

Національний технічний університет України «Київський  
політехнічний інститут імені Ігоря Сікорського»

Кваліфікаційна наукова  
праця на правах рукопису

**ДИСЕРТАЦІЯ**

Гавриков Дмитро Сергійович

УДК 544.636+544.653

**СИМЕТРИЧНІ СУПЕРКОНДЕНСАТОРИ НА БАЗІ НАНОПОРИСТИХ  
ВУГЛЕЦЕВИХ МАТЕРІАЛІВ З ОПТИМІЗОВАНОЮ СТРУКТУРОЮ  
ЕЛЕКТРОДІВ.**

Спеціальність 05.17.03 – технічна електрохімія

Подається на здобуття наукового ступеня кандидата технічних наук

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

(підпис, ініціали та прізвище здобувача)

Науковий керівник: Лінючева Ольга Володимирівна, д.т.н., професор.

## АНОТАЦІЯ

Гавриков Дмитро Сергійович, Симетричні суперконденсатори на базі нанопористих вуглецевих матеріалів з оптимізованою структурою електродів. – Кваліфікаційна наукова праця на правах рукопису.

Дисертація на здобуття наукового ступеня кандидата технічних наук за спеціальністю 05.17.03 – технічна електрохімія. – Національний технічний університет України «Київський політехнічний інститут імені Ігоря Сікорського» Міністерство освіти і науки України, Київ, 2021.

Дисертаційна робота присвячена створенню симетричних суперконденсаторів з покращеними питомими параметрами та створенню на їх основі гібридних джерел живлення із збільшеним строком експлуатації. Для досягнення цієї мети досліджується вплив пористої структури та гранулометричного складу вуглецевих матеріалів на ємність та потужність суперконденсаторів. Визначається оптимальна товщина енергонакопичуючої складової електродів для суперконденсаторів з високою питомою енергоємністю та для суперконденсаторів з високою потужністю. Досліджуються паразитні процеси, що негативно впливають на строк експлуатації гібридних джерел живлення та пропонуються зовнішні електронні пристрої, що нівелюють вплив паразитних процесів.

В роботі проведено огляд літератури з аналізу якого видно, що симетричні суперконденсатори є одними з основних відновлюваних джерел живлення які довго і продуктивно працюють в режимі передачі енергії імпульсами високої потужності. Практична потреба в таких джерелах живлення є вагомим стимулом для розвитку та удосконаленню суперконденсаторів. В роботі зроблено акцент на найбільш перспективні напрямки удосконалення суперконденсаторів. По-перше, оптимізація активного вуглецевого матеріалу, з якого виготовляється енергонакопичуюча складова електродів, за гранулометричним складом та пористою структурою. По-друге, оптимізація структури енергонакопичуючої складової електродів та розробка електронного обладнання для гібридних джерел живлення в яких

використовуються блоки суперконденсаторів для подовження строку їх експлуатації.

В оригінальній частині роботи було досліджено вплив нанопористої структури вуглецевих матеріалів на питомі параметри суперконденсаторів. Було показано, що при використанні матеріалів з вузьким розподілом пор за розмірами неможливо одночасно забезпечити для суперконденсатора високу питому потужність та високу питому енергоємність. Тому вуглецеві матеріали за нанопористою структурою доцільно розділити на дві категорії. До першої категорії слід віднести матеріали які забезпечують високу питому енергоємність, а до другої - матеріали які забезпечують високу питому потужність суперконденсаторів.

Експериментально встановлено, що для електролітів на базі розчину тетрафторборату тетраетиламонію в ацетонітрилі, розмір пор в вуглецевих матеріалах які забезпечують максимальну питому енергоємність лежить в межах від 1 до 3 нм. А матеріали в яких розмір пор лежать в межах від 3 до 6 нм забезпечують високу іонну електропровідність і, як наслідок, забезпечують високу потужність суперконденсаторів.

На прикладі суперконденсатора в якого в якості електроліту використовують розчин солі тетрафторборат триетилметиламонія в ацетонітрилі досліджено вплив температури на його параметри. Дослідження проводились в інтервалі температур від  $-40^{\circ}\text{C}$  до  $+40^{\circ}\text{C}$ . Акцент зроблено на вивченні впливу низьких температур на параметри суперконденсатора. Експериментально встановлено, що для зазначених суперконденсаторів зростання внутрішнього опору починається при температурах нижче  $0^{\circ}\text{C}$ , а електропровідність електроліту починає визначати внутрішній опір при температурах нижче  $-10^{\circ}\text{C}$ . Показано, що в усьому зазначеному інтервалі температур ємність суперконденсатора змінюється не суттєво.

Проведені експериментальні та теоретичні дослідження з метою створення суперконденсаторів з максимальною питомою енергоємністю. В роботі вперше запропоновано математичну модель, що встановлює зв'язок

між товщиною енергонакопичуючої складової електрода та матеріалами з яких виготовлено суперконденсатор. В рамках зазначеної моделі отримано рівняння яке встановлює зв'язок між товщиною енергонакопичуючої складової електроду, при якій питома ємність суперконденсатору буде максимальною, та властивостями матеріалів з яких було виготовлено суперконденсатор. Теоретичні розрахунки показують, що товщина енергонакопичуючої складової електродів лежить в межах від 400 до 600 мкм. На прикладі макетів суперконденсаторів в яких енергонакопичуючі складові електродів було виготовлено з вуглецевих матеріалів розмір пор в яких лежить в межах від 1 до 3 нм, а в якості електроліту використовувався розчин солі тетрафторборату тетраетиламонію в ацетонітрилі продемонстровано валідність запропонованої моделі.

Експериментально показано, що концентрація активного матеріалу в складі композитного матеріалу з якого виготовляють енергонакопичуючі складові електродів в значній мірі визначає питомі ємнісні характеристики суперконденсатору. Встановлено, що включення до складу композитного матеріалу частинок активованого вуглецевого порошку розмір яких сягає 70 мкм, при виготовленні енергонакопичуючої складової електроду товщиною більше 200 мкм, веде до збільшення питомої ємності суперконденсатору. Цей результат має важливе практичне значення. При виготовленні активованого вуглецевого порошку для енергонакопичуючої складової електродів можна виключити стадію розмолу активованого матеріалу, що майже на 10% здешевшує кінцевий продукт.

Використовуючи результати теоретичних розрахунків та отримані експериментальні данні, було виготовлено макет суперконденсаторора з питомою енергоємністю 9,1 кВт-год/кг. Отримана питома енергоємність на 50% перевищує питому енергоємність кращих зразків сучасних промислових суперконденсаторів.

В дисертаційній роботі проведені експериментальні та теоретичні дослідження з метою створення суперконденсаторів з високою питомою

потужністю. Досліджено вплив товщини енергонакопичуючої складової на внутрішній опір суперконденсатора. Експериментально показано, що залежність внутрішнього опору суперконденсатору від товщини енергонакопичуючої складової електроду носить нелінійний характер та описується кривою, що має мінімум. Запропонована математична модель електрохімічних процесів, що протікають в енергонакопичуючій складовій електроду під час роботи суперконденсатора. В рамках запропонованої моделі вперше отримано аналітичне рівняння, яке встановлює зв'язок між внутрішнім опором суперконденсатора, параметрам які характеризують мікропористу структуру активованого вуглецевого матеріалу та структуру транспортних каналів та товщиною енергонакопичуючої складової електроду. Експериментально визначено параметри, що характеризують мікропористу структуру активованого вуглецевого матеріалу та структуру транспортних каналів для системи пористий вуглецевий електрод/розчин солі тетрафторборату тетраетиламонію в ацетонітрилі. Вперше отримано математичне рівняння, яке дозволяє розрахувати товщину енергонакопичуючої складової електроду при якій внутрішній опір суперконденсатора буде мінімальним. Розрахунки можна провести, експериментально визначивши параметри, що характеризують мікропористу структуру вуглецевого матеріалу та транспортних каналів. Експериментально показано хороше співпадіння експериментальних даних з результатами теоретичних розрахунків.

Експериментально показано, що при виготовленні енергонакопичуючої складової електроду для суперконденсаторів з високою питомою потужністю доцільно використовувати дрібно розмелений вуглецевий порошок розмір гранул якого не перевищує 10 мкм.

Досліджено роботу гібридного джерела живлення виготовленого на базі блоку суперконденсаторів та акумулятора. Експериментально показано, що для нормальної роботи блоку суперконденсаторів необхідно усунути вплив ефекту розбалансування. Встановлено, що основною причиною

виникнення ефекту розбалансування є струми саморозряду. Показано, що основною причиною виникнення саморозряду є паразитні домішки здатні переносити заряд за механізмом «Шаттл». Доведено, що усунути ці домішки або зробити їх концентрацію однаковою в усіх суперконденсаторах неможливо. Для усунення впливу ефекту розбалансування на роботу блоку суперконденсаторів запропоновано зовнішній балансуєчий пристрій який ефективно нівелює негативний вплив ефекту розбалансування.

Експериментально досліджено роботу гібридного джерела живлення на базі блоку суперконденсаторів та акумулятора в режимі короткочасного перевантаження. Доведено, що для стабільної та довготривалої роботи гібридного джерела живлення до його складу необхідно використовувати додаткові електронні пристрої, що забезпечують нормальну роботу блоку суперконденсаторів та акумулятора. До зазначених електронних пристроїв відносяться пристрій, що обмежує максимальний струм розряду акумулятора та пристрій, що обмежує максимальний струм заряду блоку суперконденсаторів. Блок суперконденсаторів має бути обладнаний балансуєчим пристроєм.

Отримані у роботі теоретичні та експериментальні результати є важливими як для подальшого поглиблення фундаментальних знань з електрохімії пористих систем, так і для удосконалення розробок в галузі високопотужних джерел живлення.

Ключові слова: суперконденсатори, вуглецеві матеріали, гібридні джерела живлення, питома енергоємність, питома потужність, струм саморозряду, внутрішній опір, ефект розбалансування, нанопористі матеріали.

## ABSTRACT

Havrykov Dmytro, Symmetric supercapacitors based on nanoporous carbon materials with optimized electrode structure. - Qualifying scientific work on the rights of the manuscript.

The dissertation on competition of a scientific degree of the candidate of technical sciences on a specialty 05.17.03 - technical electrochemistry. - National Technical University of Ukraine "Igor Sikorsky Kyiv Polytechnic Institute" Ministry of Education and Science of Ukraine, Kyiv, 2021.

The dissertation is devoted to the creation of symmetric supercapacitors with improved specific parameters and the creation of hybrid power supplies with an extended service life on their base. To achieve this goal, this dissertation investigates the influence of the porous structure and particle size distribution of carbon materials on the capacity and power of supercapacitors. The optimal thickness of the energy accumulating component of the electrodes is determined for supercapacitors with high specific energy density and for supercapacitors with high power. Parasitic processes that negatively affect the service life of hybrid power supplies are also studied, and external electronic devices that neutralize the influence of parasitic processes are proposed.

The dissertation reviews the literature which shows that symmetrical supercapacitors are one of the main renewable power sources that work long and productively in the mode of energy transmission by high power pulses. The practical need for such power supplies is a significant stimulus for the development and improvement of supercapacitors. The dissertation work focuses on the most promising areas for improving supercapacitors. First, the optimization of the active carbon material from which the energy-storing component of the electrodes is made, by particle size distribution and porous structure. Second, the optimization of the structure of the energy-storing component of the electrodes and the development of electronic equipment for hybrid power supplies that use supercapacitor units to extend their service life.

In the original part of the work, the influence of the nanoporous structure of carbon materials on the specific parameters of supercapacitors was investigated. It has been shown that the use of materials with narrow pore size distribution cannot simultaneously provide for ultracapacitor high specific power and high specific energy. Therefore, carbon materials by nanoporous structure should be divided into two categories. The first category includes materials that provide high specific energy consumption, and the second - materials that provide high specific power of supercapacitors. It has been experimentally established that for electrolytes based on a solution of tetraethylammonium tetrafluoroborate in acetonitrile, the pore size in the carbon materials that provide the maximum specific energy is in the range from 1 to 3 nm. And materials in which the pore size is in the range from 3 to 6 nm provides high ionic conductivity and, as a consequence, provide high specific power parameters.

The effect of temperature on supercapacitors parameters was investigated on the example of a supercapacitor with a solution of triethylmethylammonium tetrafluoroborate salt in acetonitrile as an electrolyte. The studies were performed in the temperature range from  $-40^{\circ}\text{C}$  to  $+40^{\circ}\text{C}$ . Emphasis is placed on studying the effect of low temperatures on the parameters of the supercapacitor. It is experimentally established that for mentioned supercapacitors type the growth of internal resistance begins at temperatures below  $0^{\circ}\text{C}$ , and the electrical conductivity of the electrolyte begins to determine the internal resistance at temperatures below  $-10^{\circ}\text{C}$ . It is shown that in the whole specified temperature range the capacity of the supercapacitor does not change significantly.

Experimental and theoretical studies have been carried out in order to create supercapacitors with the maximum specific energy capacity. The dissertation for the first time proposed a mathematical model that establishes the relationship between the thickness of the energy-storing component of the electrode and the materials from which the supercapacitor is made. Within the framework of this model, an equation is obtained that establishes a relationship between the thickness of the energy-storing component of the electrode, at which the specific capacitance



of the supercapacitor will be maximum, and the properties of the materials from which the supercapacitor was made. Theoretical calculations show that the thickness of the energy-saving component of the electrodes is in the range from 400 to 600  $\mu\text{m}$ . The validity of the proposed model was demonstrated by the example of supercapacitor models in which the energy-storing components of the electrodes were made of carbon materials and the pore size in which ranged from 1 to 3 nm, and a solution of tetraethylammonium tetrafluoroborate salt in acetonitrile was used as an electrolyte.

It is experimentally shown that the concentration of the active material in the composite material from which the energy-storing components of the electrodes are made largely determines the specific capacitance characteristics of the supercapacitor. It is established that the inclusion in the composite material of particles of activated carbon powder whose size reaches 70  $\mu\text{m}$ , in the manufacture of energy-storing component of the electrode with a thickness of more than 200  $\mu\text{m}$ , leads to an increase in the specific capacity of the supercapacitor. This result is of great practical importance. In the manufacture of activated carbon powder for the energy-accumulating component of the electrodes, the stage of grinding the activated material can be eliminated, which reduces the cost of the final product by almost 10%.

Using the results of theoretical calculations and experimental data, a model of a supercapacitor with a specific energy consumption of 9.1 kWh / kg was made. The obtained specific energy consumption is 50% higher than the specific energy consumption of the best samples of modern industrial supercapacitors.

In the dissertation, experimental and theoretical studies have been carried out in order to create supercapacitors with high power density. It is shown experimentally that the dependence of the internal resistance of the supercapacitor on the thickness of the energy-storing component of the electrode is nonlinear and is described by a curve having a minimum. It is proposed a mathematical model of electrochemical processes occurring in the energy-storing component of the electrode during the operation of the supercapacitor. Within the framework of the

proposed model, an analytical equation has been obtained for the first time, which establishes a relationship between the internal resistance of a supercapacitor, the parameters characterizing the microporous structure of the activated carbon material and the structure of transport channels, and the thickness of the energy-accumulating component of the electrode. The parameters characterizing the microporous structure of the activated carbon material and the structure of transport channels for the system porous carbon electrode / tetraethylammonium tetrafluoroborate salt solution in acetonitrile have been experimentally determined. For the first time, a mathematical equation was obtained that allows to calculate the thickness of the energy-storing component of the electrode at which the internal resistance of the supercapacitor will be minimal. Calculations can be performed by experimentally determining the parameters that characterize the microporous structure of carbon material and transport channels. Experimentally shown good agreement between the experimental data and the results of theoretical calculations.

It is experimentally shown that in the manufacture of the energy-storing component of the electrode for supercapacitors with high specific power, it is better to use finely ground carbon powder, the granule size of which does not exceed 10 microns.

In the dissertation, the work of a hybrid power source made on the basis of a supercapacitor unit and a battery is investigated. It is experimentally shown that for the normal operation of the supercapacitor unit it is necessary to eliminate the effect of the imbalance effect. It is established that the main cause of the imbalance effect is self-discharge currents. It is shown that the main cause of self-discharge is parasitic impurities capable of transferring a charge by the "Shuttle" mechanism. It is proved that it is impossible to eliminate these impurities or make their concentration the same in all supercapacitors. To eliminate the effect of the unbalancing effect on the operation of the supercapacitor unit, an external balancing device is proposed which effectively eliminates the negative impact of the unbalance effect.

The operation of a hybrid power supply based on a block of supercapacitors and a battery in the mode of short-term overload is experimentally investigated. It is proved that for stable and long-term operation of the hybrid power supply it is necessary to use additional electronic devices that ensure the normal operation of the supercapacitor unit and the battery. These electronic devices include a device that limits the maximum discharge current of the battery and a device that limits the maximum charge current of the supercapacitor unit. The supercapacitor unit must be equipped with a balancing device.

The theoretical and experimental results obtained in the dissertation are important both for further deepening of fundamental knowledge on electrochemistry of porous systems, and for improvement of developments in the field of high-power power sources.

Key words: supercapacitors, carbon materials, hybrid power supplies, specific energy capacity, specific power, self-discharge current, internal resistance, unbalance effect, nanoporous materials.

## ЗМІСТ

ПЕРЕЛІК УМОВНИХ СКОРОЧЕНЬ .....	15
ВСТУП.....	16
РОЗДІЛ 1. БУДОВА, ПРИНЦИП РОБОТИ ТА ВИКОРИСТАННЯ СИМЕТРИЧНОГО СУПЕРКОНДЕНСАТОРА	22
1.1.Будова та принцип роботи симетричного суперконденсатора	22
1.2.Складові суперконденсатора .....	24
1.2.1.Електроліт	24
1.2.2Електроди	27
1.2.2.1. Електроди для суперконденсаторів з високою питомою потужністю	30
1.2.2.2. Електроди для суперконденсаторів з високою питомою енергоємністю	31
1.3. Паразитні процеси в суперконденсаторах. Саморозряд	34
1.4. Використання симетричних суперконденсаторів	35
РОЗДІЛ 2. ОБЛАДНАННЯ ТА МЕТОДИКА ДОСЛІДЖЕНЬ	39
2.1. Синтез пористих вуглецевих матеріалів.	39
2.1.1 Методика виготовлення пористих вуглецевих матеріалів з карбідів.	39
2.1.2 Методика синтезу пористих вуглецевих матеріалів для суперконденсаторів з вугільного пек	41
2.2 Дослідження пористості вуглецевих матеріалів	43
2.3 Визначення складу та стану поверхні пористих вуглецевих матеріалів	44
2.4 Підготовка алюмінієвого колектора	45
2.5 Виготовлення електродів для суперконденсаторів	46
2.6 Виготовлення макетів суперконденсаторів	47
2.7 Електрохімічні методики визначення параметрів	

суперконденсаторів.	48
2.7.1 Хронопотенциометрія .	48
2.7.2 Метод циклічної вольтамперометрії	52
2.7.3 Імпедансна спектроскопія .....	53
2.7.4 Дослідження властивостей пористих вуглецевих матеріалів за трьохелектродною схемою .....	55
2.7.5. Методика вимірювання струму саморозряду	56
2.8 Виготовлення та дослідження блоків суперконденсаторів	57
2.8.1 Виготовлення блоків суперконденсаторів	58
2.8.2. Методика визначення параметрів блоків суперконденсаторів	58
РОЗДІЛ 3. ВИЗНАЧЕННЯ ПОРИСТОЇ СТРУКТУРИ ЕНЕРГОНАКОПИЧУЮЧОЇ СКЛАДОВОЇ ЕЛЕКТРОДІВ ДЛЯ СУПЕРКОНДЕНСАТОРІВ.	60
3.1 Вибір вихідних матеріалів для синтезу нанопористих вуглецевих матеріалів із заданою структурою	60
3.2 Визначення оптимальної структури матеріалів для високопотужних суперконденсаторів та суперконденсаторів з високою енергоємністю	63
3.3 Визначення пористої структури транспортних каналів	69
3.4. Висновки до розділу 3	70
РОЗДІЛ 4 ЗАЛЕЖНІСТЬ ПАРАМЕТРІВ СИМЕТРИЧНИХ СУПЕРКОНДЕНСАТОРІВ ВІД ТЕМПЕРАТУРИ	72
4.1 Залежність параметрів симетричних суперконденсаторів на базі ацетонітрильних електролітів від температури	72
4.2. Висновки до розділу 4	79
РОЗДІЛ 5 КОНСТРУКЦІЯ ЕЛЕКТРОДІВ ДЛЯ ВИСОКОПОТУЖНИХ СУПЕРКОНДЕНСАТОРІВ	80
5.1 Експериментальні результати, що покладені в основу	

математичної моделі	81
5.2 Теоретична модель процесів заряд/розряду енергонакопичуючої складової електродів	88
5.3. Висновки до розділу 5	93
РОЗДІЛ 6. ПРАКТИЧНЕ ЗАСТОСУВАННЯ СИМЕТРИЧНИХ СУПЕРКОНДЕНСАТОРІВ	94
6.1 Робота блоку суперконденсаторів. Ефект розбалансування	95
6.2. Комутація елементів в гібридних джерелах живлення на базі аккумулятора і блоку суперконденсаторів	100
6.3. Використання блоку суперконденсаторів в сонячних електростанціях	105
6.4. Висновки до розділу 6	109
РОЗДІЛ 7 ОПТИМІЗАЦІЯ СТРУКТУРИ ЕЛЕКТРОДІВ ДЛЯ СИМЕТРИЧНИХ СУПЕРКОНДЕНСАТОРІВ З ВИСОКОЮ ПОТОМОЮ ЕНЕРГОЄМНІСТЮ	111
7.1. Вплив гранулометричного складу вуглецевих порошків та товщини енергонакопичуючої складової електродів на питому ємність суперконденсатора	112
7.2. Математична модель суперконденсатора з високою питомою ємністю	122
7.3. Висновки до розділу 7	127
ВИСНОВКИ.....	129
СПИСОК ВИКОРИСТАНОЇ ЛІТЕРАТУРИ	131
ДОДАТОК 1	147
ДОДАТОК 2	150

## ПЕРЕЛІК УМОВНИХ СКОРОЧЕНЬ

AC	—	Активований вуглецевий матеріал
CDC	—	Активований вуглецевий матеріал, отриманий з карбїду металу
CMC	—	Карбоксиметилцелюлоза
EDR	—	Еквівалентний розподілений опір
ESR	—	Еквівалентний послідовний опір
Fc <sup>+</sup> /Fc	—	Іон фєроценїю/фєроцен
PVDF	—	Полївінілідєндїфторид
PTFE	—	Полїтетрафторетїлен
Me	—	Метильний радикал
Et	—	Етильний радикал
Et <sub>4</sub> NBF <sub>4</sub>	—	Тєтрафтороборату тєтраєтиламонїю
TEMABF <sub>4</sub>	—	Тєрафторборат трїетїлметїламонїя
NMP	—	N-метїл-2-піролідон
AN	—	Ацетонїтрил
BET	—	Метод математичного опису фізичної адсорбції, запропонований Брунауєром, Емметом та Тейлором
SEM	—	Скануючий електронний мікроскоп
HRTEM	—	Трансмїсійна електронна мікроскопія високої роздільної здатності
СК	—	Суперконденсатор
EHCE	—	Енергонакопичуюча складова електроду (складова електроду, де відбувається накопичення електричного заряду)
ККД	—	Коефіцієнт корисної дії

## Вступ

**Актуальність теми.** Для забезпечення стрімкого розвитку технологій людство стало перед проблемою збільшення виробництва енергії, її зберігання та раціонального використання. Проблема виробництва енергії вирішується за рахунок вуглецевовмісних копалин, ядерної енергетики та відновлювальної енергетики. Цю проблему можна вважати відносно вирішеною. Більш гостро стоїть проблема зберігання та раціонального використання отриманої енергії.

Традиційно проблему раціонального використання енергії вирішують за допомогою перезаряджуваних джерел живлення. До найбільш поширених перезаряджуваних джерел живлення відносяться акумулятори. Проте використання акумуляторів у багатьох сферах є нераціональним або взагалі неможливим. До таких сфер, в першу чергу, відносяться високопотужні імпульсні системи. Інженерне вирішення цієї задачі пов'язане з використанням суперконденсаторів.

СК – перезаряджувані джерела живлення які за своїми питомими параметрами займають проміжне місце між акумуляторами та конденсаторами. Вони можуть накопичувати значну кількість електричної енергії, а в разі необхідності віддавати її на зовнішнє навантаження у вигляді імпульсів тривалістю до декількох секунд з питомою потужністю в кілька кіловат на кілограм. Крім того, значення ефективності передачі енергії становить щонайменше 90%. Енергонакопичуючі пристрої на основі СК можуть працювати в широкому діапазоні температур і не бояться короткого замикання. Вони можуть працювати автономно протягом декількох років і не вимагають технічного обслуговування в процесі експлуатації. СК можуть витримати більше  $10^5$  циклів заряду/розряду без істотної зміни параметрів. Саме завдяки таким параметрам, СК викликають інтерес у дослідників.



Найбільш перспективними напрямками удосконалення СК є пошуки та впровадження нових електродних матеріалів, електролітів а також розвиток нових технологій, що спрямовані на здешевлення СК та покращення їх питомих параметрів. Основою для пошуку нових матеріалів та розробки нових технологій можуть служити результати цілеспрямованих наукових досліджень фізико-хімічних процесів, що протікають у пористій структурі електроду.

**Зв'язок роботи з науковими програмами, планами, темами.** Роботу виконано на кафедрі технології електрохімічних виробництв хіміко-технологічного факультету Національного технічного університету України "Київський політехнічний інститут імені Ігоря Сікорського" в рамках тем: №2920 «Наукові основи та закономірності електрохімічних процесів формування упорядкованих нанорозмірних та мікрорівневих матеріалів хемотроники», №2209 «Сенсорні засоби моніторингу довкілля та технологічні засади очищення водного середовища на основі новітніх нанодисперсних адсорбційних матеріалів», спільних українсько - китайських науково-дослідних проектів 0117U003703 та 0118U004597 «Розробка біполярної технології для створення високопотужного блоку суперконденсаторів» гранту уряду КНР, та в Інституті фізики Цзілінського університету в рамках гранту WQ20142200205 уряду КНР.

**Мета і задачі дослідження.** Мета дослідження полягала в створенні високопотужних та високоємних СК на базі пористих вуглецевих матеріалів з покращеними питомими параметрами.

Для досягнення поставленої мети необхідно вирішити наступні наукові та практичні завдання.

Науковими завданнями є :

- дослідити фізико-хімічні процеси, які протікають у пористій структурі енергонакопичуючої складової електроду в контакті з органічним електролітом;

- дослідити вплив пористої структури вуглецевого матеріалу на питомий опір та питому ємність ЕНСЕ просочену органічним електролітом;
- дослідити вплив товщини ЕНСЕ на параметри СК;
- створити теоретичні моделі, які встановлюють зв'язок між пористою структурою вуглецевого матеріалу, товщиною ЕНСЕ та питомими характеристиками СК;

Практичними завданнями є:

- визначити оптимальний розподіл пор за розмірами, гранулометричний склад вуглецевого матеріалу, з якого виготовлено ЕНСЕ, та оптимальну товщину ЕНСЕ для високопотужних та високоємних СК;
- визначити залежність параметрів суперконденсаторів від кількості циклів заряд/розряду.

**Об'єкт дослідження** – симетричні СК на базі пористих вуглецевих матеріалів з органічним електролітом.

**Предмет дослідження** – електрохімічні та фізико-хімічні процеси в пористих вуглецевих електродах та в симетричних СК на їх основі.

**Методи дослідження.** Пористість вуглецевих матеріалів досліджувалася шляхом проведення вимірювань адсорбції та десорбції молекул азоту. Вимірювання проводилися за допомогою приладу ASAP 2020 фірми Micromeritics (США). Розподіл пор за розмірами і питомих об'єм пор розраховувалися в рамках моделі (БЕТ) та методу функціоналу густини (DFT) за допомогою програмного забезпечення версії V4.01 (B4.B 01 J), що додається до приладу ASAP 2020. Вимірювання проводилися в Інституті фізики Цзілінського університету м. Чанчунь (Китай). Склад пористих матеріалів досліджували методом Раман-спектроскопії на установці РАМАН DFS-52 виробництва фірми ЛОМО (м. Санкт-Петербург, Росія). Установка укомплектована аргоновим лазером з довжиною хвилі 514 нм. Дослідження проводились в Інституті фізики напівпровідників ім. В.Е. Лашкарьова м. Київ (Україна). Поверхневу наноструктуру пористих вуглецевих матеріалів, а також поверхневу і внутрішню структуру електродів для СК досліджували за

допомогою скануючого електронного мікроскопа FEI Magellan 400 XHR (Aladdin Industrial Co.). Дослідження проводилися в Інституті фізики Цзілінського університету м. Чанчунь (Китай). Питомі електричні параметри вуглецевих матеріалів вимірювались в електрохімічних комірках та макетах СК методами гальваностатичного циклування, циклічної вольтамперометрії та імпедансної спектроскопії за допомогою універсальної електрохімічної лабораторії «Vipotentiostat 720E» виробництва (Китай). Вимірювання параметрів СК високої ємності проводилися за допомогою приладу “Arbin” BT2000 (E) виробництва фірми “Arbin Instruments” (США). При визначенні струмів самовитoku використовувався цифровий мультиметр MY64 виробництва фірми «Mastech Digital, Inc.» (США).

### **Наукова новизна отриманих результатів.**

- Вперше експериментально встановлено електропровідність ацетонітрильного електроліту в транспортних каналах ЕНСЕ в температурному інтервалі від  $-40^{\circ}\text{C}$  до  $+40^{\circ}\text{C}$ . Показано, що внутрішній опір СК при температурах нижче нуля визначає електропровідність електроліту в транспортних каналах.
- Вперше отримано аналітичне рівняння яке встановлює зв'язок між товщиною ЕНСЕ, параметрами матеріалів з яких виготовлено ЕНСЕ та внутрішнім опором СК. Розраховано товщину ЕНСЕ при якій внутрішній опір буде мінімальним.
- Вперше запропоновано теоретичну модель яка встановлює залежність питомої ємності СК від матеріалів з яких він виготовлений. В рамках моделі отримано рівняння, яке визначає товщину ЕНСЕ при якій питома ємність СК буде максимальною.

### **Практичне значення одержаних результатів.**

- Визначено оптимальний розмір пор та гранулометричний склад поритого вуглецевого матеріалу ЕНСЕ для високопотужних та високоємних СК.

- Визначено товщину ЕНСЕ для високопотужних СК при якій внутрішній опір СК буде мінімальним, та товщину ЕНСЕ для високоємних СК при якій їх питома ємність буде максимальною.

Отримані в роботі результати буде використано на дослідному виробництві ТОВ «Юнаско-Україна» при виготовленні СК (Дод. 2). Отримано патент України на корисну модель 140597. Заявл. 27.06.2019; Опубл. 10.03.2020, бюл. №5.

**Особистий внесок здобувача.** Особисто дисертантом був виконаний широкий обсяг теоретичних та експериментальних досліджень, що включає в себе проведення літературного пошуку, проведення теоретичних розрахунків, виготовлення макетів СК, зразків СК та блоків СК, визначення їх параметрів гальваностатичним та вольтамперометричним методами, виготовлення зразків балансуєчих пристроїв та пристроїв, що обмежують струм заряду та струм розряду, участь в обговоренні отриманих результатів та участь в написанні статей.

По окремим розділам дисертації проведено консультації з професором Хан Веєм, д.ф.-м.н. Ключем М. І. та к.х.н. Ізотовим В. Ю. Постановку задач дослідження, аналіз отриманих результатів, обговорення та формулювання висновків здійснено разом із науковим керівником д.х.н. Лінючевою О. В.

**Апробація результатів дисертації.** Результати представлені в дисертації доповідалися і обговорювалися на наступних конференціях: III Міжнародна науково-технічна конференція «Напівпровідникові матеріали, інформаційні технології та фотовольтаїка» (НМІТФ-2014), 20-23 травня, 2014, Кременчук, Україна, IV Міжнародна науково-технічна конференція «Напівпровідникові матеріали, інформаційні технології та фотовольтаїка» (НМІТФ-2016), 26-28 травня, 2016, Кременчук, Україна, 2018 IEEE 8th International Conference on Nanomaterials: Applications & Properties, Zatoka, September 9-14, 2018, Ukraine.

**Публікації.** За матеріалами дисертаційної роботи опубліковано 12 наукових праць: 7 статей у фахових виданнях (з них 2 статті у виданнях інших держав), один патент України на корисну модель, 4 тези доповідей на міжнародних конференціях.

**Структура і обсяг дисертації.** Дисертація складається зі вступу, 7 розділів, висновків, списку літератури та двох додатків. Робота викладена на 150 сторінках. Обсяг основного тексту дисертації 140 сторінок, містить 8 таблиць, 52 рисунків та два додатки. Список використаних літературних джерел включає 144 посилання (на 16 сторінках).

## РОЗДІЛ 1. БУДОВА, ПРИНЦИП РОБОТИ ТА ВИКОРИСТАННЯ СИМЕТРИЧНОГО СУПЕРКОНДЕНСАТОРА

### 1.1. Будова та принцип роботи симетричного суперконденсатора.

За принципом дії та за своєю конструкцією симетричні суперконденсатори (СК) ближче всього до електролітичних конденсаторів. Вони складаються із двох електродів, що поміщені у розчин електроліту і розділені сепаратором. (рис. 1.1). Сепаратор являє собою пористий діелектрик який завдяки своїм порам просочується електролітом. Завдяки високопористій структурі сепаратор має високу іонну провідність. У процесі заряду СК утворюється подвійний електричний шар на межі електрод/електроліт[1], тому в літературі СК також називають конденсаторами подвійного електричного шару.

У звичайних електролітичних конденсаторах на поверхні позитивного електроду формується діелектрична плівка, що дозволяє піднімати робочу напругу до сотень вольт. У СК діелектрична плівка на поверхні електродів відсутня тому, як наслідок, робоча напруга СК не перевищує потенціалу розкладу електроліту. На сьогоднішній день широко використовуються органічні електроліти в яких потенціал розкладу складає близько трьох вольт. Для водних електролітів потенціал розкладу на багато нижчий – близького одного вольт.

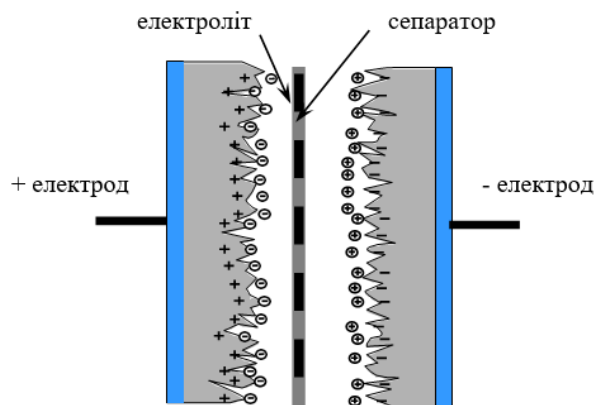


Рис. 1.1 Схематичне зображення будови суперконденсатора.

Слід зазначити, що електроди СК мають більш складну конструкцію, ніж конструкція електродів в електролітичних конденсаторах. Електроди СК складаються з металевого колектору струму на поверхню якого нанесений шар пористого вуглецевого матеріалу. Саме пористий вуглецевий матеріал забезпечує високу питому енергоємність СК. Пористий вуглецевий матеріал має велику питому площу, яка сягає від 1000 до 2500 м<sup>2</sup>/г. При заряді СК на межі контакту вуглецевого матеріалу та органічного електроліту утворюється подвійний електричний шар, у якому відбувається накопичення електричного заряду [1]. Питома ємність подвійного електричного шару, в залежності від структури вуглецевого матеріалу та складу електроліту, змінюється у межах від 10 мкФ/см<sup>2</sup> до 20 мкФ/см<sup>2</sup> [2]. Саме велика питома площа поверхні пористого вуглецевого матеріалу дозволяє накопичувати на поверхні електродів великий заряд.

Основні фізичні процеси, що відбуваються в СК, це процеси іонної дифузії під час заряду та розряду подвійного електричного шару та процеси фізичної адсорбції. Процеси заряду і розряду СК лімітуються процесами іонної дифузії, які протікають швидше, ніж процеси пов'язані окислювально-відновними реакціями або інтеркаляційними процесами, які протікають в традиційних батареях. Це забезпечує СК високу питому потужність до 15 кВт/кг, дуже великий термін служби і дозволяє працювати в широкому інтервалі температур. Однак, слід зазначити, що процес електросорбції не є енергоємним і може забезпечити питому енергію тільки до 6 Вт·год/кг [3]

Такі питомі параметри дозволяють СК зайняти свою окрему нішу серед інших енергонакопичуючих пристроїв[4]. Для визначення місця, яке займає енергонакопичуючий пристрій серед інших джерел живлення використовують діаграму запропоновану Д. Рейгоном [5].(рисунок 2).

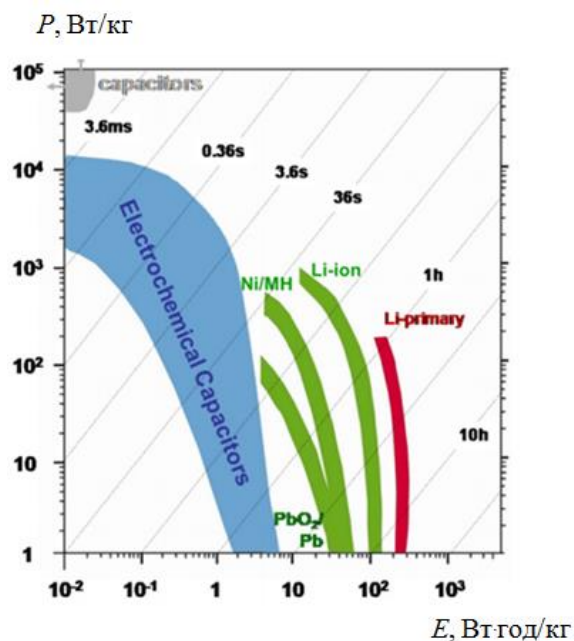


Рис. 1.2. Ragone-діаграма для енергонакопичувальних систем

Така діаграма дозволяє визначити оптимальну сферу використання СК[6,7]. Ці діаграми не дають повної інформації про перезаряджаємі джерела енергії. Вони не показують залежності енергетичних параметрів джерел енергії від кількості циклів заряду і розряду і не вказують на інтервал робочих температур. Однак, вони дають корисну інформацію про сферу застосування перезаряджаємого джерела енергії.

## 1.2. Складові суперконденсатора

### 1.2.1. Електроліт

Однією з основних складових СК є електроліт. При виборі електроліту для СК в якості першого кроку використовують вимоги викладені в класичній монографії Конвея[1]:

а) компоненти електролітного розчину мають бути стійкими у часі, тобто на протязі як мінімум 10 років не повинні розкладатися (у деяких випадках цей період має досягати 30 років);

б) компоненти електроліту повинні бути хімічно інертними, тобто не взаємодіяти з електродами, сепаратором, колектором струму, корпусом в діапазоні робочої напруги суперконденсатора;



в) компоненти електроліту мають бути електрохімічностабільними, тобто в широкому діапазоні потенціалів, прикладених до електродів, не повинні протікати помітні фарадеївські процеси;

г) полярність розчинника, так само як і концентрація солі, повинні бути відносно високими в широкому температурному інтервалі для забезпечення високої електропровідності;

д) розчинник, що застосовується, має перебувати у рідкому стані в широкому температурному інтервалі від  $-60$  до  $+85$   $^{\circ}\text{C}$ ;

е) електроліт має також задовольняти деяким особливим вимогам щодо токсичності та захисту навколишнього середовища.

Додатково компоненти електролітів вибирають, враховуючи їх електрохімічне вікно, в'язкість та розчинність солі. Це роблять виходячи з того, що електрохімічне вікно електроліту визначає робочу напругу СК. А робоча напруга визначає основні робочі параметри СК, такі як питома потужність та питома енергія. В'язкість розчинника в значній мірі визначає внутрішній опір СК, який істотно впливає на питому потужність СК. Висока концентрація солі в електроліті забезпечує високу питому ємність СК та дозволяє уникнути ефекту виснаження електроліту. Тобто можна зробити висновок, що від стабільності електрохімічної системи електрод/електроліт залежить робота СК. Математично все зазначене вище записується наступним чином.

Питома енергія  $E$  суперконденсатора визначається, як:

$$E = \frac{C \cdot U^2}{2 \cdot m} \quad (1.1)$$

де  $U$  – робоча напруга;  $m$  – маса;  $C$  – ємність СК.

Питома потужність СК ( $P$ ) пов'язана з робочою напругою та масою СК формулою:

$$P = \frac{U^2}{4 \cdot R_{in} \cdot m}, \quad (1.2)$$

де  $R_{in}$  – внутрішній опір СК.

Як видно з рівнянь (1) та (2) питома енергоємність та питома потужність визначаються робочою напругою СК. Визначимо від чого залежить робоча напруга. Робоча напруга СК визначається як різниця потенціалів окиснення ( $E_{ox}$ ) та відновлення ( $E_{red}$ ) електроліту. Отже, при виборі електроліту перевагу будуть мати такі електроліти в яких різниця між потенціалами окиснення та відновлення буде максимальна.

Як було зазначено вище, вікно електрохімічної стабільності для електролітів у яких використовують воду, в якості розчинника, складає приблизно 1 В. Застосування електролітів на базі органічних розчинників дозволяє створювати суперконденсатори з робочою напругою до 3 В[1]. Отже, вибір електролітів на базі апротонних розчинників можна вважати більш доцільним.

Нижче в таблиці 1.1. наведені значення для потенціалів окиснення ( $E_{ox}$ ) та потенціалів відновлення ( $E_{red}$ ) для розчинів електролітів. Виміри проводились на гладкому скло-вуглецевому електроді, а всі значення потенціалів вимірювались відносно пари  $Fc^+/Fc$ .

Таблиця 1.1.

Значення потенціалів окиснення ( $E_{ox}$ ) і відновлення ( $E_{red}$ ) та діапазон електрохімічної стабільності  $\Delta E$  ( $\Delta E = E_{ox} - E_{red}$ ) розчинів електролітів

Іоногенна складова	Розчинник	$E_{ox}$ , В*	$E_{red}$ , В	$\Delta E$ , В
$Et_4NBF_4$	Ацетонітрил	1,640	-2,820	4,860
$Me_2Et_2NBF_4$	Ацетонітрил	1,860	-3,000	4,860
$Et_3MeNBF_4$	Ацетонітрил	2,900	-3,300	6,200
$Et_3BuNBF_4$	Ацетонітрил	3,100	-3,240	6,34

На додаток слід відмітити низьку в'язкість ацетонітрилу ( $3,45 \cdot 10^{-4}$  Па·с) при температурі  $+25$  °С, та високу розчинність в ацетонітрилі (до 1,8 М) тетрафтороборату тетраетиламонію ( $Et_4NBF_4$ ).

### 1.2.2. Електроди

Другою важливою складовою СК є його електроди. Як було зазначено вище, електроди СК складаються з енергонакопичуючої складової електроду (ЕНСЕ), яка нанесена на металевий колектор струму. Розглянемо окрему кожену із зазначених вище складових електроду.

Металевий колектор струму призначений для передачі в зовнішнє електричне коло накопиченого заряду з найменшими втратами. Отже, металевий колектор струму має відповідати наступним вимогам: мати високу електропровідність, бути недорогим та стійким в розчині електроліту.

Останній пункт дуже обмежує вибір металів тому, що більшість з них розчиняються в органічному електроліті. Для зазначеного вище електроліту підходить колектор, виготовлений з алюмінію[8]. Однак, поверхня алюмінієвого колектору вкрита тонкою оксидною плівкою, що призводить до виникнення великого перехідного контактного опору між колектором та ЕНСЕ.

Проблема зменшення перехідного опору стоїть дуже гостро і її вирішенню приділяється велика увага. Для зменшення контактного опору було запропоновано наносити багатостадійну обробку поверхні алюмінію. Спочатку поверхню алюмінію розтравлюють. Потім на розвинену поверхню наносять шар суміші активованого вуглецю з PVDF [9]. На кінцевій стадії суміш випаровують в атмосфері метану. Температура випаровування легких компонентів складає 600 °С. Після зазначених операцій на поверхні алюмінієвого колектору формується нанопористий карбонізований перехідний шар, що дещо зменшує контактний опір.

Для зменшення контактного опору група авторів[10] пропонує наносити на поверхню алюмінію золь-гель методом карбонізований шар. Перспективним вважається також покриття поверхні алюмінію боридами та нітридами металів [11].

На думку автора найбільш перспективним слід вважати метод електроіскрової обробки алюмінію вуглецевим електродом[12]. Його суть

полягає у тому, що створюється різниця потенціалів між вуглецевим електродом та алюмінієвою фольгою, внаслідок чого виникає електрична іскра, завдяки якій створюється локальна дислокація на поверхні фольги. Внаслідок чого відбувається перенос частинок вуглецю з вуглецевого електроду на поверхню фольги. Ці частинки вуглецю утворюють містки через оксидну плівку між чистим алюмінієм та ЕНСЕ. Одна з перших напівпромислових установок по виробництву модифікованої електроіскровим методом фольги створена в фірмі «ЮНАСКО-Україна» місто Київ, Україна. Вся модифікована фольга, яка використовувалась в роботі була надана автору фірмою «ЮНАСКО-Україна».

Цей метод дозволяє отримувати фольгу з різним показником поверхневого легування. В залежності від щільності легування буде змінюватися контактний опір між алюмінієвим колектором струму та вуглецевою складовою електроду. В рамках цього методу авторам вдалось зменшити питомий контактний опір до  $0,07 \text{ Ом} \cdot \text{см}^2$ .

Енергонакопичуюча складова електрода (ЕНСЕ) – шар в якому відбувається накопичення електричного заряду. ЕНСЕ виготовляється з композитного матеріалу до складу якого входять: пористий вуглецевий порошок, зв'язуюче та електропровідна добавка.

Основною складовою ЕНСЕ є пористий вуглецевий матеріал. Під час роботи СК електричний заряд накопичується в порах активованого вуглецевого матеріалу. Існує дуже багато матеріалів, які можна застосовувати в якості вихідної сировини для виготовлення пористих вуглецевих матеріалів. Це можуть бути зовсім різні матеріали. Матеріали природного походження, наприклад, такі як вугільний пек, кісткова мука, крохмаль, планктон тощо, так і матеріали синтетичного походження такі як поліакрилонітрил, поліамідні смоли, а також карбіди металів, нанотрубки, графени і т. п. [13–23].

На сьогоднішній день активно ведуться пошуки та дослідження нових матеріалів для покращення параметрів СК та здешевлення вартості їх складових.

Для синтезу пористого вуглецевого матеріалу вихідну сировину спочатку карбонізують, а потім активують для створення пор необхідного розміру. Для подальшої активації використовують різні активаційні агенти такі, як кислоти, луги, водяний пар та інші [24–35].

Основні вимоги, яким повинні відповідати пористі матеріали сформульовані в роботі Конвея[1]. До таких вимог, в першу чергу, відносяться:

- а) висока питома площа поверхні матеріалу;
- б) висока електропровідність пористого матеріалу;
- в) при його виготовленні має бути контрольований розмір пор які повинні бути доступними для іонів електроліту;
- г) матеріал повинен бути хімічно та електрохімічно інертним до компонентів електроліту;
- д) стабільність параметрів матеріалу повинна бути в широкому діапазоні температур;
- е) на практиці дуже важливо, щоб у матеріалу була низька собівартість.

Другою складовою композитного матеріалу є електропровідна добавка яка сприяє зменшенню опору ЕНСЕ. В якості електропровідної добавки зазвичай використовують графітизовану сажу або вуглецеві нанотрубки [36].

В якості зв'язуючого при виготовленні електродів використовують полівінілідендифторид (PVDF), політетрафторетилен (PTFE), карбоксиметилцелюлозу (СМС) та деякі інші [37–42]. Основна вимога до зв'язуючого, це його стабільна робота на весь період експлуатації СК. Слід відмітити, що автори роботи [43] відмічають, що коли в якості зв'язуючого при виготовленні негативного електрода використовувати PTFE, то в процесі роботи СК відбувається його деградація. В результаті це призводить до виходить з ладу СК.

Виготовити універсальні симетричні СК одночасно з високою питомою потужністю та високою питомою енергоємністю неможливо. Тому в залежності від потреб виготовляють або СК з високою питомою потужністю або СК з високою питомою енергоємністю. Отже, при виготовленні електродів для СК слід визначити для якого типу СК призначені ці електроди.

1.2.2.1 Електроди для суперконденсаторів з високою питомою потужністю.

Питома потужність СК обернено пропорційна величині його внутрішнього опору (рівняння. 1.2.). Тому для створення СК з високою питомою потужністю необхідно мінімізувати його внутрішній опір. Величина внутрішнього опору залежить від багатьох факторів: складу електроліту, розміру пор активованого вуглецевого матеріалу, складу композитного матеріалу, з якого виготовили ЕНСЕ, контактного опору між ЕНСЕ і алюмінієвим колектором і товщини ЕНСЕ [44,45].

Серед згаданих чинників, що впливають на величину внутрішнього опору, виділимо фактор, пов'язаний з конструктивною особливістю будови електрода - товщиною ЕНСЕ. У літературі на питання, при якій товщині електродів внутрішній опір СК буде мінімальним, існують суперечливі думки. Так ряд авторів [46-48] вважають, що залежність внутрішнього опору від товщини носить лінійний характер і внутрішній опір тим менший, чим менша товщина електродів. А мінімальна товщина залежить від розміру гранул активованого вуглецевого матеріалу. З іншого боку існують автори [44,45,49] які вважають, що залежність внутрішнього опору від товщини носить нелінійний характер і описується кривою з мінімумом. Товщина ЕНСЕ при якій внутрішній опір СК досягає мінімуму визначається експериментально.

Відповідь на питання про оптимальну товщину електродів для СК з високою питомою потужністю має велике практичне значення. Теоретично

обґрунтовану та підтверджену експериментально відповідь на це питання було дано в цій роботі [50].

1.2.2.2 Електроди для суперконденсаторів з високою питомою енергоємністю.

Основними недоліками СК слід вважати – відносно низьку питому енергоємність та високу собівартість накопиченої енергії. Питома енергоємність СК сягає всього кілька ват-годин на кілограм. Усунення цього недоліку можна вважати одним з основних напрямків модернізації сучасних СК[51 - 53].

Одним з перспективних напрямків наукових розробок, що дозволять усунути цей недолік, слід вважати створення нових, модифікованих вуглецевих матеріалів, які мають підвищену питому енергоємність та низьку собівартість. Наукові дослідження в цьому напрямку проводяться в усіх науково-дослідних лабораторіях, що пов'язані з розробкою та дослідженням електрохімічних систем для СК. Проте, не дивлячись на суттєві досягнення в вирішенні цієї проблеми вона ще дуже далека від свого остаточного вирішення.

Основні зусилля дослідників були зосереджені на збільшенні питомої ємності активних матеріалів, що в результаті призвело б до збільшення ємності кінцевого пристрою. Тому, проводився цілеспрямований синтез пористих вуглецевих матеріалів з високою питомою площею поверхні і заданим розподілом пор за розмірами [54-56]. Крім того, в пористій структурі електродів необхідно було створити ефективні шляхи переносу іонів, щоб зробити всю площу поверхні активного вуглецевого матеріалу доступною для іонів електроліту. З цією метою дослідники спробували скоротити відстань дифузії іонів шляхом введення макропористої структури в структуру активного матеріалу в надії додатково збільшити питому ємність і, додатково, зменшити внутрішній опір СК [57, 58]. Однак, будь-яка макропориста структура зі зв'язаними порами зменшує об'ємну ємність

матеріалу, оскільки макропори мають низьку питому об'ємну енергоємність. Тонкі електроди з активними матеріалами і з малим гранулометричним розміром частинок вуглецевого порошку були обрані як стратегія зменшення відстані дифузії для іонів і підвищення питомої ємності [59-62]. Однак, використання дрібних частинок в товстих електродах зменшує іонну провідність електрода і може істотно впливати на значення ємності при високих струмах розряду [63]. Крім того, низьке масове завантаження активного матеріалу в тонкому електроді приводить до збільшення вкладу маси і об'єму фракцій, займаних пасивними компонентами, включаючи сепаратори, струмоприймачі та упаковку. Це в кінцевому результаті призводить до зменшення питомої енергії СК як виробу.

Другий підхід по створенню СК з високою питомою енергоємністю - виготовлення СК з «товстими» електродами [64]. При збільшенні товщини електродів, корисна площа поверхні збільшується автоматично. Збільшується питома вага активного матеріалу в загальній масі СК. Таке збільшення може продовжуватися до точки насичення. Точкою насичення називається точка при якій загальний обсяг активного матеріалу вже не може бути ефективно використаний. При подальшому збільшенні товщини електрода збільшується відстань перенесення іонів і зменшується доступність для іонів всієї площі поверхні, що призводить до зниження питомих показників СК в цілому. З цієї причини товщина електрода в межах 100-300 мкм була прийнята в якості стандарту для балансування об'ємної ємності і використання активного матеріалу для отримання максимальної питомої щільності енергії суперконденсатора як виробу в цілому [65]. Слід зазначити, що на об'ємному графеновому електроді, коли товщина електрода зростала від 100 мкм до 800 мкм, спостерігалися втрати питомої ємності більше 50% [66].

Були проведені дослідження, в яких намагалися встановити кореляцію між ємністю і товщиною ЕНСЕ для електродів, товщина яких перевищувала 100 мкм. Оскільки іонна дифузія в об'ємі електроліту не є лімітуючою стадією для процесу переносу заряду при заряді СК [67], збільшення



товщини електрода не впливає на швидкість дифузії іонів всередині електрода за умови, що електроліт повністю просочився в електрод. З грубозернистими частинками електроліт легко заповнює будь-які проміжки між частинками, але вважається, що самі великі частинки мають великі дифузійні відстані, великі недоступні обсяги і, отже, низьку питому ємність. Однак, рядом дослідників була показана помилковість таких уявлень. В роботі [68] було показано, що крупнозернистий пористий вуглець, отриманий з карбіду титану (CDC), має хорошу питому ємність і електропровідність. Виготовлені з цього матеріалу електроди товщиною 1 мм показали перспективні результати. При збільшенні товщини електродів від 90 мкм до 1 мм спостерігається аномально висока питома об'ємна ємність при високих токах розряду. Ці результати свідчать про те, що в великих частках CDC процес дифузії іонів ефективний навіть в товстих електродах.

На сьогоднішній день активовані вугілля (АС) з частинками розміром всього в декілька мікрон є домінуючими активними речовинами, які використовуються в комерційних суперконденсаторах. У порівнянні з щільною формою пористої структури CDC, отриманої шляхом видалення металевого шару з карбіду металу [69], АС зазвичай має випадково розподілені мікро- і мезопори з відносно великим розподілом пор за розмірами [70]. Крім того, АС містить багато дефектів кисню або водню в вуглецевій мережі, що дає АС набагато меншу провідність, ніж у CDC [53].

Оскільки АС зазвичай отримують із недорогих прекурсорів (таких як шкаралупи кокосових горіхів, деревне вугілля та кокс нафтовий) [70], значна частина витрат виробництва пов'язана з процесом подрібнення АС і просіювання для отримання дрібних частинок. Отже, якщо питома ємність для товстих електродів виготовлених з крупнозернистого АС буде така ж як і для CDC то це зробить такі СК більш конкурентоздатними.

Поряд з визначенням можливостей АС необхідно відповісти на фундаментальне питання - за яких товщин електродів питомі енергетичні параметри СК будуть максимальними.

### 1.3 Паразитні процеси в суперконденсаторах. Саморозряд.

Поряд з процесами іонної дифузії та процесами фізичної адсорбції, що характеризують роботу СК, в СК протікають паразитні процеси, які призводять до утворення струмів саморозряду та втрати накопиченої енергії. Спостерігати струми саморозряду під час роботи СК неможливо тому, що вони на декілька порядків менші від робочих струмів СК. Але, не дивлячись на це, струми саморозряду суттєво впливають на експлуатаційні можливості СК. Тому вивчення механізмів процесів, що приводять до виникнення струмів саморозряду представляє важливу практичну задачу.

Експериментально процеси саморозряду досліджують в режимі, коли СК відключений від зовнішнього навантаження та від джерела живлення. Вивчають механізми, що приводять до саморозряду аналізуючи падіння напруги на зовнішніх клемх СК в залежності від часу. Для цього СК заряджають до вихідної напруги, потім відключають від джерела живлення та фіксують зміну потенціалів на його клемх з часом. Отримані результати аналізують використовуючи методику запропоновану в роботі[1].

З аналізу літературних [1, 71–75,] даних можна виділити наступні основні причини, що приводять до процесів саморозряду СК:

1. помилка при виготовленні СК, що приводить до виникнення контакту між електродами;
2. використання при виготовленні СК матеріалів які мають велику кількість електрохімічно активних паразитних домішок;
3. присутність в СК речовин здатних приймати участь у «Шаттл» процесах;
4. процеси самовитоку пов'язані з перерозподілом заряду по пористій поверхні ЕНСЕ.

Вплив зазначених вище процесів, що призводять до струмів самовитоку, на роботу СК різний і можливості їх усунення теж різні.

СК які розряджаються за першим та другим механізмами саморозряду, як правило, виготовлялись з порушенням технологічних режимів і не придатні для роботи.

Процес саморозряду, пов'язаний з перерозподілом заряду по пористій поверхні ЕНСЕ усунути зовсім неможливо. За даними дослідників[74-76] струми самовитоку визначаються перерозподілом заряду на протязі від 4 годин до 50 годин в залежності від електрохімічної системи яка використовується в СК. Усунути вплив перерозподілу заряду неможливо, але можна зменшити його негативний вплив на роботу СК склавши регламент експлуатації СК.

Носіями заряду в процесі саморозряду який протікає за механізмом «Шаттл» в органічних електролітах як правило виступають домішки заліза. Домішки заліза визначають струм самовитоку за цим механізмом навіть при концентрації заліза в електрохімічній системі порядку 10 мкмоль[77]. Отже, усунути причину саморозряду практично неможливо.

Незважаючи на невеликі струми саморозряду за цим механізмом нехтувати ними не можна адже процеси саморозряду за механізмом «Шаттл» протікають весь час. Для усунення негативних наслідків саморозряду за механізмом «Шаттл» існує два підходи. Перший – спробувати зробити такі СК в яких струм саморозряду був би однаковий і другий – усунути негативні наслідки саморозряду за цим механізмом за рахунок зовнішнього електронного пристрою.

#### 1.4 Використання симетричних суперконденсаторів.

Використання одиничних СК значною мірою обмежується їх низькою робочою напругою. Більш широке поширення отримали блоки СК, що складаються з послідовно з'єднаних одиничних СК. Така конструкція блоку СК дозволяє отримати необхідне значення робочої напруги.

Блоки СК широко використовуються в промисловості [78,79], транспорті [80-82], електроніці [83,84] і т.д. Слід зазначити, що

працездатність блоків СК набагато більш чутлива до впливу цілого ряду факторів, ніж працездатність одиничного СК.

Так М. Хармутом [85] було показано, що температурний режим роботи блоку СК істотно залежить від температури експлуатації. М. Хармут показав, що ККД блоку СК падає зі збільшенням температури. А для забезпечення нормальної тривалої експлуатації блоків СК необхідно використовувати систему примусового охолодження, яка забезпечить постійний температурний режим на час роботи блоку.

Крім температурного чинника на роботу блоків СК істотно впливають процеси, що протікають в блоці СК під час його роботи. Одним з таких негативних процесів є процес розбалансування. Термін «розбалансування» означає, що під час експлуатації блоку СК, при фіксованій напрузі на зовнішніх клемках блоку, на окремих СК всередині блоку спостерігається різна напруга відмінна від номінальної. При тривалій експлуатації це може привести до того, що з часом на деяких одиничних елементах всередині блоку напруга може перевищити робочу напругу. Як наслідок, такі елементи, виходять з ладу.

Механізми, які призводять до розбалансування СК всередині блоку можна умовно розділити на статичні і динамічні. Під механізмом статичного розбалансування слід розуміти розбалансування пов'язане із струмами витoku [85]. Цей вид розбалансування виникає при тривалому зберіганні блоку СК. Динамічне розбалансування виникає через відмінності параметрів окремих СК в ємності і внутрішньому опорі.

В роботі [86] авторами показано, що в процесі експлуатації основним є механізм динамічного розбалансування СК оскільки струми розряду / заряду на чотири-п'ять порядків перевищують струми витoku. У роботах [85,86] показано, що для усунення розбалансування необхідно використовувати зовнішні балансувачі пристрої.

Метод пасивного балансування полягає в тому, що паралельно кожному СК в блоці підключається активний опір. Опір вибирається таким

чином, щоб струми саморозряду СК були набагато менше струмів, які протікають через активний опір. Цей метод добре зарекомендував себе при усуненні розбалансування, яке виникає при тривалому зберіганні блоків СК.

При динамічному механізмі розбалансування метод пасивного балансування працює погано. У цьому випадку використовують метод активного балансування. В рамках методу активного балансування технічне рішення цього завдання досить різноманітне. Ці методи за принципом роботи можна розділити на дві великі групи.

До першої групи можна віднести зовнішні пасивні балансуєчі пристрої, які обмежують напругу на СК на рівні робочої напруги [87-89] і таким чином усувають проблему руйнування СК. Фактично, це приводить до неповного заряду блоку СК. Такі балансуєчі пристрої не усувають розбалансування всередині блоку, але подовжують працездатність блоків СК.

До другої групи балансуєчих пристроїв слід віднести активні балансуєчі пристрої, які за своїм принципом роботи здатні вирівнювати напругу на одиничних СК всередині блоку [90,91]. Основною перевагою даного методу є те, що він забезпечує високу ККД роботи блоку СК.

Слід зазначити, що жоден з методів не забезпечує усунення розбалансування СК всередині блоку при циклуванні блоку високими струмами заряду / розряду тривалий час.

Блок СК як самостійне джерело живлення використовується рідко. Зазвичай використовуються гібридні джерела живлення до складу яких входить блок СК як один з його елементів. Для нормальної роботи гібридного джерела живлення, крім балансуєчого пристрою, необхідне додаткове електронне обладнання.

В даній роботі запропонований підхід, який дозволяє розраховувати електронне обладнання для гібридних джерел живлення які використовуються при вирішенні конкретних практичних задач. Узгоджуюче електронне обладнання повинно забезпечувати безперебійну роботу гібридного джерела живлення як єдиного цілого. При такому підході час роботи блоку СК можна

розбити на дві часові області - швидко, при якій відбувається розряд блоку СК потужним імпульсом, і повільну, пов'язану з зарядом блоку СК. Такий підхід дозволяє створити стабільне гібридне джерело живлення з використанням блоку СК.

Аналізуючи огляд літератури можна зазначити, що симетричні СК є одними з основних відновлюваних джерел живлення які зараз стрімко розвиваються та удосконалюються. В межах огляду літератури важко охопити всі сучасні напрямки та прогресивні розробки у напрямку удосконалення СК та їх практичного застосування, тому зупинилися лише на певних з них. По-перше, це оптимізація активного вуглецевого матеріалу за гранулометричним складом та простою структурою. По-друге, оптимізація структури ЕНСЕ, що має метою покращити питомі енергетичні характеристики симетричних суперконденсаторів. Нарешті, розробити електронне забезпечення для гібридних джерел живлення в яких використовуються блоки СК. Виходячи з усього викладеного слід вважати проведення наукових робіт в зазначених напрямках актуальними та перспективними.

## РОЗДІЛ 2. ОБЛАДНАННЯ ТА МЕТОДИКА ДОСЛІДЖЕНЬ

### 2.1. Синтез пористих вуглецевих матеріалів

Вуглецевий матеріал, та зокрема його пориста система, з якого виготовляються електроди для СК повинен відповідати вимогам зазначеним в роботі[1]. Зазначені вимоги наведені вище в розділі 1. Нижче при визначенні пор за розмірами в роботі використовується класифікація IUPAC[92]. Згідно цієї класифікації мікропорами вважаються пори, розмір яких менше 2 нм, розмір мезопор вважається від 2 нм до 50 нм, а розмір макропор більше 50 нм.

В даній роботі в якості вихідних матеріалів, з яких отримували вуглецеві матеріали із заданою пористою структурою, були використані карбід титану та пористий вуглецевий матеріал з порами діаметром близько одного нанометра. В подальшому методами хімічного травлення отримували матеріали із заданим розподілом пор за розмірами.

#### 2.1.1 Методика виготовлення пористих вуглецевих матеріалів з карбідів.

Пористий вуглецевий матеріал, отриманий з карбідів металів представляється вельми перспективним в плані використання його при виготовленні СК. У пористих матеріалів, отриманих з карбідів металів висока питома площа поверхні ( $1000-2000 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ ) і можливість керувати розмірами пор в широкому діапазоні, [93–95]. Розмір пор вуглецевого матеріалу, отриманого з карбідів, коливається в межах від 5 Å до 11 Å. Такий широкий розкид пор по діаметрам дозволяє узгодити пористу систему електрода з розмірами іонів в електроліті. Остання обставина забезпечує високу питому ємність СК на базі CDC. Як було показано в роботах [54,55], електроди виготовлені на базі CDC в органічних електролітах показали питому ємність понад 150 Ф/г. Високі електрохімічна і температурна стабільність цих вуглецевих матеріалів дозволяють успішно використовувати їх в СК.

CDC синтезуються шляхом травлення карбідів металів ( $\text{TiC}$ ,  $\text{SiC}$ ,  $\text{Mo}_2\text{C}$ ,  $\text{W}_4\text{C}$  і т. д.) хлором при температурах від  $200^\circ\text{C}$  до  $1200^\circ\text{C}$ . В даній роботі для отримання пористого вуглецевого матеріалу із заданим розподілом пор за розмірами використовувався карбід титану. Лабораторна методика травлення карбіду титану наведена нижче [67].

На першій стадії здійснювалася підготовка вихідного матеріалу. В якості вихідного матеріалу для виготовлення пористого вуглецевого матеріалу був обраний порошок карбіду кремнію з розміром гранул від 140 мкм до 250 мкм. Даний реактив виробляється в м. Донецьк Україна. Потім вихідний матеріал протягом 15 годин розмелювався на кульовому млині. Після розмелювання методом просіювання були виділені фракції з розміром частинок від 40 до 80 мкм.

Далі розмелені і розділені по фракціях частки карбіду титану методом травлення [68,96] переводилися в пористий вуглецевий матеріал. Для здійснення якісного травлення частинки карбіду титану завантажувалися в човник і поміщалися в горизонтальну трубчасту піч. Матеріал нагрівався до температури  $800^\circ\text{C}$  при постійному струмі аргоном. Швидкість подачі аргону становила  $200\text{ см}^3/\text{хв}$ . Швидкість нагріву печі становила  $5^\circ\text{C}/\text{хв}$ . Після досягнення температури  $800^\circ\text{C}$  через зону реакції почали прокачувати хлор. Швидкість протікання хлору становила  $370\text{ см}^3/\text{хв}$ . Реакція травлення тривала протягом 390 хвилин.

Після закінчення травлення через трубчасту піч пропускали водень зі швидкістю  $495\text{ см}^3/\text{хв}$  протягом 120 хвилин поступово охолоджуючи піч і човник за допомогою зовнішньої регулюючої електронної системи до температури  $600^\circ\text{C}$ . Надалі матеріал охолоджувався до кімнатної температури без зовнішнього регулювання в струмі аргону.



2.1.2 Методика синтезу пористих вуглецевих матеріалів для суперконденсаторів з вугільного пек.

При виборі прекурсорів для виготовлення пористих вуглецевих матеріалів із заданим розподілом пор за розмірами значна увага приділялась їх доступності та вартості. Спираючись на ці критерії, в якості вихідних матеріалів були вибрані мікропористі вуглецеві матеріали «Filtrisorb 300» та «Filtrisorb 400» фірми CHEMVIRON CARBON (Бельгія).

Вихідним матеріалом для «Filtrisorb 300» і «Filtrisorb 400» є гранули вугілля, які отримують при спіканні вугільного пилу. Далі мікропористі гранульовані активовані вугілля "Filtrisorb" отримуються за допомогою парової активації бітумінозного вугілля.

Для отримання вуглецевого матеріалу із заданим розподілом пор за розмірами з «Filtrisorb 300» та «Filtrisorb 400» була застосована методика розтравлення пор у вуглецевому матеріалі за допомогою лугів. Такий підхід показав хороші результати при розтравлюванні пор у вуглецевому матеріалі отриманому з нафтового пек[97].

На стадії підготовки реактивної суміші вихідний вуглецевий матеріал ретельно перемішували з КОН. Щоб запобігти попаданню в суміш шкідливих домішок, перемішування проводили в агатовій ступці. Потім однорідну суміш поміщали в нікелевий човник та проводили процес активації.

Процес активації відбувався в інертному середовищі при високій температурі. Для цього нікелевий човник із однорідною сумішшю розміщували в ампулі із кварцового скла яку вносили в горизонтальну трубчасту піч. Для створення в зоні реакції інертної атмосфери ампула із кварцового скла мала два отвори: до вхідного була підведена система газопостачання аргону, а протилежний – обладнаний газо-, водовідведенням. Горизонтальну трубчасту піч було обладнано термопарою для контролю за температурою. Температуру в зоні реакції підвищували зі швидкістю 5 °C за хвилину. В температурному інтервалі від 300 °C до 400 °C спостерігалось

інтенсивне виділення води. Тому при цій температурі систему витримували протягом тридцяти хвилин до повного припинення інтенсивного газовиділення. Реакція активації проводилась при температурі  $760 \pm 20$  °C протягом однієї години.

Після закінчення реакції активації реакційну суміш охолоджували в горизонтальній трубчатій печі під аргоною подушкою до температури 30 °C. Потім нікелевий човник виймали з кварцової ампули. Активований вуглецевий матеріал вимивали із нікелевого човника ізопропіловим спиртом. Отриману суміш активованого вуглецевого матеріалу у ізопропіловому спирті відстоювали у пробірці до повного завершення процесу виділення газів із пор. Після декантації спирту вугілля вимивали деіонізованою водою.

Далі активований вуглецевий матеріал відмивали від лугу шляхом кип'ятіння в 2М HCl протягом двох годин. Після обробки соляною кислотою вуглецевий матеріал кип'ятили у деіонізованій воді протягом однієї години. Після кип'ятіння водну суміш вуглецевого матеріалу центрифугували до остаточного відмивання. Для відмивання активованого вуглецевого матеріалу деіонізованою водою методом центрифугування використовували лабораторно-медичну центрифугу MPW-340. Суміш центрифугували декілька разів, кожен раз з новою порцією води. Кожен процес центрифугування відбувався протягом однієї години.

Відсутність слідів лугу в активованому матеріалі контролювали визначаючи рН фільтрату. Процес відмивання припинявся після того як рН фільтрату наближався до 7.

На останній стадії приготування вуглецевого матеріалу його фільтрували через фільтрувальний папір. Отриманий пористий вуглецевий матеріал сушили у вакуумно-сушильній шафі при температурі 250 °C та при тиску 1 кПа до постійної ваги.

## 2.2 Дослідження пористості вуглецевих матеріалів та енергонакопичуючої складової електродів.

Структура пористих матеріалів характеризується кількома основними параметрами до яких відносяться: питомий сумарний об'єм пор, питома поверхня пористої системи та розподіл за розмірами пор. Параметри для дослідження пористої структури матеріалів складають комплекс просторових (геометричних), фізичних і математичних величин, які можна визначити за допомогою сучасних засобів вимірювальної техніки та обчислювальної техніки (рис. 2.1).[98]

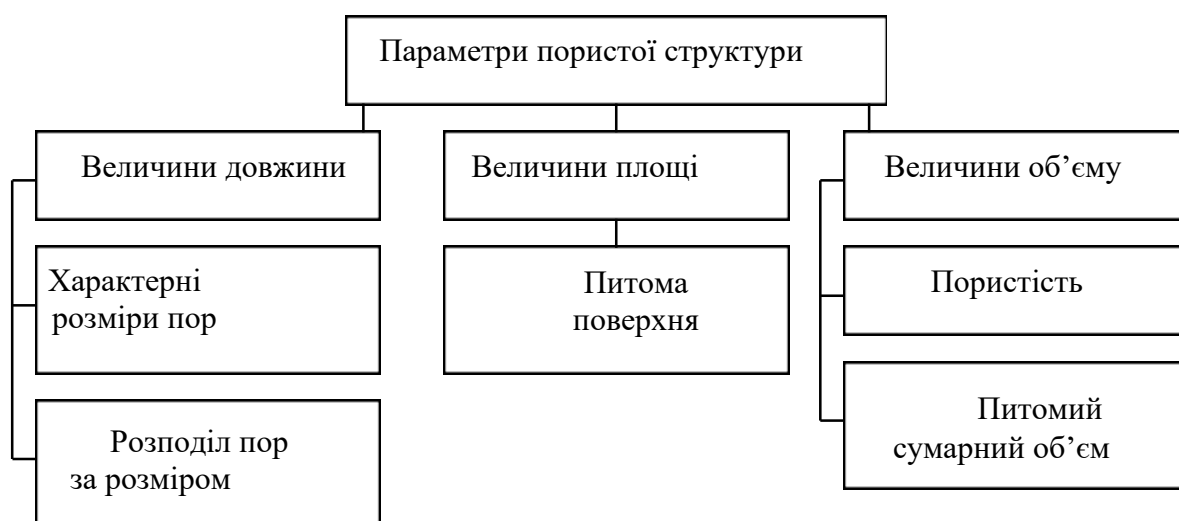


Рис. 2.1 Класифікація параметрів пористої структури

Пористість вуглецевих матеріалів досліджувалася шляхом проведення вимірювань адсорбції та десорбції молекул азоту. Процес адсорбції і десорбції протікав при температурі  $-196\text{ }^{\circ}\text{C}$ . В процесі вимірювань відносний тиск змінювався від  $1 \times 10^{-5}$  до 1. Всі вимірювання проводилися за допомогою приладу ASAP 2020 фірми Micromeritics (США).

Питома площа поверхні пористої системи, розподіл пор за розмірами і питома обсяг пор розраховувалися в рамках моделі Брунауера – Еммета – Теллера (BET) та методу функціонала густини (DFT). Розрахунки проводилися за допомогою програмного забезпечення версії V4.01 (B4.B 01 J), яка надається до приладу ASAP 2020. Вимірювання

проводилися в Інституті фізики Цзілінського університету м. Чанчунь (Китай).

Визначення об'єму транспортних каналів в ЕНСЕ використовувався метод гідростатичного зважування. Ідея методу базується на законі Архімеду. Метод дозволяє визначити об'єм зразка, об'єм який займає композитний матеріал та загальний об'єм пор та транспортних каналів. Для визначення зазначених величин зразок ЕНСЕ тричі зважували. Перший раз зразок ЕНСЕ зважували в повітрі, другий – зразок ЕНСЕ занурений в ацетонітрил і третій раз зважували вологий зразок ЕНСЕ після того як його діставали з ацетонітрилу.

Виміри та обробку результатів проводили з використанням приладу AGR-150 (Китай).

### 2.3 Визначення складу та стану поверхні пористих вуглецевих матеріалів

Поряд з інформацією про пористу структуру вуглецевого матеріалу необхідно визначити склад та нанорельєф поверхні пористих вуглецевих матеріалів. При виготовленні електродів для СК необхідно також уявляти поверхневу та внутрішню структуру електродів.

На сьогоднішній день існує багато різноманітних методів визначення складу речовини та дослідження нанорельєфу твердих тіл. Ці методи мають різну ступінь складності, різну ступінь точності та, що не менш важливо, різну вартість дослідження. В данній роботі, під час проведення досліджень, були обрані оптимальні методи, що дозволили визначити структуру та склад досліджуваних матеріалів.

Одним з точних методів дослідження складу матеріалу є спектроскопія комбінаційного розсіювання яка також відома як Раман-спектроскопія. Тому отримані зразки пористих вуглецевих матеріалів досліджувались методом рамановської спектроскопії. Дослідження проводились в Інституті фізики напівпровідників ім. В.Є. Лашкарьова м. Київ (Україна) на установці РАМАН

DFS-52 виробництво фірми ЛОМО (м. Санкт-Петербург, Росія). Установка укомплектована аргоновим лазером з довжиною хвилі 514 нм.

Поверхневу наноструктуру пористих вуглецевих матеріалів і поверхневу і внутрішню структуру електродів для СК досліджували за допомогою скануючого електронного мікроскопа (СЕМ). Дослідження проводилися в Інституті фізики Цзілінського університету м. Чанчунь (Китай).на (СЕМ) FEI Magellan 400 XHR (Aladdin Industrial Co.)

#### 2.4 Підготовка алюмінієвого колектора

Для зменшення контактного опору між алюмінієвим колектором і вуглецевмісною складовою електрода використовувалася методика електроіскрового легування[12]. Суть методу полягає в тому що між алюмінієвим колектором і вуглецевим електродом подається різниця потенціалів яка приводить до електроіскрового розряду. В результаті електроіскрового розряду від вуглецевого електрода відриваються розпечені мікрочастинки вуглецю, які пробивають оксидну плівку на поверхні алюмінію і вплавляються в колектор. Вплавлені частинки вуглецю утворюють струмопровідні містки від чистого алюмінію, які проходять через оксидний шар.

Як вихідний матеріал для виготовлення алюмінієвих колекторів струму використовується алюмінієва фольга шириною 150 мм і товщиною 20 мкм. Процес електроіскрового легування алюмінієвої фольги проводився на автоматичній установці електроіскрового легування, виготовленої в Цзілінському Університеті м. Чанчунь (Китай). Щільність покриття поверхні частинками вуглецю становила не менше 65%.

Для з'єднання алюмінієвого колектора з вуглецевмісною складовою електрода використовувалася струмопровідна клейова плівка, яка формувалася на поверхню модифікованої алюмінієвої фольги. Вихідним матеріалом формування була суспензія яка складається з політетрафторетилену (PTFE) 1,29 мас.% і сажі Super-P фірми Nippon

Kodoshi Corporation (.Японія) 1,93 мас.% в N-метил-2-піролідону (NMP, Sigma Aldrich) 96,78 мас.%. Для отримання струмопровідної плівки суспензію наносять на поверхню колектора за допомогою пристрою "Doctor Blade". Товщина шару суспензії становить 10 мкм. Потім алюмінієву фольгу, покриту суспензією, поміщають в сушильну шафу з температурою 120 °C і сушать її протягом 3-х годин. Через три години суспензія висихає і на поверхні залишається шар струмопровідного термклея товщиною не більше 3 мкм.

## 2.5 Виготовлення електродів для суперконденсаторів

Важливим параметром, що впливає на електричні характеристики СК, є гранулометричний склад пористого вуглецевого матеріалу з якого складається вуглецева складова електродів. Для отримання вуглецевих порошків потрібного гранулометричного складу використовувався горизонтальний планетарний кульовий млин XGB2 виробництва фірми BYT (Китай). Час розмолу та розмір кульок визначався твердістю вихідного матеріалу та гранулометричним складом кінцевої фракції яку очікували отримати після розмолу.

Після операції розмолу вихідного матеріалу, проводилась операція розділу отриманої суміші за гранулометричним складом часток. Для цієї операції використовувались лабораторні сита JS14S виробництва фірми CHNT, (Китай). Далі з розділених за гранулометричним складом порошків виготовлялась вуглецева складова електродів для СК.

Вуглецевмісна складова електродів виготовлялася з суміші в яку входять: активований вуглецевий матеріал (91 мас.%), зв'язуюче політетрафторетилен фірми Sigma Aldrich (6 мас.%) і струмопровідної сажі Super-P фірми Nippon Kodoshi Corporation (3 мас.%). Всі перераховані компоненти поміщалися в 20% спиртоводний розчин і ретельно перемішувалися. Потім отриману суспензію переносили в агатову ступку і ретельно розтирали до тістоподібного стану. На останній стадії методом

вальцювання виготовляли вуглецевмісні складові електродів потрібної товщини[99].

Далі вуглецевмісну складову електродів притискали до поверхні модифікованого і покритого клеючим шаром колектору струму і поміщали в сушильну шафу. Сушильна шафа прогрівалася до температури 170 °С. При цій температурі електроди витримувались в сушильній шафі протягом години. Через годину електроди виймали і прокачували через вальці, розігріті до температури 180 °С.

На останній стадії з готових електродів видаляли воду. Для цього електроди поміщали у вакуумну сушильну шафу і витримували при температурі 150 °С протягом 72 годин. Тиск у вакуумній сушильній шафі підтримувався 1 кПа .

## 2.6 Виготовлення макетів суперконденсаторів

Готові електроди переносили в герметичний рукавичний бокс, де під надмірним тиском аргону проводилася збірка макетів СК. Вміст води в боксі підтримувався менше 0,01 ppm, вміст кисню підтримувався менше 0,01 ppm.

При складанні макетів СК позитивні і негативні електроди розділялися сепаратором TF48-40, товщиною 40 мкм, виробництва фірми Nippon Kodoshi Corporation (Японія). Корпус для макетів СК виготовляли з алюмінієвої фольги, ламінованої з двох сторін поліпропіленовою плівкою марки (DNPe1-40h) виробництва корпорації Dai Nippon Printing Corporation, Ltd. (Японія.) Товщина ламінованої плівки становила 130 мкм.

Пакет, що складається з електродів і сепаратора, поміщали в корпус, виготовлений з ламінованої фольги. Шви на корпусі герметизували за допомогою спеціального термоклею фірми Showa Denko. На рис. 2.2 наведено зображення макета СК.

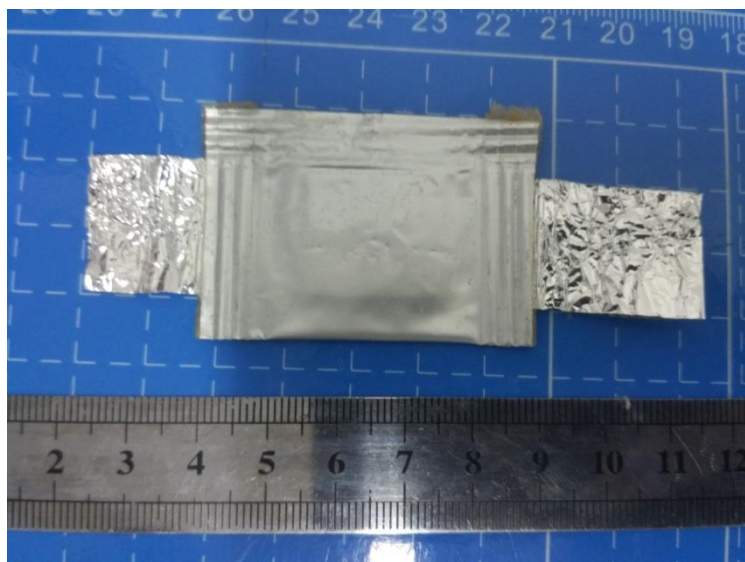


Рис. 2.2 Зовнішній вид макета СК ємністю 5,6 Ф.

В процесі герметизації корпусу СК в один зі швів вплавляли штуцер для заливки електроліту. Через штуцер здійснюється заливка електроліту, а також вакуумізація макета СК. Під вакуумізацією мається на увазі видалення газів і надлишків електроліту, що утворилися після заливки електроліту.

В якості електролітів в роботі використовувалися розчини терафтоборат тетраетиламонія ( $\text{Et}_4\text{NBF}_4$ ) і терафтоборат триетилметиламонія ( $\text{TEMABF}_4$ ) в ацетонітрилі. Концентрація і склад електроліту вибирався в залежності від цілей експерименту. У роботі використовувалися електроліти, солі і ацетонітрил вироблені фірмою Sigma Aldrich.

## 2.7 Електрохімічні методики визначення параметрів суперконденсаторів

Для вимірювання основних параметрів суперконденсаторів існує декілька класичних методів. Серед них найбільш поширені: хронопотенціометрія, циклічна вольт-амперометрія та імпедансна спектроскопія.

### 2.7.1 Хронопотенціометрія

На практиці електрохімічних та аналітичних досліджень широко застосовується хронопотенціометрія. Цей метод базується на визначенні



залежності потенціалу  $U$  від часу ( $t$ ) при заданому постійному струмі або при зміні струму по заданому закону. Найбільш простим різновидом хронопотенціометрії є хронопотенціометрія при постійному струмі:  $I = \text{const}$  (гальваностатичний метод).

При гальваностатичному циклуванні (один цикл являє собою заряд та розряд СК) постійним струмом можна отримати інформацію про ємність та внутрішній опір СК. На рис. 2.3 наведено типову залежність потенціалу від часу при циклуванні макета СК ємністю 5,6 Ф струмом 0,25 А. Вимірювання проводились приладом «Vipotentiostat 720E» виробництва (Китай).

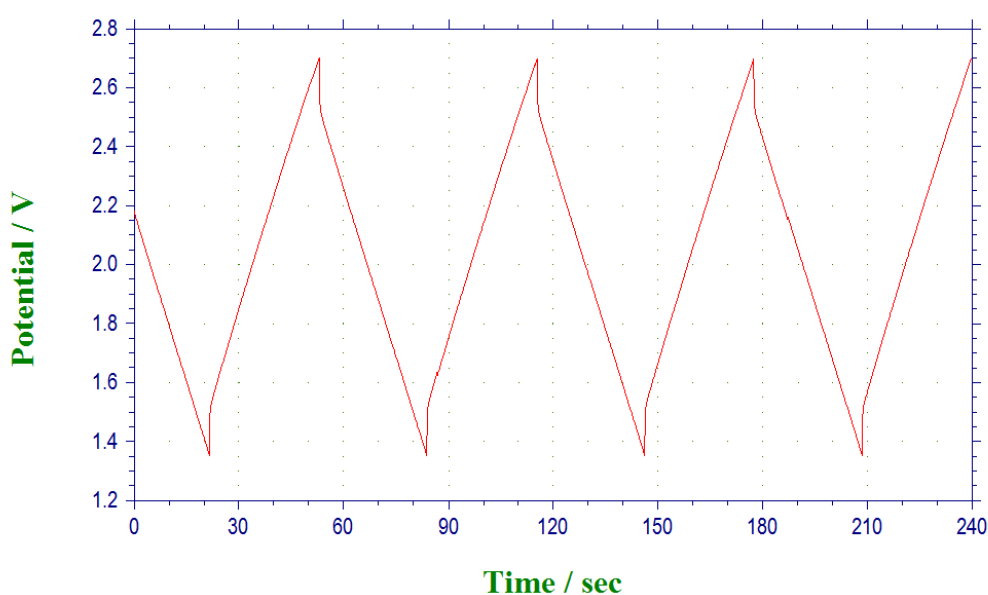


Рис.2.3 Крива залежності потенціалу від часу при циклуванні в гальваностатичному режимі СК ємністю 5,6 Ф струмом 0,25 А.

Методика визначення параметрів СК з даних гальваностатичного циклування була запропонована в роботі [100]. Згідно з цією методикою ємність ( $C$ ) і внутрішній опір ( $R_{in}$ ) СК розраховується за формулами:

$$C = \frac{I \cdot \Delta t}{U_w - U_{\min} - I \cdot R_{in}} \quad (2.1)$$

$$R_{in} = \frac{\Delta V(t)}{I} \quad (2.2)$$

де  $I$  – струм розряду, А;  $\Delta V(t)$  – стрибок напруги під час розряду СК В;  $U_w$  та  $U_{\min}$  – максимальне та мінімальне значення потенціалу, В;  $\Delta t$  – час розряду, с.

Якщо ємність, що розрахована за цією методикою, визначається досить точно, то з визначенням внутрішнього опору виникають певні труднощі. Щоб зрозуміти які труднощі виникають при визначенні внутрішнього опору із стрибка потенціалу при переході від режиму заряду СК до його розряду необхідно більш детально розглянути  $\Delta V(t)$ .

На рис. 2.4 наведена типова форма залежності  $V(t)$  при гальваностатичному циклуванні СК. Як видно з цього рисунка, стрибок потенціалу при переході від заряду СК до його розряду визначається не однозначно[101]. У роботі[102] показано, що неоднозначність, при визначенні внутрішнього опору, обумовлена пористою структурою вуглецевмісної складової електродів. Активованій вуглецевий матеріал містить пори різного розміру, які розряджаються з різними постійними часу.

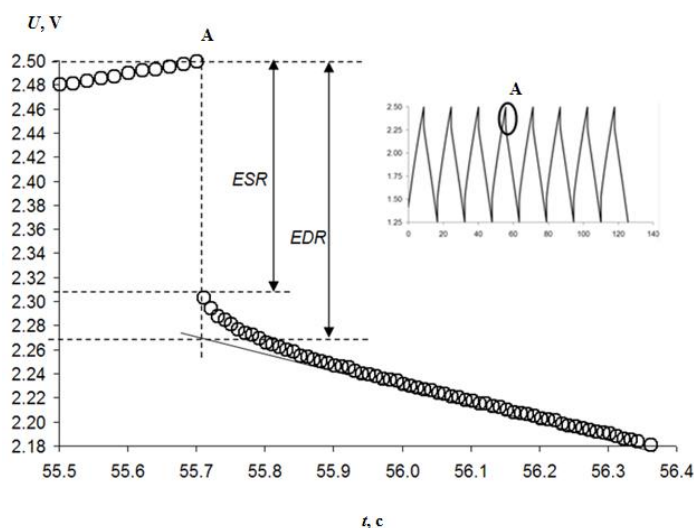


Рис. 2.4. Крива залежності напруги від часу при гальваностатичному циклуванні СК ємністю 0,8 Ф струмом 0,1 А [101].

Для усунення виниклої неоднозначності у визначенні внутрішнього опору було запропоновано ввести два значення внутрішнього опору (EDR – equivalent distributed resistance і ESR – equivalent series resistance). Однак, таке рішення не усунуло неоднозначність у визначенні внутрішнього опору СК.

Для усунення неоднозначності у визначенні внутрішнього опору одна з найбільших світових фірм-виробників СК "Maxwell Technologies" (США) ввела свою методику визначення внутрішнього опору. На рис. 2.5 наведена

залежність напруги і струму від часу при визначенні ємності і внутрішнього опору гальваностатичним методом[103]. Такий підхід дозволив усунути неоднозначність у визначенні внутрішнього опору.

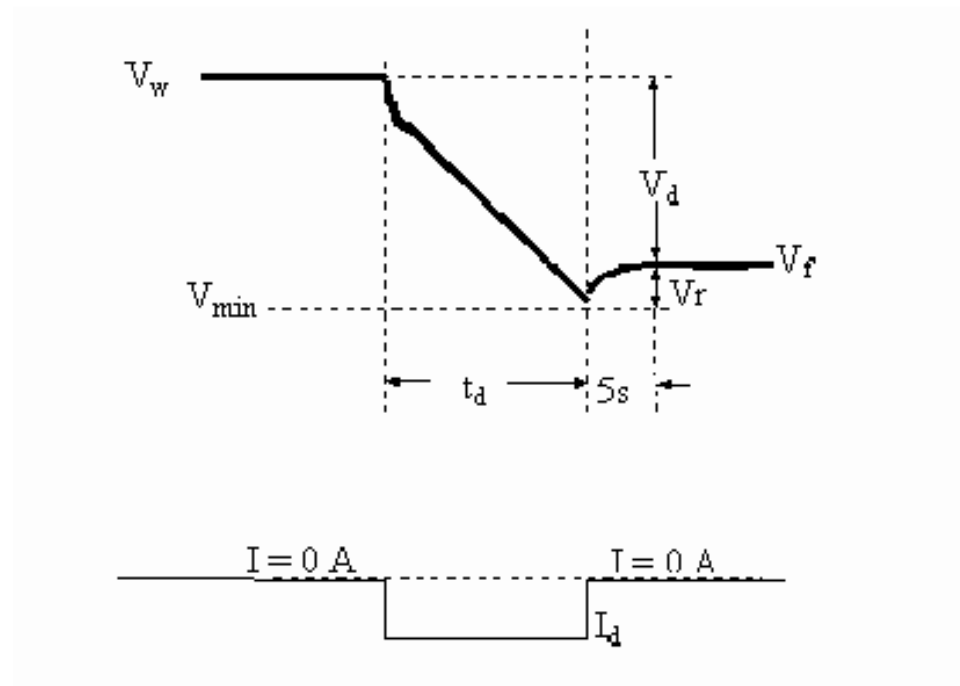


Рис.2.5. Залежність напруги і струму від часу при розряді СК в гальваностатичному режимі за методикою "Maxwell Technologies"

Розрахунки параметрів СК за методикою, запропонованою фірмою "Maxwell Technologies", проводяться за формулами (2.3) і (2.4):

$$C = \frac{I_d \cdot t_d}{V_w - V_f} \quad (2.3);$$

$$ESR = \frac{V_f - V_{min}}{I_d} \quad (2.4)$$

де  $C$  – ємність суперконденсатора,  $ESR$  – внутрішній опір СК,  $I_d$  – струм розряду,  $t_d$  – час заряду,  $V_w$  – максимальна напруга зарядженого СК,  $V_f$  – напруга через 5 секунд після закінчення розряду,  $V_{min}$  – мінімальна напруга до якої відбувається розряд СК.

Методика “Maxwell Technologies” введена в програмне забезпечення приладу “Arbin BT2000” для вимірювання параметрів СК виробництва фірми “Arbin Instruments” (США). Ця методика тестування використовувалась в роботі при тестуванні СК ємністю більше 100 Ф. Тестування проводилось з використання приладу “Arbin BT2000”.

### 2.7.2 Метод циклічної вольтамперометрії.

Метод циклічної вольтамперометрії полягає в реєстрації струму, залежно від потенціалу, що змінюється в часі за лінійним законом. У цьому методі прикладений до електродів потенціал спочатку лінійно зростає, а потім, після досягнення максимального значення, - лінійно знижується до вихідного значення. Метод дозволяє визначити ємність СК, «електрохімічне вікно» електрохімічної системи СК та визначити присутність паразитних домішок в електрохімічній системі СК.

Робочий потенціал або «електрохімічне вікно» СК визначається електрохімічною стабільністю електроліту. Серед інших електрохімічних методів метод циклічної вольтамперометрії можна вважати найбільш продуктивним методом для визначення «електрохімічного вікна» СК.

Для визначення «електрохімічного вікна» СК підключають до електрохімічного вимірювального пристрою (Bipotentiostat 720E) виробництва (Китай). та починають процес вольтамперометричного циклування. Швидкість розгортки потенціалу беруть  $5 \text{ мВ с}^{-1}$  та спостерігають за значенням струму в системі. Для гладких електродів вважається, що процеси розкладу компонентів електроліту починають протікати інтенсивно, коли поверхнева густина струму складає  $0,5 \text{ мА/см}^2$  [104]. Для пористих електродів такого критерію немає тому вважається, що процеси розкладу компонентів електроліту починають відбуватися коли спостерігається різке зростання струму в системі.

Присутність шкідливих електрохімічних домішок в системі проявляється в вигляді піків на вольтамперограмі. На рис. 2.6 наведено

типову циклічну вольтамперограму СК виготовленого на базі 1,3 М розчину терафтороборат тетраетиламонію ( $\text{Et}_4\text{NBF}_4$ ) в ацетонітрилі. Із форми вольтамперограми видно, що шкідливі електрохімічні домішки в електрохімічній системі СК відсутні.

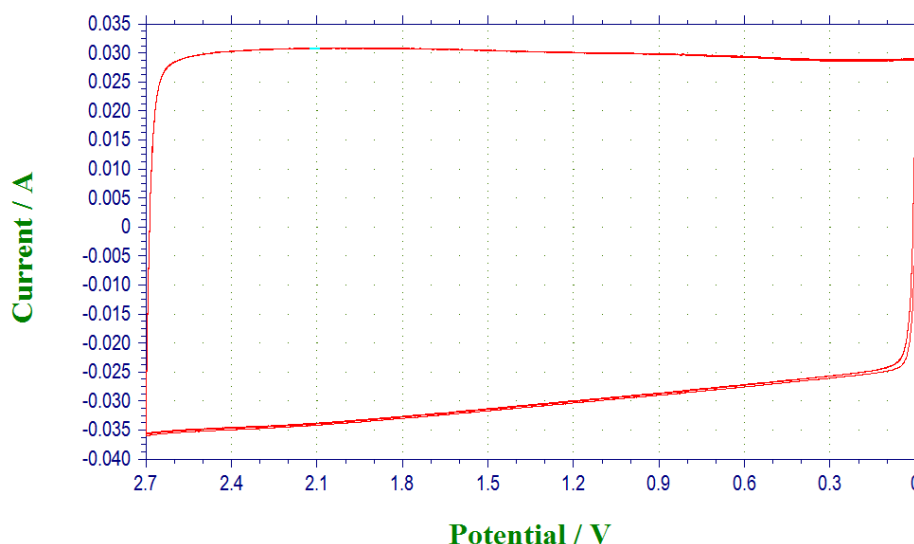


Рис. 2.6 Циклічна вольтамперограма зі швидкістю розгортки 5 мВ/с макета СК ємністю 5,6 Ф на базі 1,3 М розчину  $\text{Et}_4\text{NBF}_4$  в ацетонітрилі.

Ємність СК на базі даних вольтамперометричних циклограм розраховується за формулою:

$$C = \frac{\int_0^T I(t) dt}{vT} \quad (2.5)$$

де,  $I(t)$  – миттєве значення струму (А),  $v$  – швидкість розгортки (В/с),  $T$  – час заряду СК.

### 2.7.3 Імпедансна спектроскопія

Метод імпедансної спектроскопії – один з ефективних методів дослідження процесів які відбуваються в електрохімічній системі СК під час його роботи. Суть метода полягає в дослідженні залежності опора електрохімічної системи від частоти прикладеної напруги. При обробці отриманих результатів будують залежність комплексного опору досліджуваної електрохімічної системи від частоти. Далі, з отриманої залежності використовуючи аналітичні методи аналізу та уявлення про

фізико-хімічні процеси, що відбуваються в системі, будують еквівалентну схему досліджуваної системи. Якщо еквівалентна схема добре передає залежність комплексного опору системи від частоти, то в подальшому цю схему використовують для аналізу подібних електрохімічних систем.

Цей метод широко використовується для визначення параметрів СК[105]. Для інтерпретації даних, отриманих при дослідженні СК методом імпедансної спектроскопії, використовують еквівалентну схему наведену на рис.2.7.

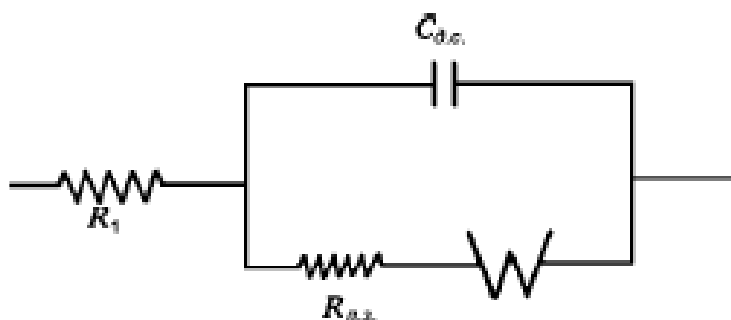


Рис.2.7. Еквівалентна схема СК.

На рис. 2.7 введені наступні позначення:  $C_{д.с.}$  – ємність подвійного шару,  $R_1$  – внутрішній опір СК,  $W$  – імпеданс Варбурга,  $R_{п.з.}$  – опір переносу заряду.

Важливою властивістю комплексного внутрішнього опору СК є різна функціональна залежність його складових від частоти. Активна складова внутрішнього опору, яка дорівнює внутрішньому опору СК (ESR) не залежить від частоти, ємності СК ( $C$ ) обернено пропорційна частоті а імпеданс Варбурга обернено пропорційний частоті в ступені  $1/2$ .

Отже, результати отримані при частотах близьких до нуля (на практиці при частоті 0,01 Гц) дозволяють визначити ємність СК. При низьких частотах ємність СК визначається з даних імпедансних вимірів за формулою:

$$C = -\frac{1}{2 \cdot \pi \cdot f \cdot Z''} \quad (2.6)$$

де  $f$  – частота,  $Z''$  – значення по осі уявної частини імпедансу при мінімальній частоті.

Друга важлива характеристика СК – його внутрішній опір. При високих частотах ( $10^3$  Гц і більше) значення комплексного опору СК перестають залежати від частоти. Отже, при цих частотах комплексний опір СК дорівнює ESR.

2.7.4 Дослідження властивостей пористих вуглецевих матеріалів за трьохелектродною схемою.

Для дослідження електрохімічних властивостей пористих вуглецевих матеріалів у трьохелектродній комірці використовували універсальну електрохімічну лабораторію «Bipotentiostat 720E». Електрична схема підключення приладу до трьохелектродної комірки наведена на рис.2.8 [106].

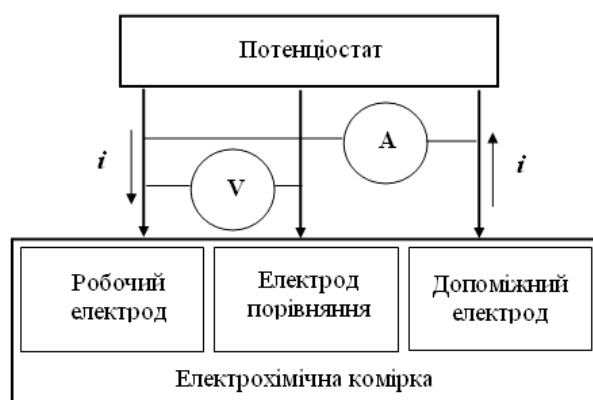


Рис. 2.8. Схема підключення трьохелектродної комірки до приладу «Bipotentiostat 720E».

Дослідження проводились у трьохелектродній комірці. При проведенні вимірювань площа поверхні робочого та допоміжного електродів складала  $2\text{ см} \times 2\text{ см}$ . Робочий та допоміжний електроди розділяли сепаратором «Celgard-2400» товщиною 20 мкм. В якості робочого електроду використовувався електрод який виготовлявся з досліджуваного матеріалу. Товщина робочого електроду складала 80 мкм. Допоміжний електрод виготовляли з активованої вуглецевої тканини марки «Дніпро», виробництва заводу «Порошкової металургії», місто Бровари. Товщина допоміжного електроду дорівнювала 500 мкм.

В якості електроду порівняння було вибрано пару  $\text{Li}^+/\text{Li}$ . Конструктивно електрод порівняння був виготовлений з літєвого дроту, який був занурений в скляну ємність з розчином тетрафтороборату літію в  $\gamma$ -бутиролактоні. З електрохімічною коміркою електрод порівняння був з'єднаний через два електрохімічні мости. За допомогою капіляра Лугіна електрод порівняння підводився до робочого електроду.

Перед вимірами електрод порівняння був відкалібрований відносно внутрішнього стандарту – редокс-пари  $\text{Fc}^+/\text{Fc}$ . Потенціал редокс-пари  $\text{Fc}^+/\text{Fc}$  не залежить від використовуваного розчинника, тому її використовують при роботі з неводними електролітами. Ця редокс-пара, поряд з деякими іншими сполуками, була рекомендована комісією IUPAC в якості репера [107-109]. Усі електрохімічні виміри проводились в боксі під аргоновою подушкою при температурі  $25^\circ \text{C}$ .

#### 2.7.5. Методика вимірювання струму саморозряду.

Методику вимірювання струму саморозряду можна розділити на два етапи. На першому етапі визначали якість виготовленого СК. Якість збірки СК визначали виходячи з механізму виникнення струму саморозряду. Для цього макети СК заряджали до максимальної напруги, яка дорівнює 2,7 В. Заряд здійснювали за допомогою блоку живлення ІТЕСНІТ6900А виробництва компанії ІТЕСН (Тайвань). Далі, щоб усунути ефект перерозподілу заряду, СК витримували при напрузі 2,7 В протягом 6 годин [76].

Після цього СК від'єднували від джерела живлення і знімали залежність падіння напруги від часу. Вимірювання тривали протягом 168 годин за допомогою цифрового мультиметра МУ64 виробництва фірми «Mastech Digital, Inc.» США. Отримані експериментальні дані обробляли за допомогою методики, викладеної в роботах [1,110,111].

Б. Конвей виділяє три механізми [1] виникнення струмів саморозряду. Перший механізм саморозряду обумовлений неякісною збіркою СК, яка



призводить до контакту між електродами всередині макета СК. Такий механізм саморозряду називається механізмом «короткого замикання».

Другий механізм пов'язаний з використанням неякісних матеріалів. Це призводить до високої концентрації електрохімічно активних паразитних домішок, які створюють високий струм саморозряду. Цей механізм саморозряду називається «фарадеевським» механізмом саморозряду.

Третій механізм саморозряду обумовлений наявністю в системі іонів здатних на негативному електроді окислюватися, а на позитивному відновлюватися. Прикладом таких іонів можуть служити іони заліза, які можуть перебувати в електроліті в двох станах  $\text{Fe}^{2+}$  і  $\text{Fe}^{3+}$ . Такий механізм саморозряду називається «Шатл».

Якщо в результаті аналізу експериментальних даних з'ясовувалося, що макет СК розряджається по першому або другому механізму то такий СК далі не досліджувався. На другому етапі струми саморозряду визначалися тільки для СК, які розряджалися за механізмом «Шатл». Вимірювання проводилися за методикою, яку використовують у фірмі "Maxwell Technologies"[103]. Відповідно до цієї методики, макет СК підключався до зовнішнього джерела живлення ІТЕСНІТ6900А виробництва компанії ІТЕСН (Тайвань), який забезпечував стабільну напругу 2,7 В. СК витримувався при цій напрузі протягом 72 годин. Температура в приміщенні була постійною і становила 25 °С. Струм заряду СК фіксувався джерелом живлення ІТЕСНІТ6900А. Струмом саморозряду вважався струм, який проходив від джерела живлення на СК через 72 години.

## 2.8 Виготовлення та дослідження блоків суперконденсаторів

Одним з основних недоліків СК є його низька робоча напруга. Для усунення цього недоліку на практиці використовують блоки СК, які представляють собою набір одиничних СК з'єднаних послідовно.

### 2.8.1 Виготовлення блоків суперконденсаторів.

Високовольтні блоки СК збирали за моноблочною технологією. Схема складання блоку СК за моноблочною технологією наведена на рис. 2.9. Виготовлення блоку СК передбачає, що блок збирали з однакових одиничних СК, які з'єднуються між собою послідовно (рис.2.9). Таке з'єднання СК дозволяє отримати необхідну робочу напругу і забезпечити потрібну ємність шляхом вибору параметрів одиничних елементів.

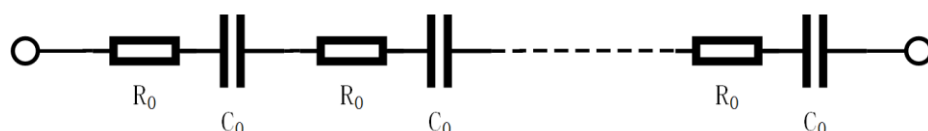


Рис. 2.9 – Електрична схема збирання високовольтного блоку СК за моноблочною технологією.

Параметри блоку СК пов'язані з параметрами одиничних СК рівняннями:

$$R_{bl} = R_{in} \cdot N + R_e \quad (2.7)$$

$$C_{bl} = \frac{C}{N} \quad (2.8)$$

$$N = \frac{V_{bl}}{V_0} \quad (2.9)$$

де  $R_{bl}$  - внутрішній опір блока СК;  $R_e$  – опір контактів і комутуючих проводів всередині блока СК;  $R_{in}$  - внутрішній опір одиничного СК;  $C$  - ємність одиничного СК;  $N$  – кількість елементів в блоці.

Для зменшення внутрішнього опору блоку СК зовнішні струмовиводи окремих елементів з'єднувалися між собою за допомогою ультразвукового зварювання. Ультразвукове зварювання здійснювалося зварювальним апаратом SKJ-D20PB виробництва Китай.

2.8.2. Методика визначення параметрів блоків суперконденсаторів  
Визначення параметрів блоків СК проводилося в рамках запропонованої методики для визначення параметрів блоків СК фірмою "Maxwell Technologies"[112]. На рис. 2.10 наведені залежності напруги і струму від

часу при визначенні ємності і внутрішнього опору гальваностатичним методом.

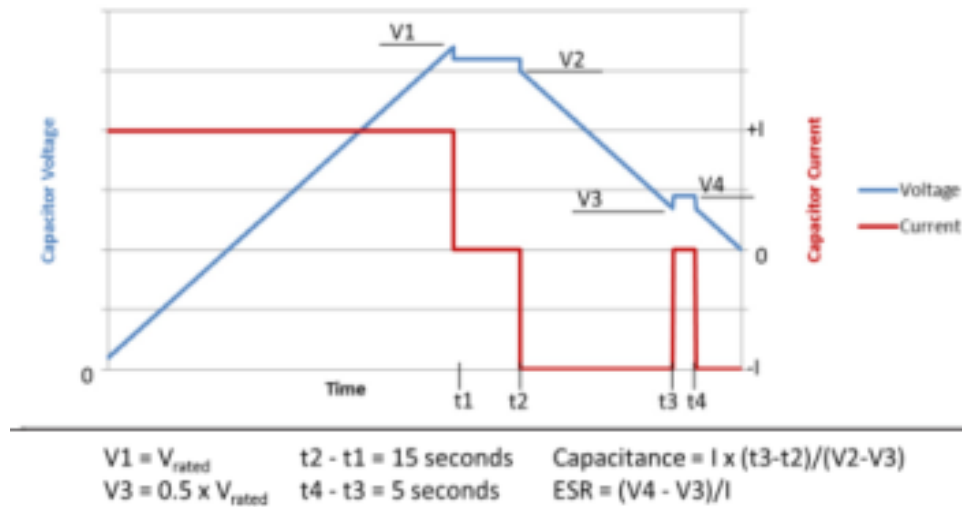


Рис.2.10 Залежність напруги і струму від часу при визначенні параметрів блока СК за методикою "Maxwell Technologies"[112].  
де  $V_1$  – робоча напруга блока СК,  $I$  – струм циклування.

В рамках даної методики використовуються наступні часові характеристики:  $t_2 - t_1 = 15$  секунд,  $t_4 - t_3 = 5$  секунд. Напруга  $V_3 = 0,5 V_1$ .

Ємність ( $C_{bl}$ ) і внутрішній опір ( $ESR$ ) блока СК визначається рівняннями:

$$C_{bl} = \frac{I \cdot (t_3 - t_2)}{V_2 - V_3} \quad (2.10)$$

$$ESR = \frac{V_4 - V_3}{I} \quad (2.11)$$

Циклування блоків СК проводилося з використанням приладу «Arbin BT2000». При вивченні процесу неузгодженості одиничних елементів всередині блоку СК напругу на одиничних СК вимірювали за допомогою цифрового мультиметра МУ64..

### **РОЗДІЛ 3. ВИЗНАЧЕННЯ ПОРИСТОЇ СТРУКТУРИ ЕНЕРГОНАКОПИЧУЮЧОЇ СКЛАДОВОЇ ЕЛЕКТРОДІВ ДЛЯ СУПЕРКОНДЕНСАТОРІВ**

Наукові та інженерно-технічні роботи, що проводяться в галузі СК, спрямовані на покращення питомих характеристик СК. Одним з найбільш перспективних напрямків, здатних істотно покращити питомі характеристики СК вважаються дослідження спрямовані на оптимізацію нанопористої структури вуглецевих матеріалів. Нанопориста структура вуглецевих матеріалів визначає як ємнісні характеристики СК, так і, в значній мірі, його внутрішній опір[113-118]. З огляду на це, можливість синтезу пористих вуглецевих матеріалів із заданою нанопористою структурою можна вважати одним з актуальних завдань пов'язаних з покращенням питомих характеристик СК.

Метою роботи, викладеної у даному розділі [119], було встановлення зв'язку між структурою пористого вуглецевого матеріалу та його питомою ємністю та питомим опором. Питомі характеристики пористого матеріалу залежать не тільки від його структури, а від всієї електрохімічної системи пористий вуглецевий електрод/електроліт. До електрохімічних систем які більш широко використовуються на практиці відноситься система пористий вуглецевий електрод/електроліт на базі розчину солі тетрафторборату тетраетиламонію ( $\text{Et}_4\text{NBF}_4$ ) в ацетонітрилі. Отже, вибір для зазначеної електрохімічної системи в якості об'єкта дослідження можна вважати цілком обґрунтованим.

#### 3.1 Вибір вихідних матеріалів для синтезу нанопористих вуглецевих матеріалів із заданою структурою

При виборі вихідних матеріалів для синтезу матеріалів із заданою структурою пор основна увага зверталась на їх доступність, вартість та можливість змінювати їх пористу структуру. Основним критерієм, при

виборі вихідних матеріалів для синтезу, слід вважати можливість отримати вуглецевий матеріал із оптимальним розподілом пор за розмірами із вихідного матеріалу.

Критерієм якому повинен відповідати оптимальний розмір пор слід вважати доступність пор для іонів електроліту[1]. Виходячи з цього критерію зрозуміло, що говорити про оптимальний розмір пор можна лише попередньо визначивши склад електроліту. Проведений в першому розділі аналіз літературних даних дозволив визначити оптимальний електроліт – розчин солі тетрафторборату тетраетиламонію в ацетонітрилі. На рис. 3.1. наведена структура іонів солі  $\text{Et}_4\text{NBF}_4$ [120]

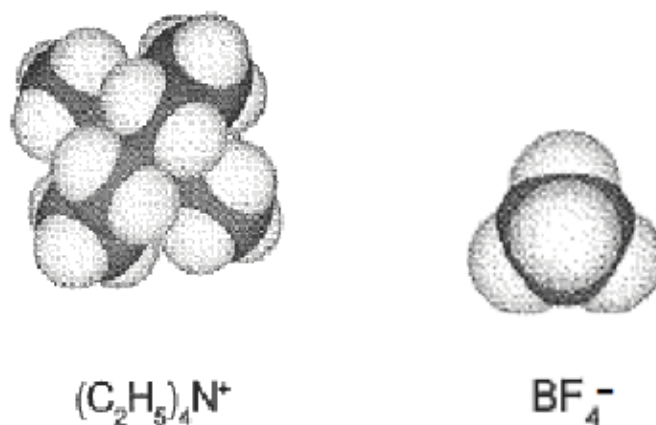


Рис. 3.1 Структура іонів солі  $\text{Et}_4\text{NBF}_4$ .

Пори повинні бути доступними для сольватованих іонів електроліту. Діаметр сольватованого  $(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{N}^+$  дорівнює 1,30 нм, а діаметр сольватованого  $\text{BF}_4^-$  дорівнює 1,16 нм[120]. Отже, розмір пор повинен бути не менше 1,5 нм. Подальше уточнення розміру пор здійснюється експериментально.

Експеримент по визначенню оптимального розміру пор складається з двох частин. Спочатку синтезують пористий вуглецевий матеріал, а потім визначають його електрохімічні властивості у трьохелектродній комірці. Головним критерієм оптимальної пористої структури вуглецевого матеріалу будемо вважати наступні його властивості – питому ємність та питомий опір.

Спираючись на ці три критерії, в якості вихідних матеріалів були вибрані матеріали фірми CHEMVIRON CARBON, а саме «Filtrisorb 300» та «Filtrisorb 400» які виготовляють з вугільного пек та вуглецеві матеріали які отримують з нафтового пек. Перспективними також вважаються пористі вуглецеві матеріали які отримують з карбідів металів (CDC). Ці матеріали мають високопористу структуру та вузький розподіл пор за розмірами. Вибираючи вихідний матеріал (карбід металу) можна отримати, після синтезу, потрібний розмір пор у кінцевому вуглецевому матеріалі. На рис. 3.2. наведено розподіл пор за розмірами для вихідного матеріалу на базі вугільного пек - «Filtrisorb 300».



Рис. 3.2 - Розподіл пор по розмірах для «Filtrisorb 300»

Розподіл пор в пористому вуглецевому матеріалі «Filtrisorb 400» практично співпадає з розподілом пор в матеріалі «Filtrisorb 300». Ці матеріали мають велику кількість дрібних пор. Також в цих матеріалах практично відсутні пори діаметром більше 2 нм. Така пориста система дозволяє використовувати ці матеріали як вихідні при вивченні залежності параметрів СК від розміру пор.

Синтез нового високопористого вуглецевого матеріалу проводили за методикою, викладеною пункті 2.1.2 другого розділу дисертації.

### 3.2 Визначення оптимальної структури матеріалів для високопотужних суперконденсаторів та суперконденсаторів з високою енергоємністю.

Враховуючи що розміри катіонів та аніонів відрізняються, слід очікувати, що електрохімічні параметри пористих матеріалів при використанні їх в якості позитивних та негативних електродів теж будуть відрізнятися. Отже, у синтезованих пористих вуглецевих матеріалів необхідно визначити їх електрохімічні параметри при використанні їх як в якості катодів так і в якості анодів. Такі дослідження доцільно проводити в трьохелектродній комірці. Використання трьохелектродної комірки дає можливість досліджувати зміну потенціалу на кожному електроді окремо.

В якості робочих електродів використовувались електроди товщиною 80 мкм. Концентрація синтезованих пористих вуглецевих матеріалів в робочих електродах складала 6 мг/см<sup>2</sup>. Видима площа поверхні робочих та допоміжних електродів складала 2,85 см<sup>2</sup>. Всі виміри проводились в гальваностатичному режимі при струмі 75 мА та при температурі 25° С за допомогою універсальної електрохімічної лабораторії «Vipotentiostat – 720E». Результати вимірювань наведені на рисунках 3.3 та 3.4.

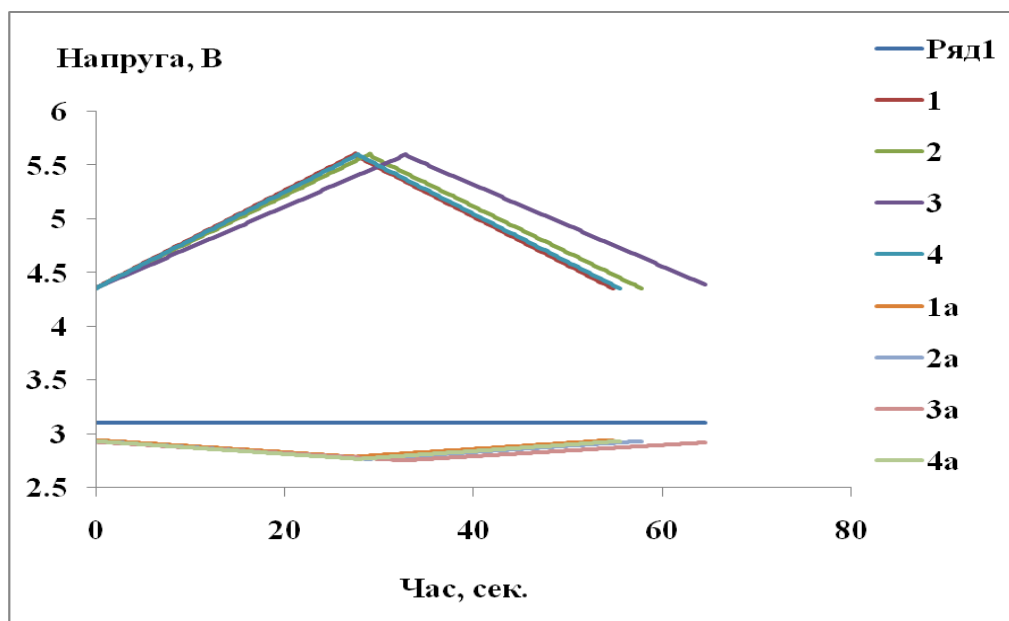


Рис. 3.3. Заряд/розрядні криві для робочих (криві 1, 2, 3 та 4) та допоміжних (криві 1<sup>a</sup>, 2<sup>a</sup>, 3<sup>a</sup> та 4<sup>a</sup>) електродів при циклуванні струмом

0,075 А. Вагові співвідношення між «Filtrisorb 300» та КОН складали 1:1 (криві 1, 1<sup>а</sup>); 1:2 (криві 2, 2<sup>а</sup>); 1:3 (криві 3, 3<sup>а</sup>); та 1:4 (криві 4, 4<sup>а</sup>).

На рис. 3.3 наведені заряд/розрядні криві на яких в якості робочого електроду був використаний анод. Пористий вуглецевий матеріал для робочого електроду отримували шляхом активації «Filtrisorb 300» лугом КОН. Вагові співвідношення між «Filtrisorb 300» та КОН складали 1:1, 1:2, 1:3 та 1:4.

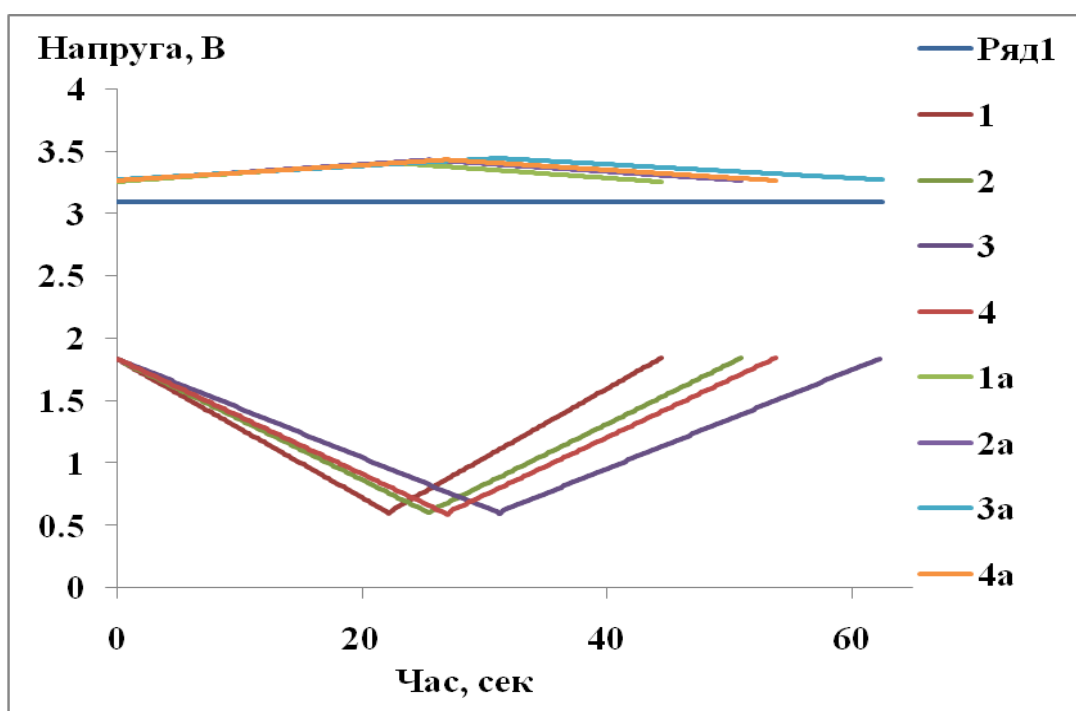


Рис. 3.4. Заряд/розрядні криві для робочих (криві 1, 2, 3 та 4) та допоміжних (криві 1<sup>а</sup>, 2<sup>а</sup>, 3<sup>а</sup> та 4<sup>а</sup>) електродів при циклуванні струмом 0,075 А. Вагові співвідношення між «Filtrisorb 300» та КОН складали 1:1 (криві 1, 1<sup>а</sup>); 1:2 (криві 2, 2<sup>а</sup>); 1:3 (криві 3, 3<sup>а</sup>); та 1:4 (криві 4, 4<sup>а</sup>).

На рис. 3.4 наведені заряд/розрядні криві на яких в якості робочого електроду був використаний катод. В якості пористого вуглецевого матеріалу для робочого електроду використовувався той самий матеріал, що раніше використовувався для позитивних робочих електродів.

Результати обробки узагальнених експериментальних даних приведені в таблиці 3.1. З даних, наведених в колонках 1, 2, 3 та 4 для вихідного матеріалу «Filtrisorb 300» та даних, наведених в колонках 5, 6, 7 та 8 для



вихідного матеріалу «Filtrisorb 400» видно, що для зазначених матеріалів всі питомі характеристики практично співпадають. Тобто ці матеріали в однаковій мірі можуть бути використані в якості вихідних матеріалів для отримання пористого матеріалу для виготовлення ЕНСЕ для моделей СК.

Таблиця 3.1

## Параметри модифікованого пористого вуглецевого матеріалу

№	Співвідношення між матеріалом та лугом	Загальна площа поверхні пор, м <sup>2</sup> /г	Площа пор більше 1 нм. м <sup>2</sup> /г	Результати електрохімічних вимірів		
				Знак електроду	Питомі параметри	
					Опір, Ом·см <sup>2</sup>	Ємність, Ф/г
Вихідний матеріал– «Filtrisorb 300»						
1	1:1	1714	806	-	1,54	75
				+	1,39	92
2	1:2	1810	960	-	1,4	86
				+	1,3	97
3	1:3	2580	1677	-	1,14	105
				+	1,01	110
4	1:4	2140	1500	-	1,03	90
				+	1,0	93
Вихідний матеріал– «Filtrisorb 400»						
5	1:1	1782	838	-	1,56	76
				+	1,39	94
6	1:2	1834	972	-	1,43	86
				+	1,32	98
7	1:3	2460	1702	-	1,16	102
				+	1,01	109
8	1:4	2180	1504	-	1,07	90
				+	1,01	94

Зменшення питомої поверхні пов'язано з «вигорянням» частини пор. Термін «вигоряння» означає, що вуглецеві перегородки між частиною пор в процесі активації згорають і пори у вуглецевому матеріалі об'єднуються. Об'єднання пор приводить до зменшення як загальної питомої поверхні пор так і до зменшення питомої поверхні пор з діаметром більше одного нанометру.

Аналізуючи данні наведені в колонках 1, 2, 3 та 4 можна зробити висновок, що ємність симетричного СК та його внутрішній опір визначає негативний електрод. З даних наведених в колонках 3 та 4 видно, що розмір пор для СК з максимальною ємністю відповідає співвідношенню між вихідним матеріалом «Filtrisorb 300» («Filtrisorb 400») та КОН 1:3. А розмір пор для СК з мінімальним внутрішнім опором ( $R_{ESR}$ ) відповідає співвідношенню між вихідним матеріалом та КОН 1:4.

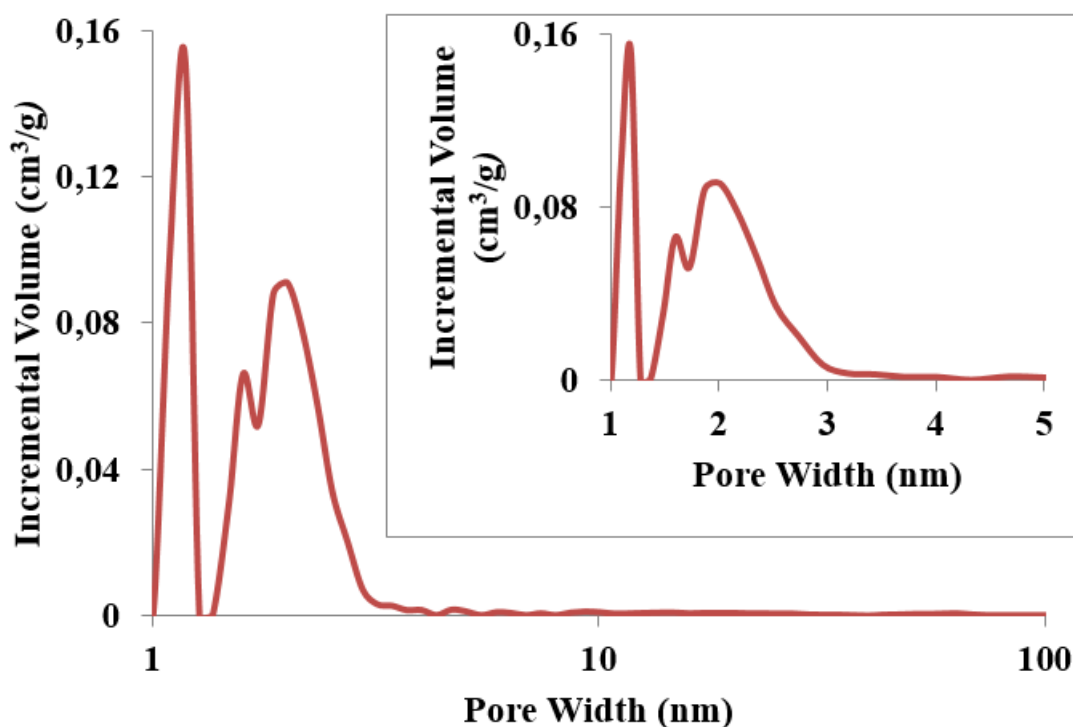


Рис. 3.5 Розподіл пор за розмірами для пористого вуглецевого матеріалу після стадії активації, що відповідає ваговому співвідношенню 1:3 між реагентами «Filtrisorb 300» та КОН.

На рис. 3.5 наведено розподіл пор за розмірами для пористого вуглецевого матеріалу після стадії активації, що відповідає ваговому

співвідношенню між реагентами «Filtrisorb 300» та КОН 1:3. Отже, на рисунку 3.5 наведено розподіл пор за розмірами для вуглецевого матеріалу, який відповідає максимальній ємності симетричного СК в якому в якості електроліту використовували розчин  $\text{Et}_4\text{NBF}_4$  в ацетонітрилі.

Зображення поверхні активованого вуглецевого матеріалу отримане на апаратурі трансмісійної електронної мікроскопії високої роздільної здатності (HRTEM), показано на рис. 3.6. На цьому рисунку можна чітко спостерігати мезопори активованого вугілля з розміром пор близько 2 нм. При використанні, для виготовлення електродів, ці частинки можуть бути об'єднані для формування ЕНСЕ з бажаною товщиною за допомогою зв'язуючої речовини. Таке вуглецеве полотно, отримане з композитного матеріалу, не дуже щільне і містить багато пустот між окремими частинками вуглецевого порошку. Ці пустоти утворюють транспортні канали, які проходять від металевого колектору струму через ЕНСЕ до поверхні електрода.

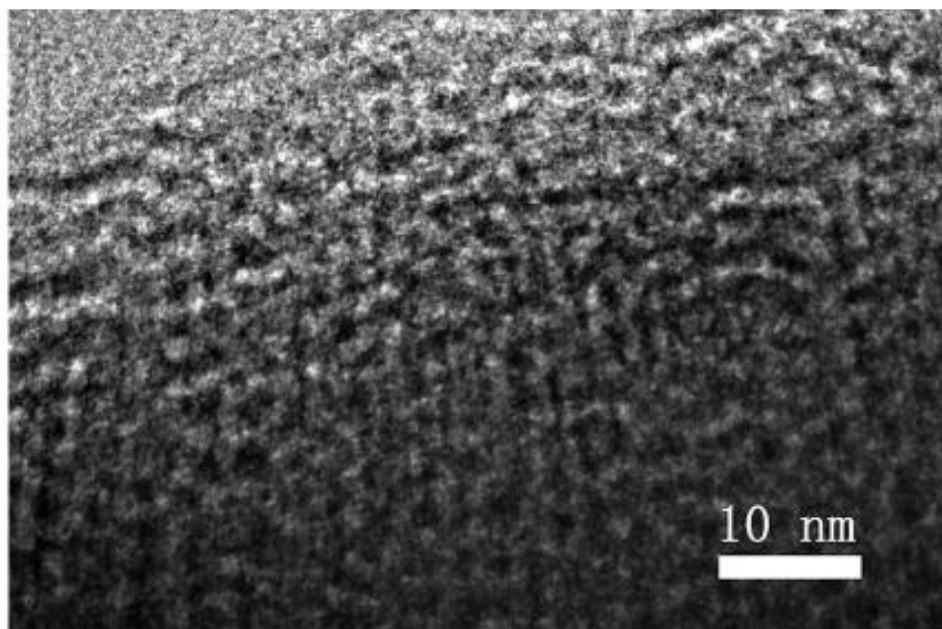


Рис. 3.6. Зображення мезопор на поверхні активованого вуглецевого матеріалу.

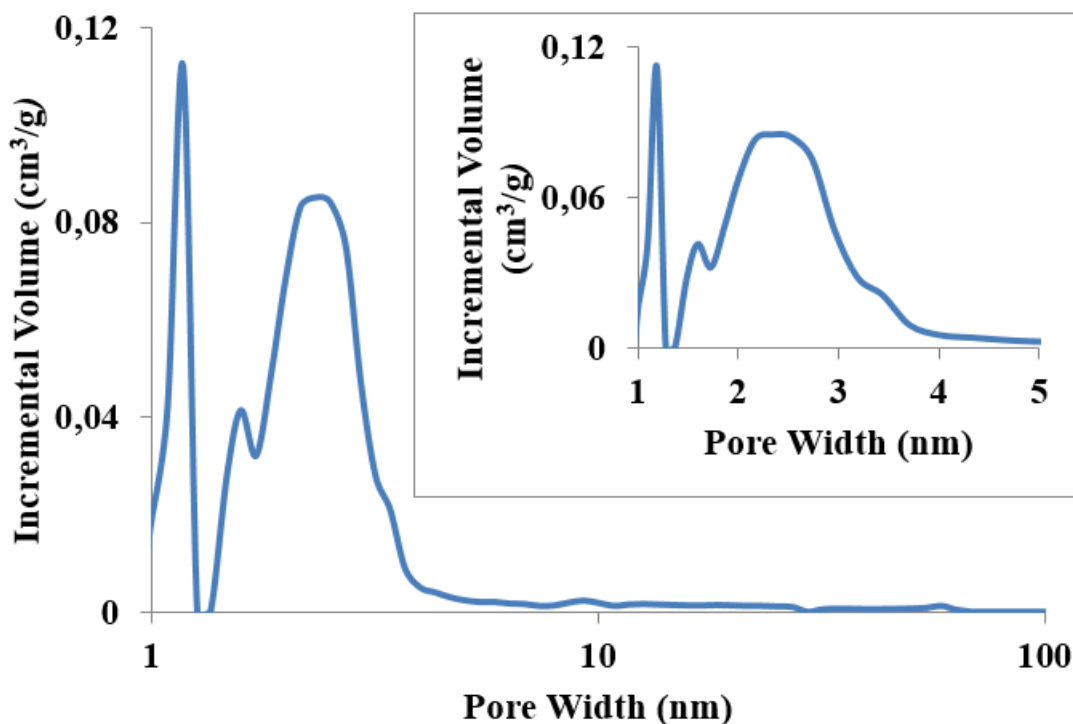


Рис. 3.7 Розподіл пор за розмірами для пористого вуглецевого матеріалу після стадії активації, що відповідає ваговому співвідношенню 1:4 між реагентами «Filtrisorb 300» та KOH

На рис. 3.7 наведено розподіл пор за розмірами для вуглецевого матеріалу, який забезпечує мінімальний внутрішній опір (ESR) симетричного СК виготовленого на базі електроліту, в якому в якості солі використовують тетрафторборат тетраетиламонію.

Аналізуючи графіки, наведені на рис. 3.5 та рис. 3.7, можна зробити висновок, які вуглецеві матеріали придатні для виготовлення СК з високою ємністю, а які для виготовлення СК з високою потужністю. Матеріали для різних видів СК відрізняються за своєю пористою структурою. Розмір пор для СК з високою ємністю лежить межах 1 – 3 нм, а для СК з високою потужністю розмір пор повинен бути не менше 2,5 нм.

Виходячи з запропонованих вище критеріїв до пористої структури вуглецевих матеріалів, можна визначити пористі матеріали які забезпечать високу енергоємність СК. До таких пористих матеріалів, в першу чергу, можна віднести CDC, отриманий з карбіду титану. Більш дешевим є пористий вуглецевий матеріал отриманий з нафтового пек шляхом хімічного

травлення. Методика активації нафтового пек схожа на методику активації вугільного пек.

### 3.3 Визначення параметрів пористої структури транспортних каналів ЕНСЕ.

Не менш важливим слід вважати дослідження пористої структури транспортних каналів ЕНСЕ. Дослідження пористої структури транспортних електродів, які були виготовлені із матеріалів з різною нанопористою структурою вуглецевих матеріалів шляхом вимірювань адсорбції та десорбції молекул азоту показали, що розмір транспортних каналів перевищує 300 нм.

Об'єм, який займають транспортні канали в ЕНСЕ було визначено з використанням методу гідростатичного зважування. Для проведення експерименту було виготовлено ЕНСЕ з різною пористістю вуглецевих матеріалів. Розмір частинок вуглецевого порошку був менший 20 мкм. Товщина ЕНСЕ складала 100 мкм, а розмір видимої поверхні був 45×80 мм, об'єм дорівнював 0,36 см<sup>3</sup>. Загальний об'єм ЕНСЕ складається з об'єму пор вуглецевого матеріалу, об'єму транспортних каналів та об'єму який займає композитний матеріал.

Об'єм, який займає композитний матеріал в ЕНСЕ ( $V_m$ ), визначався методом гідростатичного зважування для чого ЕНСЕ зважували двічі. Перше зважування проводили на повітрі, а друге – зануривши ЕНСЕ в колбу з ацетонитрилом. Вимірювання проводились при температурі +25 °С. Об'єм який займає композитний матеріал в ЕНСЕ розраховували за формулою:

$$V_m = \frac{P_1 - P_2}{\rho_{AN}} \quad (3.1)$$

де  $P_1$ ,  $P_2$  – результати зважування на повітрі та в ацетонітрилі;  $\rho_{AN}$  – густина ацетонітрилу.

Сумарний об'єм пор у вуглецевого матеріалу отримали з експериментів по адсорбції/десорбції молекул азоту. Вимірювання та розрахунки пористості

проводились на приладі ASAP 2020. Об'єм транспортних каналів визначали шляхом віднімання від об'єму ЕНСЕ об'єм пор вуглецевого матеріалу та об'єм який займає композитний матеріал. Результати вимірів наведені в таблиці 3.2.

Таблиця 3.2

Об'ємні складові ЕНСЕ виготовленої на базі вуглецевих матеріалів отриманих з «Filtrisorb 300» із різною пористою структурою.

Співвідношення між «Filtrisorb 300» та КОН	Об'єм, який займає композитний матеріал в ЕНСЕ, см <sup>3</sup>	Об'єм пор більше 0,7 нм в ЕНСЕ (DFT), см <sup>3</sup>	Об'єм транспортних каналів, см <sup>3</sup>
1:3	0,143	0,108	0,109
1:4	0,140	0,113	0,107

Як видно з даних наведених в таблиці 3.2 транспортні канали займають приблизно 30% об'єму ЕНСЕ та істотно впливають на параметри СК. Розмір транспортних каналів в значній мірі визначається гранулометричним складом ЕНСЕ. Виходячи з цього отримані результати можна розповсюдити на всі ЕНСЕ виготовлені з вуглецевих порошків з розміром частинок менше 20 мкм.

### 3.4. Висновки до розділу 3

1. Експериментально показано, що вуглецеві матеріали за своїм розподілом пор за розмірами доцільно розділити на дві категорії – матеріали які забезпечують високу питому енергоємність та матеріали які забезпечують високу питому потужність суперконденсаторів.
2. Встановлено, що для одного з найбільш уживаних на практиці електролітів, розчину солі тетрафторборату тетраетиламонію в ацетонітрилі, розмір пор в матеріалах які забезпечують максимальну питому енергоємність лежить в межах від 1 до 3 нм, а розмір пор у матеріалів які доцільно використовувати у суперконденсаторах з високою питомою потужністю повинен лежати в межах від 2,5 нм.

3. Встановлено, що транспортні канали для ЕНСЕ виготовлені з активованих вуглецевих порошків, розмір гранул яких не перевищує 20 мкм, займають більше 30% об'єму ЕНСЕ.

## РОЗДІЛ 4. ЗАЛЕЖНІСТЬ ПАРАМЕТРІВ СИМЕТРИЧНИХ СУПЕРКОНДЕНСАТОРІВ ВІД ТЕМПЕРАТУРИ

Даний розділ присвячено дослідженню впливу низьких температур на основні параметри симетричних суперконденсаторів виготовлених на базі ацетонітрильних електролітів. В роботі вивчався вплив температури на складову внутрішнього опору суперконденсатора  $R_{ESR}$ , а також залежність ємності СК та її складових від температури. Дослідження проводились в діапазоні температур від  $-40\text{ }^{\circ}\text{C}$  до  $+40\text{ }^{\circ}\text{C}$ . Результати цих досліджень викладено в роботі [121].

### 4.1 Залежність параметрів симетричних суперконденсаторів на базі ацетонітрильних електролітів від температури

Одним з основних параметрів, що позитивно відрізняє СК від акумуляторів, є широкий інтервал робочих температур. Особливо це стосується низьких температур коли традиційні накопичувачі енергії, такі як акумулятори, не можуть ефективно працювати. Для СК нижня границя працездатності значно нижча і визначається температурою замерзання електроліту. СК це багатокомпонентна система і залежність параметрів СК від температури може суттєво відрізняється від температурної залежності чистого електроліту. Тому вивченню впливу низьких температур на основні параметри СК приділяється багато уваги. До основних параметрів СК зазвичай відносять складові його внутрішнього опору [122]  $R_{ESR}$  та складові ємності СК.

Слід зазнати, що ємність СК залежить від різниці потенціалів на його зовнішніх контактах та описується емпіричним рівнянням [123, 124]:

$$C(U) = C_0 + \alpha \cdot U, \quad (4.1)$$

де  $U$  – різниця потенціалів на зовнішніх контактах СК;  $C_0$  – ємність СК при  $U=0$ ;  $\alpha$  – коефіцієнт пропорційності.



В даній роботі досліджується вплив температури на складові внутрішнього опору та ємності СК. Об'єктом дослідження були макети СК. ЕНСЕ в СК виготовлялись з активованих вуглецевих матеріалів, отриманих із порошків «Filtrisorb 300» фірми CHEMVIRON CARBON (Бельгія) шляхом активації за методикою, що описана в розділі 3 при співвідношенні вуглецевий порошок до луку 1:3. ЕНСЕ виготовлялася з суміші в яку входили активований вуглецевий матеріал (91 мас.%), зв'язуюче політетрафторетилен фірми Sigma Aldrich (6 мас.%) і струмопровідна сажа Super-P фірми Nippon Kodoshi Corporation (3 мас.%). Катоди та аноди в СК виготовлялись з однакового композитного матеріалу методом вальцювання. Товщина ЕНСЕ складала 100 мкм. Видима площа поверхні ЕНСЕ становила  $40 \times 85 \text{ мм}^2$ .

Колектор струму виготовлявся з алюмінієвої фольги товщиною 20 мкм. З метою зменшення контактного опору між алюмінієвою фольгою та ЕНСЕ, в поверхню колектору, за допомогою приладу ЕІЛ-8 методом електроіскрового легування, вплавляли частинки графіту[12]. ЕНСЕ приклеювали до колектора струму за методикою описаною в розділі 2.3. В якості сепаратора використовували сепаратор «Celgard-2400» товщиною 20 мкм. Електролітом був 1,3 М розчин солі  $\text{TEMABF}_4$  в AN.

Кліматичні дослідження проводились в кліматичній камері ТК-1800 SKLTUF (виробництва Kambic metrology, Словенія) . Під час експерименту макет СК розміщали на металевій пластині вагою 5 кг. Це було необхідно щоб підтримувати постійну температуру СК під час експерименту.

Параметри СК визначали з кривих циклування. Циклування здійснювалось за допомогою приладу для тестування СК фірми "ATG" (США) за методикою фірми "Maxwell Technologies" (США) [103]. Залежність різниці потенціалів на зовнішніх клеміах СК від часу під час циклування наведена на рис. 4.1.

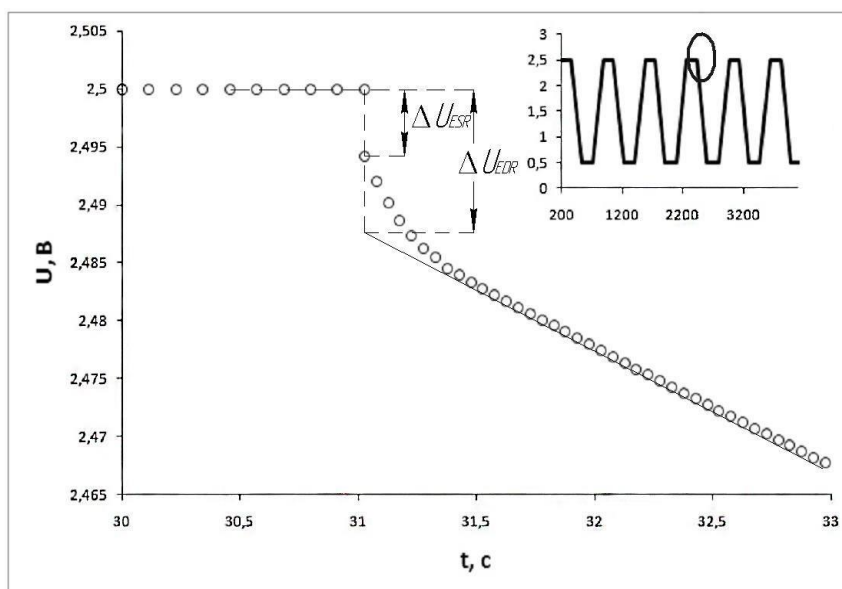


Рис. 4.1 – Залежність різниці потенціалів на зовнішніх клемках СК від часу під час циклування

Як видно з цього рисунку, кожен цикл можна умовно розділити на чотири етапи. Використання комбінації гальваностатичного та потенціостатичного режимів дозволило усунути вплив ефекту перерозподілу заряду на параметри, що впливає на ємність [76] та утримувати температуру під час циклування СК у рамках похибки, яка не перевищує 1 °С. Останнє обумовлено тим, що під час заряду (розряду) на внутрішньому опорі СК виділяється джоулеве тепло, для дисипації якого потрібен час.

На першому етапі СК заряджали в гальваностатичному режимі до потенціалу  $U_w$ . На другому етапі СК витримували при постійному потенціалі  $U_w$  впродовж 300 с. За цей час СК охолоджувався до температури кліматичної камери. На третьому етапі, щоб визначити параметри, які характеризують СК, його розряджали у гальваностатичному режимі.

Розряд відбувався до нуля. Потім прилад переходив в режим фіксування потенціалу на зовнішніх клемках СК та протягом 300 секунд фіксував процес релаксації потенціалу. Під час процесу релаксації напруга на СК піднімається до  $U_f$ . Після цього можна розраховувати ємнісні характеристики СК. Ємність СК розраховується за формулою:

$$C = \frac{I \cdot t}{U_w - U_f} \quad (4.2)$$

де  $I$  - струм розряду,  $t$  - час розряду.

Для визначення параметрів, що характеризують ємність СК, його розряд треба проводити до нуля від різних значень  $U_w$ . При проведенні експерименту  $U_w$  приймало наступні значення 2,5 В; 2,25 В; 2 В; 1,75 і 1,5 В. Струм розряду, незалежно від потенціалу від якого розряджали СК, дорівнював 0,5 А. Результати розрахунків параметрів ємності наведені на рис. 4.2.

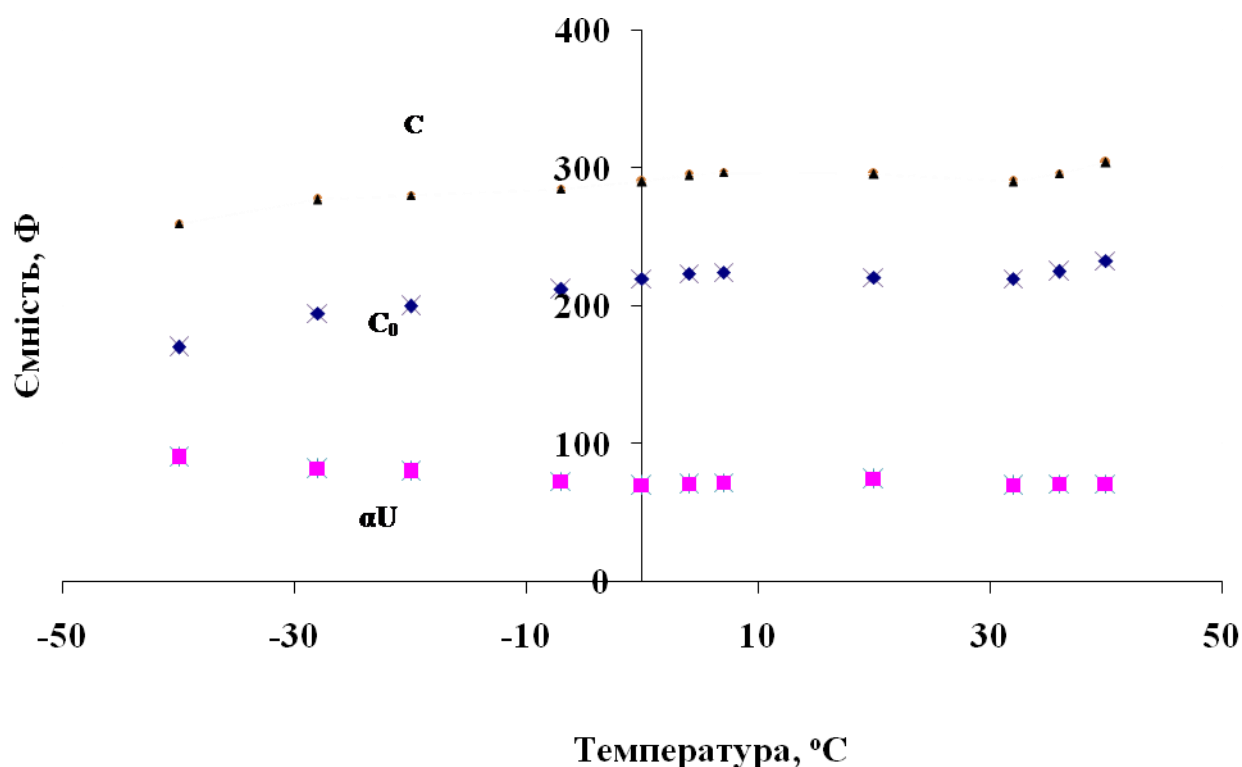


Рис.4.2 – Залежність параметрів, які характеризують ємність СК, від температури.

Із даних наведених на рис. 4.2 видно, що зі зменшенням температури спостерігається перерозподіл загальної ємності між її складовими. Спостерігається зменшення складової ємності  $C_0$  та зростання коефіцієнта  $\alpha$ . Слід зазначити, що при зменшенні складової  $C_0$  на 64 Ф спостерігається зростання коефіцієнта  $\alpha$ . Для температури  $-40$  °C добуток  $\alpha U$  ( $U = 2,5$  В) зростає на 19 Ф. Загальна ємність СК зменшується лише на 15%. Отже,

можна зробити висновок, що ємність СК зі зменшенням температури до  $-40\text{ }^{\circ}\text{C}$  змінюється не суттєво.

Значення внутрішнього опору СК розраховували із стрибка потенціалу  $\Delta U_{ESR}$  (рис. 4.1) за формулою:

$$R_{ESR} = \frac{\Delta U_{ESR}}{I} \quad (4.2)$$

Результати розрахунків наведені на рис.4.3.

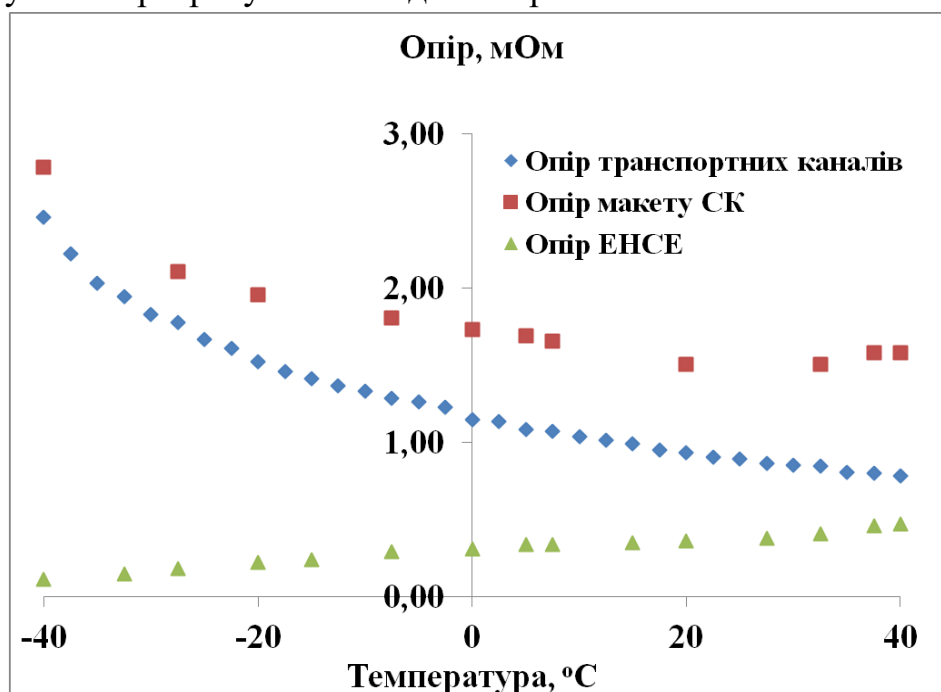


Рис. 4.3 – Залежність внутрішнього опору СК ( $R_{ESR}$ ) та ЕНСЕ від температури.

З даних, наведених на рис. 4.3, видно, що зі зменшенням температури від  $+40\text{ }^{\circ}\text{C}$  до  $-40\text{ }^{\circ}\text{C}$  спостерігається нелінійне зростання внутрішнього опору СК ( $R_{ESR}$ ). Внутрішній опір макету СК при зміні температури від  $+40\text{ }^{\circ}\text{C}$  до  $-40\text{ }^{\circ}\text{C}$  зростає в 1,8 рази.

Зміну внутрішнього опору обумовлюють дві складові електрохімічної системи СК температурні залежності опору яких істотно відрізняються. Перша це електроліт в транспортних каналах ЕНСЕ – провідник другого роду. Друга це електронна електропровідність ЕНСЕ, що являє собою провідник першого роду. Залежність зазначених складових внутрішнього опору протилежна. Із зменшенням температури відбувається зростання

в'язкості ацетонітрилу, яке призводить до зменшення електропровідності електроліту. З другого боку, із зменшенням температури спостерігається зменшення електронного опору ЕНСЕ.

Зазначена залежність опору складових електрохімічної системи СК від температури дозволяє виділити температурну область, в якій домінуючий внесок в опір вносить електропровідність у порах, та визначити її. Для цього необхідно дослідити кожен складову електрохімічної системи окремо.

Для дослідження електронної системи ЕНСЕ була виготовлена ЕНСЕ з видимою площею поверхні 40 мм \* 40 мм та товщиною 200 мкм до якої були приклеєні з двох сторін модифіковані алюмінієві колектори. Зазначену конструкцію помістили в кліматичну камеру та дослідили її залежність в усьому температурному діапазоні від +40 °С до -40 °С. Спираючись на отримані результати, розраховували залежність опору електронної системи ЕНСЕ СК від температури. Результати наведені на рис. 4.3.

На рис. 4.4 приведена залежність питомої електропровідності електроліту ( $\sigma$ ) від температури.

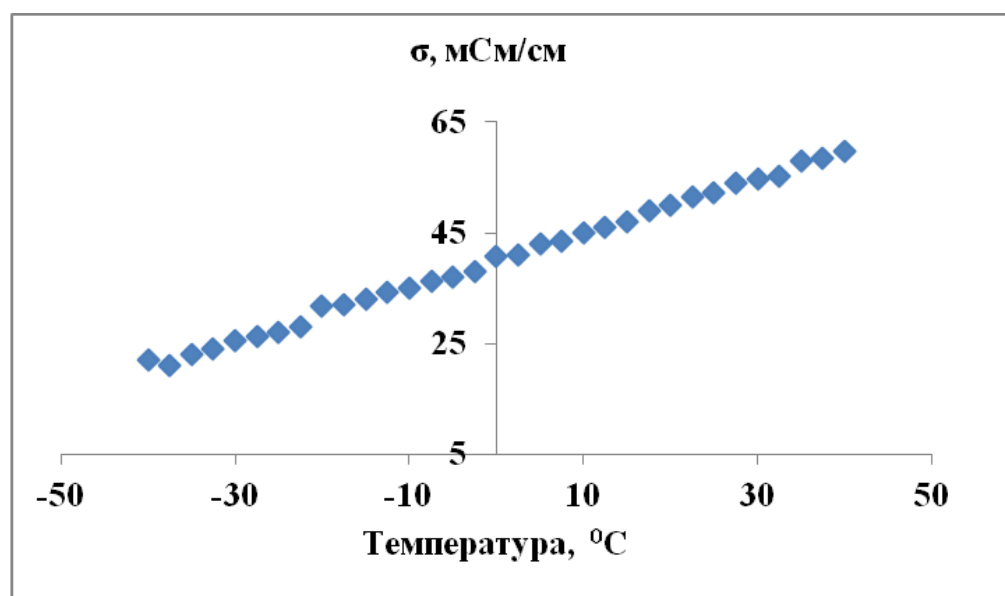


Рис.4.4 Залежність питомої електропровідності для 1,3 М розчину солі терафторборат триетилметиламонія в ацетонітрилі від температури.

Розрахунки опору транспортних каналів здійснювались за формулою:

$$R_{ion} = \frac{l}{\sigma \cdot S} \quad (4.3)$$

де  $R_{ion}$  – опір транспортних каналів;  $l$  – довжина транспортних каналів;  $\sigma$  – електропровідність електроліту в транспортних каналах;  $S$  – сумарна площа перетину транспортних каналів, що проходить паралельно металевому колектору.

Параметри  $l$  та  $S$  пов'язані між собою співвідношенням:

$$V_{ion} = l \cdot S \quad (4.4)$$

де  $V_{ion}$  – об'єм транспортних каналів.

Транспортні канали проходять через ЕНСЕ від металевого колектора до об'єму електроліту. Припустимо, що всі транспортні канали мають однакову довжину та пов'язані з товщиною ЕНСЕ рівнянням:

$$l = \xi \cdot h \quad (4.5)$$

де  $h$  – товщина ЕНСЕ, а  $\xi$  – коефіцієнт який враховує відхилення транспортного каналу від коротшої відстані між металевим колектором струму та об'ємом електроліту.

Після підстановки рівнянь (4.4) та (4.5) в рівняння (4.3) отримаємо:

$$R_{ion} = \frac{\xi^2 \cdot h^2}{\sigma \cdot V_{ion}} \quad (4.6)$$

Парамери  $h$ ,  $\xi$  та  $V_{ion}$  залежать від конструкції ЕНСЕ та не залежать від температури. З зазначених трьох параметрів лише параметр  $\xi$  залишається невизначеним. Визначимо його виходячи з експериментальних даних для  $R_{ion}$  та  $\sigma$  при температурі – 40 °С. При цій температурі внутрішній опір СК визначає опір транспортних каналів і похибка при визначенні параметра  $\xi$  буде мінімально. Якщо припустити, що електропровідність в транспортних каналах дорівнює електропровідності в

об'ємі електроліту то  $\xi$  буде дорівнювати приблизно 1,1. При подальших розрахунках залежності  $R_{ion}$  від температури використовувалось це значення параметра  $\xi$ .

Виходячи з припущення, що електропровідність електроліту в транспортних каналах співпадає з електропровідністю в об'ємі електроліту, був розрахований іоний опір транспортних каналів в залежності від температури. Результати наведені на рис.4.3.

З наведених на рис.4.3 даних видно, що внутрішній опір макету СК практично дорівнює сумі опору транспортних каналів та опору електронної системи ЕНСЕ в усьому температурному інтервалі від  $+40\text{ }^{\circ}\text{C}$  до  $-40\text{ }^{\circ}\text{C}$ . Зазначимо, що всі результати отримані з незалежних експериментів. Спираючись на отримані результати та зроблене припущення можна зробити висновок, що рухливість іонів в транспортних каналах в ЕНСЕ співпадає з рухливістю іонів в об'ємі електроліту.

#### 4.2. Висновки до розділу 4

1. Експериментально показано, що в інтервалі температур від  $-40\text{ }^{\circ}\text{C}$  до  $+40\text{ }^{\circ}\text{C}$  для симетричних суперконденсаторів виготовлених на базі системи вуглецевий пористий електрод/ацетонітрильний електроліт ємність змінюється не суттєво.
2. Вперше експериментально показано, що рухливість йонів в транспортних каналах в ЕНСЕ співпадає з рухливістю йонів в об'ємі електроліту.

## РОЗДІЛ 5. КОНСТРУКЦІЯ ЕЛЕКТРОДІВ ДЛЯ ВИСОКОПОТУЖНИХ СУПЕРКОНДЕНСАТОРІВ

Традиційно СК і блоки СК використовуються в якості потужних імпульсних джерел живлення, що здатні віддавати накопичену енергію потужними імпульсами протягом декількох секунд. Потужні джерела живлення на базі СК успішно використовуються на транспорті, в комунікаційних пристроях, відновлювальній енергетиці. Питома потужність кращих сучасних зразків СК досягає 14 кВт/кг [125]. Розвиток сучасної техніки вимагає більш високих питомих потужностей, тому роботи щодо подальшого збільшення питомої потужності СК тривають в науково-дослідних лабораторіях усіх провідних світових виробників СК.

У першому розділі було наведено рівняння (рівняння 1.2), яке описує питому потужність СК в залежності від його параметрів. З цього рівняння видно, що питома потужність СК обернено пропорційна внутрішньому опору СК. З рівняння (1.2) витікає, що підвищення питомої потужності можна досягти шляхом зменшення внутрішнього опору СК. Як було наведено вище, внутрішній опір СК складається з контактної опору між ЕНСЕ та алюмінієвим колектором струму, опору сепаратора, насиченого електролітом, та опору ЕНСЕ, насиченої електролітом. З усіх перерахованих складових опору найбільш суттєвим є опір ЕНСЕ, насиченої електролітом. Опір цієї складової залежить від багатьох параметрів: розміру пор в активованому вуглецевому матеріалі; гранулометричного складу вуглецевого нанопористого матеріалу з якого виготовлено ЕНСЕ та її товщини.

Враховуючи складність вирішення цієї багатопараметричної задачі вважається доцільним побудувати теоретичну модель, що пов'язує характеристики перерахованих вище складових з внутрішнім опором СК. Вирішенню цієї задачі була присвячена робота[50] результати якої наведено в даному розділі.



### 5.1 Експериментальні результати, що покладені в основу математичної моделі.

Для дослідження впливу товщини ЕНСЕ на внутрішній опір СК були виготовлені вуглецеві електроди з різними товщинами (від 14 до 133 мкм). Технологія виготовлення усіх електродів була ідентична, усі використані матеріали та реактиви, такі як NMP(N-Methylpyrrolidone), вуглецеві матеріали, PTFE, були однакові.

Порошки активованого вугілля, які були використані для даного експерименту, були ретельно досліджені з використанням обладнання для емісійної скануючої електронної мікроскопії (FESEM, S-4800, Hitachi, Японія), рентгенівської дифракції (XRD, D8 ADVANCE, Bruker, German), трансмісійної електронної мікроскопії (TEM, JEM-2100F, JEOL, Японія). Розподіл пор для цього порошку визначали методом адсорбції/десорбції азоту при температурі 77K на аналізаторі пористості (ASAP 2020HD88, Micromeritics, США).

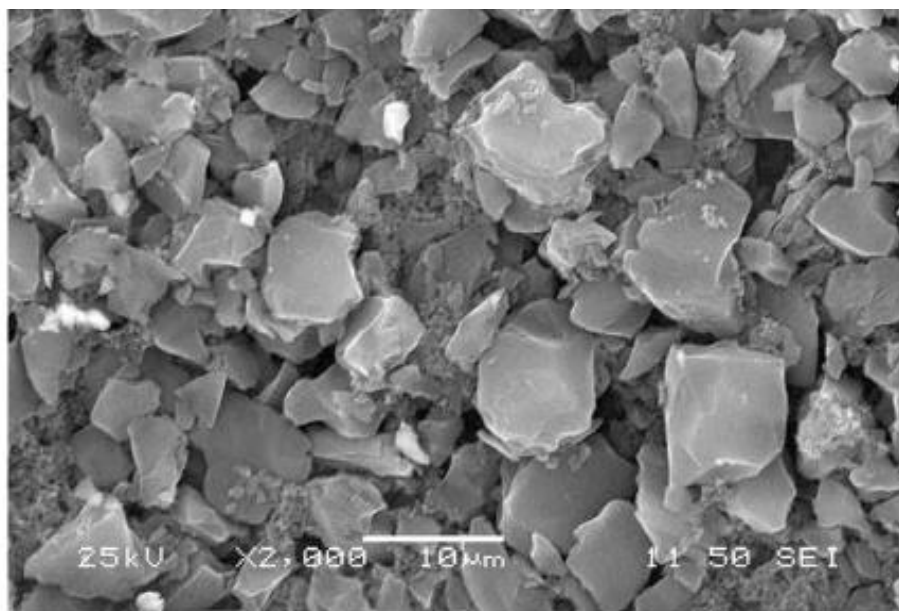


Рис. 5.1. Зображення вуглецевого порошку, отримане за допомогою скануючої електронної мікроскопії.

На рис. 5.1 представлена морфологія і мікроструктура використаних порошків активованого вугілля. Порошок складається з нерівномірних частинок розміром до 10 мкм. При використанні, для виготовлення

електродів, ці частинки можуть бути об'єднані для формування ЕНСЕ бажаної товщини за допомогою зв'язуючої речовини. Таке вуглецеве полотно, виготовлене з композитного матеріалу, не дуже щільне і містить багато пустот між окремими частинками вуглецевого порошку. Ці пустоти утворюють транспортні канали, які проходять від металевого колектору струму через ЕНСЕ до поверхні електрода. Як було показано в розділі 3 транспортні канали займають більше 60% від загального об'єму ЕНСЕ.

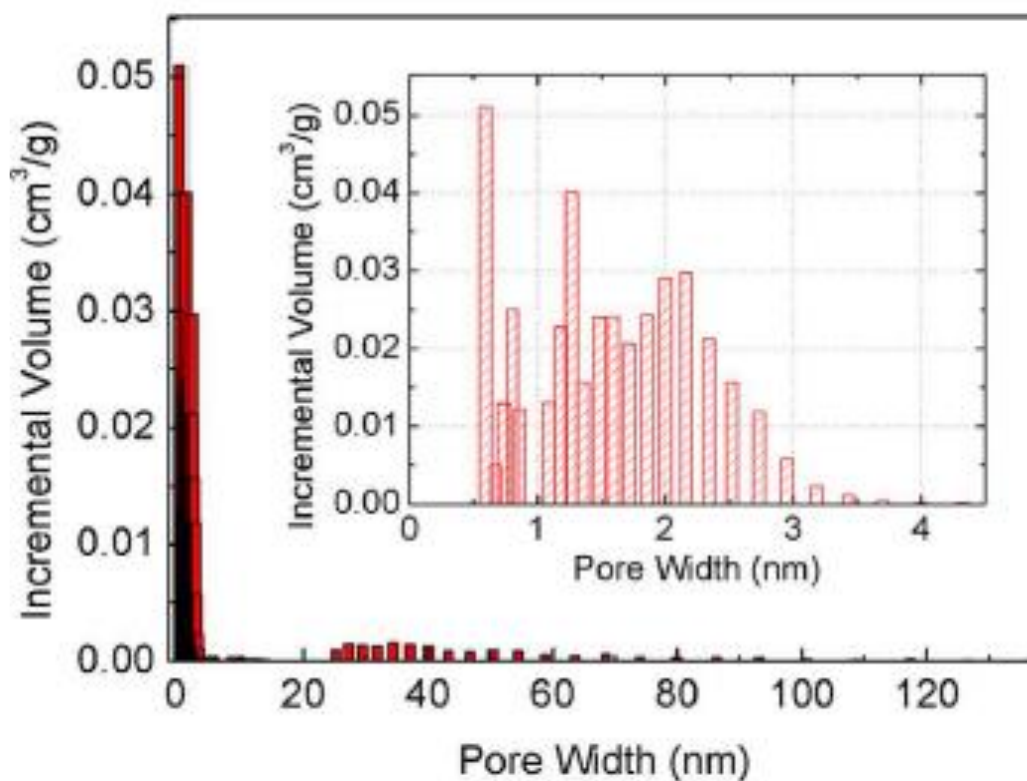


Рис. 5.2 Розподіл пор за розмірами для пористого вуглецевого матеріалу після стадії активації, що відповідає ваговому співвідношенню 1:3 між реагентами нафтовим пек та КОН.

На рис. 5.2 наведено розподіл пор за розміром розрахованого по методу Barrett–Joyner–Halenda (BJH) з адсорбційних гілок. Використаний порошок активованого вугілля містить мікро-, мезо- і макропори з питомою площею поверхні по «ВЕТ» близько  $1900 \text{ м}^2/\text{г}$ . На вставці рис. 5.2 показано, що ці пори є переважно мікро- і мезопорами з діаметром до 3 нм, що сприяє збільшенню площі поверхні.

На рис. 5.3 приведено результати дослідження пористого вуглецевого матеріалу методом рентгенівської спектроскопії.

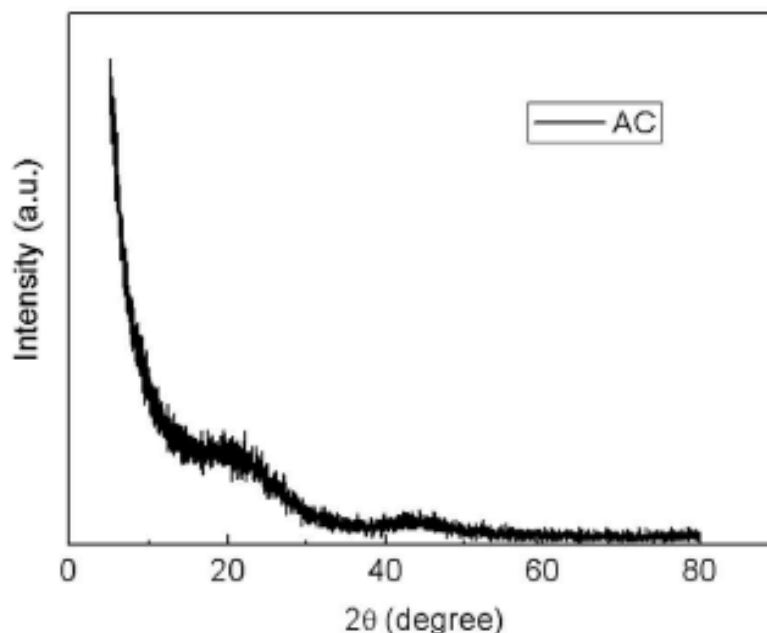


Рис. 5.3. XRD зображення зразку пористого вуглецевого порошку.

З аналізу даних наведених на рисунку 5.3 можна зробити висновок, що досліджуваний матеріал має аморфну структуру.

Для дослідження електрохімічних властивостей ЕНСЕ різної товщини були виготовлені макети СК. Електроди для макетів СК були виготовлені з суспензійного розчину, що складався з NMP, порошку активованого вугілля, високопровідної сажі Carbon Super P, яка використовувалась в якості добавки для покращення провідності та PTFE в якості зв'язуючого. Суспензію ретельно перемішували за допомогою ультразвукової ванни. Масові співвідношення у розчині між NMP, активованим вуглецевим матеріалом, добавкою для покращення провідності і PTFE складали 75:22,5: 1,25: 1,25 відповідно. Для виготовлення заготовок для електродів отриманий матеріал наносили на модифіковану алюмінієву фольгу за допомогою пристрою «Doctor Blade». Після нанесення композитного матеріалу на модифіковану фольгу, отримані заготовки для електродів просушувалися у вакуумній печі при температурі 150 °C та тиску 1 кПа.

Із заготовок виготовляли електроди для макетів СК з площею видимої поверхні  $9 \text{ см}^2$  ( $3 \times 3 \text{ см}$ ). Потім готові електроди поміщали в герметичний бокс в середовище аргону і проводили збірку макетів СК. Макети СК збирались із двох, однакових за товщиною, електродів. Електроди розділялись паперовим сепаратором виробництва фірми Nippon Kodoshi Corporation (Японія). Потім електроди, розділені сепаратором, розміщалися в корпусі із ламінованого алюмінію товщиною 130 мкм, виробленого Showa Denko К.К. (Японія). Далі корпус заклеювали по периметру за допомогою спеціального термоплавкого клею за допомогою спеціального нагрівального приладу. В процесі герметизації корпусу, поліпропіленову сполучну трубку вставляли в шар розплавленого клею. Після герметизації, через сполучну трубку, в макет СК заливали 1,3 М розчин  $\text{Et}_4\text{NBF}_4$  в AN (в якості електроліту). Після від'єднання сполучної трубки та остаточної герметизації корпусу (в місці перебування трубки) макет СК був готовий для проведення циклу електрохімічних вимірювань.

Після збірки макетів СК з різними товщинами ЕНСЕ проводились виміри їх електрохімічних параметрів. Для проведення електрохімічних вимірювань був використаний "Віпотенціостат – 760Е", виробництва (Китай). Усі електрохімічні виміри проводились при кімнатній температурі  $+25^\circ\text{C}$ .

Для всіх макетів СК, з товщинами ЕНСЕ від 14 мкм до 133 мкм, для визначення внутрішнього опору та ємності проводилось гальваностатичне циклування. Вимірювання проводились струмом 100 мА в діапазоні напруг від 1,25 В до 2,5 В. Отримані залежності наведені на рис. 6.4. Наведені на рис. 6.4 криві мають трикутну форму, що вказує на відсутність в електрохімічній системі макетів СК сторонніх електрохімічно активних домішок.

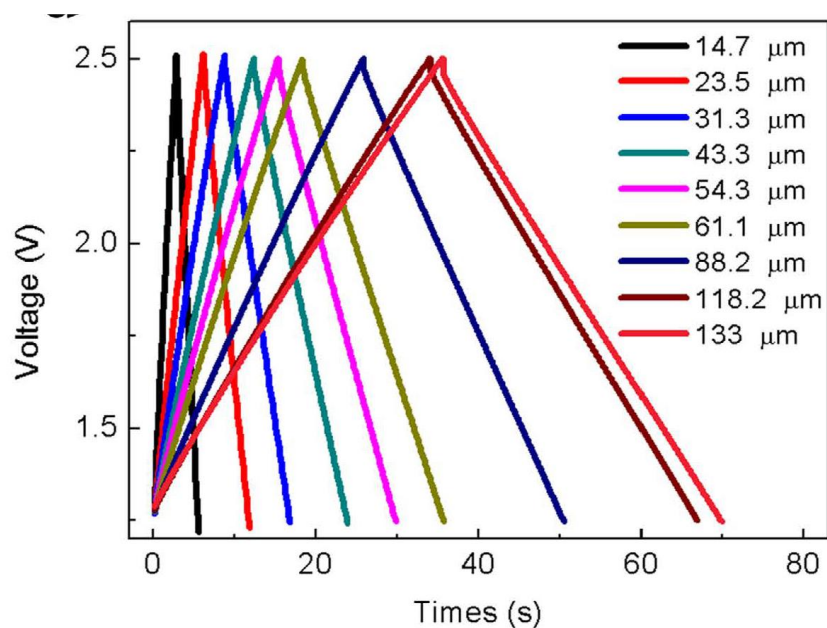


Рис. 5.4. Криві гальваностатичного циклування макетів СК з різною товщиною ЕНСЕ.

Для визначення ємнісних параметрів макетів СК з різною товщиною ЕНСЕ проводились вимірювання методом циклічної вольтамперометрії. Дослідження проводились в діапазоні напруг від 0 до 2,5 В. Швидкість розгортки потенціалу складала 5 мВ/с. Отримані результати для макетів СК приведені на рис.5.5.

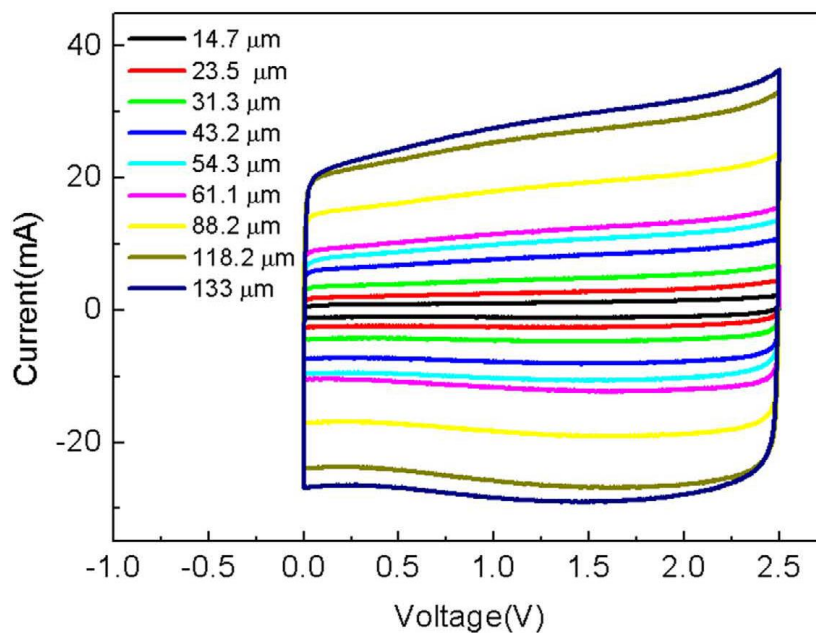


Рис. 5.5. Циклічні вольтамперограми макетів СК з різною товщиною ЕНСЕ при швидкості розгортки 5 мВ/с.

Як видно з рис. 5.5, форма отриманих кривих близька до форми прямокутника, що вказує на ємнісний характер поведінки електрохімічної системи з хорошим йонним відгуком. На кривих відсутні виражені піки струму, що свідчить про відсутність паразитних ємностей та відсутність небажаних електрохімічно-активних домішок в електрохімічних системах макетів СК. Отримана форма кривих дозволяє стверджувати, що на поверхні електродів макетів СК в заданому діапазоні потенціалів відбувається тільки адсорбція та десорбція катіонів  $\text{Et}_4\text{N}^+$  та аніонів  $\text{BF}_4^-$ . Питома ємність вуглецевого матеріалу, розраховалась на основі хронопотенціометричних вимірювань. Результати розрахунків наведені в таблиці 5.1.

Для визначення внутрішнього опору (ESR) макетів СК проводились дослідження методом імпедансної спектроскопії. Виміри проводились в діапазоні частот від 0,01 Гц до 10 КГц з використанням електрохімічної лабораторії "Biopotentiostat – 760E", виробництво (Китай). Годографи імпедансу для моделей суперконденсаторів з різною товщиною вуглецевих електродів наведені на рис. 5.6.

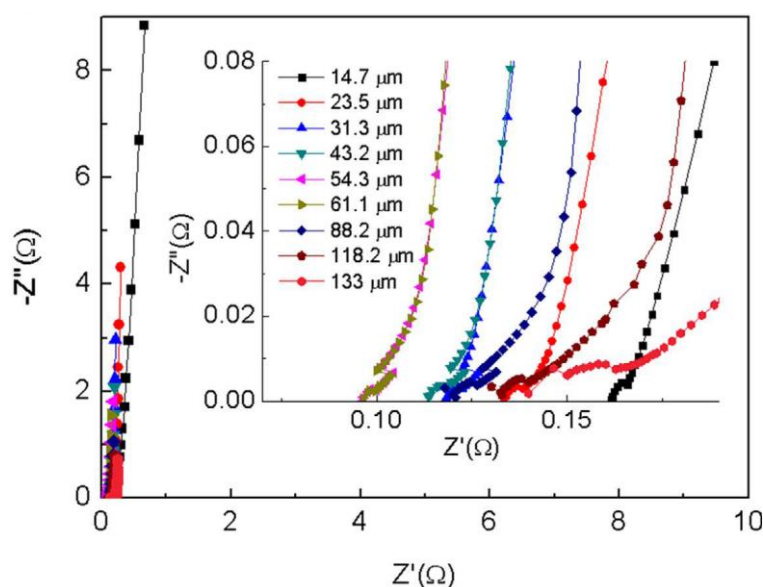


Рис. 5.6. Годографи імпедансу для моделей суперконденсаторів з різною товщиною вуглецевих електродів.

З даних, отриманих за допомогою методу імпедансної спектроскопії, можна визначити значення внутрішнього опору (ESR) та значення ємності

макетів СК. Значення внутрішнього опору для макетів СК з різними товщинами ЕНСЕ  $R_{in}(h)$  відповідає положенню експериментальних точок імпедансних кривих на осі реального опору  $Z'$ . Ці точки визначались на максимальній частоті, що складала 10 кГц. Розраховані значення питомого внутрішнього опору для зразків СК з різними товщинами ЕНСЕ наведені в таблиці 5.1.

Слід зазначити, що значення ємності та внутрішнього опору, отримані різними методами добре співпадають, що свідчить на користь достовірності отриманих результатів.

Як видно з даних, наведених в таблиці 5.1, питома ємність вуглецевого порошку в залежності від товщини ЕНСЕ змінюється нелінійно. При зростанні товщини ЕНСЕ до 100 мкм питома ємність вуглецевого порошку зростає, а потім починає падати. Аналогічна залежність питомої ємності від товщини ЕНСЕ спостерігається і для СК на базі водних електролітів [126].

Таблиця 5.1.

Залежність параметрів макетів суперконденсаторів від товщини ЕНСЕ.

Товщина ЕНСЕ, мкм	14,7	23,5	31,3	43,2	54,3	61,1	88,2	118,2	133
Питома ємність, Ф/г	72,0	101,7	112	115,3	117,4	112,9	122,5	122,1	113,6
Питомий опір, Ом*см <sup>2</sup>	1,49	1,20	1,06	0,99	0,92	0,94	1,06	1,17	1,26

Наведені в таблиці 6.1 дані для питомого внутрішнього опору в залежності від товщини ЕНСЕ також вказують на нелінійний характер зазначеної залежності. При збільшенні товщини ЕНСЕ спочатку спостерігається зменшення питомого внутрішнього опору макетів СК, а потім питомий внутрішній опір починає поступово зростати. Залежність внутрішнього опору від товщини ЕНСЕ має чітко виражений нелінійний характер.

Для того, щоб пояснити нелінійний характер залежності основних параметрів від товщини ЕНСЕ потрібно створити математичну модель електрохімічних процесів, що протікають в ЕНСЕ під час роботи СК. Для цього представимо фізичну картину процесів, що відбуваються в ЕНСЕ при заряді/розряді СК.

## 5.2 Теоретична модель процесів заряд/розряду енергонакопичуючої складової електродів.

Для побудови математичної моделі, яка описує механізм розряду СК, зробимо наступне припущення. Припустимо, що пори в активованому вуглецевому матеріалі мають однаковий розмір та рівномірно розподілені по всьому об'єму ЕНСЕ. Друге – всі пори виходять у транспортні канали. Третє – всі транспортні канали також мають однаковий розмір та рівномірно розподілені по об'єму ЕНСЕ.

Четверте припущення зробимо виходячи з аналізу літературних даних. При переході з транспортного каналу до пори, розмір якої порівняний з розміром йонів, йони втрачають сольватну оболонку [127,128]. Це приводить до зменшення коефіцієнту дифузії на декілька порядків [128]. Як наслідок, йонний опір, обумовлений мезопорою, перевищує опір транспортного каналу на декілька порядків.

Виходячи з припущення моделі, що всі пори активованого вуглецевого матеріалу виходять до транспортного каналу отримуємо, що повний опір усіх мезопор обернено пропорційний до загального числа пор, що приймають участь у процесі заряду (розряду). З зазначеного витікає, що повний опір мезопор ( $R_m(h)$ ) розраховується за формулою:

$$R_m(h) = \frac{\sigma_m}{c_m \cdot S \cdot h} \quad (5.1)$$

де  $\sigma_m$  – йонний опір однієї пори,  $c_m$  – об'ємна концентрація пор,  $S$  – площа поверхні електроду,  $h$  – товщина ЕНСЕ.



В подальшому при проведенні розрахунків доцільно ввести поняття питомого йонного опору ЕНСЕ, який позначимо  $r_n$ . Зазначимо, питомий йонний опір ЕНСЕ має розмірність  $(\text{Ом} \cdot \text{мкм} \cdot \text{см}^2)$ . Питомий йонний опір для тонких ЕНСЕ визначається з рівняння:

$$R_{in}(h) = \frac{r_n}{h} + r_0 \quad (5.2)$$

де  $r_0$   $(\text{Ом} \cdot \text{см}^2)$  – опір сепаратора просоченого електролітом та перехідного шару між ЕНСЕ та металевим колектором струму,  $R_{in}(h)$   $(\text{Ом} \cdot \text{см}^2)$  – внутрішній питомий опір СК, що відповідає товщині ЕНСЕ рівній  $h$ .

Виходячи з рівняння (5.2), для визначення  $r_n$ , необхідно експериментально визначити  $R_{in}(h)$  для значень  $h$  в вищезазначеному діапазоні. Рівняння яке визначає питомий йонний опір ЕНСЕ має вигляд:

$$r_n = (R_{in}(h) - r_0) \cdot h \quad (5.3)$$

Йонний опір транспортних каналів та електронна складова опору ЕНСЕ визначаються з лінійного сегменту експериментальної залежності внутрішнього опору СК від товщини ЕНСЕ. З урахуванням зроблених модельних припущень на лінійному відрізку залежності внутрішнього опору від товщини ЕНСЕ значення  $R_{in}(h)$  визначається з рівняння:

$$R_{in}(h) = r_0 + (r_i + r_e) \cdot h \quad (5.4)$$

де  $r_i$   $(\text{Ом} \cdot \text{см}^2 / \text{мкм})$  - питомий опір транспортних каналів,  $r_e$   $(\text{Ом} \cdot \text{см}^2 / \text{мкм})$  - питомий електронний опір ЕНСЕ.

Запропонована математична модель дозволяє оцінити залежність значення внутрішнього опору від товщини ЕНСЕ та визначити при якій товщині ЕНСЕ внутрішній опір буде мінімальним. Товщина ЕНСЕ при якій внутрішній опір СК буде мінімальним ( $h_{opt}$ ) визначається як точка перетину

спадної гілки залежності  $R_{in}(h)$  (що описуються, як  $R_{in}(h) = \frac{r_n}{h} + r_0$ ) та

висхідної гілки  $R_{in}(h)$  ( $R_{in}(h) = r_0 + (r_i + r_e) \cdot h$ ). Значення  $h_{opt}$  може бути розраховане за формулою:

$$h_{opt} = \sqrt{r_n / (r_e + r_i)} \quad (5.5)$$

В рамках запропонованої моделі, рівняння залежності внутрішнього опору від товщини вуглецевої складової електроду приймає вигляд:

$$R_{in}(h) = r_0 + \frac{r_n}{h} \theta(h_{opt} - h) + (r_i + r_e) \cdot h \cdot \theta(h - h_{opt}) \quad (5.6)$$

де  $\theta(x)$  - тета-функція Хевісайда, значення якої дорівнює 0, якщо  $x < 0$ , 0,5, якщо  $x = 0$  та 1 при  $x > 0$  [129].

Параметри  $r_i + r_e$ ,  $r_0$  та  $r_n$ , які характеризують розглянуту електрохімічну систему, розраховуються на основі експериментальних даних за рівняннями (5.2), (5.3), та (5.4). Для визначення значень  $r_i + r_e$  та  $r_0$ , необхідно взяти точки з експериментальної кривої  $R_{in}(h)$ , що лежать на лінійному відрізку залежності  $R_{in}(h)$ . Для проведеного експерименту використовували значення внутрішнього опору, що відповідають товщинам ЕНСЕ 133 мкм, 118,2 мкм, 88,2 мкм та 61,2 мкм. Після проведення розрахунків отримані наступні значення  $r_i + r_e = 0,0043$  (Ом·см<sup>2</sup> / мкм),  $r_0 = 0,68$  (Ом·см<sup>2</sup>).

Параметр  $r_n$  треба визначати для точок, що лежать на нелінійному відрізку кривої  $R_{in}(h)$ . З аналізу наведених у таблиці 5.1 даних, випливає, що зазначеним вимогам відповідають значення  $R_{in}(h)$  для товщин  $h_1 = 14,7$  мкм,  $h_2 = 23,5$  мкм та  $h_3 = 31,3$  мкм. Визначені значення  $r_n$  для вказаних товщин ЕНСЕ практично співпадають. Відхилення значень  $r_n$  для різних товщин ЕНСЕ знаходяться в межах експериментальної похибки. Середнє значення  $r_n$ , розраховане за експериментальними даними для зазначених вище точок дорівнює 12,12 (Ом·мкм·см<sup>2</sup>).

Використовуючи отримані дані для  $r_i + r_e$  та  $r_n$ , можна розрахувати товщину ЕНСЕ при якій внутрішній опір макета СК буде мінімальним.

Підставляючи значення для  $r_i + r_e$  та  $r_n$  в формулу (5.5) отримуємо, що товщина  $h_{opt}$  дорівнює 53,1 мкм.

На рис. 5.7 наведені експериментальні дані та теоретична крива, яка описує залежність внутрішнього опору від товщини ЕНСЕ. Як видно з цього рисунку, теоретична крива добре співпадає з експериментальними даними. Відповідність між результатами теоретичних розрахунків та експериментальними даними свідчить про правильність вихідних посилок теоретичної моделі та коректність проведених математичних розрахунків.

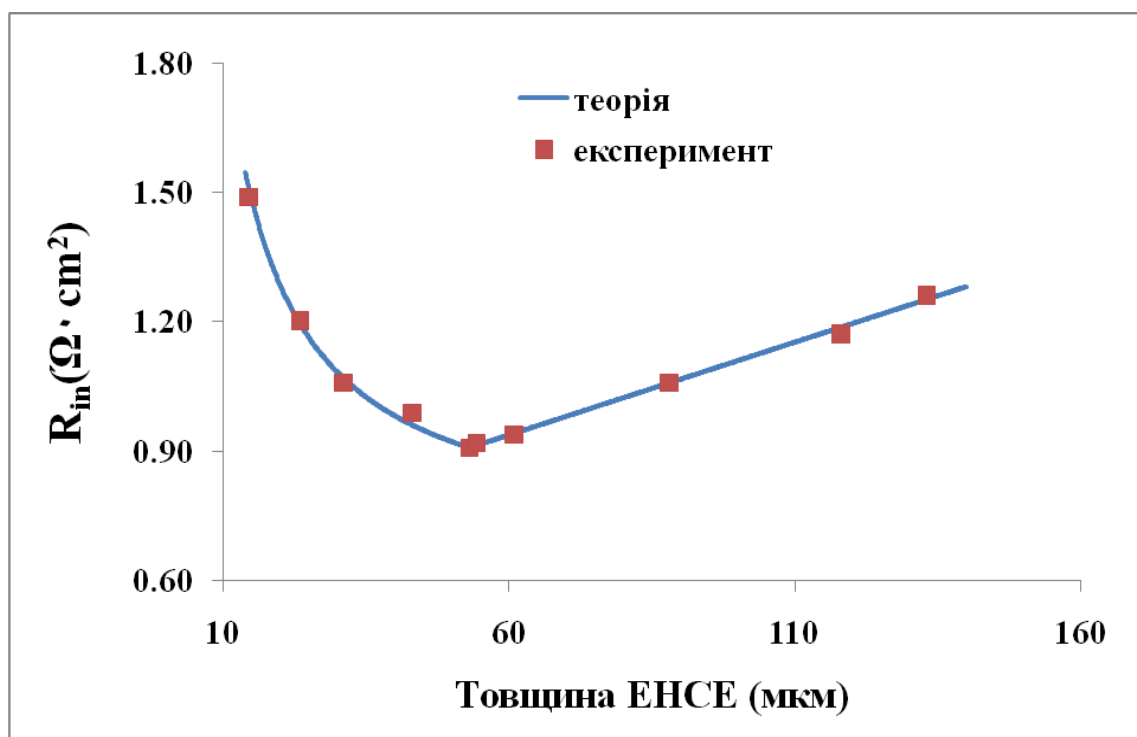


Рис. 5.7. Експериментальні дані та теоретична крива залежності внутрішнього опору від товщини ЕНСЕ макетів СК.

Виходячи з передумов теоретичної моделі і отриманих експериментальних даних можна зробити висновок про механізм, який визначає залежність внутрішнього опору від товщини ЕНСЕ. Особливості поведінки внутрішнього опору СК обумовлені наявністю в ЕНСЕ двох пористих систем. Перша – мезо-пориста система вуглецевого матеріалу розмір пор в якій змінюється від 1 до 3 нм. Друга – транспортні канали розмір яких змінюється від 0,3 мкм до одиниць мкм. Ці пористі системи

істотно відрізняються за розмірами пор і, природно, за величиною іонної провідності.

Враховуючи, що будови ЕНСЕ для різних типів симетричних СК принципово не відрізняються можна вважати, що отримана залежність внутрішнього опору СК від товщини ЕНСЕ носить універсальний характер.

Спираючись на отримані в роботі результати було виготовлено макет СК з високою питомою потужністю. Товщина ЕНСЕ в макеті СК становила 50 мкм. В таблиці 5.2 наведені основні питомі характеристики високопотужних СК провідних світових виробників, та макету СК, виготовленого на кафедрі ТЕХВ ХТФ.

Таблиця 5.2

## Порівняльні характеристики потужних суперконденсаторів

Виробник	Ємність, Ф	Опір ( $R_{ESR}$ ), мОм	Робоча напруга, В	Маса, г	RC, с	Питома енергія СК, Втгод/кг	Питома потужність СК, кВт/кг
Maxwell, (США)[130]	2000	0,35	2,7	360	0,7	5,6	<b>14</b>
LS Mtron, (Південна Корея)[131]	3000	0,36	2,8	650	1,08	5,0	<b>8,4</b>
SPS Cap, (КНР)[132]	2000	0,35	2,7	400	0,7	5,1	<b>13</b>
<b>«ТЕХВ»</b>	<b>350</b>	<b>1,2</b>	<b>2,7</b>	<b>56</b>	<b>0,42</b>	<b>5,3</b>	<b>27</b>

Як видно з наведених в таблиці 5.2 даних питома потужність макету СК, виготовленого на кафедрі ТЕХВ майже в два рази перевищує питому потужність інших зразків СК, наведених в таблиці. Аналізуючи дані наведені в таблиці, можна зробити висновок, що методика виготовлення СК з високою питомою потужністю, запропонована на кафедрі ТЕХВ ХТФ, має суттєві

переваги перед технологіями які використовуються зараз при виробництві високопотужних СК.

### 5.3. Висновки до розділу 5

1. Експериментально показано, що залежність внутрішнього опору суперконденсатору від товщини енергонакопичуючої складової електроду носить нелінійний характер та описується кривою, що має мінімум.
2. Вперше запропонована математична модель в рамках якої отримано рівняння, що описує залежність внутрішнього опору суперконденсатору від товщини енергонакопичуючої складової електроду та параметрів, які характеризують мікропористу структуру активованого вуглецевого матеріалу та структуру транспортних каналів.
3. Вперше отримано математичне рівняння, яке дозволяє розрахувати товщину енергонакопичуючої складової електроду при якій внутрішній опір суперконденсатора буде мінімальним.
4. Експериментально показано хороше співпадання теоретичних розрахунків з експериментальними даними.
5. Експериментально показано, що при виготовлені енергонакопичуючої складової електроду для високопотужних суперконденсаторів доцільно використовувати вуглецевий порошок розмір гранул якого не перевищує 10 мкм.

## РОЗДІЛ 6. ПРАКТИЧНЕ ЗАСТОСУВАННЯ СИМЕТРИЧНИХ СУПЕРКОНДЕНСАТОРІВ

Як зазначалося вище, симетричні СК за своїми експлуатаційними характеристиками не мають собі рівних при роботі в імпульсному режимі з тривалістю імпульсів до декількох секунд. Однак, поряд з позитивними характеристиками, у СК є і недоліки - відносно низька питома енергоємність, і низька робоча напруга. Для збільшення робочої напруги джерела живлення доцільно використовувати не поодинокі елементи СК, а блоки, що складаються з послідовно з'єднаних СК.

Як було зазначено в розділі 1, у блоках СК в процесі їх експлуатації виникає ефект розбалансування, який може привести до виходу з ладу блоку. В даному розділі приведені дослідження механізму виникнення ефекту розбалансування та запропоновано електронний пристрій, що дозволяє усунути вплив цього ефекту на роботу блоку СК[133].

Питома енергоємність акумуляторів на три порядки вище, ніж у СК, але вони мають істотно більш вузький робочий температурний діапазон, а кількість циклів заряд/розряд у акумуляторів становить близько  $10^3$ . Крім того, акумулятори дуже чутливі до перевантажень по струму, що робить їх чутливими до перевантажень, що виникають під час експлуатації. Для того щоб захистити акумулятори від перевантажень по струму і розширити температурний діапазон можна в джерело живлення включити додатковий елемент – блок СК. Очевидно, що використання в перезаряджаємому джерелі живлення, поряд з акумулятором, блоку СК істотно розширює можливості практичного застосування таких гібридних джерел живлення.

В розділі проведено аналіз роботи гібридного джерела живлення на базі акумулятора та блоку СК. Показано необхідність включення до складу гібридного джерела живлення додаткових електронних пристроїв, що стабілізують роботу гібридного джерела живлення[134].

### 6.1 Робота блока суперконденсаторів. Ефект розбалансування.

При теоретичних розрахунках робочої напруги високовольтного блоку СК виходять з того, що напруга на всіх одиничних СК всередині блоку буде однаковою протягом усього періоду експлуатації. На практиці це не так. Під час експлуатації блоку СК на окремих одиничних елементах всередині блоку спостерігається відхилення напруги від розрахункового як в бік збільшення так і в бік зменшення. При цьому напруга на зовнішніх клемках блоку СК залишається в заданих межах. Це забезпечується тим, що на одних елементах напруга стає вище розрахункової, а на інших нижче розрахункової – відбувається розбалансування. При тривалій експлуатації блоку СК розбалансування призводить до того, що напруга на окремих елементах всередині блоку починає перевищувати робочу і ці елементи виходять з ладу.

Для детального вивчення цього ефекту і визначення шляхів усунення або мінімізації його негативного впливу на працездатність блоку необхідно з'ясувати механізм виникнення цього явища. Для вирішення цього завдання був поставлений наступний експеримент. Був виготовлений блок СК з шести одиничних СК ємністю  $290\text{Ф} \pm 5\%$  і з внутрішнім опором (ESR)  $1,8\text{ мОм} \pm 5\%$ . Робоча напруга одиничних СК становила 2,5 В.

Після складання блоку СК за моноблочною технологією був проведений експеримент, який імітував роботу блоку. Блок циклувався в гальваностатичному режимі за допомогою спеціального приладу для тестування СК фірми "ATG" (США). Циклування проводилося постійним струмом рівним 1 А. Напруга на зовнішніх клемках блоку СК під час циклування змінювалася від 7,5 В до 15,0 В. Експеримент проводився при постійній температурі  $+25\text{ }^{\circ}\text{C}$ .

Протягом одного робочого дня проводилося 80 безперервних циклів заряд/розряд. Після циклування блок СК відключався від приладу для тестування. Різниця потенціалів на зовнішніх клемках блоку СК після відключення дорівнювала 15,0 В. На наступний день блок СК підключали до приладу для тестування і циклування поновлювалося. Експеримент тривав

протягом п'яти діб. Під час експерименту напруга фіксувалася на кожному СК всередині блоку.

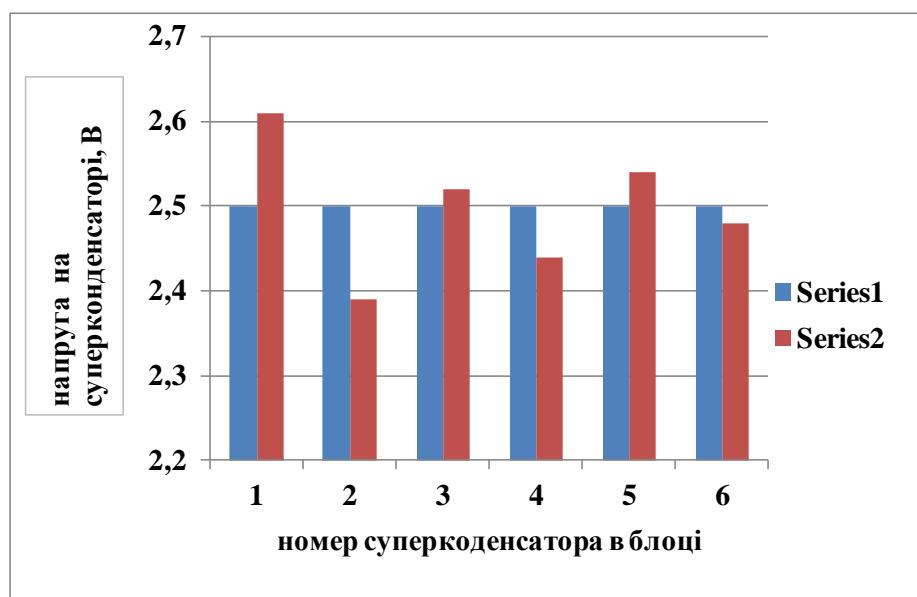


Рис. 6.1. Напруга на одиничних СК всередині блоку при роботі без балансуєчого пристрою. Перша серія вимірювань перед початком експерименту з циклування, друга - після 400 циклів.

На рис. 6.1 наведено значення потенціалів на СК всередині блоку перед початком експерименту і після закінчення експерименту з циклування. З графіка, який наведено на рис. 6.1 видно до яких наслідків призводить ефект розбалансування одиничних елементів всередині блоку СК. Очевидно, що подальша експлуатація блоку призведе до виходу його з ладу за рахунок деградації окремих одиничних елементів всередині блоку.

Розбалансування елементів всередині блоку відбувається за рахунок відмінності в струмах витоку в одиничних СК [76]. Виникають питання – чому на СК спостерігаються різні струми витоку і чи можливо цього уникнути. Щоб відповісти на ці питання були визначені механізми саморозряду на одиничних СК, що входять в блок. Для цього одиничні СК заряджалися до напруги 2,5 В. Потім, для усунення ефекту перерозподілу заряду, СК витримувалися при напрузі 2,5 В на протязі 72 годин. Після цього СК відключалися від джерела живлення і фіксувалася залежність різниці потенціалів на СК від часу.



Щоб визначити механізм саморозряду результати вимірювань оброблялися за методикою, запропонованою в роботі [1]. Аналіз отриманих результатів показує, що найкраще експериментальні дані залежності  $U(t)$  описуються прямими лініями в координатах  $U(t)$  та  $t^{1/2}$ . З чого можна зробити висновок, що основним механізмом саморозряду є механізм «Шаттл».

Саморозряд за механізмом «Шаттл» описується рівнянням[1], яке має вигляд:

$$U(t) - U_0 = - \frac{2 \cdot z \cdot F \cdot S \cdot D^{1/2} \cdot \pi^{1/2} \cdot c_0}{C} t^{1/2}, \quad (6.1)$$

де  $z$  – заряд реагенту,  $F$  – число Фарадея,  $c_0$  – концентрація реагентів;  $D$  – коефіцієнт дифузії;  $S$  – площа електрохімічно активної поверхні;  $C$  – ємність СК.

Результати обробки експериментальних даних в координатах  $U(t) - U_0$  і  $t^{1/2}$  наведені на Рис. 6.2.

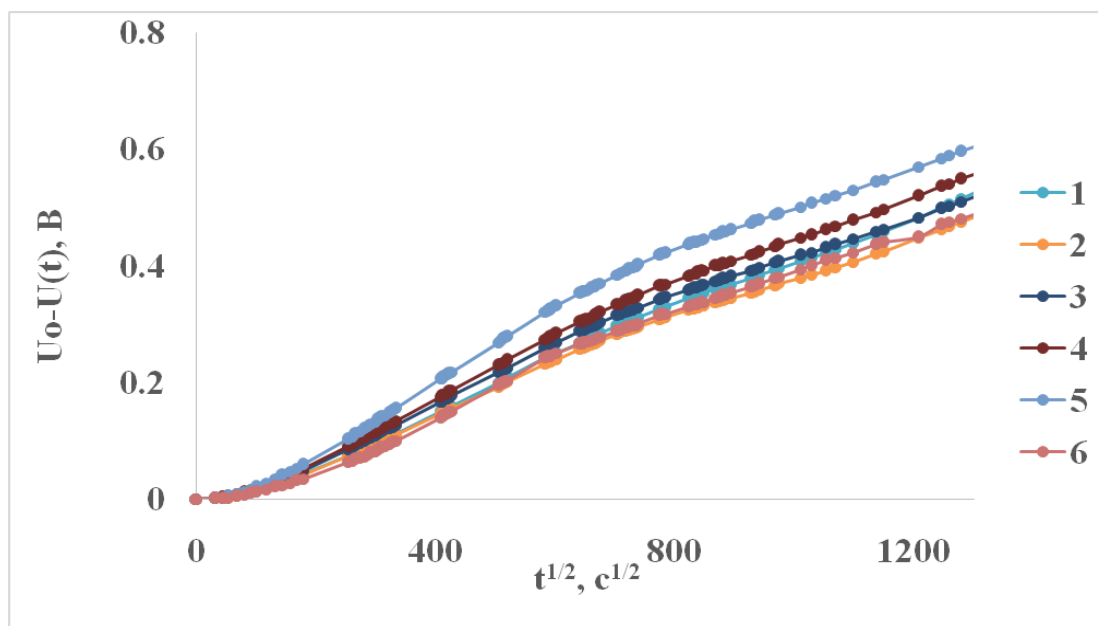


Рис. 6.2 – Саморозряд СК в координатах механізму «Шаттл».

Струми самовитокі залежать від концентрації паразитних домішок. Виходячи з того, що концентрація паразитних домішок близько 10 мкмоль[77], можна зробити висновок, що усунути паразитні домішки або зробити їх концентрації однаковими в різних СК практично неможливо.

Отже, виготовлення блоку СК, який буде працювати тривалий час без зовнішнього балансуючого пристрою неможливе.

В представлений роботі при виготовленні блоку СК було виготовлено балансуючий пристрій, в основу роботи якого покладено метод активного балансування. Метод активного балансування більш вигідний, ніж метод пасивного балансування. Використання цього методу при балансуванні дозволяє зберегти більше енергії, накопиченої в СК, ніж при балансуванні методом пасивного балансування. Ідея методу активного балансування[135] полягає в тому, щоб "перекачувати" енергію СК з підвищеною напругою в СК зі зниженою напругою.

В даній роботі практична реалізація активного балансуючого пристрою з використанням ємності базувалась на використанні відносно дешевого та легкодоступного мікроконтролера icl7660. Схема балансуючого пристрою наведена на рис. 6.3.

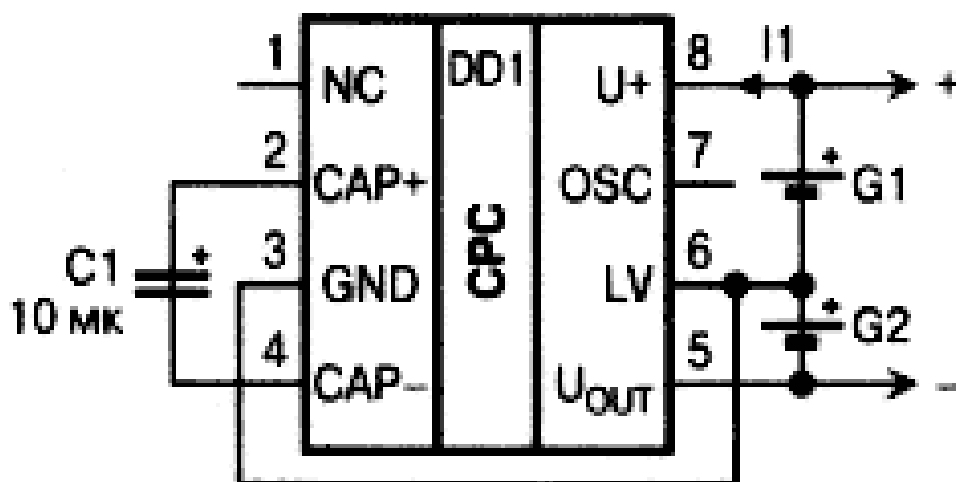


Рис. 6.3 . Схема активного балансування двох СК з блоку, з ємнісним перекачуванням заряду.

На рисунку 6.3 СК позначені G1 та G2. Мікросхема з високою частотою підключає конденсатор C1 до верхнього суперконденсатора G1, або до нижнього G2. Відповідно C1 буде заряджатися від більш зарядженого СК та розряджатися в розряджений СК, кожен раз переносячи якусь порцію заряду.

Енергія в схемі активного балансування практично не розсіюється. ККД наведеного активного балансуючого пристрою, залежно від напруги на СК і вихідного струму, знаходиться в межах від 95% до 98%. Вихідний струм, в свою чергу, залежить від частоти перемикання і регулюється за допомогою ємності  $C1$ . Власне споживання мікросхеми становить усього кілька десятків мікроампер. Напруга живлення може коливатись в межах від 1,5 до 10 В. Мікросхему можна не відключати від СК і вона буде постійно виконувати роботу з вирівнювання напруги у блоці суперконденсаторів. Максимальний струм перекачування може досягати 40мА.

Друга частина експерименту з циклування блоку СК складалася з циклування блоку після підключення балансуючого пристрою. Після підключення до блоку СК балансуючого пристрою, експеримент з циклування в гальваностатичному режимі продовжили. На рис. 6.4 наведено результати експерименту.

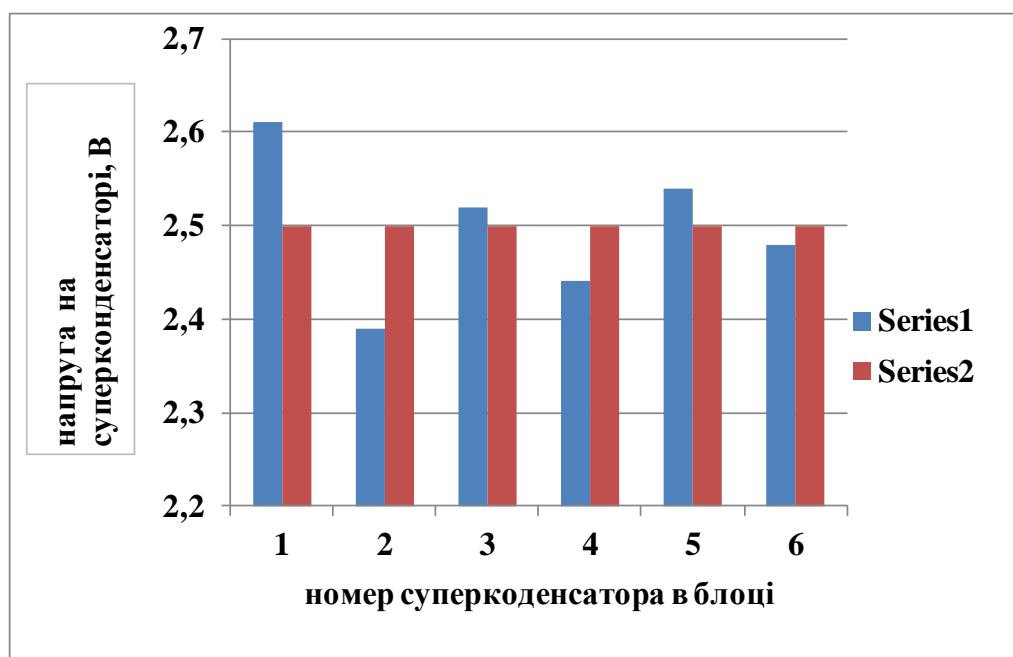


Рис. 6.4 – Напруга на суперконденсаторах всередині блоку - перша серія вимірювань після 400 циклів без балансуючого пристрою; друга серія вимірювань після 80 циклів з балансуючим пристроєм.

Результати експерименту показали, що після підключення балансуючого пристрою вдалося уникнути перевищення робочої напруги на

окремих елементах всередині блоку. Подальше циклування блоку з балансуєчим пристроєм показало, що всі СК працюють нормально і розбалансування не відбувається.

## 6.2. Комутація елементів в гібридних джерелах живлення на базі акумулятора і блоку суперконденсаторів.

До найбільш перспективних перезаряджаємих джерел енергії слід віднести гібридне джерело живлення, що складається з блоку СК і акумулятора. Основними параметрами, які характеризують гібридне джерело слід вважати: повну запасену енергію в джерелі, максимальну потужність з якою джерело буде віддавати енергію на зовнішнє навантаження під час роботи з максимальною потужністю, час ( $t_d$ ), на протязі якого джерело буде працювати з максимальною потужністю, а також ККД ( $\eta$ ), з яким повинно працювати джерело при передачі енергії з максимальною потужністю.

При проведенні розрахунків гібридного джерела живлення доцільно вважати, що запасена енергія визначається ємністю акумулятора і, виходячи з поставленого завдання, визначати тип акумулятора. Після визначення типу акумулятора і його ємності фактично визначено максимально допустимий струм його розряду ( $I_A$ ), і робочий струм ( $I_w$ ) розряду. Для того, щоб забезпечити роботу акумулятора без перевантажень, в гібридне джерело живлення слід включити електронний блок, який обмежує струм розряду акумулятора величиною  $I_A$ .

Блок СК може віддавати накопичену енергію з високою питомою потужністю, тому в гібридному джерелі його використовують, щоб знімати пікові навантаження з акумуляторів. Розрахунки параметрів блоку СК наведені нижче.

Величину внутрішнього опору блоку СК ( $R_{in}$ ) знаходимо виходячи з значення ККД при роботі з максимальною потужністю. Значення  $R_{in}$  розраховується за формулою:

$$R_{in} = R_L \cdot (1 - \eta) / \eta \quad (6.2)$$

де  $R_L$  - зовнішнє навантаження.

Сумарний струм, що проходить через навантаження, у процесі роботи гібридного джерела живлення складається з струму розряду блоку СК ( $I_s$ ) і струму розряду акумулятора. Струм, що протікає через блок СК, убиває з часом за законом:

$$I_s = \frac{U}{R_{in} + R_L} e^{\frac{-t}{C(R_{in} + R_L)}}, \quad (6.3)$$

де  $U$  - напруга на блоці СК в початковий момент часу.

Виходячи з вимог, що пред'являються до гібридного джерела живлення в момент часу  $t_d$  струм акумулятора не повинен перевищувати  $I_A$ . Скориставшись тим, що потужність, з якою гібридне джерело живлення розряджається на зовнішнє навантаження, залишається постійною, отримуємо вираз для розрахунку блоку СК і використовуючи вирази (6.2) і (6.3) отримуємо:

$$C = \frac{\eta \cdot t_d}{R_L \cdot \ln\left[\frac{U \cdot \eta}{\sqrt{P \cdot R_L} - I_M \cdot R_L}\right]} \quad (6.4)$$

Кількість елементів в блоці СК розраховується виходячи з робочої напруги гібридного джерела живлення і використовуючи вираз (6.4). Далі неважко порахувати, що ємність одиничного елемента буде дорівнювати:

$$C = \frac{\eta \cdot t_d}{R_L \cdot \ln\left[\frac{U \cdot \eta}{\sqrt{P \cdot R_L} - I_M \cdot R_L}\right]} \frac{U}{U_0} \quad (6.5)$$

Щоб перевірити правильність модельних передумов, математичних розрахунків та інженерних рішень був виготовлений і випробуваний макет гібридного джерела живлення на базі блоку СК і акумулятора.

Принципова схема установки, яка імітує роботу гібридного джерела живлення, наведена на рис. 6.5. Гібридне джерело живлення складається з

аккумулятора з електронним пристроєм, що обмежує струм розряду; блоку СК з балансуєчим пристроєм та електронного пристрою, що обмежує струм його заряду.

Установка імітує два режими роботи гібридного джерела живлення – штатний режим і режим з короткочасним перевантаженням. Для імітації різних режимів роботи в установку вмонтовані два опори  $R_{H1}$  і  $R_{H2}$ . Режим роботи джерела живлення визначається тим, як дані опори підключені до джерела.

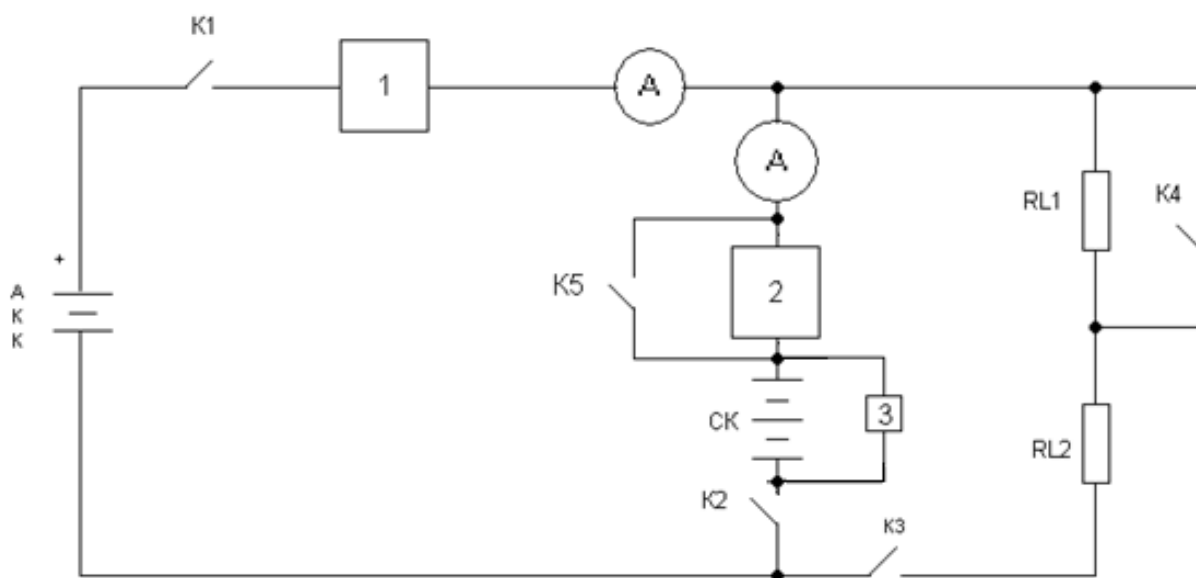


Рис. 6.5 – Схема установки для випробування гібридного джерела живлення.

1.– обмежувач струму розряду аккумулятора, 2 – обмежувач струму заряду блоку СК, 3 – балансуєчий пристрій для блоку СК.

При виготовленні макета гібридного джерела використовувався аккумулятор ємністю 6 А год з робочою напругою 12,5 В і максимально допустимому струмі розряду 2 А. В якості навантажувальних опорів  $R_{H1}$  і  $R_{H2}$  використовувалися постійні опори 5 Ом і 2,5 Ома відповідно.

Штатний режим роботи джерела відбувається при розряді на навантаження  $R_{H1} + R_{H2}$  (7,5 Ом). При розряді на навантаження  $R_{H2}$  гібридне джерело живлення повинно розряджати з постійною максимальною

потужністю 90 Вт. Робота з максимальним навантаженням відбувається протягом 60 секунд.

Для забезпечення заданих умов експлуатації, струм розряду акумулятора, без блоку СК, повинен дорівнювати 6 А. Такий струм в три рази перевищує максимально допустимий струм розряду акумулятора. При експлуатації акумулятора з таким перевантаженням різко скоротиться його термін експлуатації. Щоб уникнути перевантажень акумулятора його захищають пристроєм, який обмежує струм розряду величиною 2А. Для забезпечення роботи гібридного джерела живлення з необхідною максимальною потужністю використовується блок СК.

Внутрішній опір блоку визначаємо з умови, що при розряді на зовнішнє навантаження (2,5 Ом) ККД блоку дорівнює 95%. З рівняння (6.2) знаходимо, що  $R_{in}$  дорівнює 0,13 Ом. З рівняння (6.4) знаходимо ємність блоку СК яка приблизно дорівнює 56 Ф. Виходячи з того, що при виготовленні блоку СК використовуються елементи з робочою напругою 2,5 В неважко порахувати, що блок СК повинен складатися з п'яти елементів. З рівняння (6.5) знаходимо ємність одиничного СК – 280 Ф. При цьому внутрішній опір одиничного СК повинен бути не більше – 0,026 Ом.

Внутрішній опір одиничних СК, виготовлених в лабораторії за запропонованою методикою, на порядок менше і дорівнює 0,0018 Ом. Внутрішній опір блоку СК разом із сполучними проводами всередині блоку і проводами, які з'єднують гібридне джерело живлення із зовнішнім навантаженням дорівнює 0,033 Ом.

Для того, щоб зрозуміти необхідність введення додаткового елемента, який обмежує струм заряду блоку СК розглянемо роботу гібридного джерела за відсутністю цього пристрою. Розглянемо роботу гібридного джерела живлення в момент переходу від режиму роботи з максимальним навантаженням в штатний режим роботи.

Перед початком експерименту акумулятор і блок СК заряджені до однакової напруги  $U$ . Після того як ключі  $K1$ ,  $K2$ ,  $K3$  і  $K4$  замкнуті,

гібридне джерело підключається до навантаження і починає розряджатися з максимальною потужністю. Через 60 секунд розмикається ключ  $K3$  і гібридне джерело повинно працювати в штатному режимі. Джерело повинне забезпечувати струм, що протікає через навантаження рівним 1,7 А. Однак цього не відбувається.

На рис. 6.6 наведена експериментальна залежність від часу для струмів, що протікають через різні складові установки: зовнішнє навантаження, блок СК і акумулятор. Негативні струми відповідають струмам розряду, а позитивні - струмам заряду.

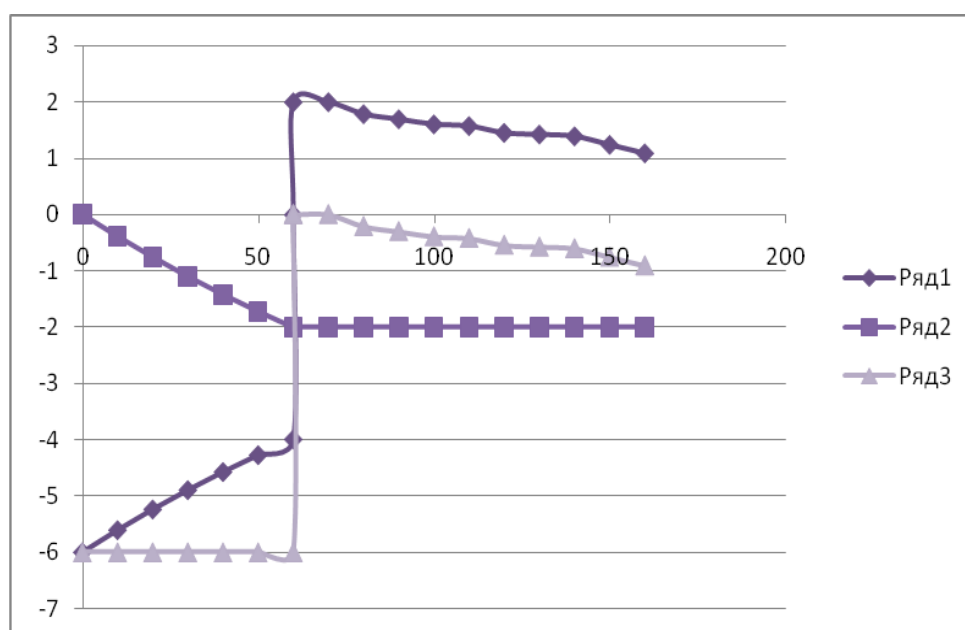


Рис. 6.6 – Значення 1 – струмів розряду і заряду блоку СК; 2 – струму розряду акумулятора; 3 – струму, що протікає через зовнішнє навантаження.

З рис. 6.6 видно, що блок СК після відключення додаткового навантаження сам починає грати роль зовнішнього навантаження для акумулятора і порушує нормальний режим роботи гібридного джерела живлення. Щоб уникнути цього, блок СК необхідно заряджати через електронний пристрій, який обмежує струм заряду блоку СК. Максимальний струм заряду блоку СК ( $I_{ch}$ ) дорівнює:

$$I_{ch} = I_A - I_n \quad (6.6)$$



В даному експерименті максимальний струм заряду блоку СК дорівнює 0,3 А. Після підключення електронного пристрою, обмежуючого струм заряду блоку СК, розподіл струмів у системі при заряді блоку СК має вигляд, наведений на рис. 6.7.

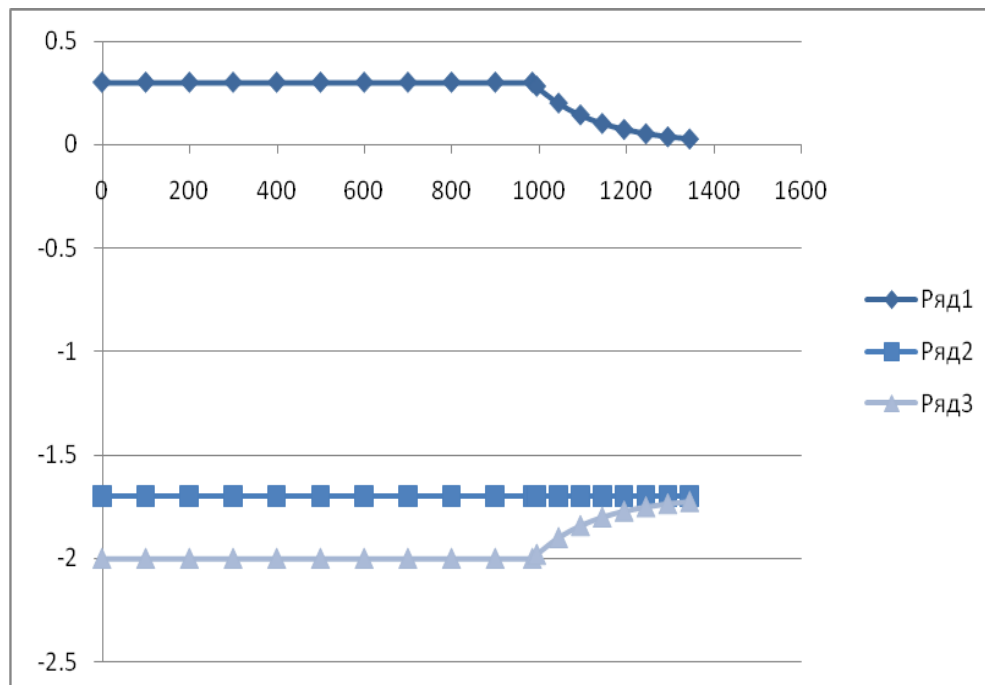


Рис. 6.7 – Значення 1 – струму заряду блоку СК; 2 – струму, що протікає через зовнішнє навантаження; 3 – струму розряду акумулятора.

Як видно з даних наведених на рис. 6.7, після підключення електронного пристрою який обмежує струм заряду блоку СК, струм, що протікає через навантаження, завжди відповідає вимогам технічного завдання. У режимі максимальної потужності струм дорівнює 6 А, при інших режимах роботи і в перехідний період він не перевищує 2 А. Отже, запропоноване технічне рішення забезпечує нормальну роботу всіх складових гібридного джерела живлення і забезпечує безперебійне живлення зовнішнього пристрою.

### 6.3. Використання блоку суперконденсаторів в сонячних електростанціях.

Якщо блок СК заряджається від незалежного джерела живлення, то обмежувач струму заряду можна виключити. Приклад такої роботи блоку СК можна спостерігати при його роботі в системі стеження сонячної

електростанції[133]. В системі стеження сонячної електростанції блок СК може заряджатися від сонячних батарей. Однак, через нерівномірне освітлення сонячних елементів, зарядка блоку СК буде відбуватися теж нерівномірно. Щоб усунути цей недолік в якості елемента, який буде здійснювати зарядку блоку СК використовують акумулятор. Схема включення блоку СК в систему електроживлення сонячної електростанції наведена на рис. 6.8.

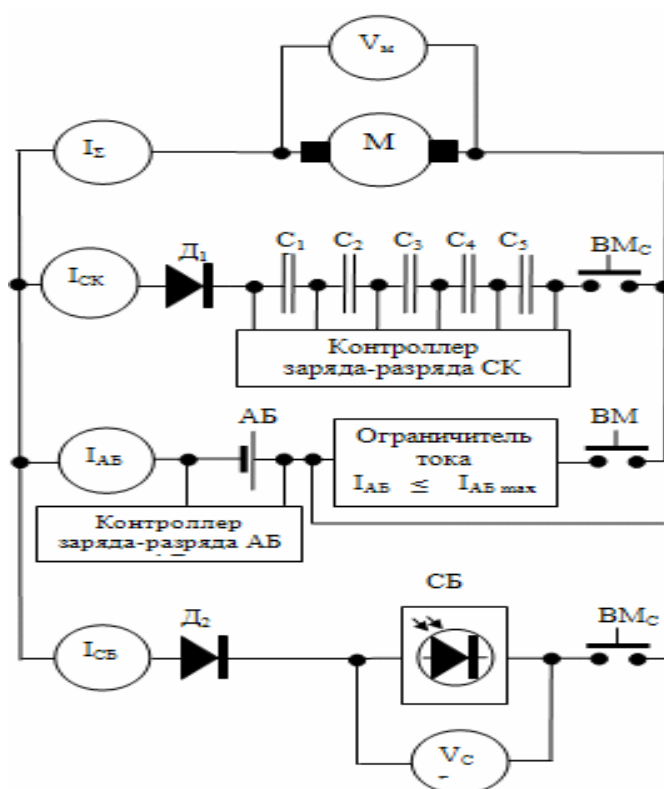


Рис. 6.8 – Схема блоку електроживлення приводу в системі стеження сонячної електростанції.

Використання в сонячних електростанціях системи стеження призводить до збільшення коефіцієнта корисної дії (ККД) на ~30 %. [136, 137]. Особливо актуально використовувати такі блоки живлення в сонячних електростанціях з концентраторами сонячного випромінювання [138, 139]. Для забезпечення ефективного накопичення електричної енергії, що генерується сонячними батареями і забезпечення ефективної роботи системи орієнтації сонячної батареї, оптимальним є використання в її складі

гібридного джерела живлення на основі традиційного акумулятора і блоку СК [140].

Систему орієнтації сонячної батареї необхідно обладнати автономним джерелом живлення, яке повинно відповідати наступним вимогам: тривалий час зберігати накопичену енергію; віддавати накопичену енергію потужними імпульсами тривалістю в кілька секунд з високим ККД; бути довговічним; працювати в широкому температурному діапазоні. Всім цим вимогам відповідає гібридне джерело живлення на базі блоку СК і акумулятора.

Розглянемо роботу гібридного джерела живлення, що складається з акумулятора і блоку СК в системі орієнтації в Сонячній електростанції. Для моделювання режиму роботи гібридного джерела живлення в системі орієнтації сонячних батарей, використовувалася установка, електрична схема якої наведена на рис. 6.8.

При постановці експерименту використовувався блок СК з робочою напругою 12,5 В, який був виготовлений з п'яти СК ємністю 30 Ф  $\pm 5\%$  кожен. Кожен СК розрахований на робочу напругу 2,5 В. Внутрішній опір одиничного СК (ESR) становив  $18 \text{ мОм} \pm 5 \%$ . Всі параметри СК визначалися методом гальваностатичного циклування. Для нормальної роботи блоку використовувалася схема активного балансування, описана в розділі 6.2.

Заряд блоку СК здійснювався від джерела живлення, який імітував акумулятор, з постійною напругою 12,5 В. Зарядний струм обмежувався величиною 0,2 А. Постійний струм 0,2 А імітував роботу акумулятора в нормальному режимі без перевантажень.

В якості навантаження, що імітує роботу привіду, був використаний електромотор, який через редуктор здійснював підйом вантажу. Вага вантажу дорівнювала 10 кг. Підйом вантажу здійснювався на висоту 1 м. Змінний радіус шківів, на який намотувався трос, прикріплений до вантажу, дозволяв змінювати завантаження і досліджувати можливості блоку електроживлення працювати в режимі зі змінним навантаженням. Величина навантаження на електромотор, за рахунок зміни радіусу шківів, змінювалася в три рази.

Вибраний, при постановці експерименту, часовий режим споживання енергії імітував режим роботи приводу в польових умовах. В реальних умовах процес стеження за положенням Сонця щодо сонячних батарей здійснюється шляхом періодичного повороту батарей. Час повороту становить, приблизно, 10 % від загального часу роботи ФЕС яке розбите на 60 рівних інтервалів.

В даному експерименті моделювання реальної ситуації здійснювалося шляхом поділу тимчасового періоду роботи електромотора аналогічним чином. Споживання енергії електромотором відбувалося під час підйому вантажу протягом 10 с. Після цього наступав період пасивного очікування приводу тривалістю 90 с. У цей час блок СК заряджався від джерела живлення. Максимальне значення струму зарядки становило 0,2 А. За час пасивного очікування приводу, блок СК повністю відновлював витрачену енергію і був здатний знову розряджатися на зовнішнє навантаження.

Як видно з рис. 6.9, підйом вантажу, в основному, здійснюється за рахунок енергії, накопиченої в блоці СК.

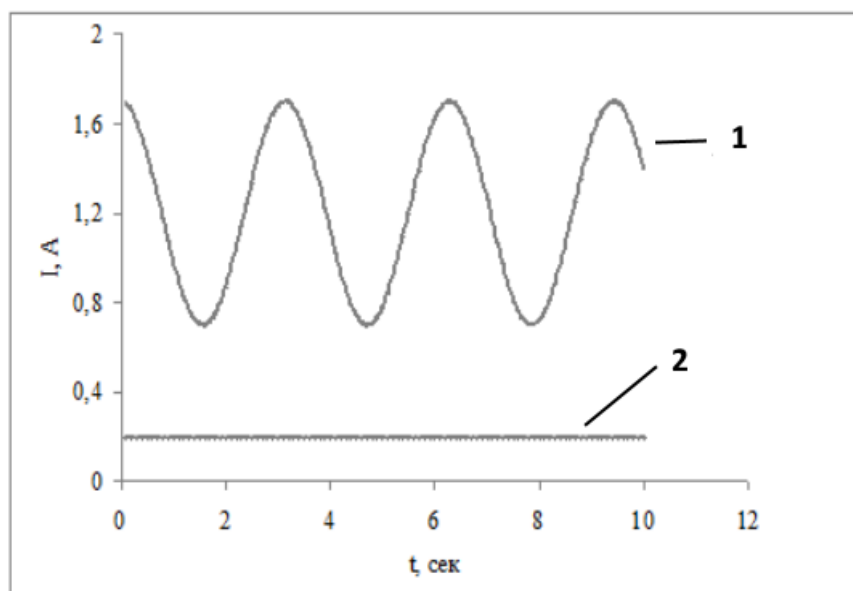


Рис. 6.9. Залежність струму, споживаного актуатором під час підйому вантажу, від часу. 1 – струм, споживаний від джерела живлення; 2 – сумарний струм, споживаний актуатором.

Під час підйому вантажу струм, споживаний від блоку СК, змінювався в межах від 0,5 А до 1,5 А. Це вказує на те, що підйом вантажу здійснюється за рахунок енергії, накопиченої в блоці СК. Струм від джерела живлення залишається постійним рівним 0,2 А. Такий режим експлуатації гібридного джерела живлення імітує режим роботи акумулятора без перевантажень, що забезпечує його тривалу працездатність.

Зміну різниці потенціалів на зовнішніх контактах блоку СК, як функцію часу, наведено на рис. 6.10.

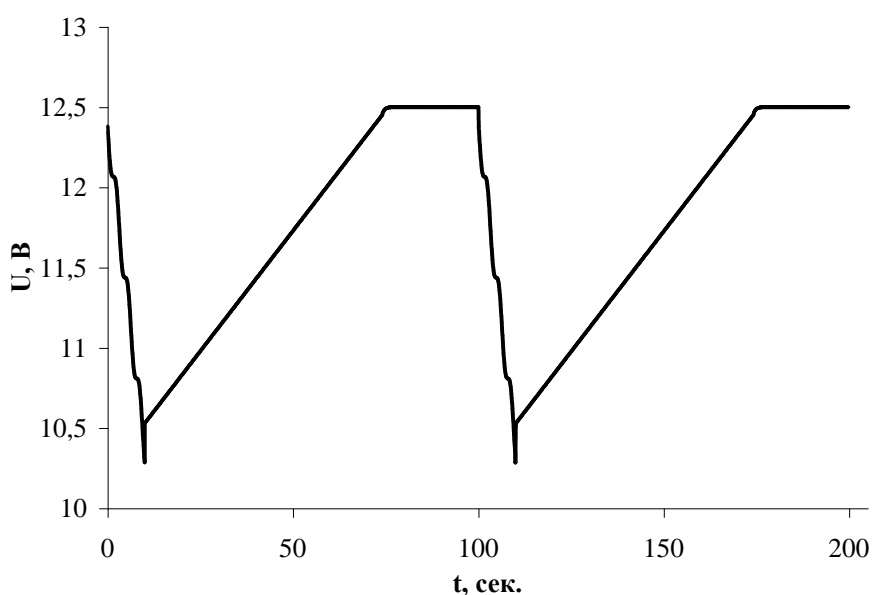


Рис. 6.10. Зміна напруги на зовнішніх клемках блоку СК в процесі експерименту.

Як видно з даних, наведених на рис. 6.10, напруга на зовнішніх клемках блоку СК не перевищує робочої, що забезпечує його нормальну роботу тривалий час. Використання балансуєчого пристрою, описаного в розділі 6.2, забезпечило стабільну роботу окремих СК всередині блоку на протязі всього експерименту.

#### 6.4. Висновки до розділу 6

1. Експериментально доведено, що основною причиною виникнення ефекту розбалансування є струми саморозряду. Запропоновано балансуєчий пристрій який ефективно усуває розбалансування.

2. Експериментально досліджено роботу гібридного джерела живлення на базі блоку суперконденсаторів та акумулятора. Показано, що для стабільної і довготривалої роботи гібридного джерела живлення до його складу необхідно ввести електронний блок, що обмежує максимальний струм розряду акумулятора та блок, що обмежує максимальний струм заряду блоку суперконденсаторів.

## **РОЗДІЛ 7. ОПТИМІЗАЦІЯ СТРУКТУРИ ЕЛЕКТРОДІВ ДЛЯ СИМЕТРИЧНИХ СУПЕРКОНДЕНСАТОРІВ З ВИСОКОЮ ПОТОМОЮ ЕНЕРГОЄМНІСТЮ**

Останнім часом з'явився підвищений інтерес до перезаряджуваних джерел енергії, що мають високу питому енергією, здатні працювати в широкому температурному інтервалі і не змінюють свої параметри протягом тривалого періоду експлуатації. Технічне рішення цього завдання пов'язують з використанням СК. СК здатні витримувати не менше  $10^6$  циклів заряд/розряд практично без зміни своїх параметрів, а їх робочий температурний діапазон лежить в інтервалі від  $-40\text{ }^{\circ}\text{C}$  до  $+80\text{ }^{\circ}\text{C}$  [53]. Однак, слід зазначити, що їх питома енергоємність не перевищує  $6\text{ Вт}\cdot\text{год/кг}$  [3].

Традиційно роботи по створенню нових СК з високою питомою енергоємністю зосереджувалися на синтезі нових матеріалів з високою площею поверхні і заданим розподілом пор за розмірами [55,56]. Відзначимо, що оптимальний розмір пор для високоемних СК розглядався в розділі 3. Поряд з вибором вуглецевого матеріалу з оптимальним розподілом пор з'явилися роботи, в яких автори пропонують збільшити концентрацію активного вуглецевого матеріалу в електродах для СК [67]. Цей напрямок є досить перспективним якщо врахувати, що вміст пористого вуглецевого матеріалу в промислових СК коливається в межах від 20% до 30% [141].

В цьому розділі представлені роботи спрямовані на збільшення концентрації активної вуглецевої речовини в ЕНСЕ електродів за рахунок вибору оптимального гранулометричного складу активованих вуглецевих порошків та за рахунок збільшення товщини ЕНСЕ електродів [63,142]. Роботи включали в себе як проведення цілеспрямованих експериментальних досліджень, так і розробку математичної моделі, яка описує залежність питомої ємності СК від товщини ЕНСЕ його електродів.

7.1. Вплив гранулометричного складу вуглецевих порошків та товщини енергонакопичуючої складової електродів на питому ємність суперконденсатора

У СК з високою питомою потужністю використовується активований вуглецевий матеріал з розміром гранул не більше 10 мкм. Це пояснюється тим, що товщина вуглецевмісної складової для таких СК не перевищує 100 мкм. При створенні СК з високою питомою енергоємністю таких обмежень немає, тому питання про гранулометричний склад вуглецевого порошку вуглецевмісної складової електродів для таких СК залишається відкритим.

У СК з високою питомою ємністю ЕНСЕ має товщину більше 200 мкм і це дозволяє використовувати порошки з істотно більшим розміром гранул. В роботі [67] автори показали, що при виготовленні ЕНСЕ для СК з товщиною більше 250 мкм можливе використання крупнозернистого синтезованого вуглецевого нанопористого порошку. Це дозволяє зробити більш дешевою технологію виготовлення вуглецевого порошку, виключивши операцію його подрібнення. Автори вважають, що наявність у порошку гранул розмір яких більше 75 мкм дозволяє поліпшити питомі енергетичні характеристики СК. При цьому відповідь на питання про оптимальний гранулометричний склад порошку в складі композитного матеріалу для ЕНСЕ залишається відкритим. Для відповіді на це питання в даній роботі для виготовлення ЕНСЕ були використані вуглецеві порошки, які істотно відрізняються за гранулометричним складом.

В якості одного вихідного матеріалу був обраний нанопористий вуглецевий порошок CDC, отриманий шляхом активації карбіду титану в потоці хлору при температурі 800 °С. В якості другого вихідного робочого матеріалу був обраний пористий вуглецевий порошок, отриманий з нафтового пек (АС). Нанопористий порошок АС отримували з нафтового пек шляхом активації його за допомогою лугу КОН під аргоною подушкою



при температурі 750 °С. Вагове співвідношення між вуглецевим матеріалом і лугом становило 1: 3.

Обидва матеріали використовувалися після хімічної обробки без додаткового розмелювання і селекції по гранулометричному складу. Максимальний розмір часток CDC коливався в межах 100-250 мкм, а максимальний розмір часток АС становив 10-30 мкм.

На рис. 7.1 наведені знімки, зроблені на скануючому електронному мікроскопі, для досліджуваних матеріалів.

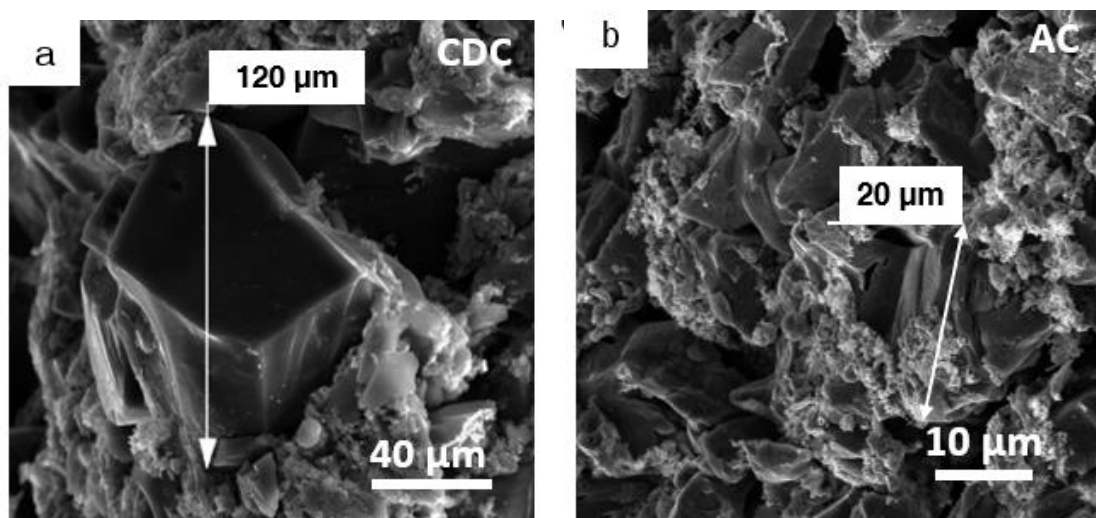


Рис. 7.1. Фотографії нанопористих вуглецевих порошків, зроблені за допомогою SEM: а - порошок CDC, отриманий з карбіду титану; б - порошок АС, отриманий з нафтового пек.

Пористість вуглецевих матеріалів була отримана з вимірів ізотерм адсорбції/десорбції  $N_2$  при температурі 77,4 К. Ізотерми адсорбції/десорбції молекул азоту наведені на рис. 7.2. Виміри проводилися при зміні відносного тиску від  $10^{-5}$  до 1. Питома площа поверхні розраховувалася в рамках моделі Брунауера-Еммета-Теллера (BET) і становила для CDC і АС 1699  $m^2/g$  та 2749  $m^2/g$ , відповідно.

З рисунка 7.2 видно, що ізотерми адсорбції/десорбції для нанопористих вуглецевих матеріалів АС і CDC проявляють властивості характерні для ізотерм IV типу. Різниця між ізотермами адсорбції для досліджуваних матеріалів полягає в тому, що ізотерма адсорбції для CDC показує насичення адсорбції  $N_2$  при відносному тиску менше 0,1, а ізотерма адсорбції для АС

показує насичення при відносному тиску близько 0,4. Ізотерми показують майже повну відсутність перекидання при відносних тисках більше 0,9. Це свідчить про відсутність макропористості як в пористих порошках АС, так і в пористих порошках CDC.

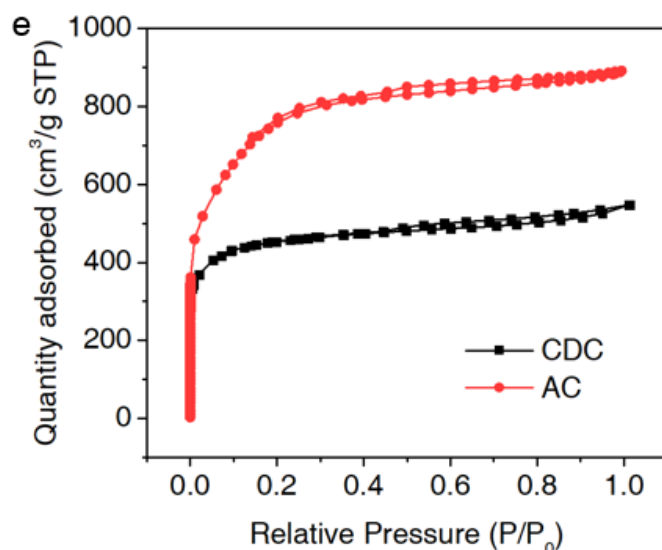


Рис. 7.2. Ізотерми адсорбції/десорбції молекул азоту для нанопористих вуглецевих матеріалів CDC і АС.

На рис. 7.3 наведено розподіл пор за розмірами для досліджуваних матеріалів. Розподіл пор за розмірами для CDC і АС були розраховані за допомогою 2D нелокальної теорії функціонала щільності, яка передбачає щільну структуру пор [143].

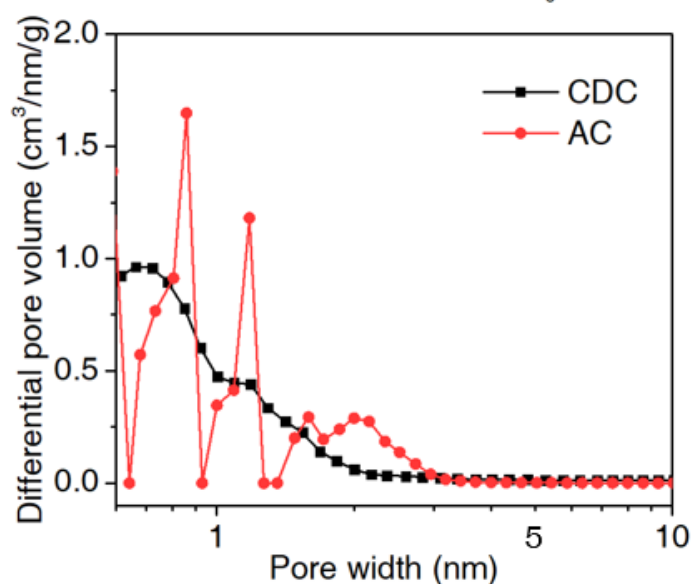


Рис. 7.3. Розподіл пор за розмірами для вуглецевих матеріалів CDC і АС.

Матеріал АС має більш широкий розподіл пор за розмірами з розмірами пор від 0,5 нм до 3 нм, в той час як в матеріалі CDC переважають мікропори в діапазоні від 0,5 нм до 2 нм.

Хімічні структури CDC і АС були вивчені на установці micro-Raman. Результати досліджень наведені на рис. 7.4.

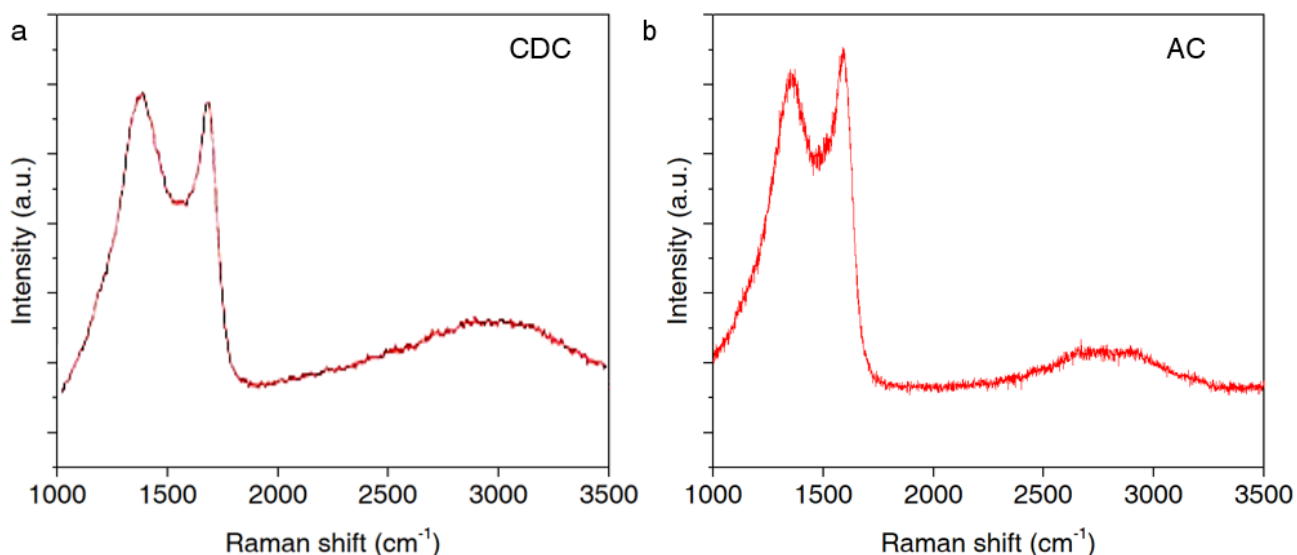


Рис. 7.4. Результати досліджень хімічних структур CDC і АС на установці micro-Raman.

З результатів вимірювань, наведених на рис. 7.4, видно, що у матеріалів CDC і АС спостерігаються типові спектри, що містять смуги D і G, що свідчить про стандартну суміш неупорядкованого і графітізованого вуглецю.

Вивчення впливу гранулометричного складу нанопористих порошоків і товщини ЕНСЕ на питому ємність електродів проводилося на макетах СК. ЕНСЕ для макетів СК виготовлялися методом вальцювання. При виготовленні ЕНСЕ досягалася максимально можлива концентрація активної речовини. Розмір видимої площі поверхні вуглецевмісної складової становив 20 мм х 22,5 мм. Товщина ЕНСЕ змінювалася від 200 мкм до 800 мкм. В якості електроліту використовувався 1,3 М розчин тетрафторборату триетилметиламмонія ( $\text{TEMABF}_4$ ) в ацетонітрилі. В якості сепаратора використовувався сепаратор TF48-40, фірми "Nippon Kodoshi Corporation", Японія, товщиною 40 мкм.

У таблиці 7.1 наведені значення концентрацій активованого вуглецевого матеріалу в ЕНСЕ різної товщини. Як видно з даних, наведених у таблиці, зі збільшенням товщини ЕНСЕ концентрація активної речовини падає. Це обумовлено формою частинок нанопористого порошку, що входить до складу композитного матеріалу з якого виготовляється ЕНСЕ. Неправильна форма частинок не дозволяє їх щільно упакувати. Між частинками залишається «пустий» простір.

Таблиця 7.1.

Концентрація активованого вуглецевого матеріалу в вуглецевмісних складових електродів різної товщини.

Товщина ЕНСЕ (мкм)	Концентрація вуглецевого матеріалу в ЕНСЕ електродів (г/см <sup>3</sup> )	
	Матеріал електрода	
	Порошок CDC	Порошок АС
200	0,558	0,43
400	0,541	0,41
600	0,527	0,398
800	0,508	0,381

Як видно із значень концентрацій активованого вуглецевого матеріалу в ЕНСЕ, наведених у таблиці 7.1, чим більше розмір частинок вуглецевого матеріалу, тим вище концентрація активної речовини в електродах.

На рисунку 7.5 наведені знімки, зроблені за допомогою SEM, поперечного перерізу електродів, виготовлених з порошків CDC та АС для макетів СК.

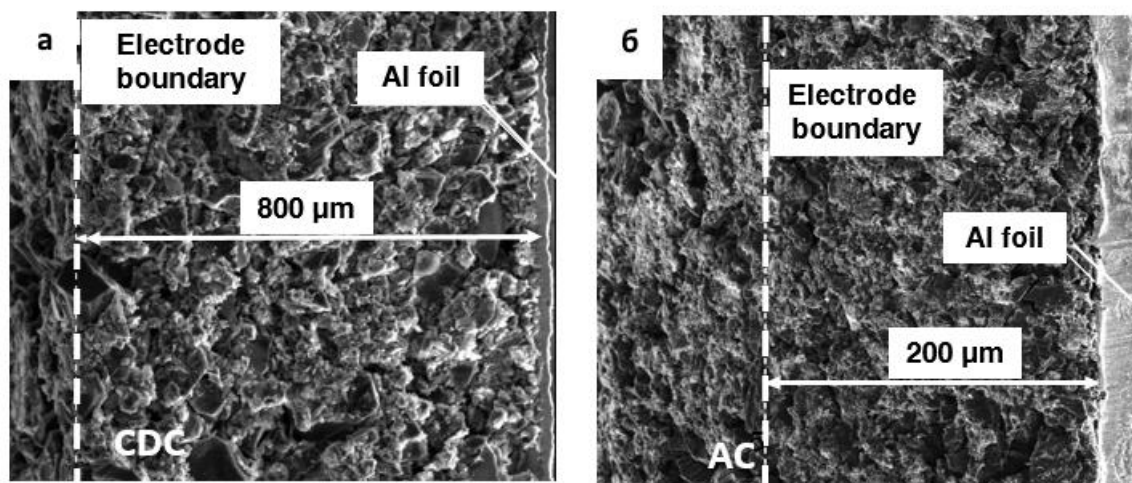


Рис.7.5. Фотографії, зроблені на SEM, розрізів ЕНСЕ макетів СК виготовлених з: а - порошку CDC, б - порошку АС.

На знімках видно, що поряд з великими частинками розмір яких досягає 120 мкм для CDC і 20 мкм для АС присутні більш дрібні частинки. Частинки різних розмірів рівномірно розподілені по всій товщині ЕНСЕ, а енергонакопичуюча складова щільно прилягає до поверхні алюмінієвого колектора струму. Хороший контакт між енергонакопичуючою складовою і алюмінієвим колектором забезпечує низький контактний опір.

Збірка СК проводилася в герметичному перчаточному боксі в атмосфері аргону. Концентрації кисню і води в боксі були менше 0,01 ppm. На рис. 7.6 наведені фотографії електрода для СК і макету СК, зібраного в корпусі з ламінованої алюмінієвої фольги.

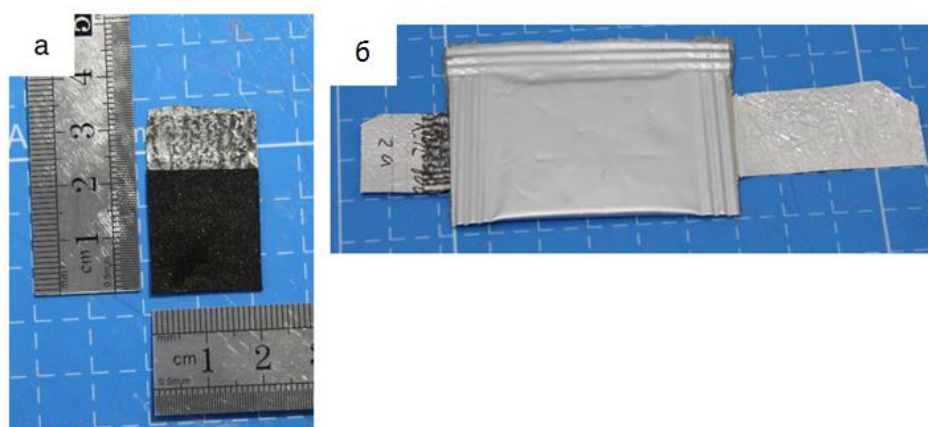


Рис. 7.6. Електрод для макета СК з товщиною ЕНСЕ 600 мкм і розміром 20 мм × 22,5 мм (а), макет СК в корпусі з ламінованої фольги (б).

Електричні параметри макетів СК і питомі характеристики матеріалів, з яких виготовлялися ЕНСЕ для цих СК, визначалися з імпедансних, гальваностатичних і вольтамперних вимірювань.

На рис. 7.7 наведені криві гальваностатичного циклування макетів СК. Гальваностатичне циклування проводилося при постійній щільності струму 0,5 А/г. Циклування проводилося в діапазоні напруг від 0 до 2.7 В.

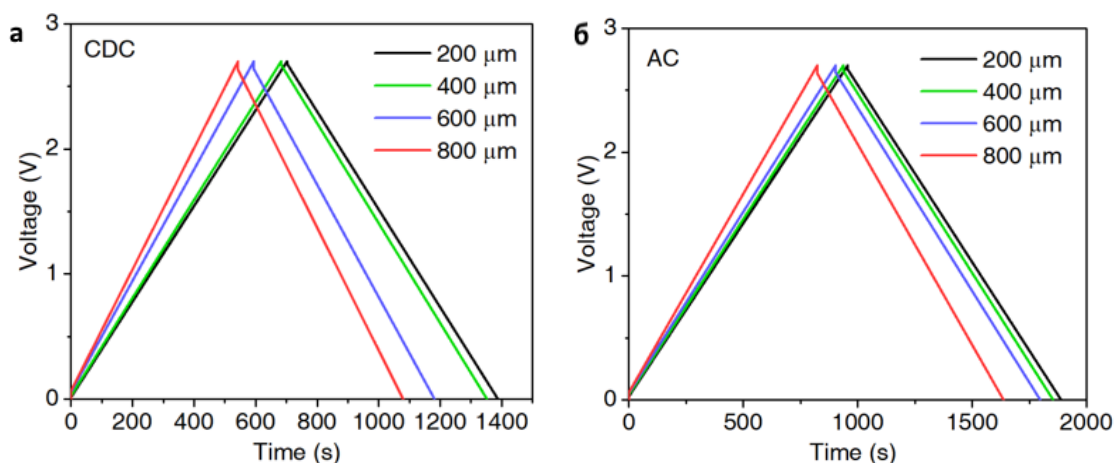


Рис. 7.7. Криві гальваностатичного циклування макетів СК на базі порошків CDC (а) і АС (б) при щільності струму 0,5 А/г.

Наведені на рисунках 7.7 а і 7.7 б криві мають трикутну форму, що вказує на чисто ємнісну поведінку електродів виготовлених як з порошків CDC так і з порошків АС. При збільшенні товщини електродів СК, спостерігається зменшення часу заряду і розряду макетів СК. Це вказує на зниження питомої електричної ємності матеріалів з яких виготовлена енергонакопичуюча складова електродів.

Імпедансні вимірювання макетів СК проводилися в діапазоні частот від 0,01 Гц до 100 кГц. Результати вимірювань наведені на рис. 7.8.

З графіків, наведених на рис. 7.8 видно, що в області низьких частот для макетів СК на базі нанопористих вуглецевих порошків CDC і АС спостерігаються майже вертикальні лінії. Така поведінка імпедансних кривих свідчить про ємнісний характер поведінки електрохімічних систем в макетах СК. Ємнісна поведінка простежується на всіх макетах СК і не залежить від товщини ЕНСЕ і складу порошку з якого виготовлені електроди [144].



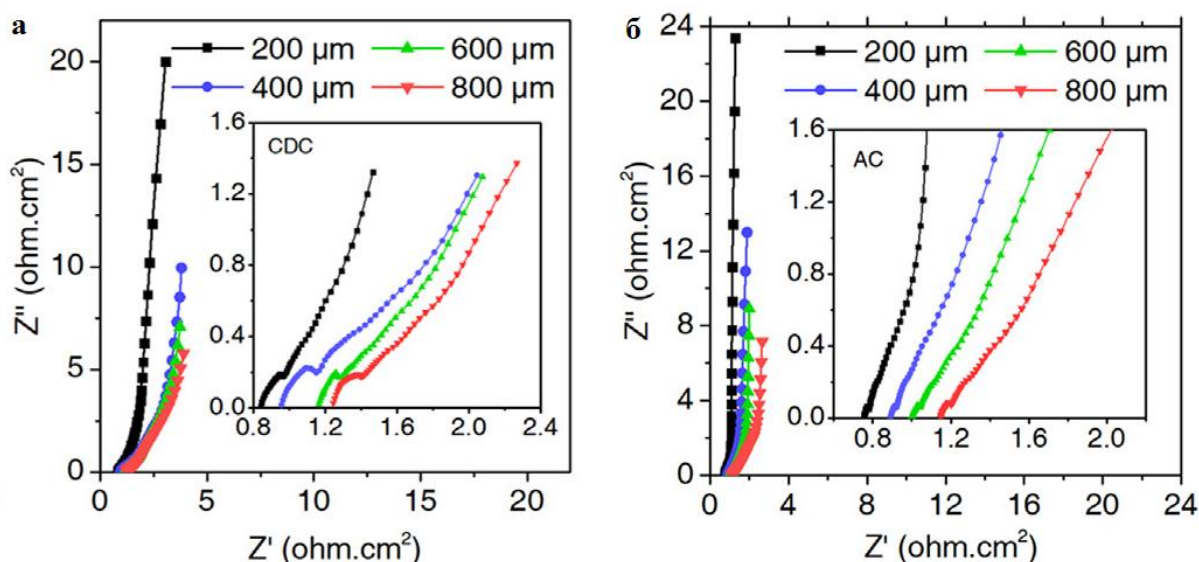


Рис. 7.8 Діаграми імпедансної спектроскопії для макетів СК на базі (а) CDC та AC (б).

Внутрішній опір (ESR) для макетів на базі CDC збільшується з  $0,047 \text{ Ом/см}^2$  до  $0,071 \text{ Ом/см}^2$  при збільшенні товщини електродів з 200 до 800 мкм. Подібно макетам СК на базі CDC, макети СК на базі AC також показали збільшення ESR (з  $0.042 \text{ Ом/см}^2$  до  $0.064 \text{ Ом/см}^2$ ) зі збільшенням товщини ЕНСЕ.

На рис. 7.8 видно, що на величину елемента Варбурга, який проявляється в середньочастотній області спектрів обох електродних матеріалів, явно впливає товщина електрода. Для обох матеріалів ширина області Варбурга збільшується при збільшенні товщини електрода від 200 мкм до 800 мкм, що вказує на збільшення відстані дифузії іонів для більш товстих електродів.

На рис. 7.9 наведені вольтамперні залежності, які отримані при скануванні макетів СК. Сканування макетів СК проводилося зі швидкістю розгортки  $5 \text{ мВ/сек}$ . Як видно з рисунка 7.9, циклічні вольтамперограми для електродів, виготовлених з порошку CDC і порошку AC, мають прямокутну форму. Така форма вольтамперограмм свідчить про ємнісний характер поведінки макетів СК.

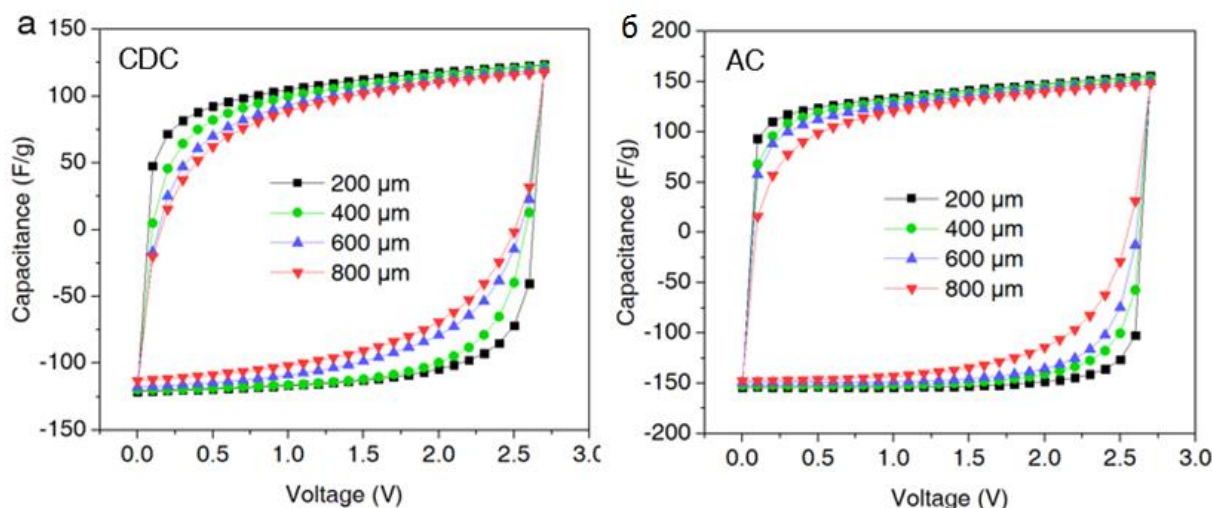


Рис. 7.9. Циклічні вольтамперограми зняті зі швидкістю розгортки 5 мВ/сек для електродів різної товщини виготовлених з порошків CDC (а) і АС (б).

З кривих, наведених на рисунку 5.9 видно, що зі збільшенням товщини електродів питома ємність матеріалів з яких виготовлені електроди, як і очікувалося, поступово зменшується. Використовуючи дані, отримані при циклуванні макетів СК зі швидкістю розгортки 7 мВ/сек, були розраховані питомі об'ємні енергоємності для ЕНСЕ і електрохімічних систем макетів СК.

При розрахунках питомих об'ємних характеристик ЕНСЕ макетів СК було встановлено, що зі збільшенням товщини ЕНСЕ її питома ємність монотонно зменшується. Це пов'язано з тим, що зі збільшенням товщини ЕНСЕ концентрація активної речовини в ній падає і питома ємність активної речовини теж зменшується.

При розрахунках питомої об'ємної ємності електрохімічної системи СК потрібно враховувати не тільки об'єм ЕНСЕ, а ще об'єм інших, неактивних, складових електрохімічної системи: алюмінієвих колекторів струму та сепаратора. Для електрохімічних систем, що використовуються в даній роботі, товщина сепаратора становила 40 мкм, а товщина алюмінієвих колекторів на позитивному і негативному електродах дорівнювала 20 мкм. Результати розрахунків питомої ємності наведені на рисунку 7.10.



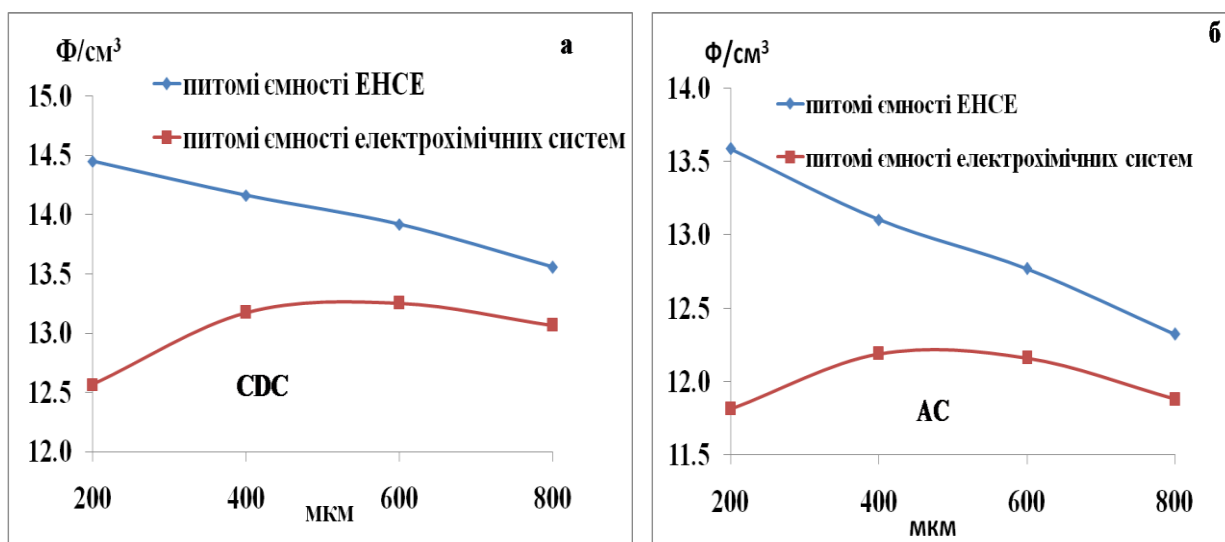


Рис. 7.10. Залежність питомої ємності ЕНСЕ і електрохімічних систем СК виготовлених на базі CDC (а) і АС (б) від товщини електродів.

Як видно з рис. 7.10, питома об'ємна ємність електрохімічної системи зі збільшенням товщини ЕНСЕ описується кривою з максимумом. Така залежність спостерігається, як для електрохімічної системи виготовленої на базі порошків CDC так і електрохімічної системи виготовленої на базі порошків АС. Залежність концентрації вуглецевого матеріалу в електрохімічних системах СК від товщини ЕНСЕ приведена в таблиці 7.2.

Таблиця 7.2.

Концентрація вуглецевого порошку в електрохімічних системах СК в залежності від товщини вуглецевмісної складової електродів.

Товщина ЕНСЕ (мм)	Концентрація вуглецевого матеріалу в електрохімічній системі (г/см³)	
	Матеріал електрода	
	Порошок CDC	Порошок АС
200	0,485	0,374
400	0,503	0,381
600	0,501	0,379
800	0,49	0,367

Зі сказаного вище можна зробити висновок, що основним параметром, який визначає питомі ємнісні характеристики ЕНСЕ і електрохімічних

систем СК, є концентрація вуглецевого матеріалу. У свою чергу концентрація вуглецевого матеріалу залежить від гранулометричного складу вуглецевого порошку. Вуглецеві порошки в яких присутні великі частинки (розмір часток складає близько 100 мкм) дозволяють отримати більш високу концентрацію активного матеріалу в електроді.

Споживачів цікавлять не питомі характеристики матеріалів, з яких виготовляються СК, а питомі параметри СК як виробу. На прикладі визначення питомої енергоємності електрохімічної системи було показано, що максимальної питомої енергоємності вуглецевмісної складової мало щоб забезпечити максимальну питому енергоємність виробу.

Важливим кроком на шляху до створення СК з максимально високими питомими параметрами слід вважати побудову математичної моделі енергоємних СК. Практичним застосуванням цієї моделі можна вважати пошук конструктивного рішення для електродів, які використовуються в високоємних СК. Важливо визначити яку товщину повинна мати вуглецевмісна складова електродів, щоб забезпечити максимальну питому енергоємність СК.

## 7.2. Математична модель суперконденсатора з високою питомою ємністю

За визначенням питома гравітаційна ємність СК ( $C(h_e)$ ) розраховується як відношення електричної ємності СК до його ваги. В даній роботі досліджується залежність питомої гравітаційної ємності симетричних СК в залежності від товщини ЕНСЕ ( $h_e$ ). Виходячи з визначення, питома гравітаційна ємність  $C(h_e)$  описується рівнянням:

$$C(h_e) = \frac{c(h_e) \cdot V_e}{P_{al} + P_{sep} + P_e + P_{cap} + P_{int} + P_{ext}} \quad (7.1)$$

В формулі (5.1) введені наступні позначення:  $c(h_e)$  - питома об'ємна ємність ЕНСЕ;  $P_{al}$  - вага алюмінієвих колекторів;  $P_{sep}$  - вага сепаратора, просоченого електролітом;  $P_e$  - вага двох ЕНСЕ просочених електролітом;  $P_{cap}$  - вага

корпусу;  $P_{\text{int}}$  - вага внутрішніх комутуючих з'єднань;  $P_{\text{ext}}$  - вага зовнішніх токовиводів;  $V_e$  - об'єм двох ЕНСЕ.

При побудові математичної моделі, яка описує залежність питомої об'ємної ємності СК від товщини ЕНСЕ, робимо наступне припущення. Припускаємо, що в деякій області товщин електродів від  $h_0$  до  $h_m$  її питома об'ємна ємність зменшується лінійно. Як було експериментально показано вище, таке припущення виконується для ЕНСЕ в діапазоні товщини від 200 мкм до 800 мкм, виготовлених з порошків CDC і АС.

Математичне рівняння, що описує залежність  $c(h_e)$  буде мати вигляд:

$$c(h_e) = c(h_0) \cdot (1 - 2 \cdot \beta \cdot h_e) \quad (7.2)$$

$$\beta = \frac{c(h_0) - c(h_m)}{2 \cdot c(h_0) \cdot (h_m - h_0)};$$

З урахуванням рівняння (5.2), рівняння для  $C(h_e)$  зручно представити у вигляді:

$$C(h_e) = \frac{2 \cdot c(h_0) \cdot (1 - 2 \cdot \beta \cdot h_e) \cdot h_e}{2 \cdot h_e \cdot (\rho_e + P/V) + h_{al} \cdot (\rho_{al} + P/V) + h_{sep} \cdot (\rho_{sep} + P/V)};$$

$$P = P_{\text{cap}} + P_{\text{int}} + P_{\text{ext}}; \quad (7.3)$$

$$V = S \cdot (2h_e + h_{al} + h_{sep})$$

де  $\rho_e$  - питома вага ЕНСЕ, просочених електролітом;  $\rho_{al}$  - питома вага алюмінію;  $\rho_{sep}$  - питома вага сепаратора просоченого електролітом;  $h_{al}$  та  $h_{sep}$  - товщини алюмінієвого колектора і сепаратора відповідно;  $V$  - об'єм, який займає електрохімічна система в суперконденсаторі, а  $S$  - площа поверхні електродів суперконденсатора.

Щоб визначити при якій товщині ЕНСЕ ( $h_e^*$ ) питома електрична ємність СК буде максимальною потрібно досліджувати  $C(h_e)$  як функцію  $h_e$  на екстремум. Після проведення математичних викладок отримуємо

рівняння, яке пов'язує товщину ЕНСЕ ( $h_e^*$ ) з іншими параметрами, що описують СК.

Товщина ЕНСЕ  $h_e^*$  пов'язана з параметрами, котрі характеризують СК рівнянням:

$$h_e = \frac{Y}{2} \left( \sqrt{1 + \frac{1}{2Y} h_0 + \frac{1}{Y\beta}} - 1 \right) \quad (7.4)$$

$$Y = \frac{h_{Al} \cdot (\rho_{Al} + P/V) + h_s \cdot (\rho_s + P/V)}{(\rho_e + P/V)}$$

При виведенні рівняння (7.4) не було зроблено модельних припущень щодо механізму, який призводить до падіння питомої об'ємної ємності ЕНСЕ зі збільшенням її товщини. Рівняння (7.4) носить загальний характер, а вся інформація про механізм, який призводить до падіння питомої об'ємної ємності, міститься в коефіцієнті  $\beta$ .

Для того, щоб експериментально перевірити справедливність результатів, отриманих в рамках запропонованої теоретичної моделі, необхідно виготовити прототип СК.

В якості активного вуглецевого матеріалу використовувався нанопористий вуглецевий порошок АС. Його властивості докладно описані вище. На питомі енергетичні параметри СК впливає не тільки розподіл пор за розмірами і питома ємність пористого вуглецевого матеріалу, а й концентрація активованого вуглецевого матеріалу в ЕНСЕ. У свою чергу концентрація активованого вуглецевого матеріалу в ЕНСЕ залежить як від розміру гранул активованого вуглецевого порошку, так і, в значній мірі, від технології виготовлення електродів [67].

У даній роботі отримували максимально високу концентрацію активованого вуглецевого порошку в електродах товщиною від 200 мкм до 800 мкм методом гарячого вальцювання. Для отримання високої концентрації активованого порошку в електродах використовувався порошок з розміром гранул не більше 20 мкм, а застосована в даній роботі методика

гарячого вальцювання дозволила отримати електроди різної товщини з практично однаковою концентрацією активованого порошку у ЕНСЕ.



Рис. 7.11 Прототип СК в м'якому корпусі.

Для перевірки правильності зроблених в роботі припущень був виготовлений прототип СК в м'якому корпусі. Фото прототипу СК наведено на рис. 7.11.

Значення коефіцієнта  $\beta$ , розраховане за формулою (7.2) на підставі даних отриманих з вольтамперних залежностей при швидкості розгортки 5 мВ/сек, дорівнює  $7,7 \text{ мкм}^{-1}$ . Об'єм, який займає електрохімічна система в прототипі СК, склав  $36 \text{ см}^3$ . У даній роботі корпус прототипу СК виготовлявся з ламінованої алюмінієвої фольги, що істотно полегшило корпус. Вага корпусу разом з термоклеєм, зовнішніми струмовиводами і внутрішніми комутуючими алюмінієвими сполуками склала 5,28 г.

Інші параметри необхідні для розрахунку оптимальної товщини ЕНСЕ склали: питома вага алюмінієвого колектора -  $2,7 \text{ г/см}^3$ , а його товщина – 20 мкм; питома вага ЕНСЕ, просоченої електролітом -  $1,3 \text{ г/см}^3$ ; питома вага сепаратора, просоченого електролітом -  $1,04 \text{ г/см}^3$ , а його товщина - 40 мкм. Після підстановки наведених вище значень в рівняння (7.4) отримуємо оптимальну товщину ЕНСЕ яка дорівнює 482 мкм.

При виготовленні прототипу СК, наведеного на рис. 7.11, товщина ЕНСЕ дорівнювала 480 мкм. Похибка при виготовленні ЕНСЕ з заданою

товщиною складала п'ять відсотків. Дана товщина повинна забезпечити, відповідно до теоретичних розрахунків, максимальну питому ємність. Повна вага прототипу СК складала 53,5 г.

Як було показано в роботі[67], питома ємність СК, істотно залежить від режиму експлуатації виробу. У даній роботі розглядається режим експлуатації СК при якому СК буде працювати з постійним струмом заряд/розряду 1 А. Тому визначення електричних параметрів прототипу СК здійснювалося методом гальваностатичного циклування струмом один ампер. Вимірювання проводились на приладі "ARBIN" BT2000 (E). Результати вимірювань наведені на рис. 7.12.

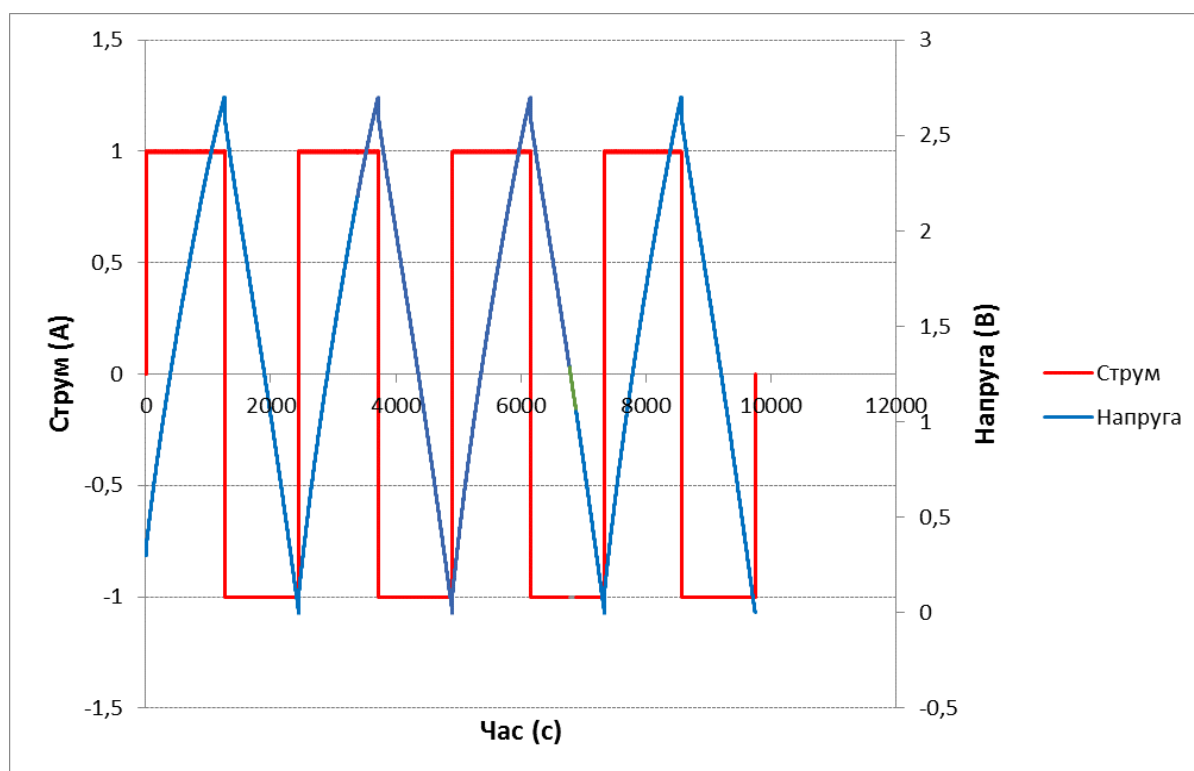


Рис. 7.12. Криві гальваностатичного циклування прототипу СК  
струмом один ампер

Ємність, розрахована з заряд/розрядних кривих струмом один ампер, дорівнює 480 Ф. Отже, питома енергоємність прототипу СК становить 9,1 Вт·год/кг, що на 25 – 30% більше, ніж у кращих сучасних промислових СК. Отримані експериментальні результати по питомій ємності підтверджують результати передбачені теоретичною моделлю.

В таблиці 7.3, для порівняння, наведені параметри основних світових виробників СК та параметри макету СК виготовленого за запропонованою методикою на кафедрі ТЕХВ ХТФ.

Таблиця 7.3

Порівняльні характеристики суперконденсаторів з високою питомою енергоємністю

Виробник	Ємність, Ф	Опір ( $R_{ESR}$ ), МОм	Робоча напруга, В	Маса, г	RC, с	Питома енергія СК, Втгод/кг	Питома потужність СК, кВт/кг
Maxwell, (США)[130]	480	2,4	2,7	80	1,15	<b>6,0</b>	7,5
LS Mtron, (Південна Корея)[131]	600	3,2	2,8	90	1,92	<b>7,2</b>	8,4
SPS Cap, (КНР)[132]	600	3,9	2,7	90	2,34	<b>6,8</b>	5,2
<b>«ТЕХВ»</b>	<b>480</b>	<b>4,6</b>	<b>2,7</b>	<b>53,5</b>	<b>2,2</b>	<b>9,1</b>	<b>7,4</b>

Наведені в таблиці 7.3 результати вказують на переваги методики виготовлення СК з високою питомою енергоємністю, запропонованою на кафедрі ТЕХВ ХТФ.

### 7.3. Висновки до розділу 7

1. Вперше, в рамках запропонованої математичної моделі, отримано рівняння яке встановлює зв'язок між товщиною енергонакопичуючої складової електрода, при якій питома ємність суперконденсатору буде максимальною, та матеріалами з яких виготовлено суперконденсатор. На прикладі суперконденсаторів виготовлених на базі розчину солі тетрафторборату тетраетиламонію в ацетонітрилі продемонстровано валідність запропонованої моделі.

2. Експериментально показано, що концентрація активного матеріалу в складі композитного матеріалу для енергонакопичуючої складової електроду в значній мірі визначає питомі ємнісні характеристики суперконденсатору.

3. Експериментально встановлено, що включення до складу композитного матеріалу частинок активованого вуглецевого порошку розмір яких сягає 70 мкм при виготовленні енергонакопичуючої складової електроду товщиною більше 200 мкм веде до збільшення питомої ємності суперконденсатору.



## ВИСНОВКИ

У дисертаційній роботі вирішено важливу науково-прикладну задачу: виробництво високопотужних суперконденсаторів та суперконденсаторів з високою питомою енергоємністю, що за своїми параметрами перевищують кращі світові промислові зразки.

1. Експериментально показано, що вуглецеві матеріали за своїм розподілом пор за розмірами доцільно розділити на дві категорії – матеріали які забезпечують високу питому енергоємність та матеріали які забезпечують високу питому потужність суперконденсаторів.
2. Вперше експериментально встановлено електропровідність ацетонітрильного електроліту в транспортних каналах енергонакопичуючої складової в температурному інтервалі від  $-40^{\circ}\text{C}$  до  $+40^{\circ}\text{C}$ . Показано, що внутрішній опір суперконденсатора при температурах нижче нуля визначає електропровідність електроліту в транспортних каналах.
3. Розроблено модель високопотужних суперконденсаторів, яка враховує властивості матеріалів, які використовуються при виготовленні енергонакопичуючої складової електродів суперконденсаторів.
4. Вперше отримано рівняння яке дозволяє розрахувати товщину енергонакопичуючої складової електродів, яка відповідає мінімальному внутрішньому опору суперконденсатора. На прикладі суперконденсаторів з електрохімічною системою пористий вуглецевий електрод/розчин тетрафторборату тетраетиламонію в ацетонітрилі показано валідність моделі.
5. Експериментально показано, що для роботи гібридного джерела живлення на базі блоку суперконденсаторів та акумулятора, гібридне джерело живлення необхідно обладнати допоміжними електронними пристроями. Акумулятор – пристроєм, що обмежує струм його розряду, а блок суперконденсаторів – пристроєм який обмежує його струм заряду та балансуючим пристроєм.

6. Розроблено математичну модель високоємного суперконденсатора яка враховує залежність питомої ємності суперконденсатора від матеріалів з яких він виготовлений.
7. Вперше отримано рівняння яке встановлює зв'язок між товщиною енергонакопичуючої складової електродів, при якій питома ємність суперконденсатора буде максимальною, з параметрами матеріалів з яких виготовлено суперконденсатор.
8. Спираючись на результати модельних розрахунків, було виготовлено макет суперконденсатору з питомою енергоємністю 9,1 Вт·год/кг, що на 25% більше ніж питома ємність кращих світових аналогів. Прототип суперконденсатора було випробувано на дослідному виробництві ТОВ «ЮНАСКО-Україна».

### Список використаних джерел

1. Conway B. E. Electrochemical supercapacitors: scientific fundamentals and technological applications. – Kluwer Academic Publishers. – 1999. – 698 p.
2. Lockett V., Sedev R., Ralston J. Differential capacitance of the Electrical Double Layer in imidazolium-based ionic liquids: influence of potential, cation size and temperature // Journal of Physical Chemistry C. – 2008. – V.112. – P. 7484–7495.
3. F. Beguin, V. Presser, A. Balducci, E. Frackowiak // Adv. Mater. – 2014. – V.26. – P. 2219 - 2251.
4. Simon P., Gogotsi Y. Materials for electrochemical capacitors // Nature Matter. – 2008. – V. 7. – P. 845-854 .
5. Ragone D.V. Review of Battery Systems for Electrically Powered Vehicles// Mid-Year Meeting of the Society of Automotive Engineers, Detroit, MI, May 20–24, – 1968. – P. 117-149.
6. Christen T., Carlen M. Theory of Ragone plots // Journal of power Sources. – 2000. – V. 91. – P. 210–216.
7. Christen T., Ohler C. Optimizing of energy storage devices using Ragone plots // Journal of Power Sources. – 2002. – V. 110. – P.107–116.
8. Изотов В. Ю., Малетин Ю. А., Коваль Л. Б., Миронова А. А., Козачков С. Г., Нездоровин В. П. Модель роста оксидной плёнки при анодировании алюминия // Теоретическая и экспериментальная химия. – 1994. – Т. 30 (5) – С. 272–276.
9. Wu H. C., Lin Y. P., Lee E., Lin W. T., Hu J. K., Chen H. C., Wu N. L. High-performance carbon-based supercapacitors using Al current-collector with conformal carbon coating // Material Chemistry and Physics. – 2009. – V. 117. – P. 294–300.
10. Portet C., Taberna P. L., Simon P., Laberty-Robert C. Modification of Al current collector surface by sol-gel deposition for carbon-carbon supercapacitor application // Electrochimica Acta. – 2004. – V. 49. – P. 905–912.

11. Jerabek E. C., Mikkor M. (US) Ultracapacitor current collector/ Patent US. 6565701, Filed, Nov.07.2000; Pub. May 20.2003.
12. Малетін Ю. А. (Україна), Шембель О. М., Новак П. В. (США), Подмогільний С. М., Стрижакова Н. Г., Ізотов В. Ю., Міронова А. А., Данилін В. В. (Україна). Спосіб виготовлення електродів з низьким контактним опором для батарей та конденсаторів подвійного електричного шару / Пат. 90448 України. Заявл. 25.06.2005; Опубл. 11.05.2010, бюл. 9
13. Christen T., Ohler C. Optimizing of energy storage devices using Ragone plots // Journal of Power Sources. – 2002. – V. 110. – P. 107–116.
14. Inagaki M., Radovic L.R. Nanocarbons // Carbon. – 2002. – V. 40. – P. 2279–2282.
15. Pandolfo A.G., Hollenkamp A.F. Carbon properties and their role in supercapacitors // Journal of Power Sources. – 2006. – V. 157. – P.11–27.
16. Xu S., Li J., Qiao G., Wang H., Lu T. Pore structure control of mesoporous carbon monoliths derived from mixtures of phenolic resin and ethylene glycol // Carbon. – 2009. – V. 47. – P. 2103–2111.
17. Chang K. W., Lim Z. Y., Du F. Y., Yang Y. L., Chang C. H., Hu C. C., Lin H. P. Synthesis of mesoporous carbon by using polymer blend as template for high power supercapacitor // Diamond and Related Materials. – 2009. – V. 18. – P. 448–451.
18. Wang H., Zhong Y., Li Q., Yang J., Dai Q. Cationic starch as a precursor to prepare porous activated carbon for application in supercapacitor electrodes // Journal of Physics and Chemistry of Solids. – 2008. – V. 69. – P. 2420–2425.
19. Liu H., Takagi D., Chiashi S., Homma Y. The growth of single-walled carbon nanotubes on a silica without using a metal catalyst // Carbon. – 2010. – V. 48. – P. 114–122.
20. 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. – V. 34. – P. 4889–4899.

21. Xu B., Wu F., Chen R., Cao G., Chen S., Yang Y. Mesoporous activated carbon fiber as electrode material of high-performance electrochemical double layer capacitors with ionic liquid electrolyte // *Journal of Power Sources*. – 2010. – V. 195. – P. 2118–2124.
22. Hu J., Wang H., Gao Q., Guo H. Porous carbon prepared by using metal-organic framework as the precursor for supercapacitors // *Carbon*. – 2010. – V. 48. – P. 3599–3606.
23. Kwon T., Nishihara H., Fukura Y., Inde K., Setoyama N., Fukushima Y., Kyotani T. Carbon-coated mesoporous silica as an electrode material // *Microporous and Mesoporous Materials*. – 2010. – V. 132. – P. 421–427.
24. Yan J., Wei T., Shao B., Ma F., Fan Z., Zhang M., Zhen C., Shang Y., Qian W., Wei F. Electrochemical properties of grapheme nanosheets/carbon black composites as electrodes for supercapacitors // *Carbon*. – 2010. – V. 48. – P. 1731–1737.
25. Gamby J., Taberna P. L., Simon P., Fauvarque J. F., Chesneau M. Studies characterizations of various activated carbons used for carbon/carbon supercapacitors // *Journal of Power Sources*. – 2001. – V. 101. – P. 109–116.
26. Rufford E. Thomas, Hulicova-Jurcakova D., Fiset E., Zhonghua Zhu, Gao Qing Lu. Double-layer capacitance of waste coffee ground activated carbons in an organic electrolyte // *Electrochemistry Communication*. – 2009. – V. 11. – P. 974–977.
27. Jisha M. R., Hwang Y. J., Shin J. S., Nahm K. S., Kumar T. P., Karthikeyan K., Dhanikaivelu N., Renganathan N. G., Stephan A. M. Electrochemical characterization of supercapacitors based on derived from coffee shells // *Materials Chemistry and Physics*. – 2009. – V. 115. – P. 33–39.
28. Olivares-Marin M., Fernandez J. A., Lazaro M. J., Fernandez-Gonzalez C., Garcia-Macias A., Gomez-Serrano V., Stoeckli F., Centeno T. A. Cherry stones as precursor of activated carbons for supercapacitors // *Materials Chemistry and Physics*. – 2009. – V. 114. – P. 323–327.

29. Kalpana D., Cho S. H., Lee S. B., Lee Y. S., Misra R., Renganathan N. G. Recycled waste paper – A new source of raw material for electric double-layer capacitors // *Journal of Power Sources*. – 2009. – V. 190. – P. 587–591.
30. Rufford T. E., Hulicova-Jurcakova D., Khosla K., Zhu Z., Lu G. Q. Microstructure and electrochemical double-layer capacitance of carbon electrodes prepared by zinc chloride activation of sugar cane bagasse // *Journal of Power Sources*. – 2010. – V. 195. – P. 912–918.
31. Zhang L. L., Zhao X. S. Carbon-based materials as supercapacitor electrodes // *Chemical Society Reviews*. – 2009. – V. 38. – P. 2520–2531.
32. Klijanienko A., Lorenc-Grabowska E., Gryglewicz G. Development of mesoporosity during phosphoric acid activation of wood in steam atmosphere // *Bioresource Technology*. – 2008. – V. 99. – P. 7208–7214.
33. Mitani S., Lee S. I., Yoon S. H., Mochida I. Activation of raw pitch coke with alkali hydroxide to prepare high performance carbon for electric double layer capacitor // *Journal of Power Sources*. – 2004. – V. 133. – P. 298–301.
34. Chen X. L., Li W. S., Tan C. L., Wu Y.Z. Improvement in electrochemical capacitance of carbon materials by nitric acid treatment // *Journal of Power Sources*. – 2008. – V. 184. – P. 668–674.
35. Cai Q., Huang Z. H., Kang F., Yang J. B. Preparation of activated carbon microspheres from phenolic-resins by supercritical water activation // *Carbon*. – 2004. – V. 42. – P. 775–783.
36. Show Y., Imaizumi K. Electric double layer capacitor with low series resistance fabricated by carbon nanotube addition // *Diamond and Related Materials*. – 2007. – V. 16. – P. 1154–1158.
37. Adhyapak P. V., Maddanimath T., Pethkar S., Chandwadkar A. J., Negi Y. S., Vijayamohanan K. Application of electrochemically prepared carbon nanofibers in supercapacitors // *Journal of Power Sources*. – 2002. – V. 109. – P. 105–110.

38. Bonnefoi L., Simon P., Fauvarque J. F., Sarrazin C., Sarrau J. F., Dugast A. Electrode compositions for carbon power supercapacitors // *Journal of Power Sources*. – 1999. – V. 80. – P. 149–155.

39. Wang G. X., Ann J., Yao J., Lindsay M., Liu H. K., Dou S. X. Preparation and characterization of carbon nanotubes for energy storage // *Journal of Power Sources*. – 2003. – V. 119 – P. 16–23.

40. Iwaida S., Oyama S. (Japan) Polarizing property electrode for electrical double layer capacitor and manufacturing method of polarizing property electrode for electrical double layer capacitor, and manufacturing method of electrode sheet for electrical double layer capacitor / Patent US 7068493. Filed, Jan.25.01.2005; Pub. June 27.2006.

41. Niu C., Ngaw L. (US). Methods for preparing polyvinylidene fluoride composites / 6746627 . Filed, Nov.20.2001; Pub. June 08.2004.

42. Ishikawa T., Kuroki S., Suhara M. (Japan). Electrode for an electric double layer capacitor and process for producing it. / Patent US. 6525923. Filed, Nov.14.2001; Pub. Feb.25.2003.

43. Ruch P. W., Cericola D., Kotz R., Wokaun A. Aging of electrochemical double layer capacitors with acetonitrile-based electrolyte at elevated voltages// *Electrochimica Acta*. – 2010. – V. 55. – P. 4412–4420.

44. Maletin Y., Novak P., Shembel E., Izotov V., Strizhakova N., Mironova A., Danilin V., Podmogilny S. Matching the nanoporous carbon electrodes and organic electrolytes in double layer capacitors // *Applied Physics A*. – 2006. – V. 82. – P. 653–657.

45. Ізотов В. Ю., Громадський Д. Г. Оптимізація поляризаційної складової електродів для суперконденсаторів // *Наукові Вісті Національного технічного університету України «КПІ»*. – 2010. – № 3 (13). – С. 73–77.

46. Kötz R. & Carlen M. Principles and applications of electrochemical capacitors // *Electrochim. Acta* – 2000. – V.45. – P. 2483–2498.

47. Yoon, S., Jang, J. H., Ka, B. H. & Oh, S. M. Complex capacitance analysis on rate capability of electric-double layer capacitor (EDLC) electrodes of different thickness// *Electrochim. Acta* – 2005. – V.50. – P. 2255–2262.
48. Basirico, L. & Lanzara, G. Moving towards high-power, high-frequency and low-resistance CNT supercapacitors by tuning the CNT length, axial deformation and contact resistance// *Nanotechnology*. – 2012. – V.23. – P. 30.
49. Lust E., Janes A., Parn T. & Nigu P. Influence of nanoporous carbon electrode thickness on the electrochemical characteristics of a nanoporous carbon|tetraethylammonium tetrafluoroborate in acetonitrile solution interface// *J. Solid State Electr.* – 2004 – V. 8. – P. 224–237.
50. Liu X., Dai X., Wei G., Xi Y., Pang M., Izotov V., Klyui N., **Havrykov D.**, Ji.Y., Guo Q., Han W. Experimental and theoretical studies of nonlinear dependence of the internal resistance and electrode thickness for high performance supercapacitor// *Sci. Rep.* – 2017. – V. 7. – P. 45934.
51. Simon P., Gogotsi Y. Materials for electrochemical capacitors// *Nat. Mater.* – 2008. – V.7 – P. 845 – 854.
52. Miller J.R. Valuing reversible energy storage//*Science* – 2012. – V.335 – P. 1312-1323.
53. Wang X., Zhou H., Sheridan E., Walmsley J.C., Ren D., Chen D. Geometrically confined favourable ion packing for high gravimetric capacitance in carbon–ionic liquid supercapacitors,//*Energy Environ. Sci.* – 2016. – V.9. – P. 232-239.
54. Chmiola J., Yushin G., Gogotsi Y., Portet C., Simon P., Taberna P.-L., Anomalous increase in carbon capacitance at pore sizes less than 1 nanometer, *Science*//2006. – V. 313. – P. 1760-1763.
55. 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// *J. Am. Chem. Soc.* – 2008. – V.130 – P. 2730-2731.
56. Wang X., Zhou H., Lou F., Li Y., Buan M. E., Duan X., Walmsley J.C., Sheridan E., Chen D. Boosted Supercapacitive Energy with High



Rate Capability of a Carbon Framework with Hierarchical Pore Structure in an Ionic Liquid// *ChemSusChem*– 2016.– V. 9. – P. 3093-3101.

57. Wang D.W., Li F., Liu M., Lu G.Q., Cheng H.M., 3D aperiodic hierarchical porous graphitic carbon material for high-rate electrochemical capacitive energy storage// *Angew. Chem.* – 2008 – V.120 – P. 379-382.

58. Wang G., Zhang L., Zhang J. A review of electrode materials for electrochemical supercapacitors// *Chem. Soc. Rev.* – 2012. – V.41. – P. 797-828.

59. Futaba D. N., Hata K., Yamada T., Hiraoka T., Hayamizu Y., Kakudate Y., Tanaike O., Hatori H., Yumura M., Iijima S., Shape-engineerable and highly densely packed single// *Nat. Mater.* – 2006. – V.5. – P.987 – 994.

60. Portet C., Yushin G., Gogotsi Y. Effect of carbon particle size on electrochemical performance of EDLC// *J. Electrochem. Soc.* – 2008. – V. 155. – A531-A536

61. Mun Y., Jo C., Hyeon T., Lee J., Ha K.-S., Jun K.-W., Lee S.-H., Hong S.-W., Lee H.I., Yoon S., Simple synthesis of hierarchically structured partially graphitized carbon by emulsion/block-copolymer co-template method for high power supercapacitors// *Carbon* – 2013. – V.64. – P. 391-402.

62. Qu D., Shi H., Studies of activated carbons used in double-layer capacitors// *J. Power Sources* – 1998 – V.74. – P. 99-107.

63. Liu Liying, Wang Xuehang, Izotov Vladimir, **Havrykov Dmytro**, Koltsov Illia, Han Wei, Zozulya Yulia, Linyucheva Olga, Zahorodna Veronika, Gogotsi Oleksiy, Gogotsi Yury. Capacitance of coarse-grained carbon electrodes with thickness up to 800 nm// *Electrochimica Acta* – 2019. – V.302. – P.38-44.

64. Simon P., Burke A. Nanostructured carbons: double-layer capacitance and more// *The electrochemical society interface* – 2008. – V.17 – P.38 – 43.

65. H. Li, Y. Tao, X. Zheng, J. Luo, F. Kang, H.-M. Cheng, Q.-H. Yang, Ultra-thick graphene bulk supercapacitor electrodes for compact energy storage// *Energy Environ. Sci.* – 2016. – V.9. – P. 3135-3142.

66. Richey F.W., Dyatkin B., Gogotsi Y., Elabd Y.A., Ion Dynamics in Porous Carbon Electrodes in Supercapacitors Using in Situ Infrared Spectroelectrochemistry// J. Am. Chem. Soc. – 2013 – V.135. – P. 12818-12826.
67. Dyatkin B., Gogotsi O., Malinovskiy B., Zozulya Y., Simon P., Gogotsi Y., High capacitance of coarse-grained carbide derived carbon electrodes// J. Power Sources – 2016. – V.306. – P. 32-41.
68. Dash R., Yushin G., Gogotsi Y., Synthesis, structure and porosity analysis of microporous and mesoporous carbon derived from zirconium carbide// Microporous Mesoporous Mater. – 2005. – V.86. – P. 50-57.
69. Daley M., Tandon D., Economy J., Hippo E., Elucidating the porous structure of activated carbon fibers using direct and indirect methods// Carbon – 1996– V.34. – P. 1191-1200
70. A.M. Abioye, F.N. Ani, Recent development in the production of activated carbon electrodes from agricultural waste biomass for supercapacitors: a review// Renew. Sustain. Energy Rev. – 2015 – V.52 – P. 1282-1293
71. Jiangun N., Conway B. E., Pell W. G. Comparative studies of self-discharge by potential decay and float-current measurements at C double-layer capacitor and battery electrodes // Journal of Power Sources. – 2004. – V. 135. – P. 332–343.
72. Ricketts B. W., Ton-That C. Self-discharge of carbon-based supercapacitors with organic electrolytes // Journal of Power Sources. – 2000. – V. 89. – P. 64–69
73. Kowal J., Avaroglu E., Chamekh F., Senfelds A., Thien T., Wijaya D., Sauer D. U. Detailed analysis of the self-discharge of supercapacitors // Journal of Power Sources. – 2011. – V.196. – P. 573–579.
74. Black J., Andreas A. Effect of charge redistribution on self-discharge of electrochemical capacitors // Electrochimica Acta. – 2009. – V. 54. – P. 3568–3574.
75. Black J., Andreas A. Prediction of the self-discharge profile of an electrochemical capacitor in the presence of both activation-controlled discharge

and charge redistribution // *Journal of Power Sources*. – 2010. – V. 195. – P. 929–935.

76. Ізотов В. Ю., Громадський Д.Г., Рудницька А. А., Кольцов І. В. Особливості саморозряду суперконденсаторів на основі пористих вугільних матеріалів та органічного електроліту.// *Відновлювальна енергетика*. – 2011. – №2 (25). – С. 5-10.

77. Andreas A., Lussier K., Oickle A. Effect of Fe-contamination on rate of self-discharge aqueous electrochemical capacitors // *Journal of Power Sources*. – 2009. – V. 187. – P.275–283.

78. Sharma, P. & Bhatti, T. S. A review on electrochemical double-layer capacitors// *Energ. Convers. Man.* – 2010. – V.51. – P.2901–2912.

79. Bottu M., Crow M., Atcitty S. A power electronic conditioner using electrochemical capacitors to improve wind turbine power quality// *NURER Conference (2012)*, Istanbul, Turkey.

80. Baler Christian. Verleich alternativ Antrieb ssecteme fur Omnibusse// *Automobile Industrie*.– 1989. – V. 27, № 4, – P.416- 465.

81. Lajnef W. Characterization methods and modelling of ultracapacitors for use as peak power sources// *Journal of Power Sources* – 2007. – V.168. – P. 553-560.

82. Cyrus A., Wright R., Hunt G., Ultracapacitors for automotive applications// *Journal of Power Sources* – 2006. – V.154. – P.561-566.

83. Beidaghi M., Gogotsi Y. Capacitive energy storage in micro-scale devices: recent advances in design and fabrication of micro-supercapacitors// *Energy Environ. Sci.* – 2014. – V.7. – P. 867 – 884.

84. Jost K., Dion G., Gogotsi Y. Textile energy storage in perspective// *J. Mater. Chem. A* – 2014. – V.2. – P. 10776– 10787.

85. Hartmut M., Temperature and dynamics problems of ultracapacitors in stationary and mobile applications// *Journal of Power Sources* – 2006. – V. 154. – P. 556-560.

86. Разуваев Ю.Ю., Чайка М.Ю., Агупов В. В. Методы балансировки напряжений суперконденсаторных элементов// Вестник Воронежского государственного технического университета. – 2012. – Т. 8. - №7.2 – С. 101 – 105.
87. Long L.P. (US). Ultracapacitor balancing circuit/ US Patent 2004267 A1. Filed: May 20, 2003; Pub. Date: Nov. 20, 2004
88. Thrapp G.C. (US). Charge balancing circuit for double-layer capacitors/ US Patent 02643121 A1: Filed. May 20, 2004; Pub. Date: Dec. 30, 2004
89. Doljack F. A. (US). Active balancing modeling circuits for double-layer capacitors/ US Patent 0180074 A1. Filed. Feb. 23.2005; Pub. Date: Dec. 15.2005.
90. Miettinen E. (Estonia). Voltage balancing in intermediate circuits capacitors/ US Patent 7271505 B1. . Filed. Sep. 21.2000; Pub. Date: Sep. 18, 2007
91. Bolz S. (Deutsch). Device and method for series-connecting energy accumulator/ Patent PCT WO 2005/036191 A1 Filed. Oct. 10.2003; Pub. Date: Sep. 1, 2004.
92. Everett D.H. IUPAC, Manual of symbol and terminology for physico-chemical quantities and units, appendix, definitions, terminology and Symbols in colloid and surface chemistry// Part I. Pure Appl Chem. – 1972. – V.31. – P. 579–638.
93. Ariyanto T., Dyatkin B., Zhang G.-R., Kern A., Gogotsi Y., Etzold B.J.M. Synthesis of carbon core-shell pore structures and their performance as supercapacitors// Microporous Mesoporous Mater. – 2015 – V.218. – P. 130-136.
94. Presser V., Heon M., Gogotsi Y. Carbide-Derived Carbons – From Porous Networks to Nanotubes and Graphene// Adv. Funct. Mater. – 2011. – V.21. – P. 810-833.
95. Gogotsi Y., Presser V. Carbon Nanomaterials – CRC Press – 2013 – 296 p.

96. Dash R., Chmiola J., Yushin G., Gogotsi Y., Laudisio G., Singer J., Fischer J., Kucheyev S. Titanium carbide derived nanoporous carbon for energy-related applications// Carbon – 2006. – V.44. – P. 2489-2497
97. Zhang D., Yin J., Zhao J., Zhu H., Wang C. Adsorption and removal of tetracycline from water by petroleum coke-derived highly porous activated carbon// J. Environ. Chem. Eng. – 2015. – V.3 – P. 1504-1512.
98. Фандеев В.П., Самохина К.С. Методы исследования пористых структур // <https://naukovedenie.ru/PDF/34TVN415.pdf>
99. Torop J., Arulepp M., Leis J., Punning A., Johanson U., Palmre V., Aabloo A. Nanoporous carbide-derived carbon material-based linear actuators // Materials. – 2010. – V. 3. – P. 9–25.
100. Diab Y., Venet P., Gualous H., Pojat G. Electrical, frequency and thermal measurement and modeling of supercapacitor performance // Proceedings of the 3<sup>rd</sup> European Symposium on Supercapacitors and Application. Roma, Italy. – 2008. – P. 1–8.
101. International Standart. Electric-double layer capacitors for use in hybrid electric vehicles. // IEC 62576. – 2009. – P. 11–12.
102. Ізотов В. Ю., Громадський Д. Г., Рудницька Г. А. Дослідження роботи суперконденсатора в рамках дволанкової RC-моделі // Технічна електродинаміка. – 2011. – № 2. – С. 70–75.
103. Maxwell Technologies. Test procedures for capacitance, ESR, leakage current and self-discharge characterizations of ultracapacitors // Application Note. [http://www.maxwell.com/products/ultracapacitors/docs/APPLICATIONNOTE\\_MAXWELLTESTPROCEDURES.PDF](http://www.maxwell.com/products/ultracapacitors/docs/APPLICATIONNOTE_MAXWELLTESTPROCEDURES.PDF)
104. Ue M. Review of the electrolyte materials for double layer capacitors. // The 8<sup>th</sup> International seminar on double layer capacitors and similar energy storage devices. - Dec.7-9, 1998– Deerfield Beach, Florida. - P. 18-20.
105. Li Z., Chen J. An impedance-based approach to predict the state-of-charge for carbon-based supercapacitors // Microelectronic Engineering. – 2008. – V. 85. – P. 1549–1554.

106. Миоманд Ф., Садки С., Одебер П., Меалле-Рено Р. Электрохимия. – М. Техносфера. – 2008. – 360 с.
107. Gritzner G., Kuta J. Recommendation on reporting electrode potentials in nonaqueous solvents // *Pure & Applied Chemistry*. – 1982. – V. 54. – P. 1527–1532.
108. Waligora L., Lewandowski A., Gritzner G. Electrochemical studies of four organometallic redox couples as possible reference redox systems 1-ethyl-3-methylimidazolium tetrafluoroborate // *Electrochimica Acta* – 2009. – V. 54. – P. 1414–1419.
109. Laoire C. O., Plichta E., Hendrickson M., Mukerjee S., Abraham K. M. Electrochemical studies of ferrocene in a lithium ion conducting organic carbonate electrolyte // *Electrochimica Acta*. – 2009. – V. 54. – P. 6560–6564
110. Jiangun N., Conway B. E., Pell W. G. Comparative studies of self-discharge by potential decay and float-current measurements at C double-layer capacitor and battery electrodes // *Journal of Power Sources*. – 2004. – V. 135. – P. 332–343.
111. Ricketts B. W., Ton-That C. Self-discharge of carbon-based supercapacitors with organic electrolytes // *Journal of Power Sources*. – 2000. – V. 89. – P. 64–69
112. Maxwell Technologies  
[https://www.maxwell.com/images/documents/datasheet\\_16v\\_small\\_cell\\_module.pdf](https://www.maxwell.com/images/documents/datasheet_16v_small_cell_module.pdf)
113. Jongil Lim, John D. Whitcomb, James G. Boyd, Julian Varghese. Effect of electrode pore geometry modeled using Nernst–Planck–Poisson-modified Stern layer model// *Comput Mech*. – 2009. – V.43. – P. 461 – 475.
114. Pehr Bjoërnbohm. Charge/discharge of an electrochemical supercapacitor electrode pore; non-uniqueness of mathematical models// *Electrochemistry Communications*. – 2007. – V.9. – P.211–215.
115. Satoshi Mitani, Sang-Ick Lee, Seong-Ho Yoon, Yozo Korai, Isao Mochida. Activation of raw pitch coke with alkali hydroxide to prepare high

performance carbon for electric double layer capacitor// Journal of Power Sources. – 2004. – V.133. – P.298–301.

116. . Wang X., Ahn Jung-ho, Yao Jane, Lindsay Matthew, Liu H.K., Dou S.X. Preparation and characterization of carbon nanotubes for energy storage// Journal of Power Sources. – 2003. – V.119. – P.16–23.

117. Janes Alar, Thomberg Thomas, Kurig Heisi, Lust Enn. Nanoscale fine-tuning of porosity of carbide-derived carbon prepared from molybdenum carbide// Carbon. – 2009. – V.47. – P.23 –29.

118. Ruiza V., Blanco C., Santamaria R., Ramos-Fernandez J.M., Martinez-Escandell M., Sepulveda-Escribano A., Rodriguez-Reinoso F.. An activated carbon monolith as an electrode material for supercapacitors// Carbon. – 2009. – V.47. – P.195 –200.

119. Ізотов В. Ю., **Гавриков Д. С.**, Кольцов І.В., Селихова А.В, Ключ Н. І., Беляєв О. Є., , Бурлака І. М., Ярмоленко Д.О. Технологія отримання вуглецевого матеріалу з оптимальним розподілом пор за розмірами для електродів суперконденсаторів // Вісник КрНУ імені Михайла Остроградського. – Випуск 2/ 2017 (103) – С. 27 – 32.

120. Lin R., Taberna P. L., Chmiola J., Guay D., Gogotsi Y., Simon P. Microelectrode study of pore size, ion size, and solvent effects on the charge/discharge behavior of microporous carbons for electric double-layer capacitors // Journal of the Electrochemical Society. – 2009. – V. 156. – P. 7–12.

121. Ізотов В. Ю., Ключ М. І., Кольцов І. В., Бурлака І. М., **Гавриков Д. С.**, Цжі Ю. Залежність інтегральної ємності та внутрішнього опору суперконденсаторів на базі ацетонітрилу від температури //Вісник КрНУ імені Михайла Остроградського. – Випуск 2/ 2014 (85) – С. 26 – 30.

122. Li Z., Chen J. An impedance-based approach to predict the state-of-charge for carbon-based supercapacitors / // Microelectronic Engineering. – 2008. – V. 85. – P. 1549–1554.

123. Kurzweil P., Frenzel B., Gallay R. Capacitance characterization methods and ageing behavior of supercapacitors / // Proc. The 15-th International

Seminar On Doubl Layer Cahacitors. – Deerfield Beach. Fl., U.S.A., Dec. 5–7, 2005. – P. 1–12.

124. Ізотов В.Ю. Залежність інтегральної ємності конденсаторів подвійного електричного шару від потенціалу / // Наукові вісті НТУУ „КПІ”. – 2011. – № 3 (71). – С. 119–122.

125. Burke, A. Ultracapacitor technologies and application in hybrid and electric vehicles// Int. J. Energ. Res. – 2010. – V.34. – P. 133–151.

126. Everett D. H., Manual of symbols and terminology for physicochemical quantities and units, appendix II: Definitions, terminology and symbols in colloid and surface chemistry// Pure Appl. Chem. – 1972. – V.31. – P. 577–638.

127. Chmiola, J., Largeot, C., Taberna, P.-L., Simon, P. & Gogotsi, Y. Desolvation of ions in subnanometer pores and its effect on capacitance and double-layer theory// Angew. Chem.-Int. Edit. – 2008. – V.47. – P.3392–3395.

128. Zuleta M., Bursell M., Bjornbom P., Lundblad A. Determination of the effective diffusion coefficient of nanoporous carbon by means of a single particle microelectrode technique// J. Electroanal. Electr. Chem. – 2003. – V.549. – P. 101–108.

129. Abramowitz M., Stegun I. A. Handbook of mathematical functions: with formulas, graphs, and mathematical tables// Courier Corporation – 1964 – V.55 – 1046 p.

130. Maxwell Technologies. Maxell ultracapacitors. [Online]. Available: <http://www.maxwell.com/products/ultracapacitors/>

131. LS Ultracapacitor. Product. [Online]. Available: <http://www.ultracapacitor.co.kr/?enc=L3N1Yi9wcm9kdWN0L3N1YjFfMS5odG1>

132. Supreme Power Solutions. Sps cap. [Online]. Available: <http://spscap.com/en/>

133. Изотов В. Ю., Ключ Н. И., Макаров А. В., Гавриков Д. С., Ганус В. А. , Хань Вэй, Гибридный источник питания для системы



ориентации солнечных батарей // Вісник КрНУ імені Михайла Остроградського. — Випуск 1/2014 (84) — С. 44 — 48.

134. Изотов В. Ю., Ключ Н. И., **Гавриков Д. С.**, Бурлака И. Н., Ярмоленко Д. О., Кольцов В. И. Гибридный источник питания на базе аккумулятора и блока суперконденсаторов// Вісник КрНУ імені Михайла Остроградського. — Випуск 5/2015(94) — С. 26–31.

135. Thrapp G.C. Charge balancing circuit for double-layer capacitors //US Patent 2004/026312 1 A1. — 2004.

136. Макаров А.В., Ганус В. О., Дикуша В.М., Горбулик В.І. Синхронізована фасеточна система інсталяції сонячних модулів // Відновлювана енергетика. — 2013. — Вип. 34. — № 3. — С. 39–43.

137. Оксанич А.П., Тербан В.А., Волохов С.О. и др. Сучасні технології виробництва кремнію та кремнієвих фотоелектричних перетворювачів сонячної енергії: монографія. — Кривий Ріг. Мінерал, 2010. — 267 с.

138. Сокол Е.И., Замаруев В.В., Еросько А.В., Кривошеев С.Ю. Интегральная система управления фотоэнергетической установкой // Технічна електродинаміка. Тем. вип., част. 1. — 2012. — С. 12–16.

139. Химич А.П., Бекиров Э.А. Разработка системы двухосевого слежения за солнцем для кон- центрирующей энергоустановки с фотопреобразователем // Технічна електродинаміка. Тем. вип., част. 1. — 2012. — С. 111–113.

140. Бекиров Э.А. Автоматические источники питания на базе солнечных батарей: монография. — Симферополь — 2011. — 486 с.

141. Chmiola J., Yushin G., Gogotsi Y., Portet C., Simon P., Taberna P.-L., Anomalous increase in carbon capacitance at pore sizes less than 1 nanometer// Science. — 2006. — V.313 — P.1760-1763.

142. Izotov V., Gogotsi O., **Havrykov D.**, Chufarov M., Zozulya Y., Linyucheva O., Zahorodna V., Optimization of electrode structure for symmetric supercapacitors with high specific energy intensity// Chapter in Monograph “Promising materials and processes in applied electrochemistry — 2018/ Ed. V. Z.

Barsukov, Yu. V. Borysenko, V. G. Khomenko & O.V Linyucheva – Kyiv; KNUDT, 2018. – P. 22-33.

143. Jagiello J., Olivier J.P. 2D-NLDFT adsorption models for carbon slit-shaped pores with surface energetical heterogeneity and geometrical corrugation// Carbon – 2013. – V.55 – P. 70-80.

144. Taberna P., Simon P., Fauvarque J.-F. Electrochemical characteristics and impedance spectroscopy studies of carbon-carbon supercapacitors// J. Electrochem. Soc. – 2003. – V.150 – A292-A300.

## ДОДАТОК 1

## СПИСОК ПУБЛІКАЦІЙ ЗДОБУВАЧА ЗА ТЕМОЮ ДИСЕРТАЦІЇ

1. Izotov V., Gogotsi O., **Havrykov D.**, Chufarov M., Zozulya Y., Linyucheva O., Zahorodna V., Optimization of electrode structure for symmetric supercapacitors with high specific energy intensity// Chapter in Monograph “Promising materials and processes in applied electrochemistry – 2018 / Ed. V. Z. Barsukov, Yu. V. Borysenko, V. G. Khomenko & O.V Linyucheva – Kyiv; KNUDT, 2018. – P. 22-33. *Особистий внесок здобувача полягає у постановці експериментів, проведенні модельних розрахунків, участі в аналізі результатів та підготовці статті до друку.*
2. Liu X., Dai X., Wei G., Xi Y., Pang M., Izotov V., Klyui N., **Havrykov D.**, Ji.Y., Guo Q., Han W. Experimental and theoretical studies of nonlinear dependence of the internal resistance and electrode thickness for high performance supercapacitor // Sci. Rep. – 2017. – V. 7. – P. 45934. *Особистий внесок здобувача полягає у постановці експериментів, проведенні модельних розрахунків, участі в аналізі результатів та підготовці статті до друку. Видання входить до наукової бази SCOPUS.*
3. Liu Liying, Wang Xuehang, Izotov Vladimir, **Havrykov Dmytro**, Koltsov Illia, Han Wei, Zozulya Yulia, Linyucheva Olga, Zahorodna Veronika, Gogotsi Oleksiy, Gogotsi Yury. Capacitance of coarse-grained carbon electrodes with thickness up to 800  $\mu\text{m}$ // Electrochimica Acta – 2019 – V. 302. – P. 38-44. *Особистий внесок здобувача полягає у постановці експериментів, участі в аналізі результатів та підготовці статті до друку. Видання входить до наукової бази SCOPUS.*
4. Изотов В. Ю., Ключ Н. И., Макаров А. В., **Гавриков Д. С.**, Ганус В. А. , Хань Вэй, Гибридный источник питания для системы ориентации солнечных батарей // Вісник КрНУ імені Михайла Остроградського. – Випуск 1/2014 (84) – С. 44–48. *Особистий внесок здобувача полягає у постановці експериментів, участі в аналізі результатів та підготовці статті до друку.*
5. Изотов В. Ю., Ключ М. І., Кольцов І. В., Бурлака І. М., **Гавриков Д. С.**, Цжі Ю. Залежність інтегральної ємності та внутрішнього опору

суперконденсаторів на базі ацетонітрилу від температури //Вісник КрНУ імені Михайла Остроградського. – Випуск 2/2014 (85) – С. 26–30. *Особистий внесок здобувача полягає у постановці експериментів, участі в аналізі результатів та підготовці статті до друку.*

6. Изотов В. Ю., Ключ Н. И., **Гавриков Д. С.**, Бурлака И. Н., Ярмоленко Д. О., Кольцов В. И. Гибридный источник питания на базе аккумулятора и блока суперконденсаторов// Вісник КрНУ імені Михайла Остроградського. – Випуск 5/2015 (94) – С. 26–31. *Особистий внесок здобувача полягає у постановці експериментів, участі в аналізі результатів та підготовці статті до друку*

7. Изотов В. Ю., **Гавриков Д. С.**, Кольцов І.В., Селихова А.В, Ключ М. І., Беляєв О. Є., Бурлака І. М., Ярмоленко Д.О. Технологія отримання вуглецевого матеріалу з оптимальним розподілом пор за розмірами для електродів суперконденсаторів // Вісник КрНУ імені Михайла Остроградського. – Випуск 2/2017 (103) – С. 27–32. *Особистий внесок здобувача полягає у постановці експериментів, участі в аналізі результатів та підготовці статті до друку.*

8. Изотов В. Ю., Лінючева О. В., **Гавриков Д. С.** Спосіб виготовлення поляризаційної складової з низьким опором для електродів конденсаторів подвійного електричного шару// Патент України на корисну модель 140597. Заявл. 27.06.2019; Опубл. 10.03.2020, бюл. №5 *Особистий внесок здобувача полягає у постановці експериментів та підготовці заявки.*

9. Изотов В. Ю Ключ М. І. Кольцов І. В. Бурлака І. М. **Гавриков Д. С.**, Хань Вей, Цжі Ю. Температурна залежність параметрів суперконденсаторів на основі органічного електроліту // Збірка тез доповідей III міжнародної науково-технічної конференції «Напівпровідникові матеріали, інформаційні технології та фотовольтаїка» (Кременчук) – 2013, – С. 31 – 32.

10. Изотов В. Ю., Ключ М. І., Хан Вей, Лун Лю Ші, Селіхова А. В., **Гавриков Д. С** Вплив товщини електродів на внутрішній опір суперконденсаторів// Збірка тез доповідей IV Міжнародна науково-технічна конференція

«Напівпровідникові матеріали, інформаційні технології та фотовольтаїка» (Кременчук) – 2016 – С.71-72.

11. Ізотов В. Ю., Ключ М. І., Селіхова А. В., **Гавриков Д. С.**, Северінова І. Д., Братусь Т. І. Вплив потенціалу на інтегральну ємність суперконденсаторів // Збірка тез доповідей IV Міжнародна науково-технічна конференція «Напівпровідникові матеріали, інформаційні технології та фотовольтаїка» (Кременчук) – 2016 – С. 104 -106.

12. Gogotsi O., Izotov V., Wang X., **Havrykov D.**, Koltsov I., **Han W.**, Serhienko A., Hrysko I., Zozulya Y., Linyucheva O., Balitskiy V., Zahorodna V., Gogotsi Y. Increasing thickness of coarse-grained carbon electrodes for high device capacitance // Abstracts 8th International Conference on Nanomaterials: Applications & Properties (NAP-2018). Zatoka – 2018 – .P. 1.

## ДОДАТОК 2



ООО "ЮНАСКО-УКРАИНА"  
УЛ. ГЕНЕРАЛА НАУМОВА, 13, 03164, КИЕВ, УКРАИНА  
Т +380 44 221 9186 Ф +380 44 450 4043  
E info@yunasko.com  
W yunasko.com

Вих. № 6/н  
від 25 січня 2021 р.

### АКТ ВИКОРИСТАННЯ

вуглецевих електродних матеріалів, одержаних від НТУУ «КПІ»

ТОВ «Юнаско-Україна» в грудні 2019 р. було одержано 90 г нанопоруватого вуглецевого порошку, одержаного в НТУУ «КПІ» Д.С. Гавриковим в рамках його дисертаційної роботи «Симетричні суперконденсатори на базі нанопористих вуглецевих матеріалів з оптимізованою структурою електродів». З використанням цього порошку та методики, запропонованої Д. С. Гавриковим, на дослідному виробництві ТОВ «Юнаско-Україна» були виготовлені електроди, з яких далі були зібрані 6 зразків суперконденсаторів ємністю 200 Ф. Зразки суперконденсаторів були протестовані протягом 2020 р. по методикам міжнародного стандарту IEC62391, в тому числі, були проведені їх ресурсні випробування (а саме витримка 1500 годин при номінальній напрузі і температурі 65 °C).

Дослідження характеристик суперконденсаторів показало, що одержані електродні матеріали дають можливість суттєво (до 25-30%) підвищити питому енергоємність і потужність суперконденсаторних пристроїв, а також успішно проходять ресурсні випробування. ТОВ «Юнаско-Україна» висловлює готовність подальшого використання цих нанопоруватих вуглецевих матеріалів в технології виробництва суперконденсаторів.

Директор ТОВ «Юнаско-Україна»



Є.В. Бутков