



ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ НАУКИ

ОМСКИЙ НАУЧНЫЙ ЦЕНТР

**Отдел физики наноматериалов и гетероструктур
(руководитель: д.ф.-м.н., профессор Болотов В.В.)**

**Получение электродных материалов для
суперконденсаторов на основе многостенных
углеродных нанотрубок, оксидов металлов и
полианилина**

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

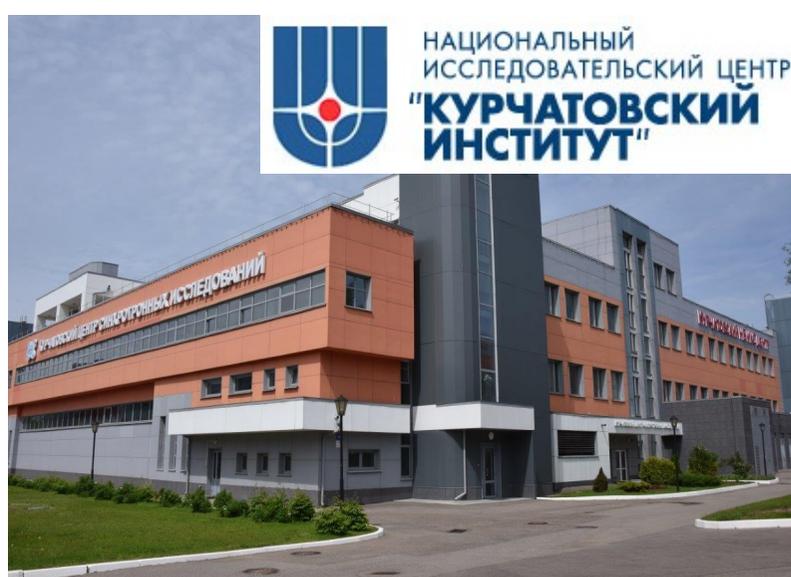
Ключевые предпосылки

исследование углеродных наноматериалов и композитов на их основе для сенсорных устройств в рамках выполнения государственного задания лаборатории Физики наноматериалов и гетероструктур ОНФ РАН под руководством д.ф.-м.н. Болотова В.В (2012 год);
изобретение оборудования для синтеза углеродных нанотрубок (производство ИНХ СО РАН);
разработка режимов синтеза композитных наноматериалов, в том числе, с применением ионных пучков различных видов воздействия (плазма, непрерывные и импульсные пучки наносекундной длительности);
исследование композитов с применением современного оборудования, доступного на конкурсной или договорной основе;

 **BESSY II**
Helmholtz-Zentrum Berlin



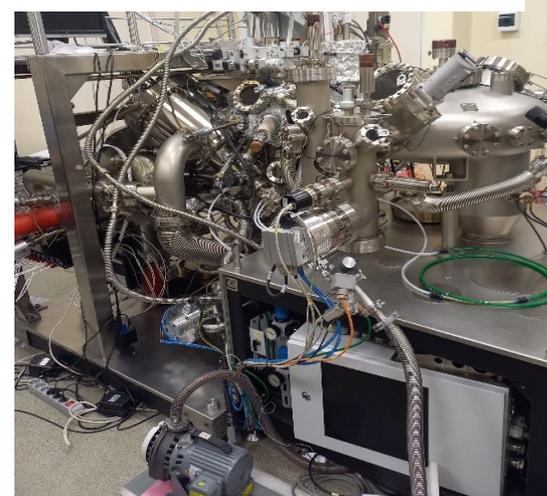
**БЕССЫ II станция RGBL
(2012, 2016, 2020)**



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

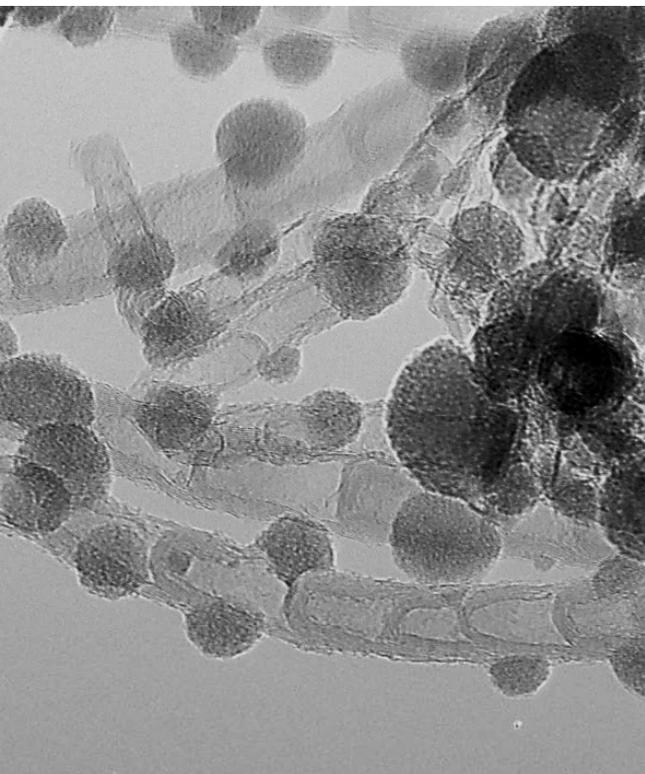


Санкт-Петербургский
государственный
университет



**Ресурсные центры Технополиса
СПбГУ (2023)**

Основные предпосылки



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)

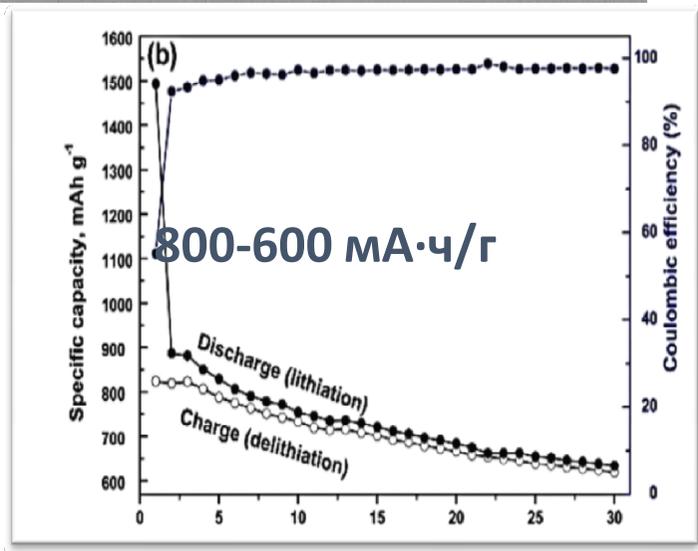


Journal of Alloys and
Compounds
Volume 793, 15 July 2019, Pages 723-731



2016 – 2017 гг

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



Организационные предпосылки

- 2024 гг

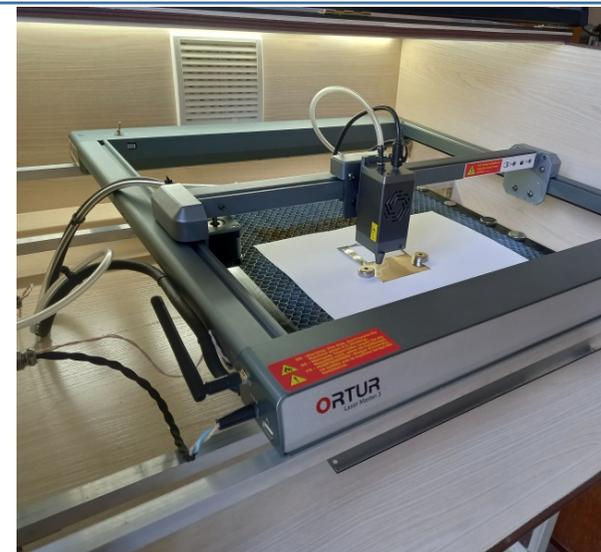
Выполнение работ по разработке электродных материалов для химических источников тока в рамках государственного задания ОНЦ СО РАН (№ 121021600004-7, руководитель д.ф.-м.н. В.В. Болотов)

19.2022 г

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

Численность в лаборатории: 8 человек (4 кандидата наук, 1 аспирант, средний возраст сотрудников – 38 лет).

Направление деятельности лаборатории нацелено на создание электродных материалов и экспериментальных образцов химических источников тока (суперконденсаторов) с высокой степенью готовности для перехода к экспериментальному производству.



Универсальность

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



1 – 10 000 F



1mA – 2500 A



1 – 30 000 USD



Сферы применения суперконденсаторов

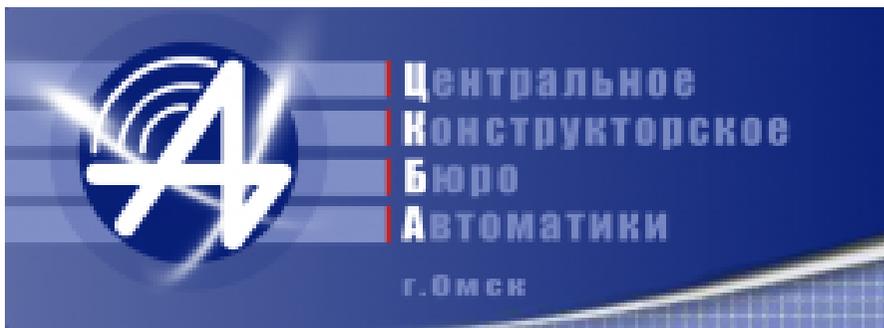
микроэлектроника специального и бытового назначения (преобразователи сигналов, резервные элементы питания);

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;

Универсальность разработок для региона



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

Производство углеродных материалов



ОМСКТЕХУГЛЕРОД
OMSKTECHUGLEROD

Омск



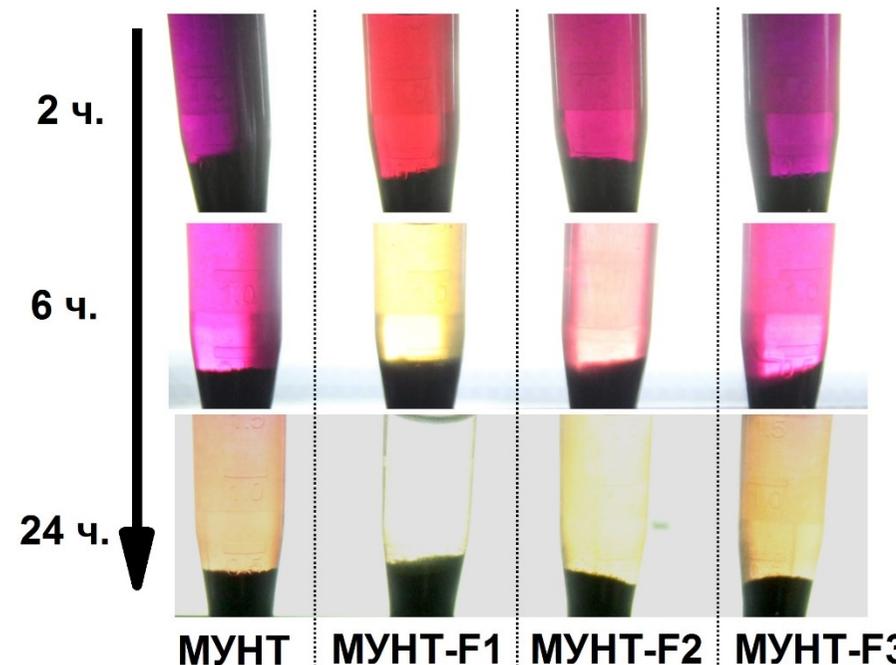
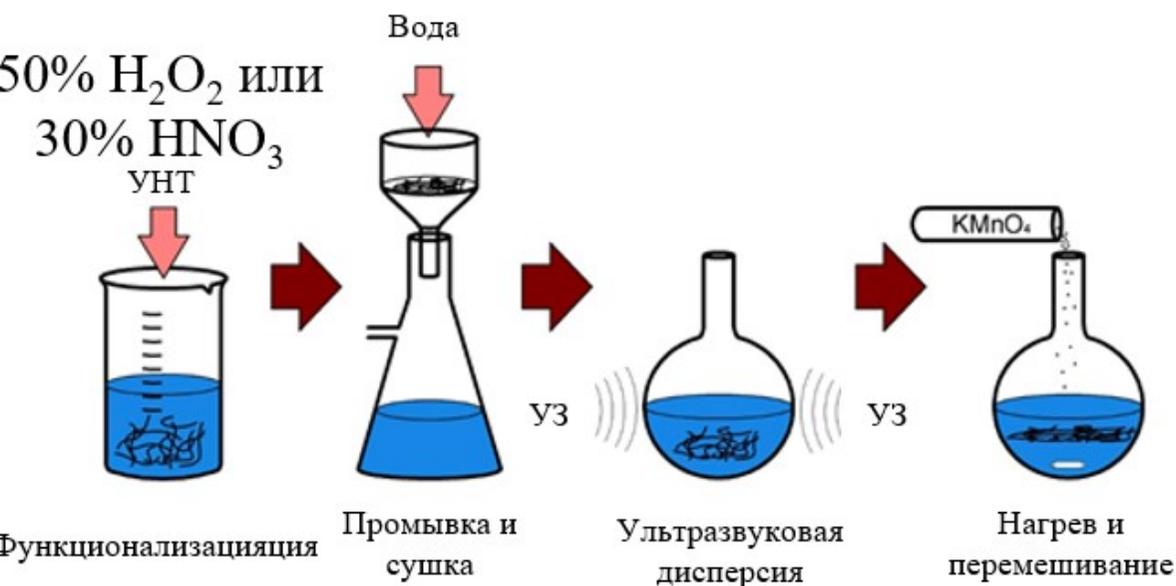
ИНСТИТУТ КАТАЛИЗА
ИМ. Г.К. БОРЕСКОВА

Новосибирск

Композиты на основе углеродных нанотрубок и оксида марганца

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

Термальный синтез с использованием $KMnO_4$



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

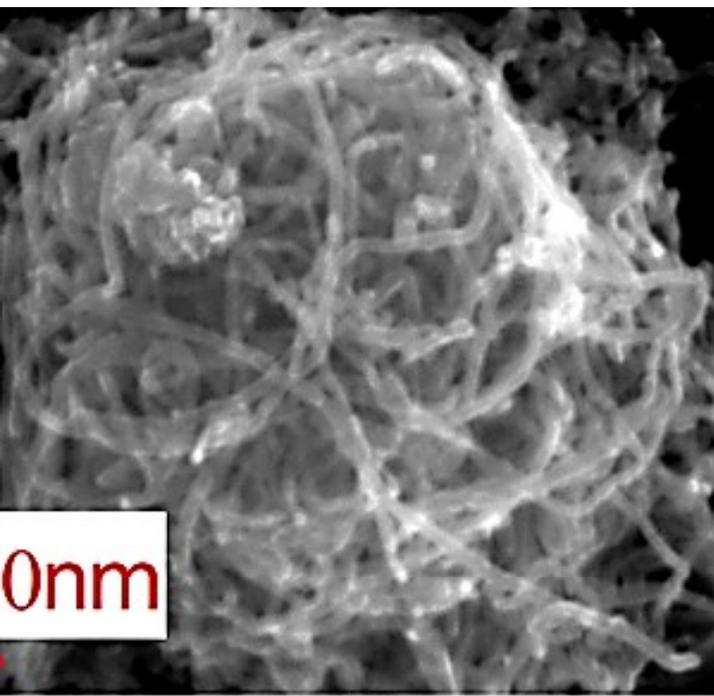
Отработаны методы функционализации МУНТ для оптимизации времени синтеза и состава формируемых композитов

Applied Sciences 2022, 12(24):12827

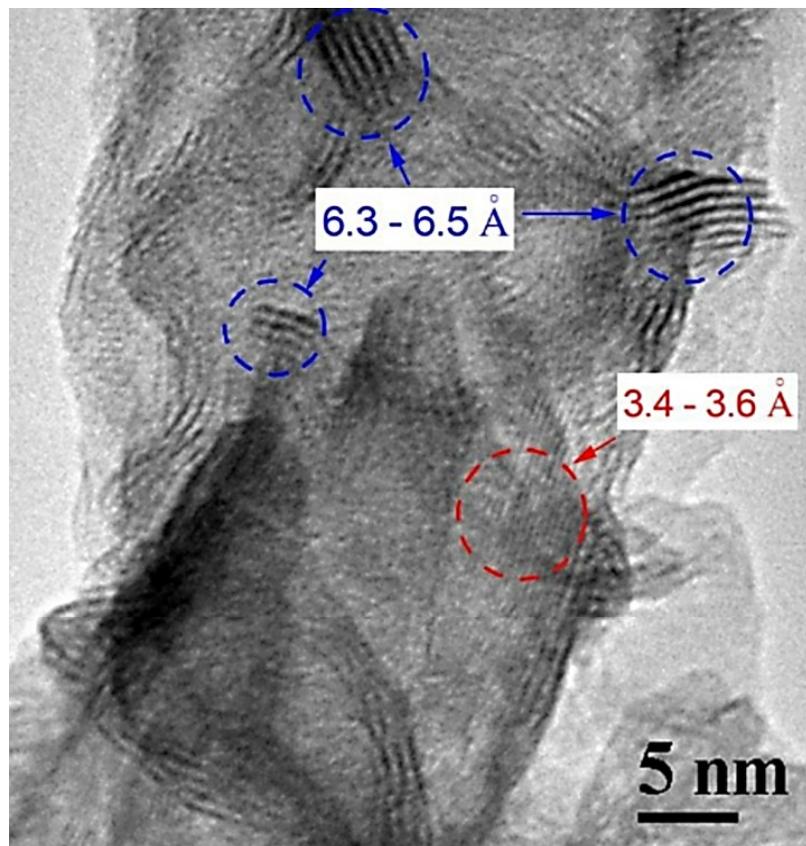
Физика твердого тела 2023, 65(8):1440

Синтез в Журнал технической физики 2023, 49(21):8

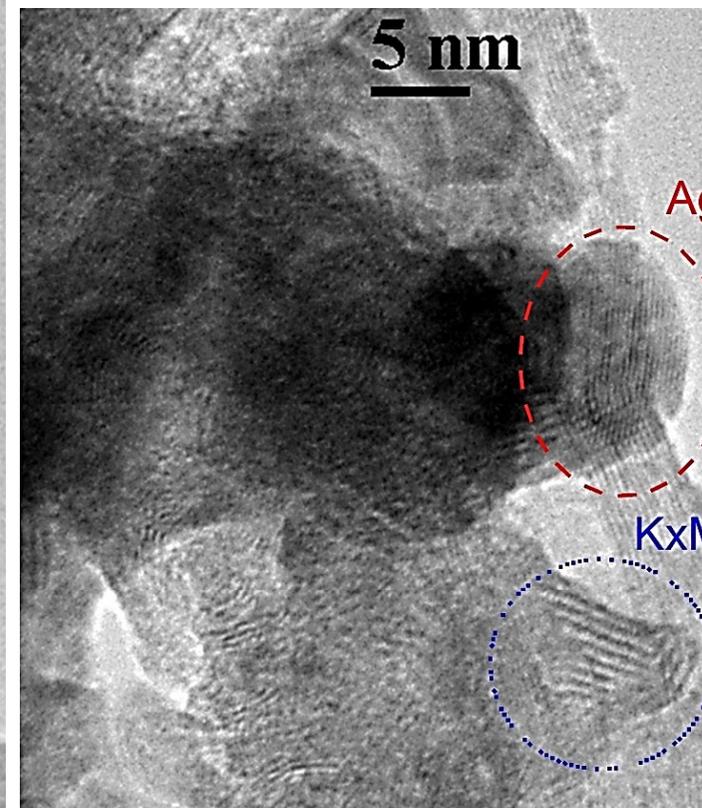
Композиты на основе углеродных нанотрубок и оксида марганца. Структура



SEM изображение композита
МУНТ/MnOx



ПЭМ изображение композита
МУНТ/MnOx



ПЭМ изображение композита
МУНТ/MnOx@Ag

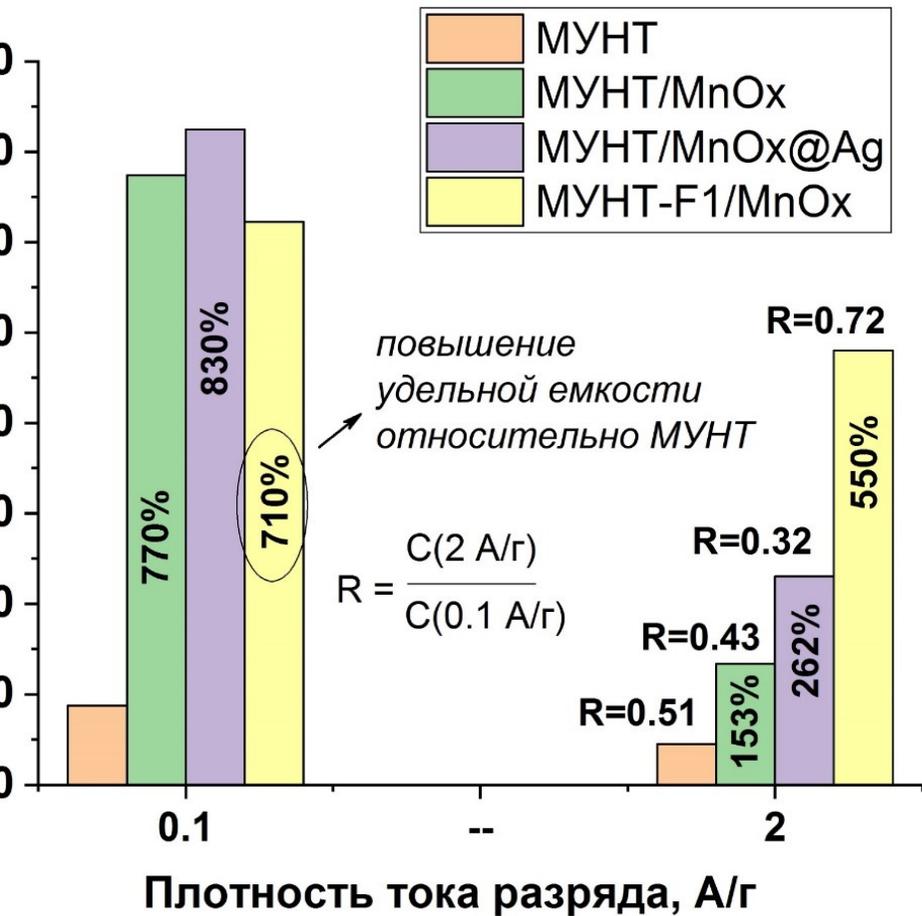
Изучены пористые материалы композиты, содержащие нанокристаллиты слоистого оксида калия марганца **KxMnO_2 (layered potassium manganese oxide)**. Вследствие высоких значений межплоскостного расстояния (до 6.5 нм) эти композиты перспективны в качестве электродного материала для гибридных суперконденсаторов, а также литий-ионных аккумуляторов.

Массовое содержание: МУНТ – 30 %; KxMnO_2 – 70 % (K/Mn, ат.% = 0.24 – 0.10)

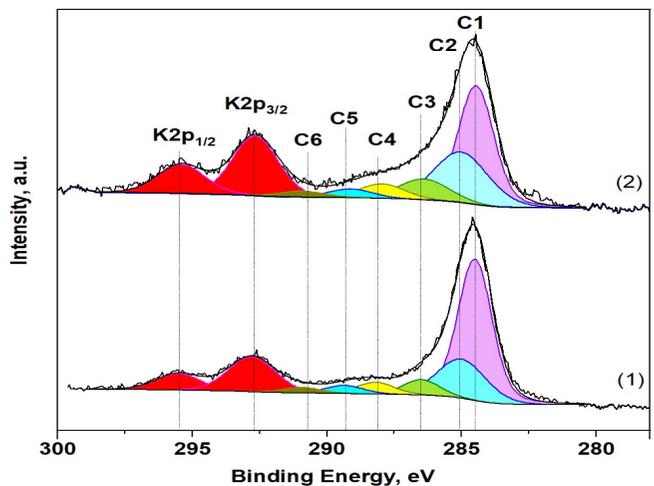
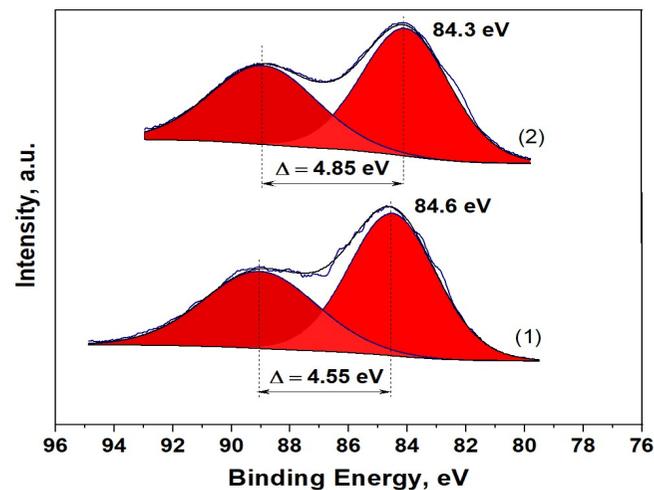
Композиты на основе углеродных нанотрубок и оксида марганца

Эффекты легирования и функционализации

Электролит 1M Na₂SO₄



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



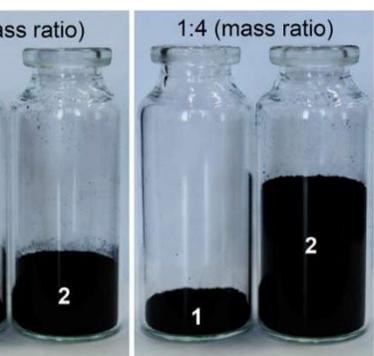
РФЭС спектры композитов на основе исходных и функционализированных МУНТ

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

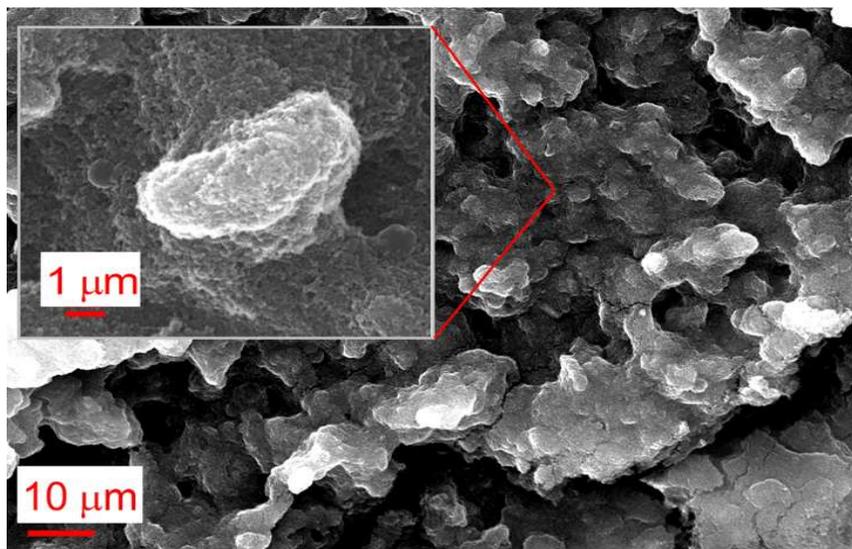
Проведение предварительной функционализации МУНТ (50% H₂O₂) обеспечивает двукратное сокращение времени синтеза композита, также снижение содержания калия в составе K_xMnO₂, что приводит к увеличению электропроводности материала и значительному увеличению скоростной способности (R=0.72). Удельная емкость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

Полимеры на основе углеродных нанотрубок и оксида марганца

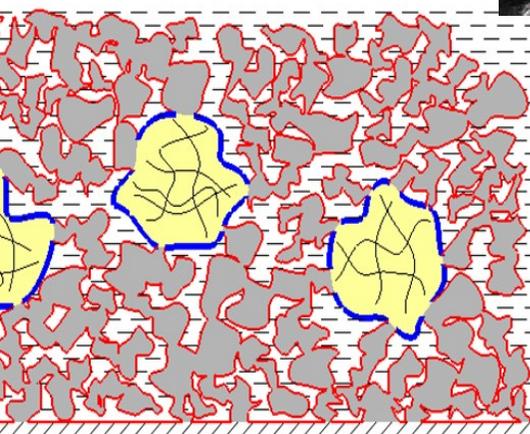
Активная добавка для повышения энерго-емкостных характеристик технического углерода (ТУ)



КОМПОЗИТ 2 - ТУ



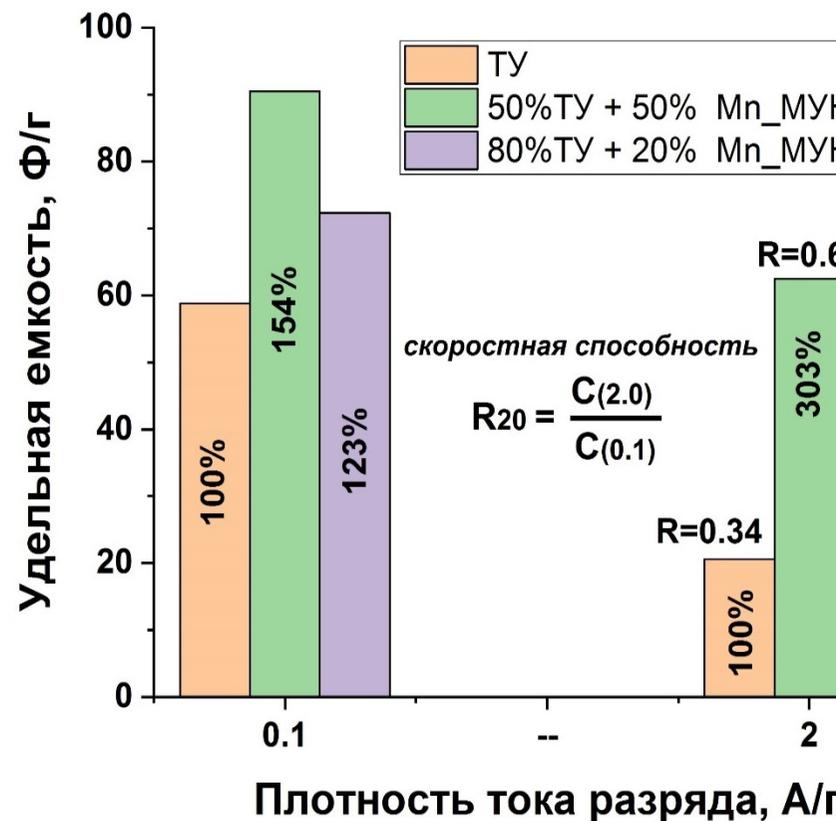
РЭМ изображение поверхности электрода на основе композита и ТУ



- CNT|MnO₂@Ag
- Carbon black
- High resistance contact

Равномерное распределение электрохимически активного компонента в матрице ТУ приводит к заметному повышению скоростной способности электродов и удельной емкости при высокой плотности тока.

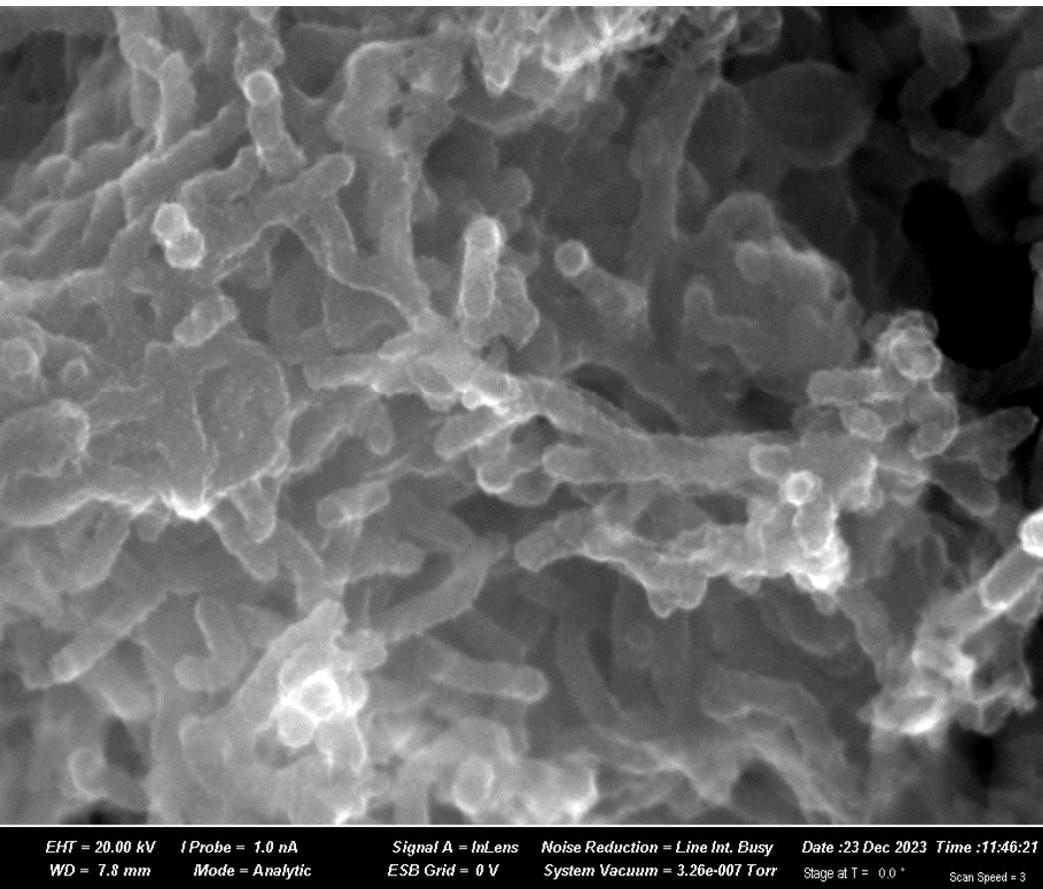
Стабильность ёмкости – 96 % за 1000 циклов заряда/разряда



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

Композитные электродные материалы на основе полианилина (ПАНИ)

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



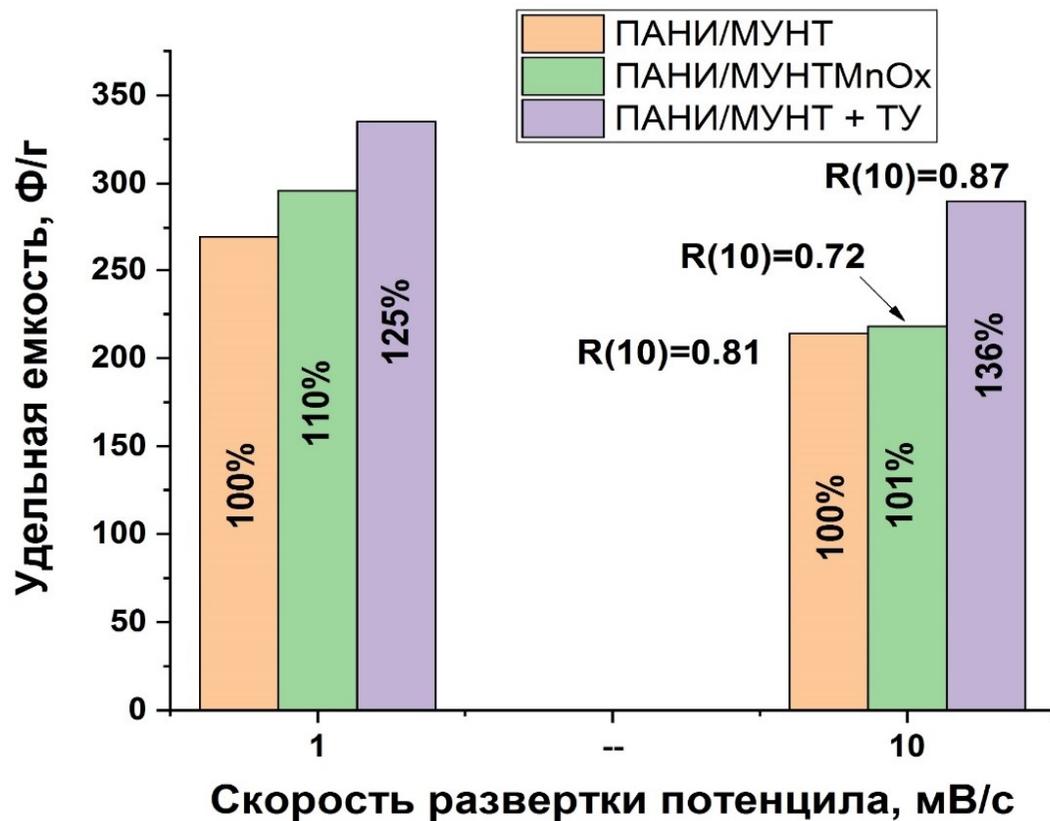
Характеристики ПАНИ:

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

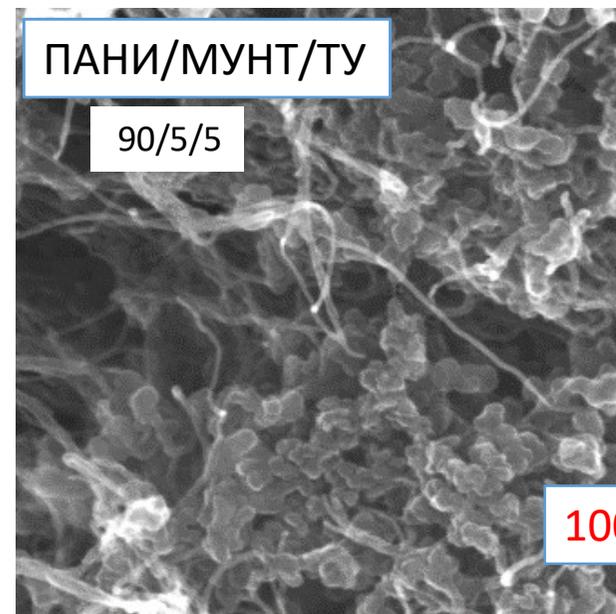
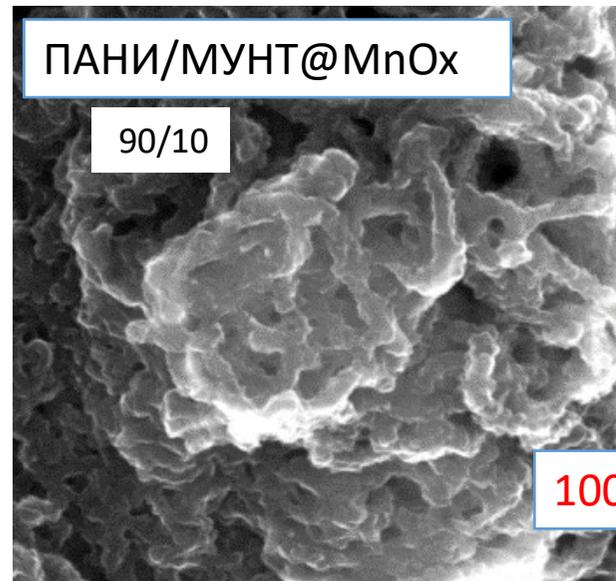
М изображение композита ПАНИ/МУНТ@MnOx

КОМПОЗИТНЫЕ МАТЕРИАЛЫ НА ОСНОВЕ ПАНИ

работана лабораторная технология получения композитов на основе ПАНИ и МУНТ, в том числе, декорированных оксидом марганца (*in situ* полимеризация); рассматривается перспектива использования мелкодисперсного ТУ в качестве наполнителя для улучшения электрохимических характеристик при снижении стоимости материала); разработаны материалы с максимальной удельной емкостью до 340 Ф/г и высокой циклической способностью (значение емкости снижается на 13 % при увеличении скорости разрядки в 10 раз). Циклическая стабильность достигает 94 %



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



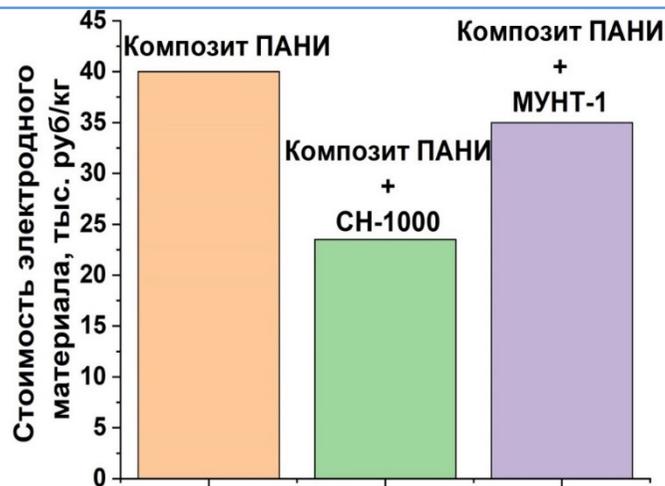
Композитные материалы на основе ПАНИ с применением полимерного связующего

Разработана 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 90 % масс.).

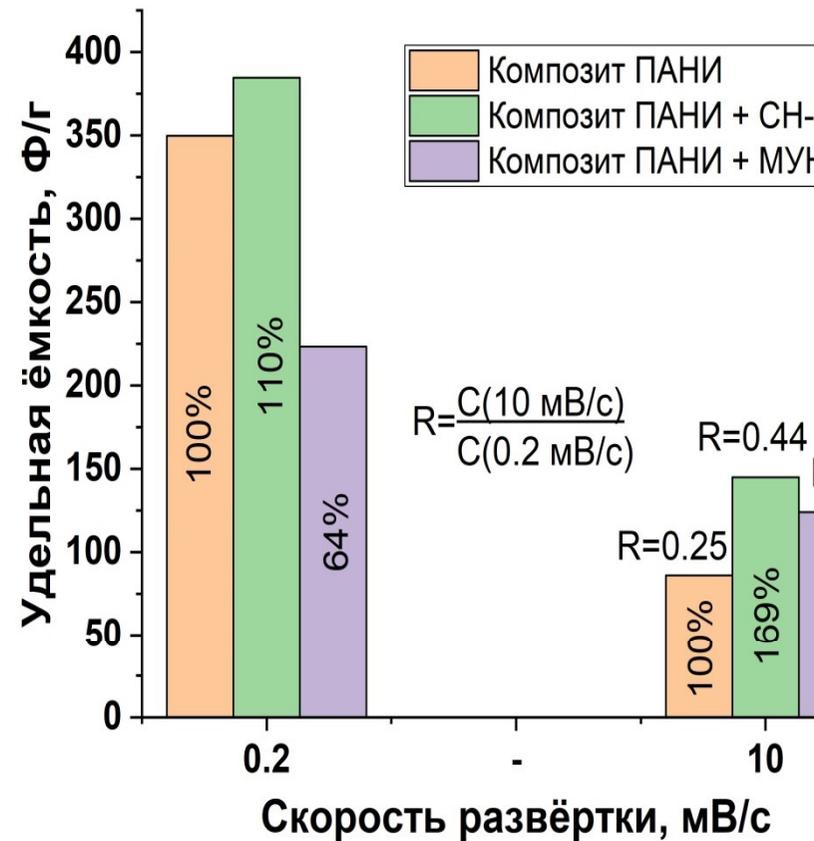
Метод синтеза основан на возможности растворения ПАНИ и ПВДФ в органическом растворителе (NMP) с последующим распределением по поверхности углеродных наполнителей, получены механически прочные электроды с максимальной удельной емкостью до 380 Ф/г. При этом, за счет увеличения доли ТУ в составе электродов обеспечивается значительное снижение стоимости материала



Гибкость



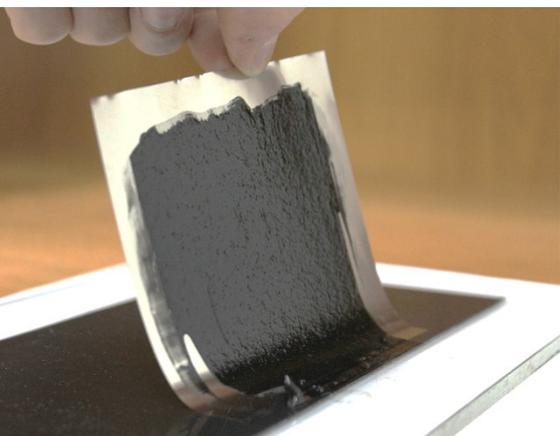
Снижение стоимости при увеличении емкости



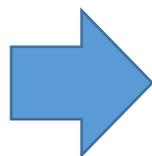
Удельная емкость электродов при различной скорости развертки потенциала (R - скоростная способность)

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

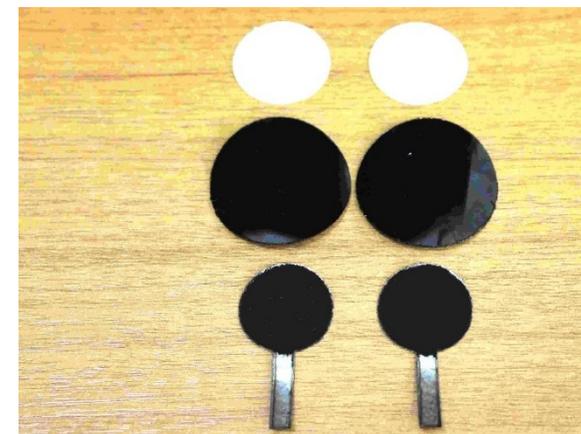
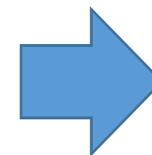
Экспериментальные образцы суперконденсаторов. Гибкие ячейки



Нанесение активного материала
на токосъемник



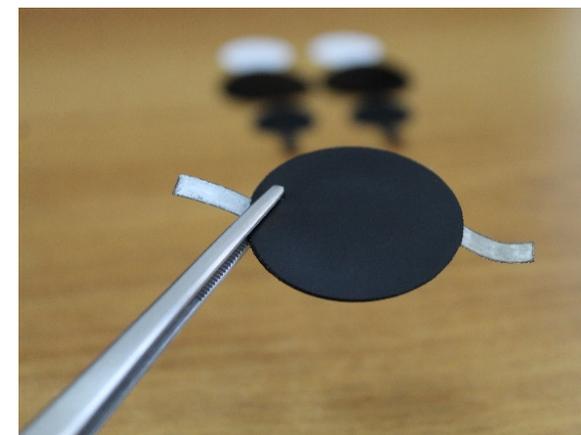
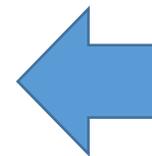
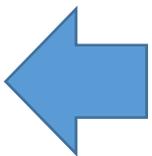
Нарезка электродов с помощью
лазерного станка с ЧПУ



Компоненты ячейки

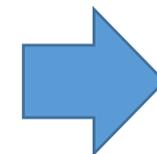
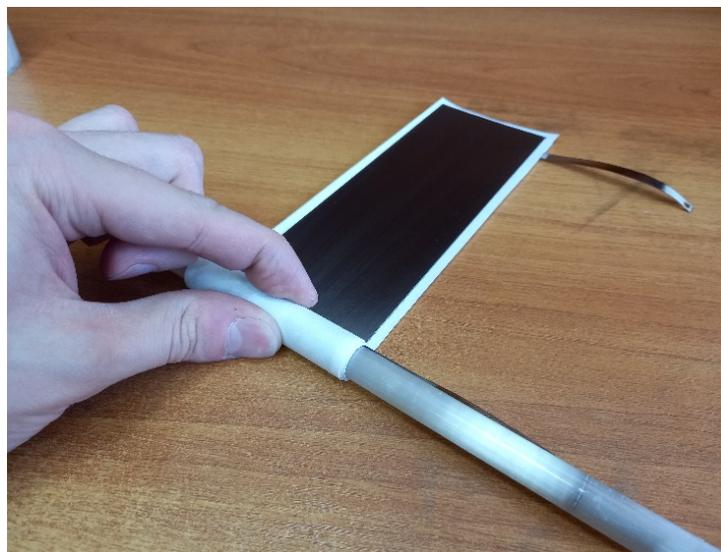
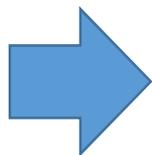


Загорание светодиода с помощью
ячейки

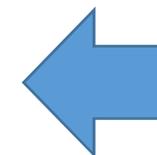
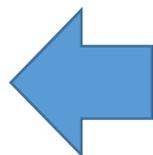


Ячейка в сборе

Экспериментальные образцы суперконденсаторов. Цилиндрические сборки в жестком корпусе



$U_{\max} = 2\text{В}$

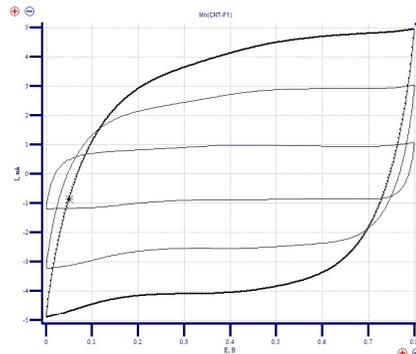


Программа расчёта характеристик суперконденсаторов

Измерение



Запись данных



Автоматический расчёт



Запись в файл

```
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: 0,661858224
Средняя разрядная ёмкость, Ф: 0,626667354
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: 0,429086804
Начальная разрядная ёмкость, Ф: 0,70034833
Конечная разрядная ёмкость, Ф: 0,593908183
Начальная удельная зарядная ёмкость, Ф/г: 90,387
Начальная удельная разрядная ёмкость, Ф/г: 55,126
Конечная удельная зарядная 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: 91,687
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 35,834
Конечный разрядный ESR, Ом 11,312
Средняя энергия разряда, Вт*ч 5,89558707409632e-005
Средняя удельная энергия разряда, Вт*ч/кг 6,53280394114913
Средняя мощность разряда, Вт 0,000899601019806827
Средняя удельная мощность разряда, Вт/кг 115,333463985491
```

Некоторые возможности программы

Вычисление
коэффициента
эффективности

Определение токов
заряда / разряда

Расчёт удельной
мощности

Расчёт ёмкости

Построение
графиков

Определение
скоростей развёртки

Расчёт удельной
энергии

Расчёт внутреннего
сопротивления

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

разработана лабораторная технология получения композитных материалов для электродов суперконденсаторов, обеспечивающая воспроизводимость морфологии, структуры, состава и электрохимических характеристик получаемых материалов.

работаны технологические процессы изготовления лабораторных образцов суперконденсаторов различного исполнении, подтверждающие перспективность применения полученных электродных материалов в реальных устройствах.

Перспектива развития:

доработка масштабирования лабораторной технологии получения электродных материалов до экспериментального (опытного) производства.

доработка 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 ФНХ

Тел: (3812)56-01-74

Тел: +79136639018

E-mail: nesov55@mail.ru

Несов С.Н.