future prospects. *Solid State Ionics* **2023**, 400, 116340. <https://doi.org/10.1016/j.ssi.2023.116340>.
208. Miao, L.; Song, Z.; Zhu, D.; Li, L.; Gan, L.; Liu, M. Ionic Liquids for Supercapacitive Energy Storage: A Mini-Review. *Energy & Fuels* **2021**, 35 (10), 8443–8455. <https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.1c00321>.
209. Lethesh, K. C.; Bamgbopa, M. O.; Susantyoko, R. A. Prospects and Design Insights of Neat Ionic Liquids as Supercapacitor Electrolytes. *Frontiers in Energy Research* **2021**, 9. <https://doi.org/10.3389/fenrg.2021.741772>.
210. Karuppasamy, K.; Theerthagiri, J.; Vikraman, D.; Yim, C.-J.; Hussain, S.; Sharma, R.; Maiyalagan, T.; Qin, J.; Kim, H.-S. Ionic Liquid-Based Electrolytes for Energy Storage Devices: A Brief Review on Their Limits and Applications. *Polymers* **2020**, 12 (4), 918. <https://doi.org/10.3390/polym12040918>.
211. Placke, T.; Bieker, P.; Lux, S. F.; Fromm, O.; Meyer, H.-W.; Passerini, S.; Winter, M. Dual-ion Cells Based on Anion Intercalation into Graphite from Ionic Liquid-Based Electrolytes. *Zeitschrift Für Physikalische Chemie* **2012**, 226 (5–6), 391–407. <https://doi.org/10.1524/zpch.2012.0222>.

212. Lee, S.-H.; Kim, J.-M. Improved performances of hybrid supercapacitors using granule Li₄Ti₅O₁₂/activated carbon composite anode. *Materials Letters* **2018**, *228*, 220–223. <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2018.06.006>.
213. Feng, J.; Wang, Y.; Xu, Y.; Sun, Y.; Tang, Y.; Yan, X. Ion regulation of ionic liquid electrolytes for supercapacitors. *Energy & Environmental Science* **2021**, *14* (5), 2859–2882. <https://doi.org/10.1039/d0ee04002a>.
214. Bo, Z.; Zhang, X.; Huang, Z.; Huang, Y.; Yan, J.; Cen, K.; Yang, H. Binary ionic liquids hybrid electrolyte based supercapacitors with high energy & power density. *RSC Advances* **2023**, *13* (23), 15762–15771. <https://doi.org/10.1039/d3ra01634j>.
215. Shi, S.; Xu, C.; Yang, C.; Li, J.; Du, H.; Li, B.; Kang, F. Flexible supercapacitors. *Particuology* **2013**, *11* (4), 371–377. <https://doi.org/10.1016/j.partic.2012.12.004>.
216. Purkait, T.; Singh, G.; Kumar, D.; Singh, M.; Dey, R. S. High-performance flexible supercapacitors based on electrochemically tailored three-dimensional reduced graphene oxide networks. *Scientific Reports* **2018**, *8* (1). <https://doi.org/10.1038/s41598-017-18593-3>.
217. Wang, Y.; Wu, X.; Han, Y.; Li, T. Flexible supercapacitor: Overview and outlooks. *Journal of Energy Storage* **2021**, *42*, 103053. <https://doi.org/10.1016/j.est.2021.103053>.
218. DeVita, P.; Helseth, J.; Hortobagyi, T. Muscles do more positive than negative work in human locomotion. *Journal of Experimental Biology* **2007**, *210* (19), 3361–3373. <https://doi.org/10.1242/jeb.003970>.
219. Niu, P.; Chapman, P.; Riemer, R.; Zhang, X. Evaluation of motions and actuation methods for biomechanical energy harvesting. *2004 IEEE 35th Annual Power Electronics Specialists Conference (IEEE Cat. No.04CH37551)* **2005**. <https://doi.org/10.1109/pesc.2004.1355442>.
220. Priya, S.; Inman, D. J. *Energy Harvesting Technologies*; 2009. <https://doi.org/10.1007/978-0-387-76464-1>.

221. Snehalika, N.; Bhasker, M. U. Piezoelectric Energy harvesting from shoes of Soldier. **2016**. <https://doi.org/10.1109/icpeices.2016.7853116>.
222. Cabrane, Z.; Batool, D.; Kim, J.; Yoo, K. Design and simulation studies of battery-supercapacitor hybrid energy storage system for improved performances of traction system of solar vehicle. *Journal of Energy Storage* **2020**, *32*, 101943. <https://doi.org/10.1016/j.est.2020.101943>.

ДОДАТКИ



YUNASKO-UKRAINE LLC
 13 GENERAL NAUMOV STREET KYIV 03164
 T +380 44 221 9186 F +380 44 450 4043
 E info@yunasko.com
 W yunasko.com

АКТ ВИКОРИСТАННЯ

результатів дисертаційної роботи Патлуна Дмитра Володимировича
 «Технологія одержання композитних матеріалів для електрохімічних конденсаторів
 систем резервного електроживлення».

Під час підготовки дисертаційної роботи Дмитра Володимировича Патлуна були отримані науково-практичні результати, які мають практичне значення для виробництва електрохімічних конденсаторів. ТОВ "Юнаско-Україна" отримало партію електродів для електрохімічних конденсаторів, виготовлених на базі КНУТД в рамках його дисертаційної роботи та міжнародного проекту НАТО G 5772 «Наука заради миру та безпеки»: проект «Портативний зарядний пристрій для солдатів». Використовуючи електроди та методику, надані Патлуном Д. В., на дослідному виробництві ТОВ "Юнаско-Україна" було виготовлено 8 зразків електрохімічних конденсаторів ємністю 20 Ф з використанням іонної рідини 1-бутил-1-метилпіролідиній - біс(трифторметилсульфоніл)імід (Pyr14TFSI). Зразки були досліджені у ТОВ "Юнаско-Україна". Результати тестування підтвердили, що надані ТОВ "Юнаско-Україна" електроди є перспективними для виробництва електрохімічних конденсаторів з негорючим електролітом. Випробування дослідної партії підтвердили заявлені характеристики, зокрема питома ємність активованого вугілля UP80F від Kuragay Chemical Co (Японія) в розроблених електродах із застосуванням натрієвої солі карбоксиметилцелюлози (КМЦ) та стирол-бутадієнового каучука (SBR) у співвідношенні 1:1 становила 130 Ф/г в електроліті на основі іонної рідини Pyr14TFSI. Технологія виготовлення композитних електродів, що запропонована Патлуном Д.В., забезпечує високу стабільність характеристик активних матеріалів у розчині іонної рідини.

Отримані результати дисертаційної роботи Дмитра Володимировича Патлуна застосовуються для оптимізації технологічного процесу виробництва електрохімічних конденсаторів у ТОВ "Юнаско-Україна".

Директор ТОВ «Юнаско-Україна»

С. В. Бутков



НАЦІОНАЛЬНА АКАДЕМІЯ НАУК УКРАЇНИ
ІНСТИТУТ ЕЛЕКТРОЗВАРЮВАННЯ ім. Є.О. ПАТОНА

ДЕРЖАВНЕ ПІДПРИЄМСТВО
НАУКОВО-ВИРОБНИЧИЙ ЦЕНТР
ЕНЕРГОЗБЕРІГАЮЧИХ КОНСТРУКЦІЙ І
ТЕХНОЛОГІЙ «ТЕХНОЛУЧ»

ДОВІДКА

про використання результатів дисертаційної роботи Патлуна Дмитра Володимировича на тему: «Технологія одержання композитних матеріалів для електрохімічних конденсаторів систем резервного електроживлення» на ДП "Науково-виробничий центр енергозберігаючих конструкцій і технологій "Технолуч" ІЕЗ ім. Є.О. Патона НАН України" (далі ДП НВЦ "Технолуч")

На підприємстві ДП НВЦ "Технолуч" використовуються результати дисертаційної роботи Д.В. Патлуна для розробки методик та рекомендацій щодо дослідження фізико-хімічних властивостей наноструктурованих покриттів для електрохімічних конденсаторів, отриманих імпульсним термоіонним та магнетронним осадженням. Зокрема використовуються:

- методики та технологічні рекомендації щодо визначення електричної ємності наноструктурованих покриттів, одержаних методами імпульсного термоіонного та магнетронного осадження;
- методи покращення адгезії композитних матеріалів до поверхні струмових колекторів,

Вказані результати також використовуються для розробки спеціалізованих вакуумних установок для модифікування поверхні струмових колекторів електрохімічних конденсаторів.

Директор ДП «НВЦ ЕКТ
«Технолуч» ІЕЗ ім. Є. О. Патона НАНУ
03.10. 2023 р.



Казіміров Н.Н.

СПИСОК ПУБЛІКАЦІЙ ЗА ТЕМОЮ ДИСЕРТАЦІЇ

Наукові праці, в яких опубліковані основні наукові результати дисертації:

1. Патлун Д. В., Щербакова Л. Г. Дослідження процесів утворення та накопичення водню сплавами типу АВ₅ при контактному заряді з цинковим електродом. *Вісник КНУТД*. 2019. №6(140). С. 125-133. <https://doi.org/DOI:10.30857/1813-6796.2019.6.12>. Фахове видання кат. Б.

(Особистий внесок: одержання зразків композитних матеріалів, вимірювання сорбційних та кінетичних властивостей електродів, написання статті та підготовка до друку).

2. Свістільнік Р. Ф., Патлун Д. В. Дослідження впливу температури на електропровідні властивості полімерних композитних покриттів. *Технології та інжиніринг*. 2023. № 6(17). С. 101–109. <https://doi.org/10.30857/2786-5371.2023.6.8> Фахове видання кат. Б.

(Особистий внесок: брав участь у дослідженні електричної провідності композитних матеріалів та у обробці результатів вимірювання).

3. Макеєва І. С., Кислова О. В., Патлун Д. В., Хоменко В. Г., Нікулін Д. О. Розробка методів підвищення ефективності хімічного очищення природного графіту. *Технології та інжиніринг*. 2024. № 2(19). С. 117–124. <https://doi.org/10.30857/2786-5371.2024.2.11> Фахове видання кат. Б.

(Особистий внесок: постановка завдання, проведення хімічного очищення графіту та обробка результатів вимірювання.).

4. Shcherbatiuk I., Potapenko H., Panchenko D., Khomenko V., **Patlun D.**, Haliuk B., Derkach R., Potapenko O., and V. Barsukov. Characteristics of graphite obtained by recycling lithium - iron phosphate batteries. *Journal of Electrochemical Science and Engineering*. 2024. <http://dx.doi.org/10.5599/jese.2257> Scopus. Q3.

(Особистий внесок: *Виготовлення електродів з очищеного графіту, визначення вмісту домішок в графіті, обробка результатів вимірювання, формулювання висновків, підготовка статті до друку*).

Наукові праці, які засвідчують апробацію матеріалів дисертаційної роботи:

5. **Patlun D.** Flexible electrospun polyvinylidene fluoride separator for supercapacitors / **Patlun D.**, Khomenko V., Gualandi C., Zanozi M. // 4th Autumn School on Physics of Advanced Materials PAMS-4. Abstract book - San Feliu de Guixols, Spain, 2021 – p. 34 – 37
6. **Патлун Д. В.** Гнучкі полівініліденфторидні сепаратори для суперконденсаторів / **Патлун Д. В.**, Хоменко В. Г., Барсуков В. З. // X Ювілейна Міжнародна науково-практична інтернет-конференція здобувачів вищої освіти та молодих учених «Хімія та сучасні технології» /тези доповідей. У 6-и томах. – Т. I. – Дніпро, 2021 – с. 103 – 104.
7. **Patlun D.** High Voltage Hybrid Supercapacitor with Ionic Liquid Electrolytes / Khomenko V., **Patlun D.** // International Symposium on Enhanced Electrochemical Capacitors. 7th Annual edition. Book of Abstract, - Bologna, Italy, 2022 – p. 42
8. **Patlun D.** Hybrid electrochemical capacitor for portable energy storage / **Patlun D.**, Khomenko V. // Proceeding of The 12th International Congress of Societas Humboldtiana Polonorum, - Lodz, Poland, 2023 – p. 55
9. **Patlun D.** Energy system based on carbon-monofluoride lithium battery and electrochemical capacitor / **Patlun D.**, Stotskiy A., Vereshchak A., Khomenko V. // Збірка тез доповідей Міжнародна конференція з хімії, хімічної технології та екології, присвяченій 125-річчю КПІ ім. Ігоря Сікорського – Київ, 2023 – с. 305-306
10. **Patlun D.** Electrochemical hydride supercapacitor for energy harvesting systems / **Patlun D.**, Vereshchak A., Khomenko V. // Функціональні матеріали для інноваційної енергетики – ФМІЕ-2023 – Київ, 2023 – с. 20
11. **Патлун Д. В.** LiC гібридний суперконденсатор з іонною рідиною в якості електроліту / **Патлун Д. В.**, Хоменко В. Г.// Теоретичні та експериментальні

аспекти сучасної хімії та матеріалів ТАСХ-2023: Матеріали II Міжнародної наукової конференції. – Дніпро, 2023 – с.64

12. **Патлун Д. В.** Гібридні електрохімічні конденсатори надвисокої електричної ємності / Верещак А. О., **Патлун Д. В.**, Хоменко В. Г. // Освіта для сталого майбутнього: екологічні, технологічні, економічні і соціокультурні питання: колективна монографія за матеріалами Всеукраїнської наукової конференції / за ред. В. П. Плаван, А. О. Касич, О. О. Бутенко. - Київ: КНУТД, 2024 – с. 203 - 207.