



ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ НАУКИ

ОМСКИЙ НАУЧНЫЙ ЦЕНТР

Несов С.Н., Лобов И.А., Болотов В.В, Матюшенко С.А.

**Электродные материалы для химических источников
тока на основе мелкодисперсного углерода, оксидов
металлов и проводящих полимеров**

**Докладчик: к.ф.-м.н. Несов Сергей Николаевич
и.о. зав. лаб. ФНХИТ ОНЦ СО РАН**

Научные предпосылки

- Изучение углеродных наноматериалов и композитов на их основе для сенсорных устройств в рамках выполнения государственного задания лаборатории Физики наноматериалов и гетероструктур ОНЦ СО РАН под руководством д.ф.-м.н. Болотова В.В (2012 год);
- Приобретение оборудования для синтеза углеродных нанотрубок (производство ИНХ СО РАН);
- Отработка режимов синтеза композитных наноматериалов, в том числе, с применением ионно-лучевых видов воздействия (плазма, непрерывные и импульсные пучки наносекундной длительности);
- Исследование композитов с применением современного оборудования, доступного на конкурсной и договорной основе;

 **BESSY II**
Helmholtz-Zentrum Berlin



**BESSY II станция RGBL
(2012, 2016, 2020)**

 НАЦИОНАЛЬНЫЙ
ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ ЦЕНТР
"КУРЧАТОВСКИЙ
ИНСТИТУТ"



**НИЦ КУРЧАТОВСКИЙ "КИСИ"
станция НАНОФЭС (2022, 2023)**

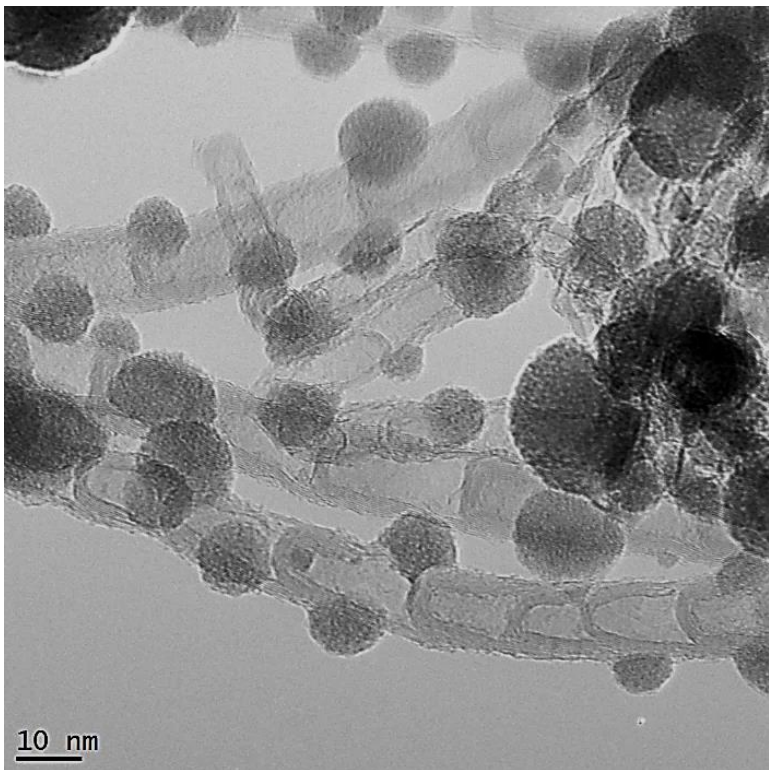


Санкт-Петербургский
государственный
университет



**Ресурсные центры Технопарка
СПбГУ (2023)**

Получен композит на основе углеродных нанотрубок и наночастиц оксида олова со структурой «ядро-оболочка», перспективный в качестве анодного материала для литий-ионных аккумуляторов (удельная емкость не ниже 600 мА·ч/г)



РОССИЙСКАЯ ФЕДЕРАЦИЯ

ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА
ПО ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ
(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ

(19) **RU** (11) **2 664 525**⁽¹³⁾ **C1**
(51) МПК
C01B 32/174 (2017.01)
B82B 3/00 (2006.01)
C01G 19/02 (2006.01)
B82Y 30/00 (2011.01)

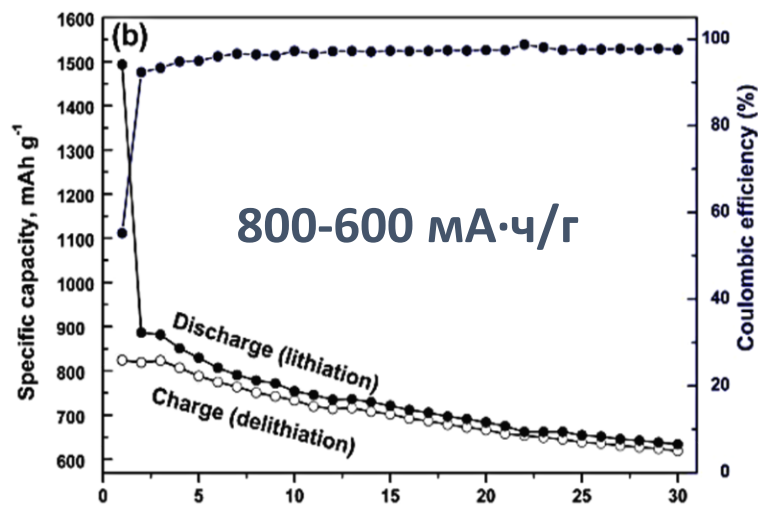


Journal of Alloys and
Compounds
Volume 793, 15 July 2019, Pages 723-731



2016 – 2017 гг

Приобретено измерительное и лабораторное оборудование для работы с электродными материалами для химических источников тока



2020 - 2024 гг

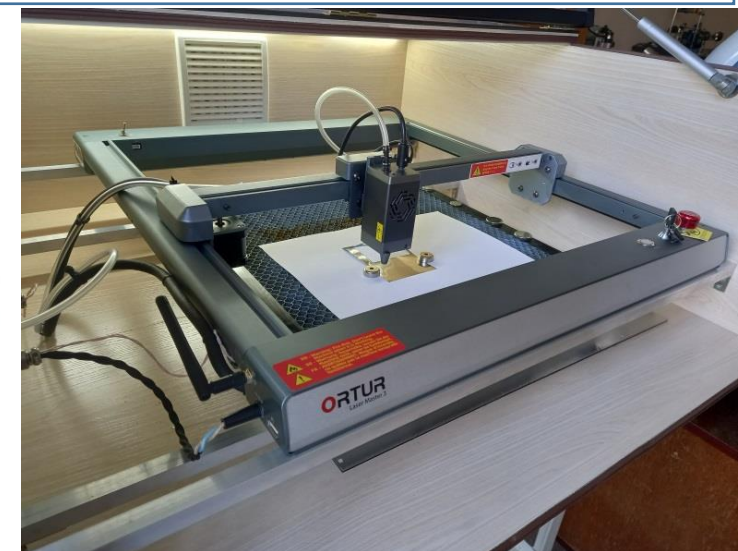
Выполнение работ по разработке электродных материалов для химических источников тока в рамках государственного задания ОНЦ СО РАН (№ 121021600004-7, руководитель д.ф.-м.н. В.В. Болотов)

26.09.2022 г

Реорганизация лаборатории «Физики наноматериалов и гетероструктур» Омского научного центра СО РАН в Отдел «Физики наноматериалов и гетероструктур» (руководитель: д.ф.-м.н. В.В. Болотов) и организацией в составе Отдела лаборатории «Физики наноматериалов для химических источников тока» (руководитель: к.ф.-м.н. Несов С.Н.)

Состав лаборатории: 7 человек (4 кандидата наук, 1 аспирант, средний возраст сотрудников – 38 лет).

Коллектив лаборатории нацелен на создание электродных материалов и экспериментальных образцов готовых устройств (суперконденсаторов) с высокой степенью готовности для перехода к экспериментальному производству.



Суперконденсаторы (ионисторы) – это электрохимические накопители энергии, обладающие высокими значениями емкости и плотности мощности, характеризуются коротким временем для накопления заряда с возможностью быстрого и глубокого разряда, высокой циклической стабильностью.



От 1 – 10 000 F



1mA – 2500 A



1 – 30 000 USD



Сферы применения суперконденсаторов

- Микроэлектроника специального и бытового назначения (преобразователи сигналов, резервные и основные элементы питания);
- Основное и вспомогательное питание электродвигателей электромобилей, электробусов, электропоездов, БПЛА, использование в системах рекуперации энергии;
- Сглаживание пиковых нагрузок на крупных энергосетях и в зеленой энергетике (при нестабильной работе ветряков, солнечных элементов и т.д.);
- Пусковые устройства для “холодного запуска” двигателей внутреннего сгорания;



Разработка и производство устройств для микроэлектроники, систем связи, гражданского приборостроения

Производство углеродных материалов



Омск

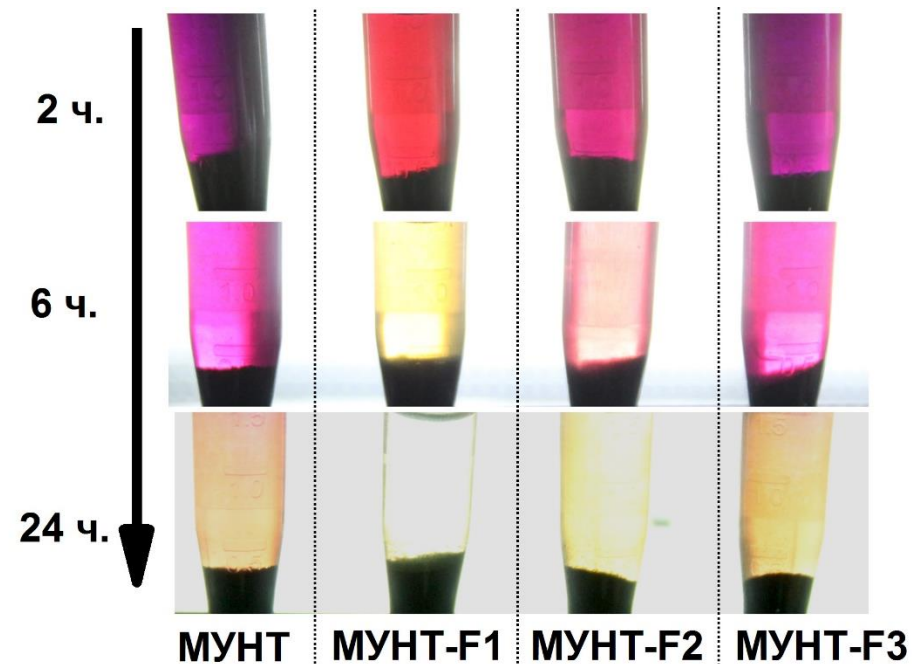
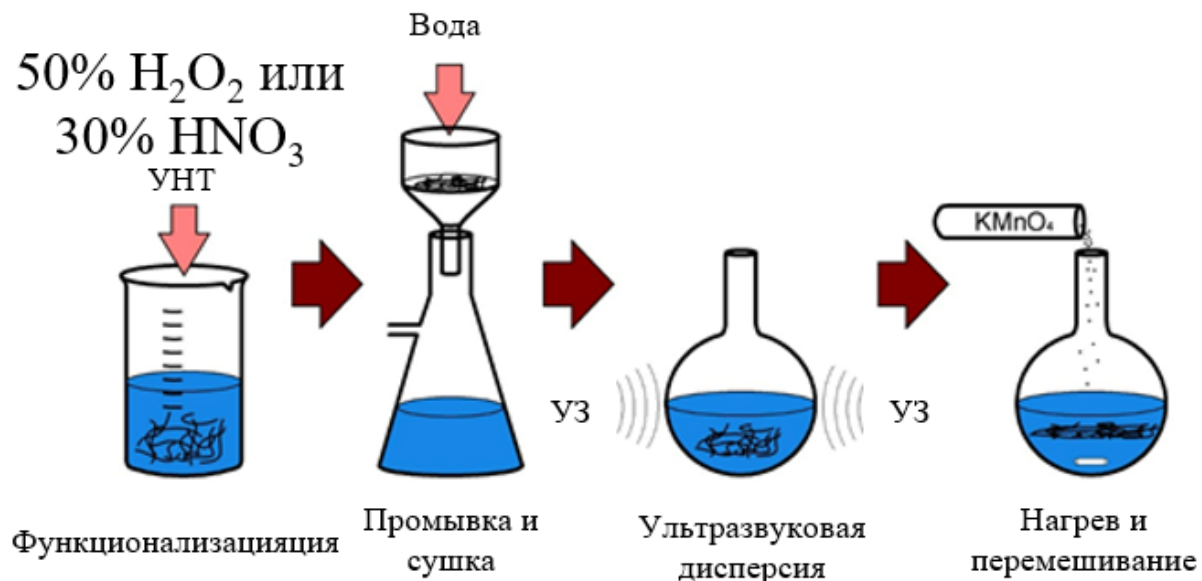


**ИНСТИТУТ КАТАЛИЗА
ИМ. Г.К. БОРЕСКОВА**

Новосибирск

«МУНТ-1» (производство Институт Катализа СО РАН)

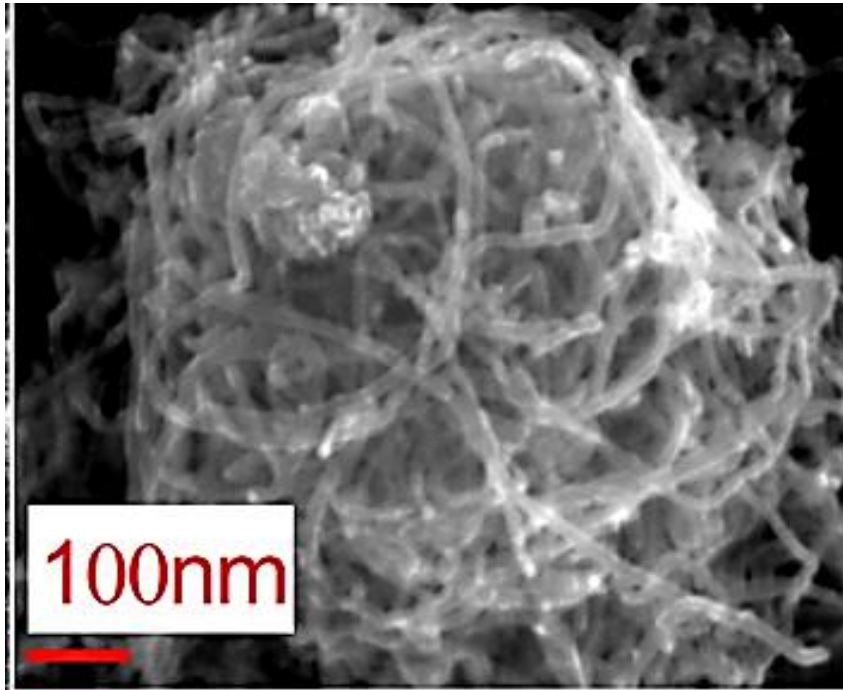
Гидротермальный синтез с использованием KMnO_4



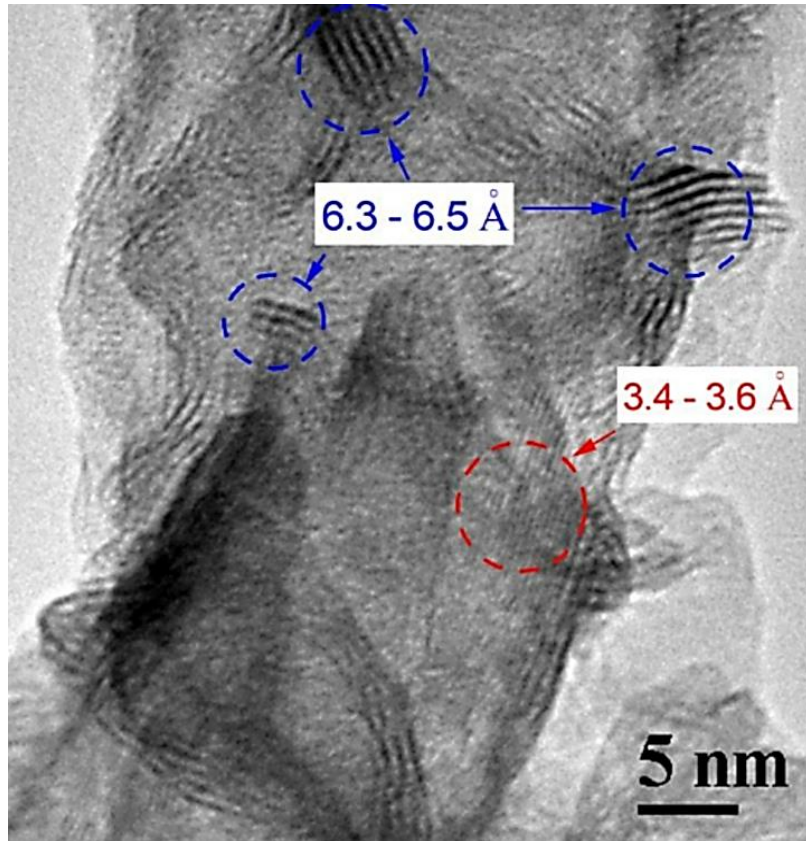
Отработана лабораторная технология синтеза композитных наноматериалов на основе МУНТ и оксида марганца с возможностью изменения состава композита путем легирования проводящими и электрохимически активными компонентами (Ag, Re) на этапе синтеза, а также технология модифицирования структуры композитов с применением термических пост-обработок

Отработаны методы функционализации МУНТ для оптимизации времени синтеза и состава формируемых композитов

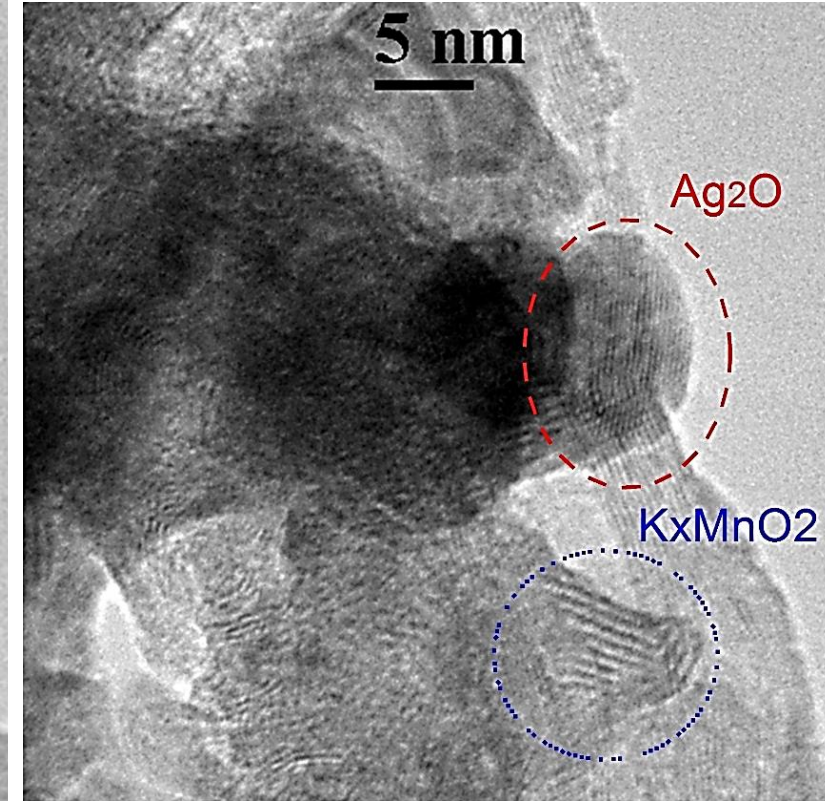
- 1) *Applied Sciences* 2022, 12(24):12827
- 2) *Физика твердого тела* 2023, 65(8):1440
- 3) *Письма в Журнал технической физики* 2023, 49(21):8



РЭМ изображение композита
МУНТ/MnOx



ПЭМ изображение композита
МУНТ/MnOx



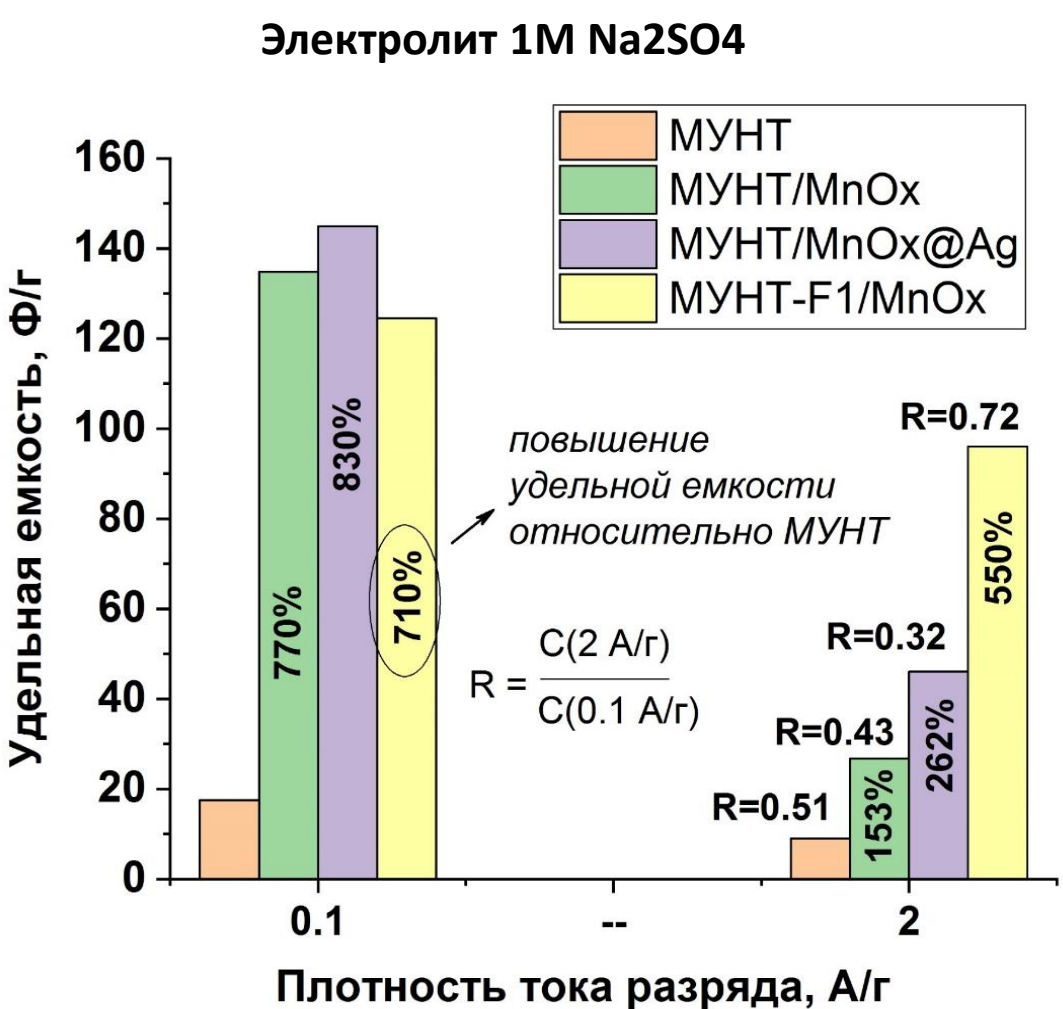
ПЭМ изображение композита
МУНТ/MnOx@Ag

Получены пористые материалы композиты, содержащие нанокристаллиты слоистого оксида калия марганца **KxMnO2 (layered potassium manganese oxide)**. Вследствие высоких значений межплоскостного расстояния (до 6.5 Å) такие композиты перспективны в качестве электродного материала для гибридных суперконденсаторов, а также Na-ионных аккумуляторов.

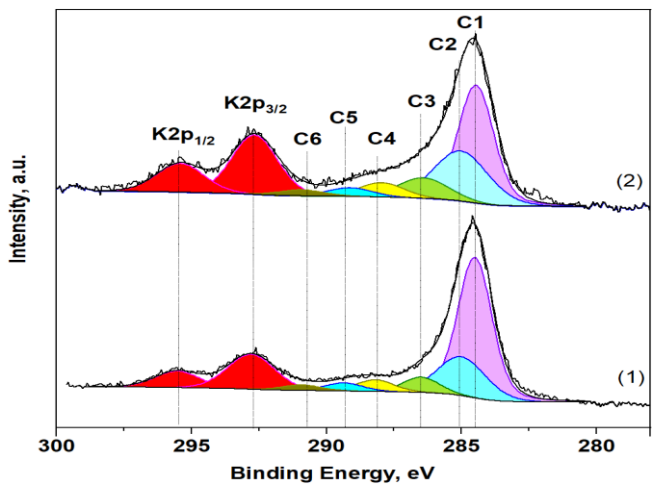
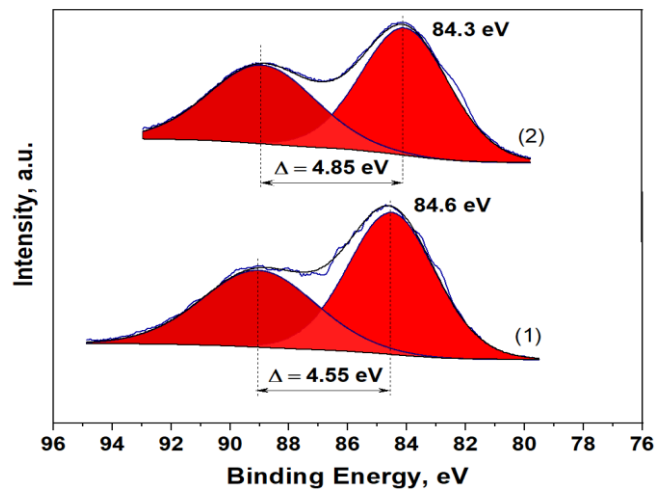
Массовое содержание: МУНТ – 30 %; KxMnO2 – 70 % (K/Mn, ат.% = 0.24 – 0.10)

Композиты на основе углеродных нанотрубок и оксида марганца

Влияние легирования и функционализации



Зависимость удельной емкости электродов от плотности тока разряда.
 R, (отн. ед.) – скоростная способность

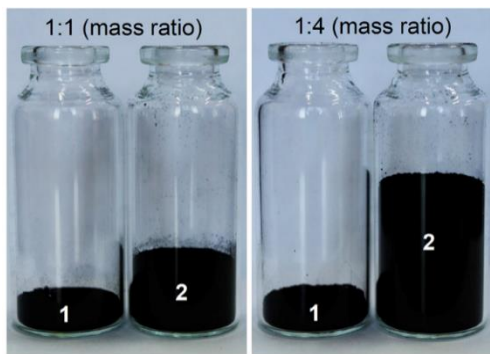


РФЭС спектры композитов на основе исходных и функционализированных МУНТ

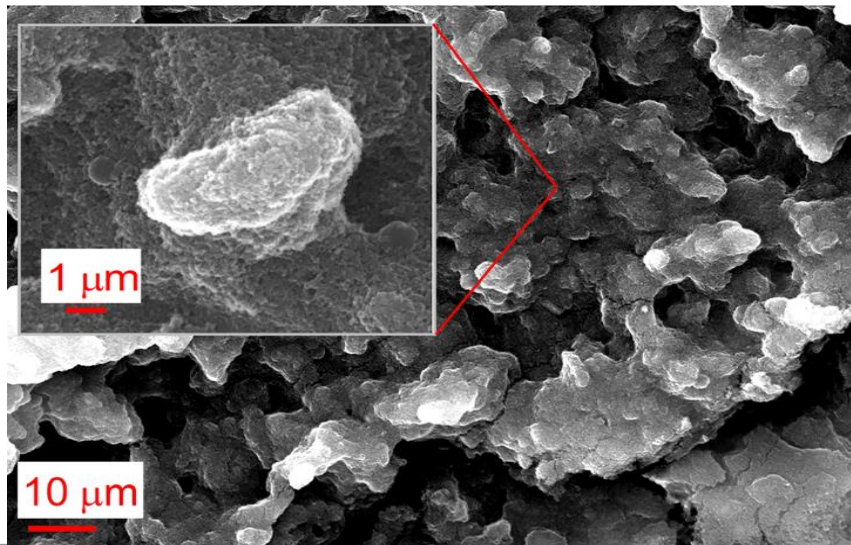
Легирование композита наночастицами серебра на этапе синтеза позволяет повысить максимальную удельную емкость композита (до 145 Ф/г) без проведения дополнительных технологических операций.

Проведение предварительной функционализации МУНТ (50% H₂O₂) обеспечивает двукратное сокращение времени синтеза композита, а также снижение содержания калия в составе K_xMnO₂, что приводит к увеличению электропроводности материала и значительному увеличению скоростной способности (R=0.72). Удельная емкость композита МУНТ-F1/MnOx составляет 130 – 96 Ф/г в диапазоне плотности тока разряда 0.1 – 2.0 А/г

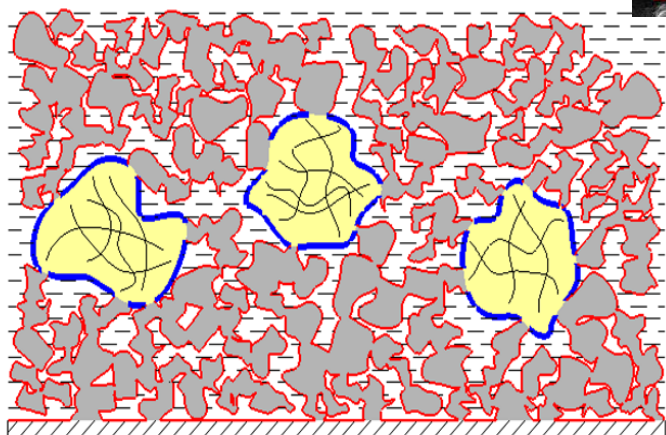
Активная добавка для повышения энерго-емкостных характеристик технического углерода (ТУ)



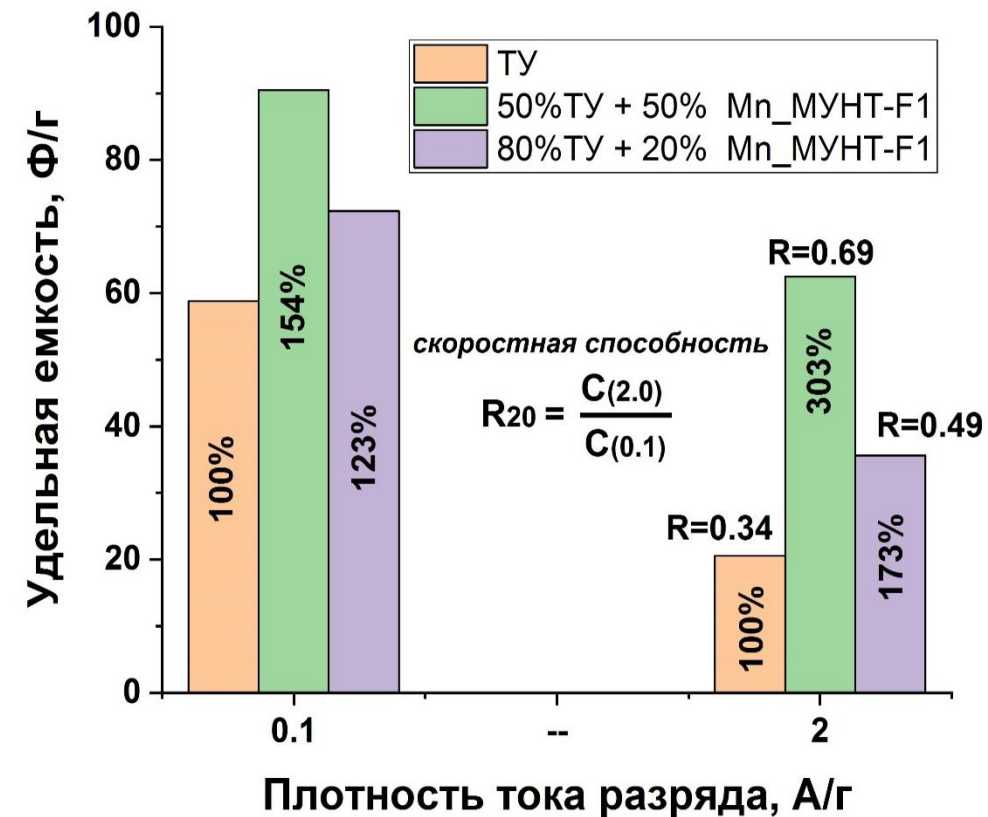
1 – КОМПЗИТ 2 - ТУ



РЭМ изображение поверхности электрода на основе композита и ТУ



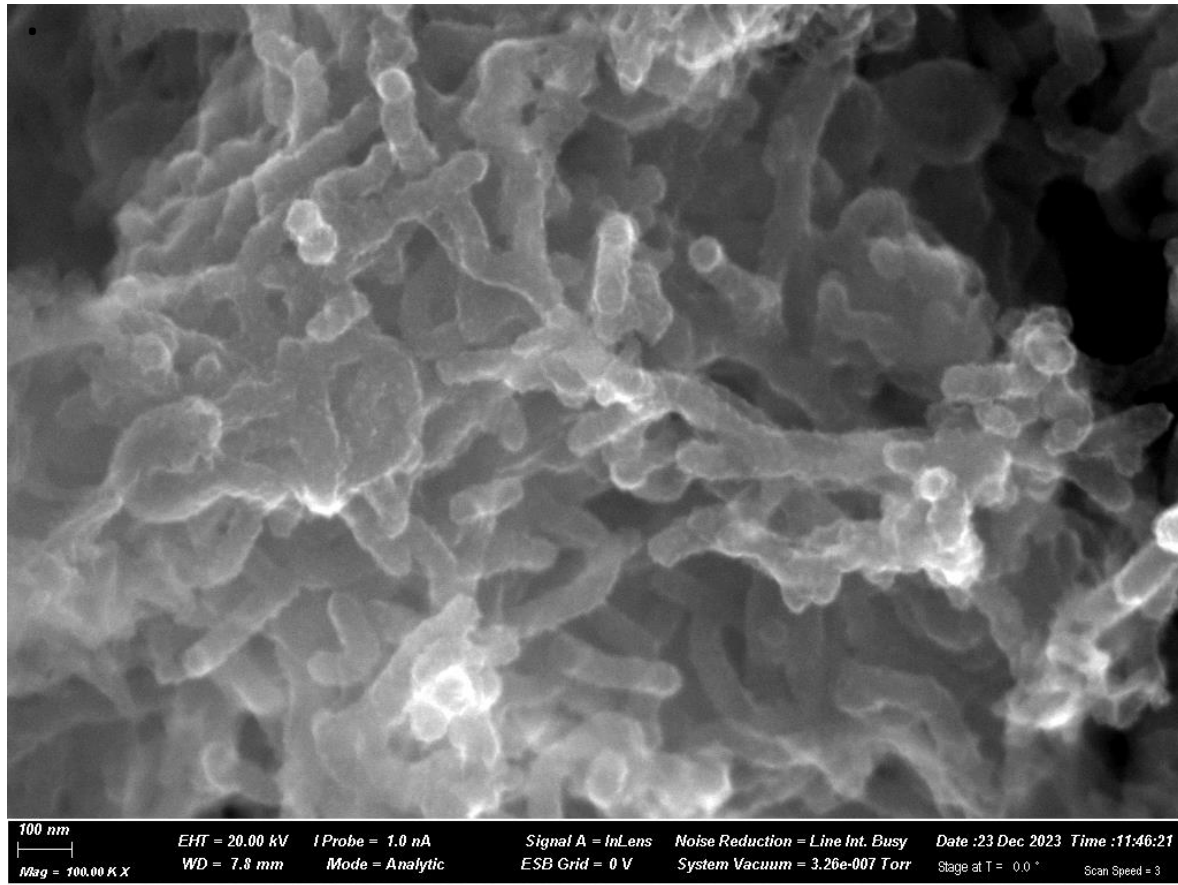
Равномерное распределение электрохимически активного компонента в матрице ТУ приводит к заметному повышению скоростной способности электродов и удельной емкости при высокой плотности тока. Стабильность ёмкости – 96 % за 1000 циклов заряда/разряда



Зависимость удельной емкости электродов от плотности тока разряда, R, (отн. ед.) – скоростная способность

Композитные электродные материалы на основе полианилина (ПАНИ)

Полианилин (ПАНИ) – проводящий азотсодержащий полимер, перспективный для использования в качестве электродного материала для СК, в сочетании с водными растворами кислотных электролитов (HCl).



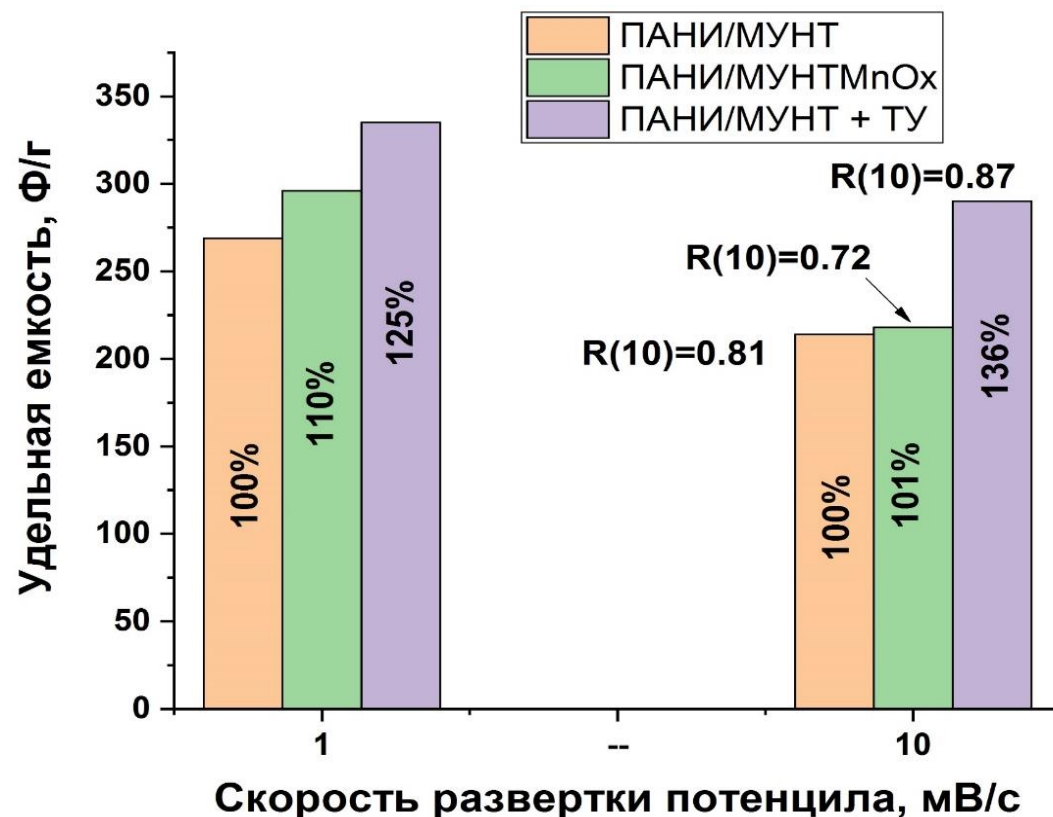
РЭМ изображение композита ПАНИ/МУНТ@MnOx

Характеристики ПАНИ:

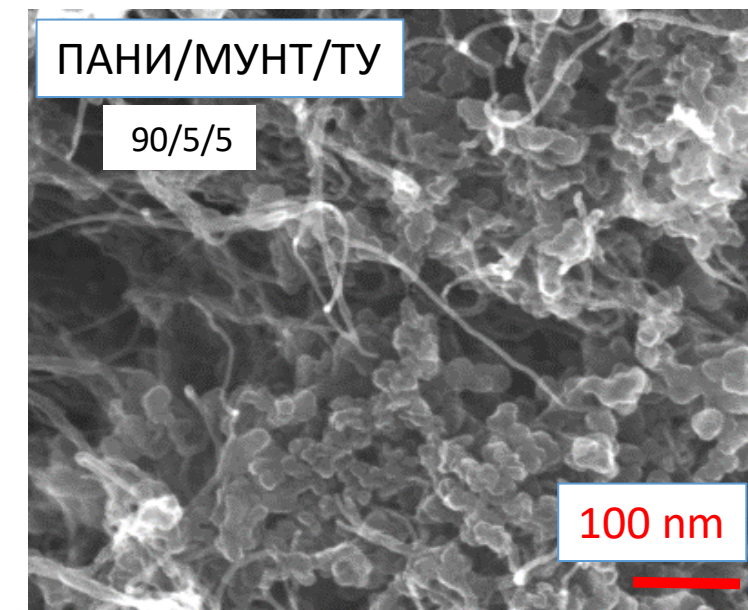
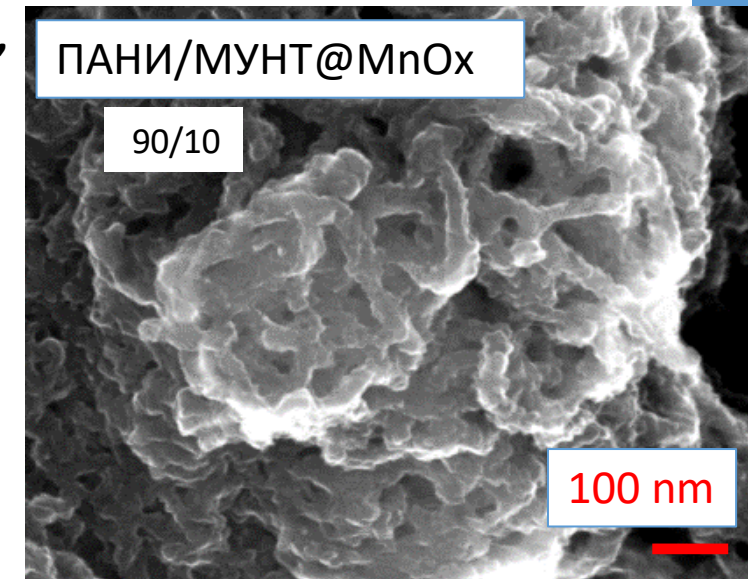
- Высокая удельная емкость (200 Ф/г);
- Высокая удельная электропроводность;
- **Низкая циклическая стабильность электрохимических характеристик;**
- **Низкая технологичность (сложности с изготовлением электродов)**

Композитные материалы на основе ПАНИ

- Отработана лабораторная технология получения композитов на основе ПАНИ и МУНТ, в том числе, декорированных оксидом марганца (*in situ* полимеризация);
- Показана перспектива использования мелкодисперсного ТУ в качестве наполнителя (повышение электрохимических характеристик при снижении стоимости материала);
- Получены материалы с максимальной удельной емкостью до 340 Ф/г и высокой скоростной способностью (значение емкости снижается на 13 % при увеличении “нагрузки” в 10 раз). Циклическая стабильность достигает 94 %

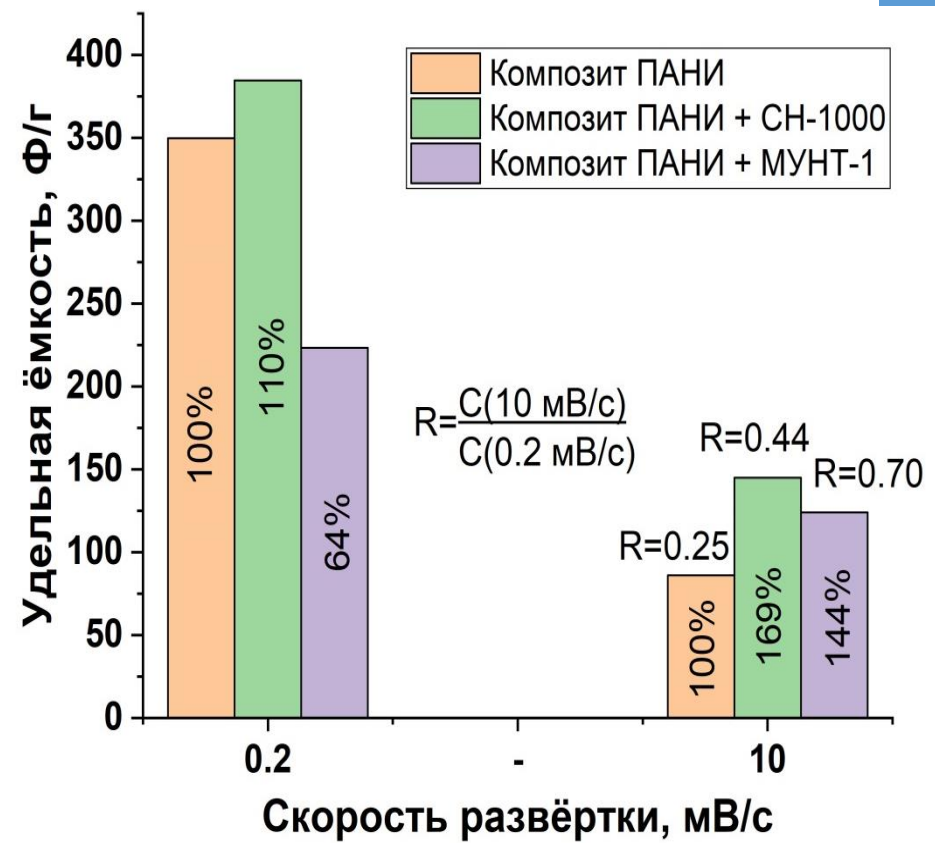


Удельная емкость электродов при различной скорости развертки потенциала. (R - скоростная способность)




Композитные материалы на основе ПАНИ с применением полимерного связующего

- Оработана лабораторная технология получения электродных материалов на основе ПАНИ с применением полимерного органического связующего (ПВДФ - поливинилиденфторид), позволяющая повысить механические характеристики электродов без снижения основных электрохимических свойств. Предложенный метод синтеза также позволяет увеличивать долю технического углерода в составе электрода (до 50 – 90 % масс.).
- Метод синтеза основан на возможности растворения ПАНИ и ПВДФ в органическом растворителе (NMP) с последующим распределением по поверхности углеродных наполнителей,
- Получены механические прочные электроды с максимальной удельной емкостью до 380 Ф/г. При этом, за счет увеличения доли ТУ в составе электродов обеспечивается значительное снижение стоимости материала



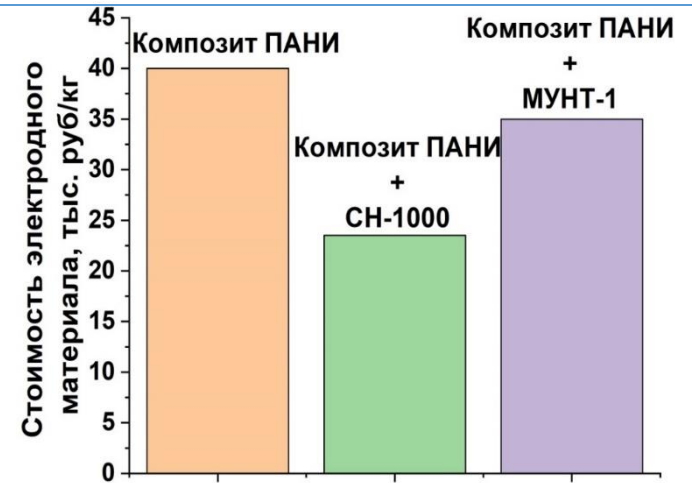
Удельная емкость электродов при различной скорости развертки потенциала. (R - скоростная способность)

ТУ «ОМСАРВ СН-1000» - новая разработка (уд. площадь поверхности свыше 1000 м²/г)

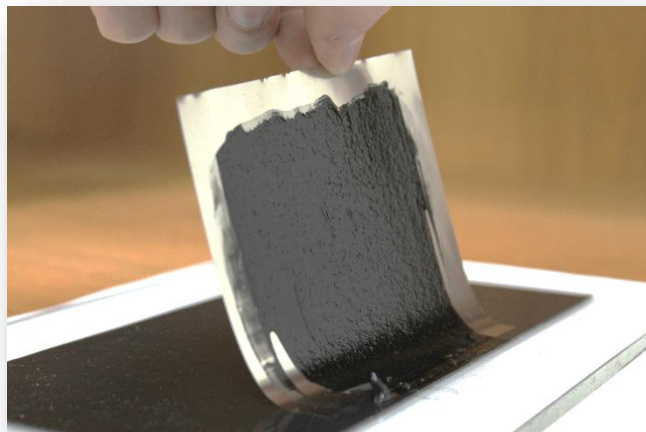

 ОМСКТЕХУГЛЕРОД + ЦНХТ ИК СО РАН
 OMSKTECHUGLEROD



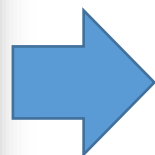
Гибкость



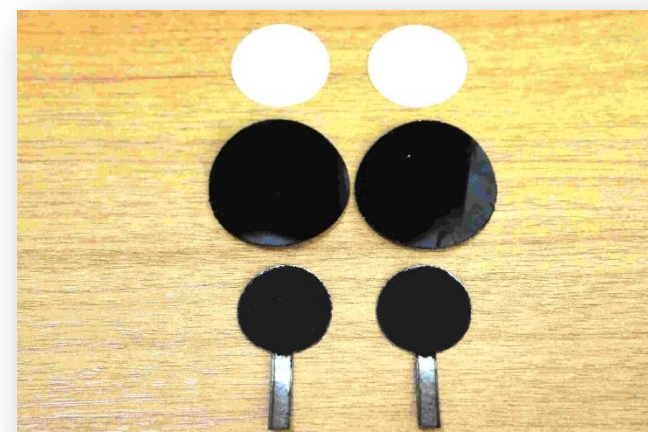
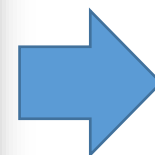
Снижение стоимости при увеличении емкости



Нанесение активного материала на токосъемник



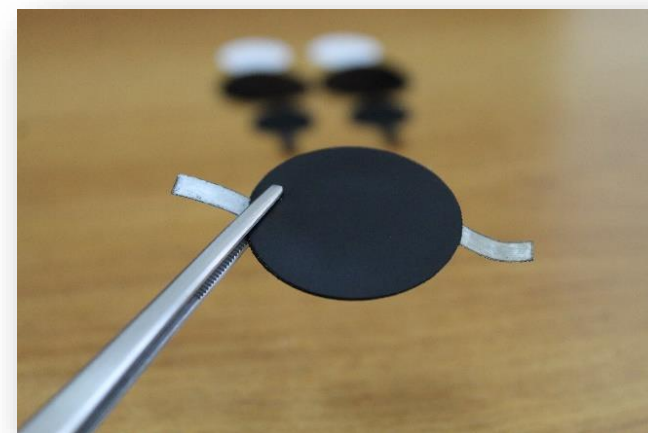
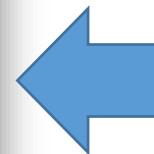
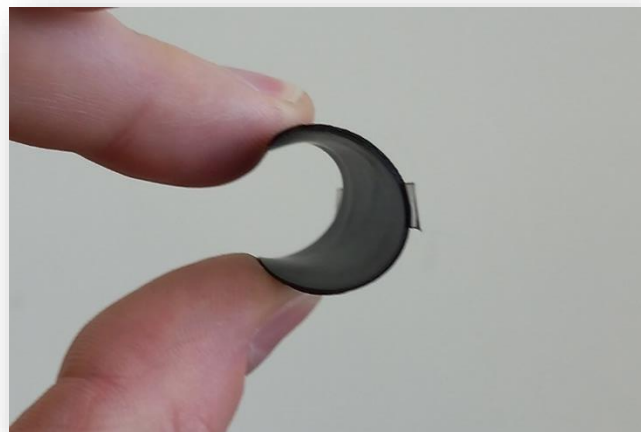
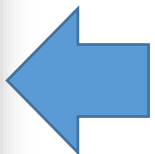
Нарезка электродов с помощью лазерного станка с ЧПУ



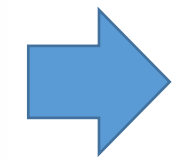
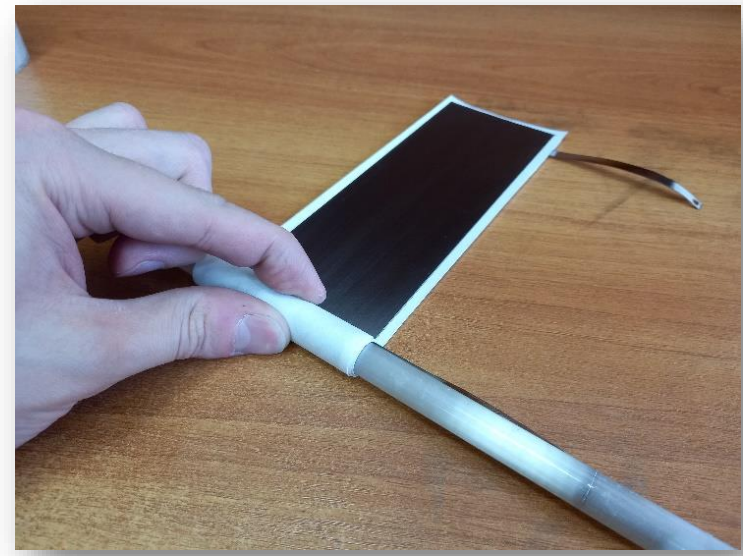
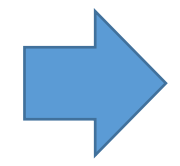
Компоненты ячейки



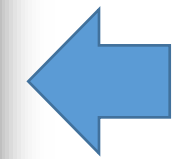
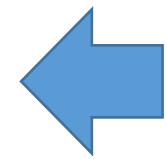
Питание светодиода с помощью ячейки

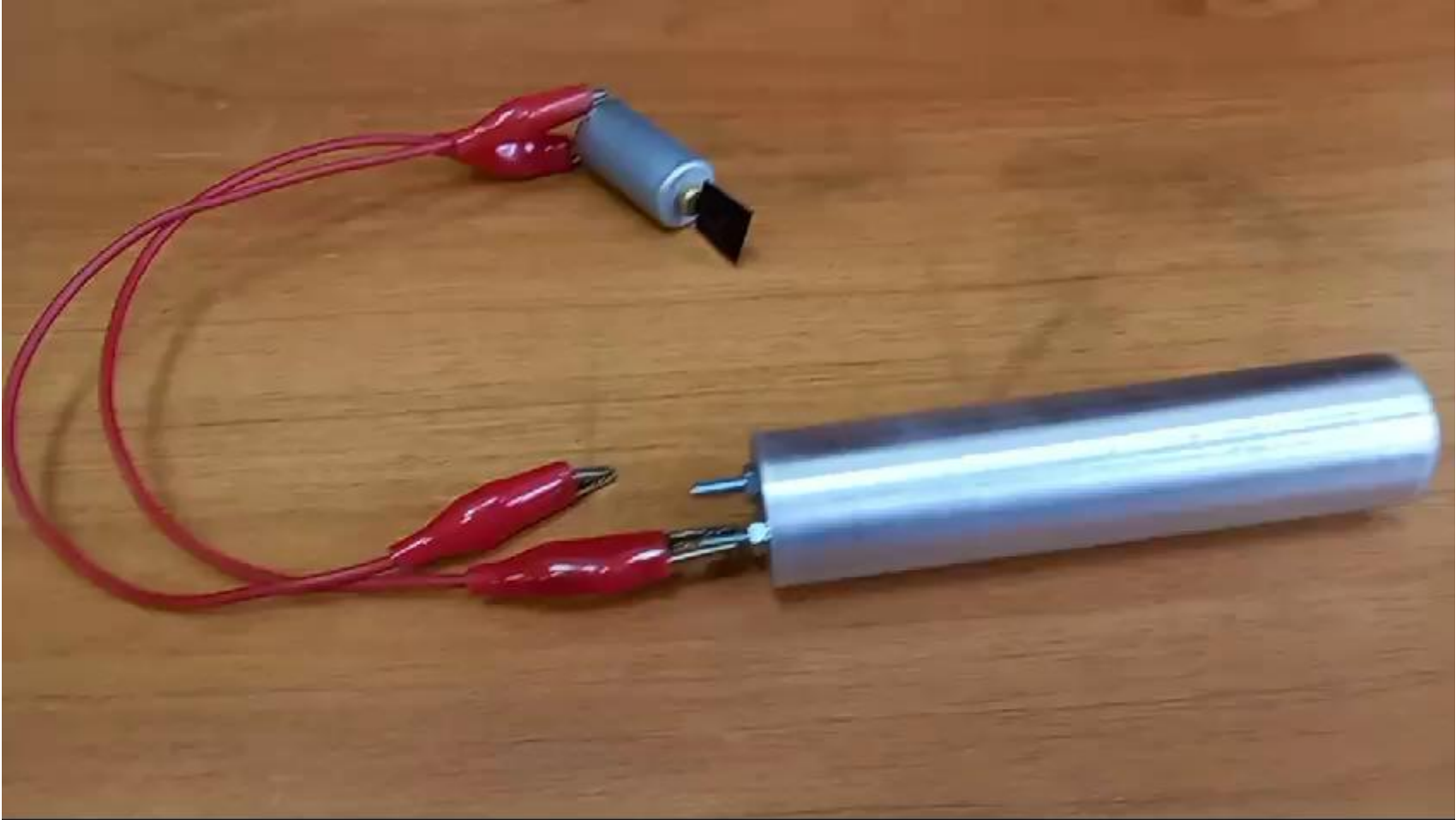


Ячейка в сборе



$U_{\max} = 2V$



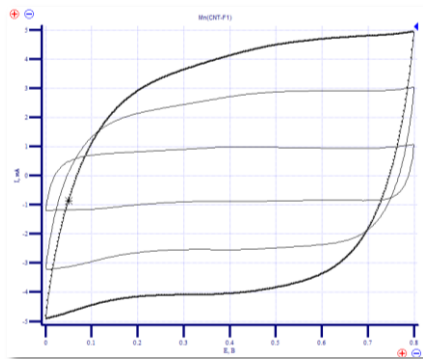


Программа расчёта характеристик суперконденсаторов

Измерение



Запись данных



Автоматический расчёт



Запись в файлы

```

ПАРАМЕТРЫ ГАЛЬВАНСТАТИКИ (МЕТОД ИНТЕГРАЛА)
ВНИМАНИЕ! Обнаружен гибридный режим работы! Загляните также в папку саморазряда
-----
Полное кол-во шагов циклирования: 21
Кол-во используемых в расчёте зарядных шагов: 11
Кол-во используемых в расчёте разрядных шагов: 10
Чтение данных произведено с шага №: 1
Верхняя граница шага данных №: 1000
Время циклирования, с: 7442,7
Масса электрода, мг: 7,8
Минимальное значение потенциала, В: 0
Максимальное значение потенциала, В: 0,8
Средний зарядный ток, мА: 0,854
Средний разрядный ток, мА: -1,93
Средний удельный зарядный ток, А/г: 0,11
Средний удельный разрядный ток, А/г: -0,247
Средняя зарядная ёмкость, Ф: 0,661058224
Средняя разрядная ёмкость, Ф: 0,630667354
Средняя удельная зарядная ёмкость, Ф/г: 84,751
Средняя удельная разрядная ёмкость, Ф/г: 80,598
Начальная зарядная ёмкость, Ф: 0,705016477
Конечная зарядная ёмкость, Ф: 0,429996004
Начальная разрядная ёмкость, Ф: 0,78034833
Конечная разрядная ёмкость, Ф: 0,593908183
Начальная удельная зарядная ёмкость, Ф/г: 90,387
Конечная удельная зарядная ёмкость, Ф/г: 55,126
Начальная удельная разрядная ёмкость, Ф/г: 89,788
Конечная удельная разрядная ёмкость, Ф/г: 76,142
Отношение средней разрядной к средней зарядной ёмкости: 0,951
Минимальная удельная зарядная ёмкость, Ф/г: 55,126
Минимальная удельная разрядная ёмкость, Ф/г: 66,741
Максимальная удельная зарядная ёмкость, Ф/г: 99,792
Максимальная удельная разрядная ёмкость, Ф/г: 91,607
Средний зарядный ESR, Ом: 54,534
Средний разрядный ESR, Ом: 12,929
Начальный зарядный ESR, Ом: 453,274
Конечный зарядный ESR, Ом: 21,886
Начальный разрядный ESR, Ом: 15,834
Конечный разрядный ESR, Ом: 11,112
Средняя энергия разряда, Вт*ч: 5,09558707409632e-005
Средняя удельная энергия разряда, Вт*ч/кг: 6,53280394114913
Средняя мощность разряда, Вт: 0,000899601019006827
Средняя удельная мощность разряда, Вт/кг: 115,333463985491
    
```

Некоторые возможности программы

Вычисление
эффективности

Определение токов
заряда / разряда

Расчёт удельной
мощности

Расчёт ёмкости

Построение
графиков

Определение
скоростей развёртки

Расчёт удельной
энергии

Расчёт внутреннего
сопротивления

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

- 1) Разработана лабораторная технология получения композитных материалов для электродов суперконденсаторов, обеспечивающая воспроизводимость морфологии, структуры, состава и электрохимических характеристик получаемых материалов.
- 2) Отработаны технологические процессы изготовления лабораторных образцов суперконденсаторов в различном исполнении, подтверждающие перспективность применения полученных электродных материалов в реальных устройствах.

Перспектива развития:

- 1) Проработка масштабирования лабораторной технологии получения электродных материалов до экспериментального (опытного) производства.
- 2) Проработка возможностей использования специализированного технологического оборудования для изготовления опытных образцов суперконденсаторов на основе получаемых материалов.

Благодарю за внимание!

Контактная информация:

г. Омск, ОНЦ СО РАН

Отдел ФНГ, Лаборатория ФНХИТ

Тел: (3812)56-01-74

Тел: +79136639018

E-mail: nesov55@mail.ru

Несов С.Н.