

НАНОМАТЕРИАЛЫ И НАНОТЕХНОЛОГИИ / NANOMATERIALS AND NANOTECHNOLOGY

Известия высших учебных заведений. Материалы электронной техники. 2023. Т. 26, № 3. С. 217—233.

DOI: 10.17073/1609-3577j.met202305.528

УДК 620.92+621.315

Состояние и перспективы развития мобильных источников тока

© 2023 г. В. В. Слепцов¹, Л. В. Кожитов², А. О. Дителева¹✉,
Д. Ю. Кукушкин¹, А. В. Попкова³

¹ *Московский авиационный институт,
Волоколамское ш., д. 4, Москва, 125993, Российская Федерация*

² *Национальный исследовательский технологический университет «МИСИС»,
Ленинский просп., д. 4, стр. 1, Москва, 119049, Российская Федерация*

³ *АО «НИИ НПО «ЛУЧ»,
ул. Железнодорожная, д. 24, Подольск, 142103, Российская Федерация*

✉ Автор для переписки: anna.diteleva@mail.ru

Аннотация. Разработаны физико–химические основы базовых конструкций и технологий производства перспективных электролитических ячеек для накопления электрической энергии с удельной энергоемкостью для многоразовых ячеек — 350—500 Вт·ч/кг на первом этапе и 1000 Вт·ч/кг на втором. Наряду с традиционными химическими источниками тока и ионисторами появляются сверхъемкие конденсаторные структуры с тонким диэлектриком в двойном электрическом слое и гибридные конденсаторы, в которых энергия накапливается как в двойном электрическом слое, так и за счет протекания электрохимических процессов. Такой подход позволяет снизить внутреннее сопротивление электролитических ячеек, что приводит к уменьшению тепловыделения в процессе работы и, соответственно увеличению удельной энергоемкости, безопасности эксплуатации, снижению времени зарядки, а также обеспечению роста удельной мощности. Перспективным анодом является наноструктурированный электродный материал, который представляет собой матрицу на основе углерода, заполненную наноструктурированным химически активным материалом. Перспективными материалами для заполнения углеродной матрицы являются Li и его сплавы, Si, Al, Na, Sn, Mg, Zn, Ni, Co, Ag, а также ряд других материалов и их соединений. Исследовано влияние на удельную энергоемкость удельной площади углеродного материала, диэлектрической проницаемости, добавления химически активного вещества. Рассчитаны теоретические значения удельной энергоемкости гибридных конденсаторов с металл–воздушной системой. Разработан тонкопленочный технологический комплекс, обеспечивающий создание нового поколения электродных материалов, конструкция которых представляет собой углеродную матрицу с высокоразвитой поверхностью, в которой находится туннельнотонкий диэлектрик, на поверхности которого размещен химически активный материал.

Ключевые слова: гибридный конденсатор, источники тока, накопители энергии, углеродный материал, электродные материалы, наноструктурирование, наночастицы, углеродная матрица, химический активный материал

© 2023 National University of Science and Technology “MISIS”.

This is an open access article distributed under the terms of the Creative Commons Attribution License (CC-BY 4.0), which permits unrestricted use, distribution, and reproduction in any medium, provided the original author and source are credited.

Благодарности: Работа выполнена в рамках государственного задания Минобрнауки России, номер темы FSFF–2023–0008.

Для цитирования: Слепцов В.В., Кожитов Л.В., Дителева А.О., Кукушкин Д.Ю., Попкова А.В. Состояние и перспективы развития мобильных источников тока. *Известия высших учебных заведений. Материалы электронной техники*. 2023; 26(3): 217–233. <https://doi.org/10.17073/1609-3577j.met202305.528>

Status and prospects for the development of mobile power sources

V. V. Sleptsov¹, L. V. Kozhitov², A. O. Diteleva¹✉,
D. Yu. Kukushkin¹, A. V. Popkova³

¹ *Moscow Aviation Institute,
4 Volokolamskoe Highway, Moscow 125993, Russian Federation*

² *National University of Science and Technology “MISIS”,
4–1 Leninsky Ave., Moscow 119049, Russian Federation*

³ *JSC “Research Institute NPO” LUCH”,
24 Zheleznodorozhnaya Str., Podolsk 142103, Russian Federation*

✉ Corresponding author: anna.diteleva@mail.ru

Abstract. The physicochemical foundations of the basic structures and technologies for the production of promising electrolytic cells for the accumulation of electrical energy with a specific energy intensity for reusable cells of 350–500 W·h/kg at the first stage and 1000 W·h/kg at the second stage have been developed. Along with traditional chemical current sources and ionistors, supercapacitive capacitor structures with a thin dielectric in a double electric layer and hybrid capacitors appear, in which energy is accumulated both in a double electric layer and due to electrochemical processes. This approach makes it possible to reduce the internal resistance of electrolytic cells, which leads to a decrease in heat generation during operation and, accordingly, an increase in specific energy consumption, operational safety, a decrease in charging time, and an increase in specific power. A promising anode is a nanostructured electrode material, which is a carbon-based matrix filled with a nanostructured reactive material. Promising materials for filling the carbon matrix are Li and its alloys, Si, Al, Na, Sn, Mg, Zn, Ni, Co, Ag, and a number of other materials and their compounds. The influence of the specific area of the carbon material, dielectric constant, addition of a chemically active substance on the specific energy consumption has been studied. The theoretical values of the specific energy capacity of hybrid capacitors with a metal–air system are calculated. A thin-film technological complex has been developed that ensures the creation of a new generation of electrode materials, the design of which is a carbon matrix with a highly developed surface, in which there is a tunnel–thin dielectric, on the surface of which a chemically active material is placed.

Keywords: hybrid capacitor, current sources, energy storage devices, carbon material, electrode materials, nanostructuring, nanoparticles, carbon matrix, chemically active material

Acknowledgments: The work was carried out within the framework of the state task of the Ministry of Education and Science of Russia, No. FSFF–2023–0008.

For citation: Sleptsov V.V., Kozhitov L.V., Diteleva A.O., Kukushkin D.Yu., Popkova A.V. Status and prospects for the development of mobile power sources. *Izvestiya vuzov. Materialy elektronnoi tekhniki* = *Materials of Electronics Engineering*. 2023; 26(3): 217–233. <https://doi.org/10.17073/1609-3577j.met202305.528>

Введение

Для стабильного развития транспорта на электродвигателях, систем индивидуального обеспечения электроэнергией жилых и промышленных помещений, систем безопасности и ряда других областей применения эксперты называют необходимую удельную энергоёмкость для много-разовых источников электрической энергии — 350—500 Вт·ч/кг на первом этапе и 1000 Вт·ч/кг на втором. В настоящее время наиболее энергоёмкими источниками тока, которые производятся по толстоплёночной технологии, являются литиевые химические источники тока (**ЛИТ**), максимальная энергоёмкость которых составляет 260 Вт·ч/кг [1—3]. Эта технология основывается на формировании электродов электролитической ячейки за счёт нанесения химически активного материала толщиной 200—400 мкм на металлическую фольгу, которая выполняет роль токосъёмников [4—8]. В течение последних 10 лет наблюдается стагнация роста удельной энергоёмкости, а за последний год прослеживается тенденция существенного снижения удельной энергоёмкости в целях повышения уровня безопасности и долговременности функционирования. Поэтому можно сделать предположение о том, что существующая толстоплёночная технология практически исчерпала свой ресурс по увеличению энергоёмкости, безопасности эксплуатации и снижению времени зарядки. Это означает, что для достижения указанных величин необходимо использовать новые технологии, материалы и конструкции, которые обеспечат рост удельной энергоёмкости в 2—4 раза по сравнению с серийно выпускаемыми химическими источниками тока (**ХИТ**) [9—12]. В дорожной карте, характеризующей этапы развития

перспективной элементной базы, показано, что на первом этапе рост функциональных характеристик ХИТ в период с 2020 до 2025 г. будет расти за счёт увеличения удельной энергоёмкости анода [13]. При этом принципиально меняется конструкция анода, которая представляет собой углеродную матрицу с высокой удельной поверхностью (500—2000 м²/г), заполненную наночастицами материалов (Si, Ge, Sn, P и Sb) [1, 6—18]. На рис. 1 показан пример такой эластичной матрицы на основе графена с наполнителем в виде наночастиц кремния, используемой в качестве анода для ХИТ и зависимость энергоёмкости ХИТ с таким анодом от количества циклом (рис. 2) [1, 2, 17, 18].

Таким образом, перспективным анодом для ХИТ является наноструктурированный электродный материал, который представляет собой матрицу на основе углерода, заполненную наноструктурированным химически активным материалом. В связи с тем, что гибкая матрица имеет высокую удельную поверхность, накопление энергии в электродном материале происходит по двум механизмам (за счёт протекания электрохимической реакции и в двойном электрическом слое (**ДЭС**)). В результате электрохимическая ячейка источников тока 3—5-го поколения представляет собой гибридный конденсатор. Дальнейший рост удельной энергоёмкости ХИТ до 500 Вт·ч/кг и выше в дорожной карте связан с созданием металл-сернистых и металл-воздушных ХИТ, где такой анод соединяется с катодом, обеспечивающим движение к нему кислорода или серы соответственно. Во всех случаях появляются электродные материалы, представляющие собой углеродную матрицу с высокой удельной поверхностью, которая заполняется функциональными материалами в виде химически активных и сопутствующих материалов.

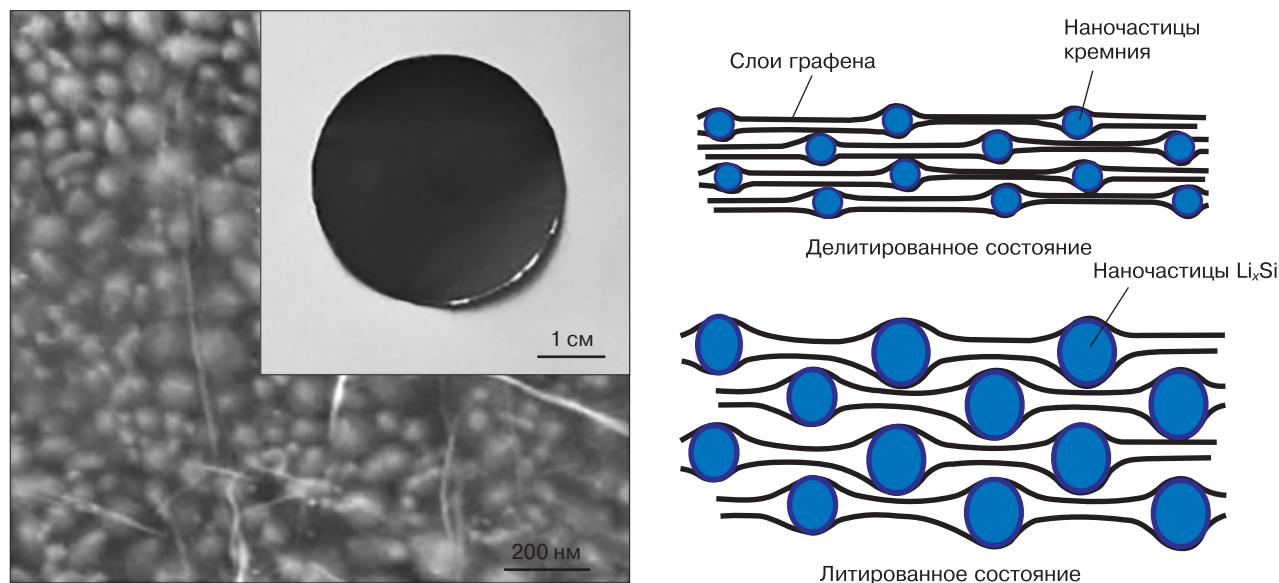


Рис. 1. Внешний вида анода на основе углеродной матрицы с высокой удельной поверхностью с наночастицами кремния
Fig. 1. Appearance of high specific surface area carbon matrix anode with silicon nanoparticles

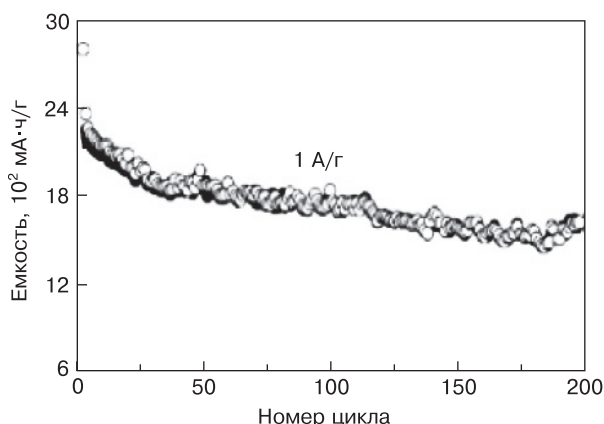


Рис. 2. Зависимость энергоемкости ХИТ с анодом на основе углеродной матрицы с высокой удельной поверхностью с наночастицами кремния от количества циклов

Fig. 2. Energy capacity of high specific surface area carbon matrix CCS with silicon nanoparticles as a function of number of cycles

Перспективными материалами для заполнения углеродной матрицы являются Li и его сплавы, Si, Al, Na, Sn, Mg, Zn, Ni, Co, Ag и ряд других материалов и их соединений [19—28]. Появление нового поколения электродных материалов приводит к существенному увеличению конструкций электрохимических ячеек, в которых накапливается электрическая энергия. Наряду с традиционными ХИТ и ионисторами появляются сверхъёмкие конденсаторные структуры (СКС) с тонким диэлектриком в двойном электрическом слое и гибридные конденсаторы, в которых энергия накапливается как в ДЭС, так и за счет протекания электрохимических процессов. Такой подход позволяет снизить внутреннее сопротивление электролитических ячеек, что позволит уменьшить снижение тепловыделения в процессе работы и, соответственно увеличить удельную энергоемкости, безопасность эксплуатации, снизить время зарядки, а также обеспечить рост удельной мощности.

В связи с тем, что при рассмотрении источников тока, в которых интегрированы механизмы накопления энергии в ДЭС и за счет протекания электрохимического процесса, появляется большой спектр конструктивных решений электролитических ячеек (ХИТ, ионисторы, сверхъёмкие конденсаторы с туннельнотонким диэлектриком в ДЭС, гибридные конденсаторы), возникает необходимость создания физических и математических моделей, которые позволят определить основные конструктивные, материаловедческие и технологические основы перспективной элементной базы.

Теоретический анализ перспективных конструкций электролитических ячеек

Теоретическое рассмотрение процесса накопления электрической энергии в электродных материалах гибридных конденсаторов на основе

термодинамического подхода, заключающегося в суммировании всех видов энергии в системе, позволяет записать формулу баланса энергии в гибридном конденсаторе в следующем виде:

$$\frac{CU_k^2}{2} + \sum M_i N_i = I_n U_n t + I_k^2 R_{ESR} t, \quad (1)$$

где C — емкость; U_k — напряжение на конденсаторе; $M_i N_i$ — произведение химического потенциала на число частиц; I_n — ток в нагрузке; U_n — напряжение в нагрузке; t — время разрядки или зарядки; I_k — ток в конденсаторе; R_{ESR} — электрическое сопротивление конденсаторной структуры.

Уравнение (1) характеризует идеальный конденсатор, в котором отсутствуют токи утечки. Для упрощения ситуации можно рассматривать работу такого конденсатора при минимальных временах зарядки и разрядки. После несложных преобразований уравнения (1) энергия конденсатора E_k определяется формулой:

$$E_k = \left(\frac{\varepsilon \varepsilon_0}{2d} U_k^2 + i U_k t - I_k^2 \frac{R_{ESR}}{S^2} t \right) S, \quad (2)$$

где ε — диэлектрическая проницаемость; ε_0 — относительная диэлектрическая проницаемость; i — скорость электрохимической реакции; U_k — напряжение на конденсаторе; t — время разрядки или зарядки; I_k — ток в конденсаторе; R_{ESR} — электрическое сопротивление конденсаторной структуры; S — площадь поверхности; d — толщина двойного электрического слоя.

Скорость электрохимической реакции (А/см² или А/м²): принято относить к единице поверхности и определять ее как плотность тока

$$i = \frac{I}{S}.$$

Видно, что удельная энергоемкость гибридного конденсатора определяется суммой взаимосвязанных параметров R_{ESR} , S , U_k , I_k и t .

Уравнение (2) характеризует идеальный гибридный конденсатор, в котором отсутствуют токи утечки. Для упрощения ситуации можно рассматривать работу такого конденсатора при минимальных временах зарядки и разрядки.

Для расчета параметров конденсатора была разработана программа FractalCalculation с использованием языка программирования Python, кодировка кода UTF-8. Язык Python является одним из самых распространенных, кроссплатформенных языков программирования. Программа FractalCalculation состоит из двух блоков, программный код которых, описывает принцип работы программы: 1) алгоритм вычисления, получения и отображения результатов и 2) программный код UI (User Interface) или пользовательский интерфейс — то, с чем взаимодействует пользователь.

На основании разработанной математической модели были проведены расчеты удельной энергоемкости перспективных конструкций электролитических ячеек: 1) ионисторы — сверхъемкие конденсаторы, у которых удельная емкость в первую очередь определяется удельной поверхностью электродных материалов; 2) сверхъемкие конденсаторы с туннельнотонким диэлектриком в двойном электрическом слое, у которых в широком диапазоне варьируется диэлектрическая проницаемость; 3) гибридный конденсатор, в котором энергия накапливается в ДЭС и за счет протекания химических реакций; 4) гибридный конденсатор с туннельнотонким диэлектриком в ДЭС, у которого в широком диапазоне варьируется диэлектрическая проницаемость, а энергия накапливается в ДЭС и за счет протекания химических реакций.

Ионисторы — сверхъемкие конденсаторы.

У ионисторов удельная емкость в первую очередь определяется удельной поверхностью электродных материалов. Было исследовано влияние величины удельной поверхности электродного материала ($300\text{—}3000\text{ м}^2/\text{г}$) на удельную энергоемкость ячеек. Для исследования влияния величины удельной поверхности на удельную энергоемкость при фиксированной диэлектрической проницаемости по формуле баланса энергии в программе был рассчитан неизвестный параметр d для ячеек с водным и полимерным электролитом. В табл. 1 представлены параметры изготовленных образцов конденсаторов с водным и полимерным электролитом, в которых в качестве электродного материала ячеек использовался пористый углеродный материал типа «Бусофит» с удельной поверхностью $1200\text{ м}^2/\text{г}$. Измерения электрических параметров ячеек проводились на стенде многоциклических испытаний параметров образцов ЭСК–2.21 [29, 30].

Расчет удельной энергоемкости ячеек ($E_{\text{уд}}$, Вт · ч/кг) производился по формуле

$$E_{\text{уд}} = \frac{E}{3600m} = \frac{\left(\frac{\varepsilon\varepsilon_0}{2d} U_{\text{к}}^2 + iU_{\text{к}}t - I_{\text{к}}^2 \frac{R_{\text{ESR}}}{S^2} t \right) S}{3600m}, \quad (3)$$

где m — масса ячейки.

Так как расчеты проводятся для конденсаторов, то $iU_{\text{к}}t = 0$ и формулу (3) можно представить в следующем виде:

$$E_{\text{уд}} = \frac{E}{3600m} = \frac{\left(\frac{\varepsilon\varepsilon_0}{2d} U_{\text{к}}^2 - I_{\text{к}}^2 \frac{R_{\text{ESR}}}{S^2} t \right) S}{3600m}. \quad (4)$$

По формуле (4) была рассчитана толщина ДЭС, которая составила для образцов с водным электролитом $d_{\text{ср.вод}} \sim 13,8\text{ нм}$ и полимерным электролитом $d_{\text{ср.полимер}} \sim 1,0\text{ нм}$.

Таблица 1 / Table 1

Параметры ячеек с водным и полимерным электролитом
Parameters of cells with aqueous and polymer electrolyte

Номер образца	Геометриче- ская площадь ткани типа «Бусофит», см ²	Масса ткани типа «Бусофит» с задан- ными геометриче- скими размерами, г	Площадь внешней по- верхности, м ²	Напряже- ние заряда / разряда, В	Ток за- ряда / разряда, А	Время, с	Емкость, Ф	Энерго- емкость, Вт·ч/кг	ESR, Ом	Масса, г	Рассчитанные в про- грамме значения	
											d, нм	i
Ячейки с водным электролитом (диэлектрическая проницаемость ε _{вод} ~ 80)												
1	60	1,43	1716	2,5	0,15	865	87	4,2	1,47	18	13,95	0
2	81	1,93	2316	2,5	0,15	2000	141	4,9	0,315	25	11,61	0
3	400	9,66	11592	2,5	0,15	6496	521	4,5	0,457	100	15,83	0
Ячейки с полимерным электролитом (диэлектрическая проницаемость ε _{полимер} ~ 8)												
1	75	1,8	2160	4	0,5	460	151	16	1,0	20	1,1	0
2	192	4,61	5532	4,5	0,5	1200	355	21	1,5	46	0,9	0
3	340	8,1	9720	3,5	0,5	2400	570	12	0,3	80	0,6	0

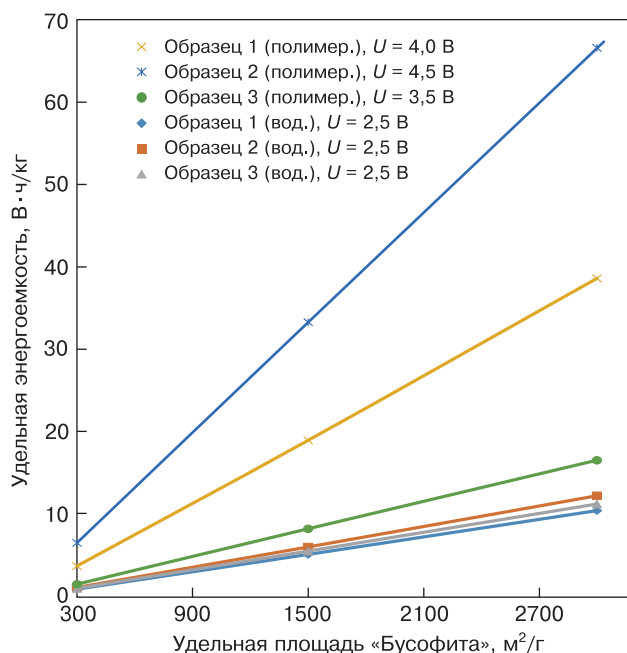


Рис. 3. Зависимость удельной энергоемкости ячеек с водным и полимерным электролитом от удельной площади Бусофита

Fig. 3. Specific energy capacity of water and polymer electrolyte cells as a function of Busofit specific surface area

На основании рассчитанных и экспериментальных величин (см. табл. 1) было исследовано влияние увеличения удельной площади электродного материала от 300 до 3000 м²/г на рост удельной энергоемкости ячеек (рис. 3).

Полученные зависимости дают возможность определить максимальную теоретическую энергоемкость ионисторов. Эти результаты позволяют сделать вывод о том, что существенного прорыва

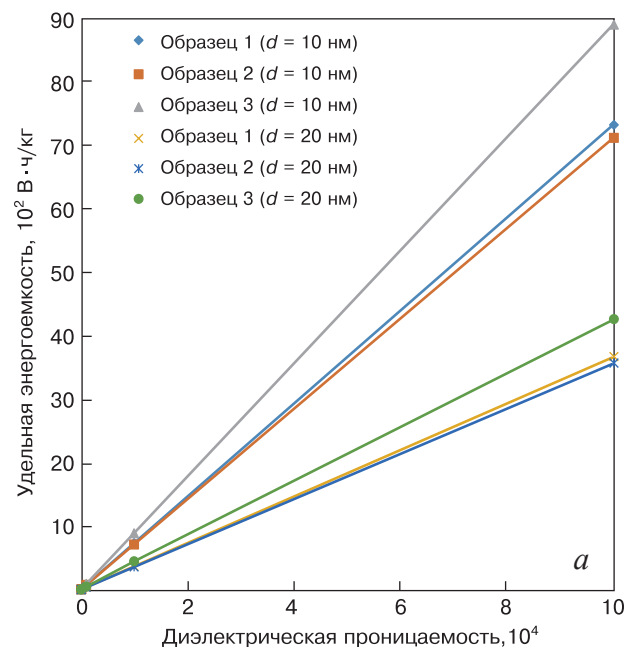


Рис. 5. Зависимость удельной энергоемкости ячеек с полимерным электролитом (а) и водным электролитом (б) от диэлектрической проницаемости при различных толщинах туннельнотонкого диэлектрика

Fig. 5. Specific energy capacity of (a) water and (б) polymer electrolyte cells as a function of dielectric permeability for different thin-tunneling dielectric thickness

по росту энергоемкости на этом пути получить не удалось.

Сверхемкие конденсаторы с туннельнотонким диэлектриком в ДЭС. У этого типа конденсаторов в широком диапазоне варьируется диэлектрическая проницаемость. Одним из таких материалов может быть полтитанат калия (ПТК). Полтитанат калия, с молярным соотношением $\text{TiO}_2/\text{K}_2\text{O}$ от 3,7 до 6,6, представляет собой материал, состоящий из слоистых частиц чешуйчатой формы с поперечным размером 200—800 нм и толщиной 10—40 нм. По проводимости и диэлектрической проницаемости он может обладать свойствами твердых электролитов, полупроводников и диэлектриков. Диэлектрическая проницаемость может изменяться от 10^3 до 10^9 (рис. 4) [31, 32].

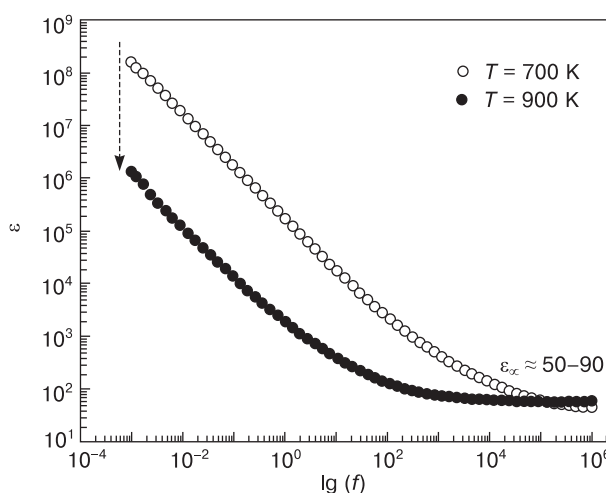
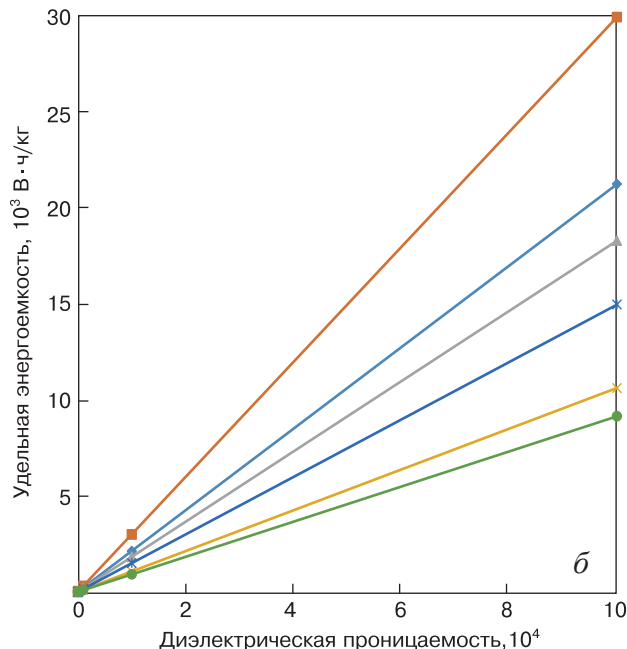


Рис. 4. Полтитанат калия модифицированный Fe

Fig. 4. Potassium polytitanate modified with Fe



Было проведено исследование влияния роста диэлектрической проницаемости ($\epsilon \sim 5 \cdot 10^5$) за счет формирования туннельнотонкого диэлектрика толщиной 10—20 нм.

Расчеты проводились для ячеек с удельной площадью электродного материала 1200 м²/г. На рис. 5 представлены зависимости удельной энергоемкости ячеек с водным и полимерным электролитом от диэлектрической проницаемости для различных образцов при напряжении 4,5 В.

Исследование влияния роста диэлектрической проницаемости (до 10^5) за счет формирования туннельнотонкого диэлектрика 10—20 нм показало, что максимальная теоретическая удельная энергоемкости для конденсаторов на водных электролитах может достигать — 9 кВт · ч/кг, для конденсаторов с полимерным электролитом — 30 кВт · ч/кг. Эти результаты являются очень приблизительными, так как математическая модель может еще совершенствоваться за счет учета влияния электролита и рабочего напряжения, которые позволяют осуществить существенный прорыв по росту энергоемкости на этом пути. Причем следует сказать, что при наличии тонкого слоя диэлектрика в ДЭС, может возрасти рабочее напряжение существенно выше, чем у ХИТ. Например, рабочее напряжение алюминиевых конденсаторов возрастает до 1000 В, а танталовых — до 70 В.

Гибридный конденсатор. Энергия в гибридном конденсаторе накапливается в ДЭС и за счет протекания химических реакций. Для расчетов энергоемкости в качестве химически активного материала (**ХАМ**) принималась добавка $\text{LiNi}_{0,8}\text{Co}_{0,15}\text{Al}_{0,05}\text{O}_2$, нанесенная на катодный материал конденсаторов (образцы 1, 2, 3), параметры такого катодного материала представлены в табл. 2.

Энергоемкость $\text{LiNi}_{0,8}\text{Co}_{0,15}\text{Al}_{0,05}\text{O}_2$ катода аккумулятора составляет 760 Вт · ч/кг, для ячеек с водным электролитом при напряжении 2,5 В — 500 Вт · ч/кг. Исходя из этого можно вычислить энергоемкость, которую даст добавка ХАМ $m_{\text{ХАМ}}$, составляющая k процентов от массы гибридного конденсатора:

$$E_{m\text{ХИТ}} = E_{\text{ХИТ}} m_{\text{ХАМ}},$$

где $m_{\text{ХАМ}} = k m_{\text{гибр}}$.

Энергоемкость образца конденсатора $E_{m\text{конд}}$, приходящаяся на его массу m , можно вычислить по следующей формуле:

$$E_{m\text{конд}} = E_{\text{уд}} m.$$

Удельные энергоемкости $E_{\text{уд}}$ образцов конденсаторов массами m приведены в табл. 1.

Исходя из того, что масса катодного материала составляет 50 % массы ячейки, массу гибридного образца $m_{\text{гибр}}$ можно вычислить по формуле

$$m_{\text{гибр}} = m + m_{\text{ХИТ}} = m + 0,5m.$$

Удельная энергоемкость гибридного конденсатора с ХАМ определяется формулой

$$E_{\text{гибр}} = \frac{E_{m\text{конд}} + E_{m\text{ХИТ}}}{m_{\text{гибр}}}. \quad (5)$$

В табл. 2 представлены значения рассчитанных удельных энергоемкостей гибридных конденсаторов при добавлении ХАМ массой 5—50 % от массы ячейки. На рис. 6 представлены зависимости удельных энергоемкостей гибридных конденсаторов на водном и полимерном электролите при

Таблица 2 / Table 2

Значения удельных энергоемкостей гибридных конденсаторов при добавлении ХАМ

Values of specific energy capacities of hybrid capacitors with the addition of reactive material

Номер образца	Масса конденсатора, г	Удельная энергоемкость конденсатора без ХАМ $E_{\text{уд}}$, Вт·ч/кг	Удельная энергоемкость гибридного конденсатора при $E_{\text{гибр}}$, Вт·ч/кг			
			Масса ХАМ 5 % от массы гибридного конденсатора	Масса ХАМ 15 % от массы гибридного конденсатора	Масса ХАМ 35 % от массы гибридного конденсатора	Масса ХАМ 50 % от массы гибридного конденсатора
Ячейки с водным электролитом ($\epsilon_{\text{вод}} \sim 80$, $d_{\text{ср.вод}} \sim 13,8$ нм)						
1	18	4,2	28	78	178	253
2	25	4,9	28	78	178	253
3	100	4,5	28	78	178	253
Ячейки с полимерным электролитом ($\epsilon_{\text{полимер}} \sim 8$, $d_{\text{ср.полимер}} \sim 1,0$ нм)						
1	20	16	49	125	276	390
2	46	21	52	128	280	394
3	80	12	46	122	274	388

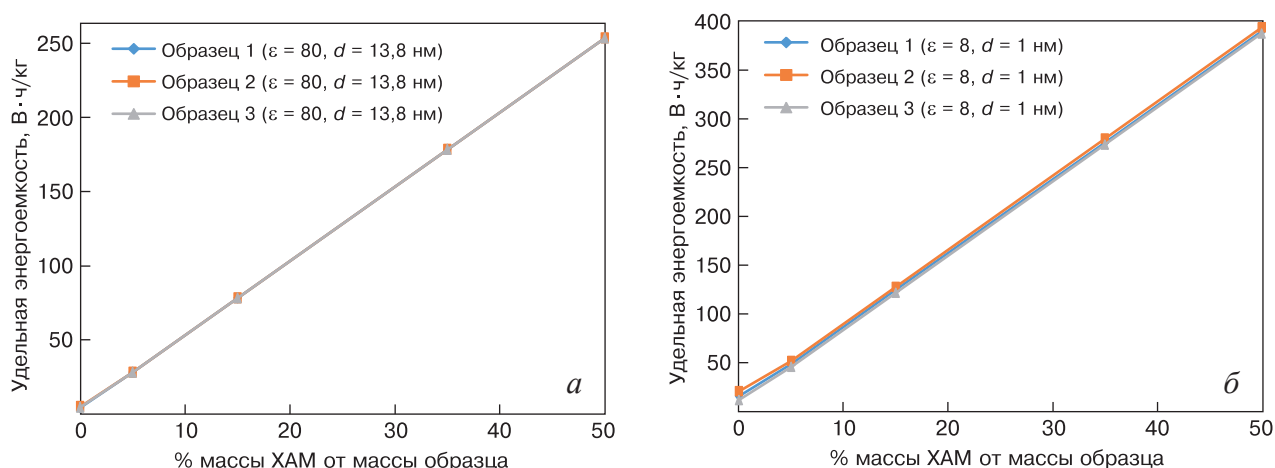


Рис. 6. Зависимость удельных энергоемкостей гибридных конденсаторов на водном (а) и на полимерном (б) электролите при добавлении ХАМ

Fig. 6. Specific energy capacity of (a) water and (б) polymer electrolyte hybrid capacitors as a function of CAM content

добавлении ХАМ от 0 до 50 % от массы гибридной конденсатора.

Расчеты позволяют сделать вывод о том, что энергоемкость электрохимической ячейки имеет перспективу роста не более 350—400 Вт · ч/кг. Для дальнейшего роста удельной энергоемкости необходимо переходить к конструкции ячейки в виде литий-воздушного ХИТ. Это требует применения новых технологий и материалов. Следует отметить, что и в этом случае тонкопленочные технологии имеют большую перспективу решения поставленной задачи.

Гибридный конденсатор с туннельнотонким диэлектриком в ДЭС. Для этого типа конденсаторов в широком диапазоне варьируется диэлектрическая проницаемость, а энергия накапливается в ДЭС и

за счет протекания химических реакций. Были рассчитаны удельные энергоемкости гибридных конденсаторов с туннельнотонким диэлектриком в ДЭС с диэлектрической проницаемостью 10^3 для ячеек с водным электролитом и 10^2 — с полимерным (табл. 3, рис. 7). В качестве ХАМ использовался $\text{LiNi}_{0,8}\text{Co}_{0,15}\text{Al}_{0,05}\text{O}_2$.

При использовании традиционных катодных материалов, даже при разработке новых перспективных анодов (см. рис. 2), когда катодная масса может возрасти на 5—10 % за счет снижения массы анода на ту же величину, существенного роста получить не удастся.

Если использовать перспективные конструкции электролитических ячеек типа литий-воздушных ХИТ, ситуация может существенно

Таблица 3 / Table 3

Значения удельных энергоемкостей гибридных конденсаторов с высокой диэлектрической проницаемостью при добавлении ХАМ

Values of specific energy capacities of hybrid capacitors with high dielectric constant with the addition of reactive material

Номер образца	Масса конденсатора, г	Удельная энергоемкость конденсатора без ХАМ $E_{уд}$, Вт·ч/кг	Удельная энергоемкость гибридного конденсатора при $E_{г\text{ибр}}$, Вт·ч/кг			
			Масса ХАМ 5 % от массы образца	Масса ХАМ 15 % от массы образца	Масса ХАМ 35 % от массы образца	Масса ХАМ 50 % от массы образца
Ячейки с водным электролитом ($\epsilon_{\text{вод}} \sim 10^3$, $d_{\text{ср.вод}} \sim 13,8$ нм)						
1	18	53	60	110	210	285
2	25	52	60	110	210	285
3	100	65	68	118	218	293
Ячейки с полимерным электролитом ($\epsilon_{\text{полимер}} \sim 10^2$, $d_{\text{ср.полимер}} \sim 1,0$ нм)						
1	20	212	179	255	407	521
2	46	299	237	313	465	579
3	80	182	159	235	287	501

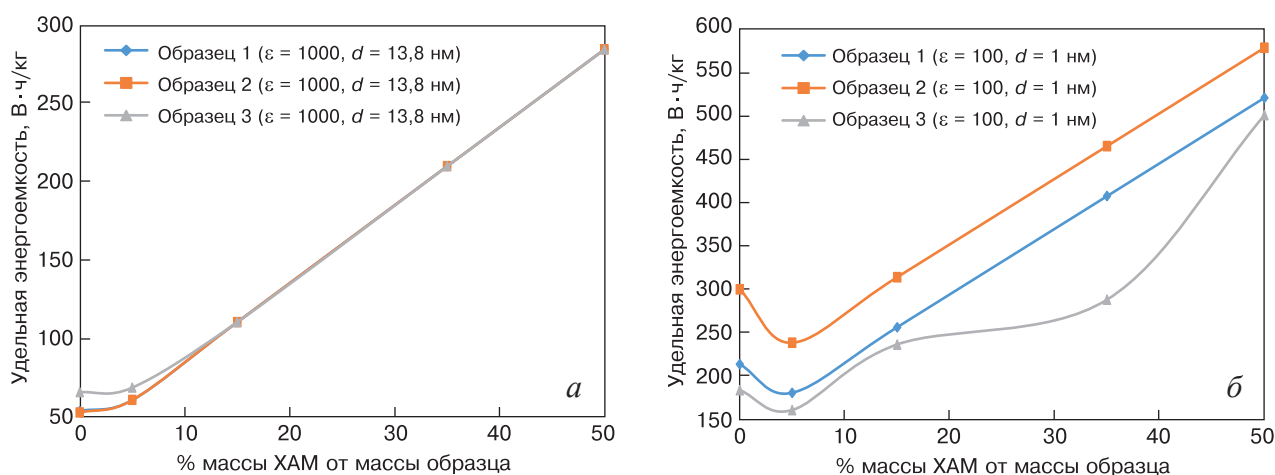


Рис. 7. Зависимость удельных энергоемкостей гибридных конденсаторов с высокой диэлектрической проницаемостью на водном (а) и полимерном (б) электролите при добавлении ХАМ

Fig. 7. Specific energy capacity of (a) water and (b) polymer electrolyte high dielectric permeability hybrid capacitors as a function of CAM content

улучшаться. Однако в этом случае перспектива создания таких электролитических ячеек требует новых технологических подходов. Одним из вариантов такого технологического комплекса могут быть тонкопленочные технологии.

Были рассчитаны удельные энергоемкости гибридных конденсаторов с металл–воздушной системой ZnO и LiO₂ (табл. 4 и 5) и построены зависимости (рис. 8 и 9). Энергоемкости воздушного ХИТ с ZnO составляют 902 Вт·ч/кг, LiO₂ — 10811 Вт·ч/кг, с полимерным электролитом (см. табл. 5) и 9130 Вт·ч/кг для ячеек с водным электролитом с напряжением 2,5 В.

Из приведенных расчетов следует, что даже при использовании туннельнотонкого диэлектрика с относительно низкой диэлектрической проницаемостью при использовании традиционной химически активной массы уже возможно полу-

чить ХИТ с удельной энергоемкостью на уровне 400—500 Вт·ч/кг, а если применять конструкцию литий–воздушного ХИТ, удельная энергоемкость резко возрастет.

Теоретический анализ перспективных электролитических ячеек позволяет сделать вывод о необходимости создания тонкопленочного технологического комплекса, обеспечивающего создание нового поколения электродных материалов, конструкция которых представляет собой углеродную матрицу с высокоразвитой поверхностью, где находится туннельнотонкий диэлектрик, на поверхности которого размещен ХАМ. Основная задача такого технологического комплекса состоит в умении наносить функциональные наноструктурированные слои на углеродную матрицу, имеющую высокую удельную поверхность (450—500 м²/г и выше). При этом достижение высокой удельной энергоем-

Таблица 4 / Table 4

Значения удельных энергоемкостей гибридных конденсаторов с металл–воздушной системой ZnO Values of specific energy capacities of hybrid capacitors with metal–air system ZnO

Номер образца	Масса конденсатора, г	Удельная энергоемкость конденсатора без ХАМ $E_{уд}$, Вт·ч/кг	Удельная энергоемкость гибридного конденсатора при $E_{гидр}$, Вт·ч/кг			
			Масса ХАМ 5 % от массы образца	Масса ХАМ 15 % от массы образца	Масса ХАМ 35 % от массы образца	Масса ХАМ 50 % от массы образца
Ячейки с водным электролитом ($\epsilon_{вод} \sim 10^3$, $d_{ср.вод} \sim 13,8$ нм)						
1	18	53	80	170	351	486
2	25	52	80	170	351	486
3	100	65	88	179	359	494
Ячейки с полимерным электролитом ($\epsilon_{полимер} \sim 10^2$, $d_{ср.полимер} \sim 1,0$ нм)						
1	20	212	186	276	457	592
2	46	299	244	334	515	650
3	80	182	166	256	437	572

Таблица 5 / Table 5

Значения удельных энергоемкостей гибридных конденсаторов с металл–воздушной системой LiO_2
Values of specific energy capacities of hybrid capacitors with LiO_2 metal–air system

Номер образца	Масса конденсатора, г	Удельная энергоемкость конденсатора без ХАМ $E_{\text{уд}}$, Вт·ч/кг	Удельная энергоемкость гибридного конденсатора при $E_{\text{гидр}}$, Вт·ч/кг			
			Масса ХАМ 5 % от массы образца	Масса ХАМ 15 % от массы образца	Масса ХАМ 35 % от массы образца	Масса ХАМ 50 % от массы образца
<i>Ячейки с водным электролитом ($\epsilon_{\text{вод}} \sim 10^3$, $d_{\text{ср.вод}} \sim 13,8$ нм)</i>						
1	18	53	492	1404	3230	4600
2	25	52	492	1404	3230	4600
3	100	65	500	1413	3239	4608
<i>Ячейки с полимерным электролитом ($\epsilon_{\text{полимер}} \sim 10^2$, $d_{\text{ср.полимер}} \sim 1,0$ нм)</i>						
1	20	212	682	1763	3925	5547
2	46	299	740	1821	3983	5605
3	80	182	662	1743	3905	5527

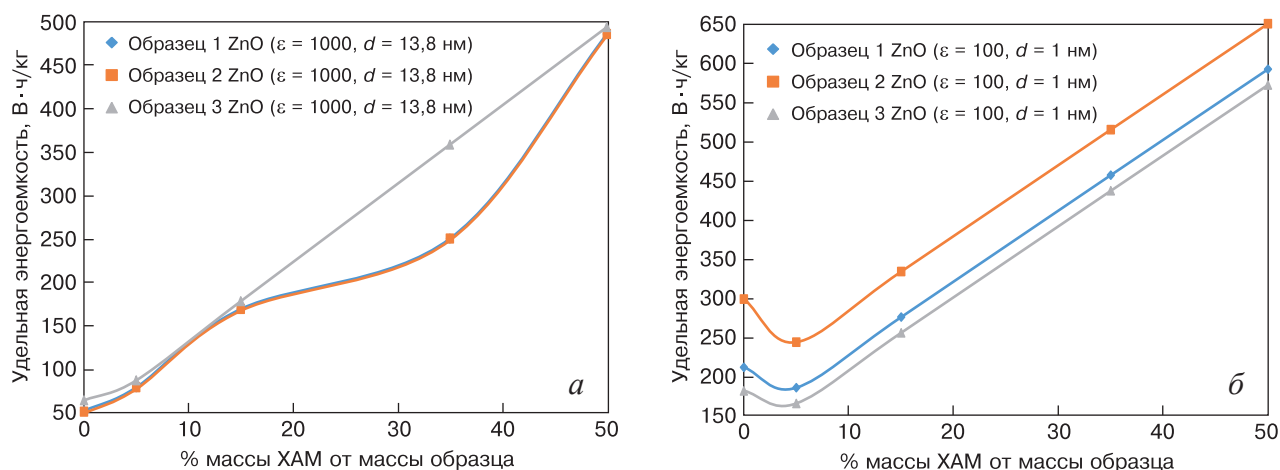


Рис. 8. Зависимость удельных энергоемкостей гибридных конденсаторов на водном (а) и полимерном (б) электролите с металл–воздушной системой ZnO

Fig. 8. Dependence of the specific energy capacities of hybrid capacitors on water (a) and polymer (b) electrolytes with metal–air system ZnO

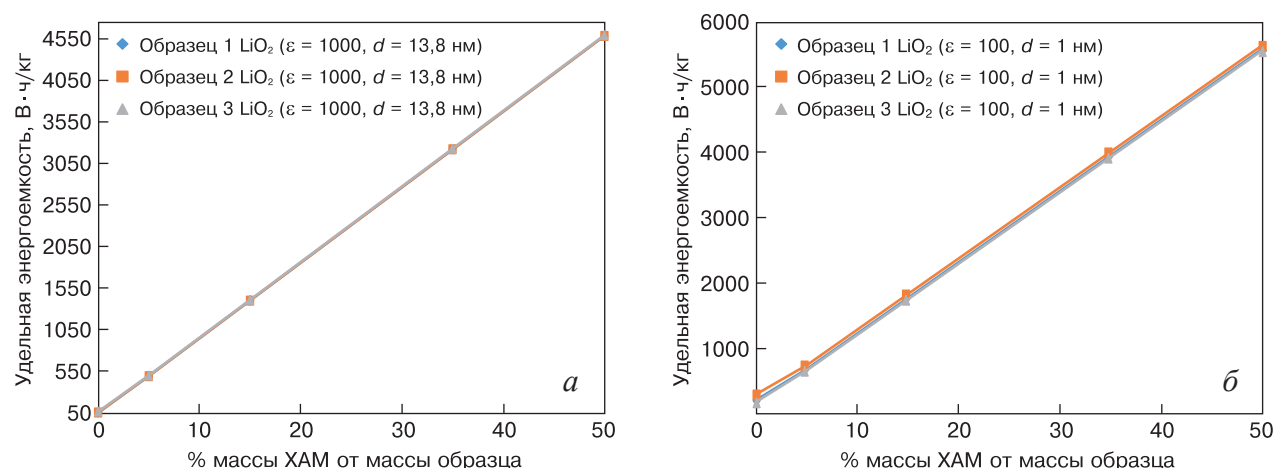


Рис. 9. Зависимость удельных энергоемкостей гибридных конденсаторов на водном (а) и полимерном (б) электролите с металл–воздушной системой LiO_2

Fig. 9. Dependence of the specific energy capacities of hybrid capacitors on water (a) and polymer (b) electrolytes with metal–air system LiO_2

кости, по результатам теоретического анализа, получается за счет создания гибридного конденсатора с туннельнотонким диэлектриком в ДЭС и ХИТ, в котором используется в качестве ХАМ литий или его сплавы. Для решения поставленной задачи необходимо иметь технологический комплекс, который обеспечивает формирование матрицы с высокой удельной поверхностью, где сформирован туннельнотонкий диэлектрик, на котором расположен ХАМ. Перспективным направлением является тонкопленочная технология, поэтому разрабатываются теоретическое обоснование и физико-химические основы этой технологии.

Разработка технологического комплекса

Разработка и исследование пластичной углеродной матрицы для электродных материалов конденсаторных структур. В работе рассматривается тонкопленочная технология производства ХИТ, СКС и гибридных СКС на основе унифицированного электродного материала, которая обосновывается при разработке физико-математической модели.

В результате использования тонкопленочной технологии нанесения активного слоя на высоко-развитую поверхность углеродной матрицы, существует возможность на порядки снизить внутреннее сопротивление электролитических ячеек. В связи с тем, что тепловыделение в системе за счет прохождения в ней электрического тока определяется по формуле

$$Q = I^2 R,$$

происходит резкое снижение температуры и, соответственно повышается безопасность эксплуатации электролитических ячеек.

Таким образом, перспективным электродным материалом для гибридных конденсаторных структур является наноструктурированный электродный материал, который представляет собой матрицу на основе углерода, заполненную наноструктурированным ХАМ.

На основании того, что гибкая матрица имеет высокую удельную поверхность, накопление энергии в электродном материале происходит по двум механизмам: за счет протекания электрохимической реакции и в ДЭС.

Металлизация углеродной матрицы происходит в два этапа:

На первом этапе нанесение слоя титана происходит в вакууме по магнетронной технологии на рулонной установке типа УМРМ-1 [30, 33].

Титан выбран как материал, имеющий низкие весовые характеристики и обеспечивающий, в дальнейшем, формирование на его основе полтитанатов натрия и калия. Эти материалы, при соответствующей обработке, позволяют получить покрытие с высокой диэлектрической проницаемостью (более 10^6).

На втором этапе для проработки более глубоких слоев и формирования нужной наноструктуры используется электроимпульсная технология.

Комплект технологического оборудования модели УМРМ-1 (рис. 10) предназначен для металлизации углеродного материала типа «Бусофит Т-40», изготавливаемого в виде ткани для электролитической ячейки.

Оборудование создано для эксплуатации в умеренном и холодном климате (УХЛ) категории размещения 4 по ГОСТ 15150-69 в помещениях с температурой воздуха $(22 \pm 3)^\circ\text{C}$ и влажностью $(60 \pm 15)\%$.



Рис. 10. Вакуумная установка УМРМ-1
Fig. 10. Vacuum unit UMRM-1

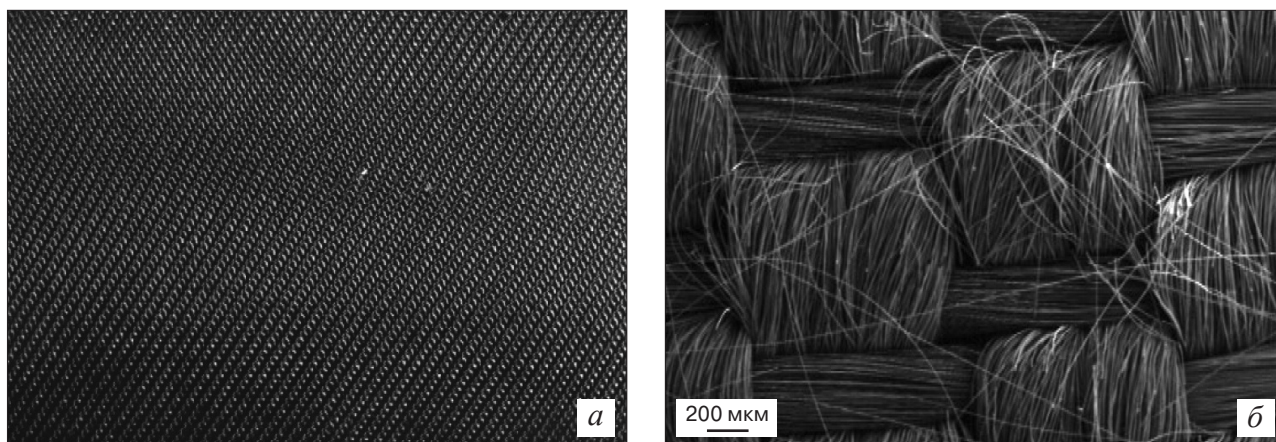


Рис. 11. Фотография исходной ткани типа «Бусофит» без покрытия (а) и с покрытием (б)
Fig. 11. Photo of the original fabric of the Busofit type without coating (a) and coated (b)

Питание оборудования осуществляется от трехфазной четырехпроводной сети с нейтральным проводом напряжением 380/220 В, частотой 50 Гц. Нормы качества электроэнергии по ГОСТ 13109–87.

В основе работы оборудования лежит способ вакуумного распыления титана с помощью магнетронных источников и конденсации его паров на углеродный материал типа «Бусофит Т–40», перематываемый в вакуумной камере модуля над тремя зонами испарения [30].

На рис. 11, а представлены фотографии поверхности исходного углеродного материала типа «Бусофит» без покрытия, а на рис. 12 фотографии и снимки, сделанные с помощью электронного микроскопа с нанесенным слоем металла на поверхность материала типа «Бусофит». Слой металла выполняет одновременно функцию токосъемника [30].

На рис. 12 отчетливо видна отдельно взятая нить ткани типа «Бусофит» с нанесенным слоем титана.

Слой металла на ткани типа «Бусофит» снижает внутреннее сопротивление и увеличивает емкость электролитической ячейки. Вторая, существенно более сложная технологическая задача — это нанесение слоя металла на каждую ниточку — решается за счет интеграции вакуумных технологий металлизации с электроимпульсными технологиями формирования наночастиц в жидкой среде. При этом на осаждаемой поверхности вырастает пленка, имеющая столбчатую структуру с сильно развитой поверхностью.

На сегодняшний день минимальная толщина ткани типа «Бусофит» в экспериментальном исполнении составляет 250—300 мкм, что соответствует 45—50 слоям отдельно взятых нитей, располо-

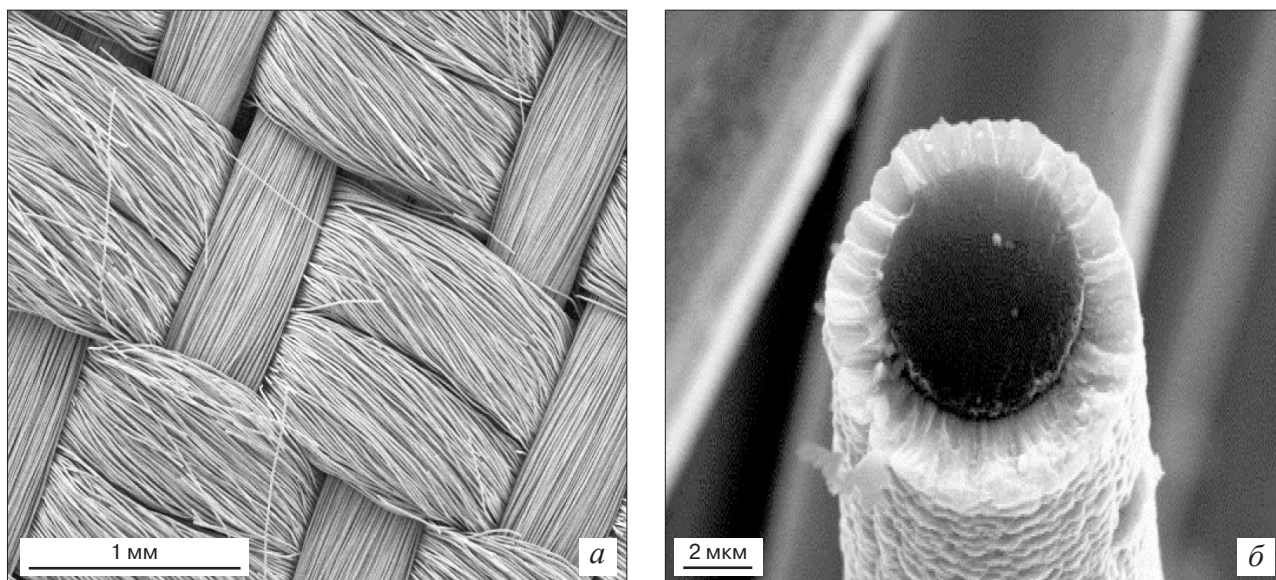


Рис. 12. Фотография ткани типа «Бусофит» с нанесенным слоем титана:
а — обычное фото; б — снимок с электронного микроскопа.
Толщина нити — 6,131 мкм, слоя металла — 2,052 мкм

Fig. 12. Photograph of Busofit type fabric with titanium layer applied: (a) regular photo; (b) electron micrograph. Thread thickness is 6.131 μm, metal layer is 2.052 μm



Рис. 13. Внешний вид электродного узла электроимпульсной установки формирования наночастиц в жидкой среде

Fig. 13. Appearance of the electrode unit of the electric pulse installation for the formation of nanoparticles in a liquid medium

женных друг над другом. Поэтому полностью (на всю глубину) нанести сплошной слой металла на каждую нить в вакууме не удастся. В этом случае используется технология осаждения наночастиц из жидкой фазы. На рис. 13 представлен основной элемент оборудования для получения наночастиц в жидкой фазе, на рис. 14 — наночастицы серебра в дистиллированной воде.

Для решения этой задачи была разработана технология нанесения покрытий из жидкой фазы, когда исходная ткань полностью погружается в жидкость, содержащую наночастицы металла, которые затем позиционируются на отдельно взятые нити.

На рис. 15 представлены снимки металлизированных волокон ткани типа «Бусофит», полученные с помощью электронного микроскопа наночастицами серебра.

Как видно, серебро на поверхности нити формируется в виде крупных наночастиц и кристаллитов, развивая поверхность волокна. На рис. 16 показана нить ткани типа «Бусофит», покрытая слоем алюминия, который сформировался из наночастиц алюминия.

В процессе исследования были получены слои цинка (рис. 17) и магния на углеродной матрице.

Полученные электродные материалы были использованы в СКС с ДЭС, внешний вид которых представлен на рис. 16. Было показано, что емкость

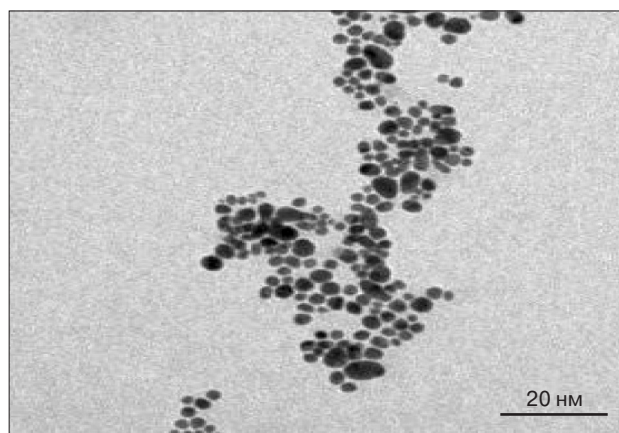


Рис. 14. Наночастицы серебра в дистиллированной воде

Fig. 14. Silver nanoparticles in distilled water

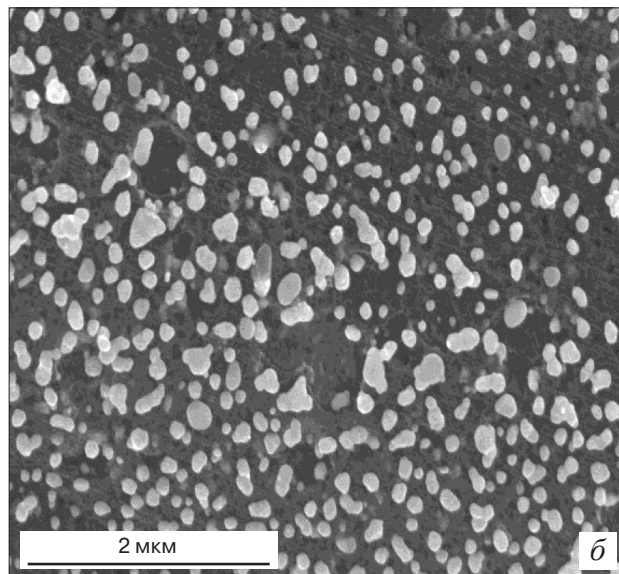
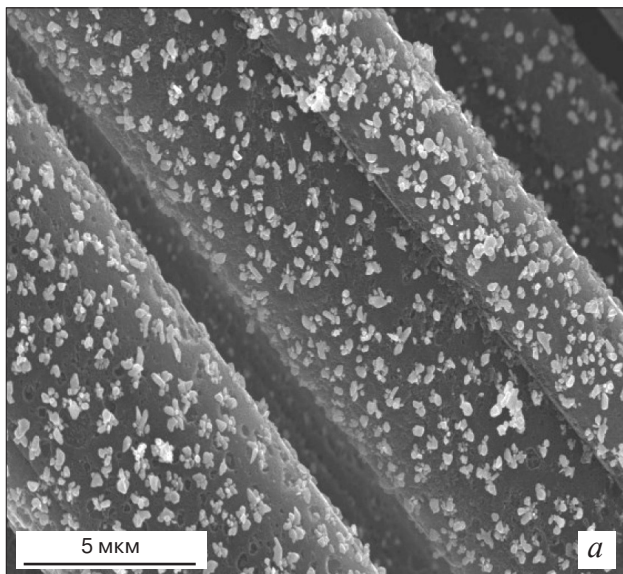


Рис. 15. Комплексная металлизация ткани типа «Бусофит»: нанесение титана в вакууме (а) и нанесение серебра и никеля (б)
Fig. 15. Complex metallization of Busofit type fabric: (a) vacuum titanium application and (б) silver and nickel application

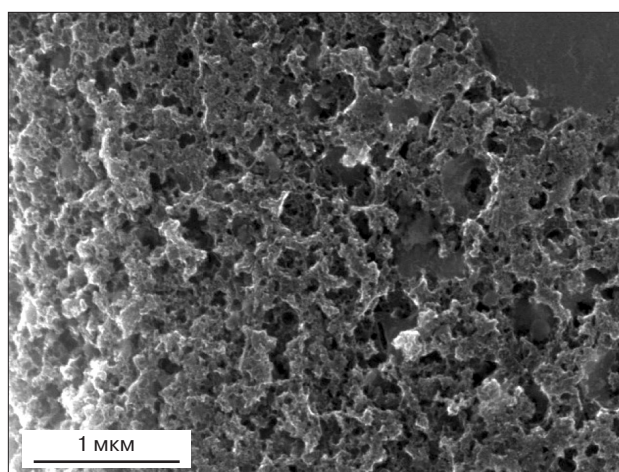
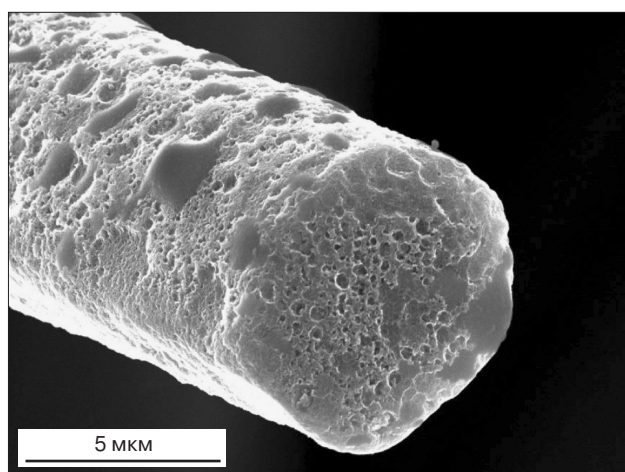


Рис. 16. Нить углеродной матрицы с наноструктурированным слоем алюминия

Fig. 16. Carbon matrix thread with nanostructured aluminum layer

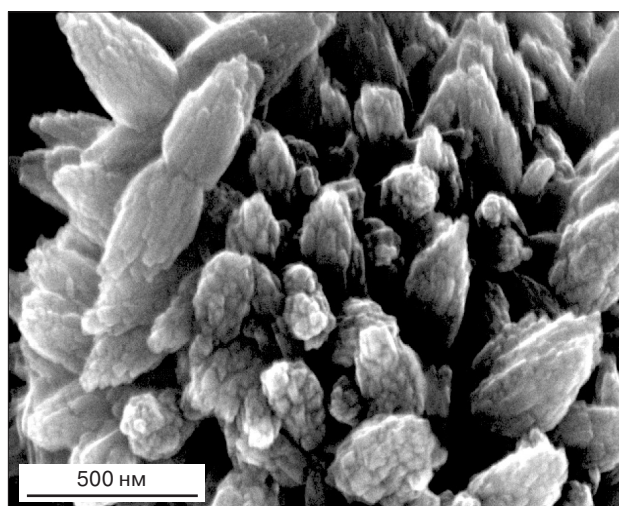
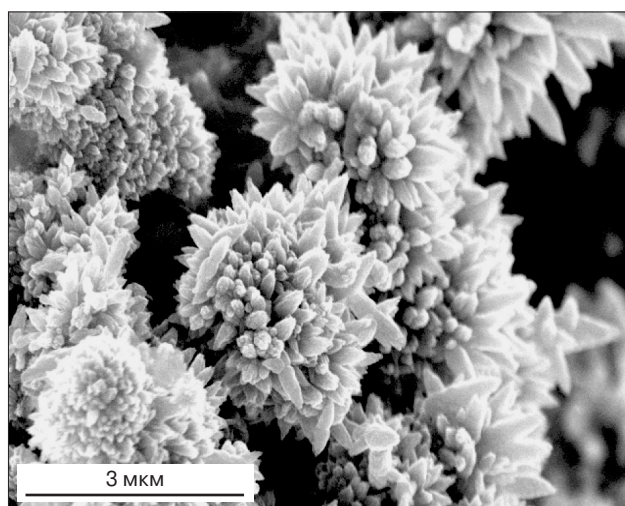


Рис. 17. Нить углеродной матрицы с наноструктурированным слоем цинка

Fig. 17. Carbon matrix thread with nanostructured zinc layer

конденсатора зависит в первую очередь от величины поверхности электродных материалов (рис. 18, кривая 1) [29, 30]. Нанесение слоя металла на ткань типа «Бусофит» приводит к снижению внутреннего

сопротивления и увеличению удельной емкости электролитической ячейки.

Можно сделать предположение о том, что снижение электрического сопротивления конденса-

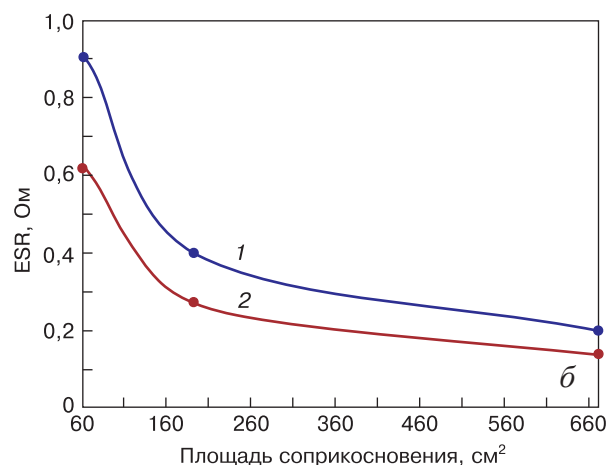
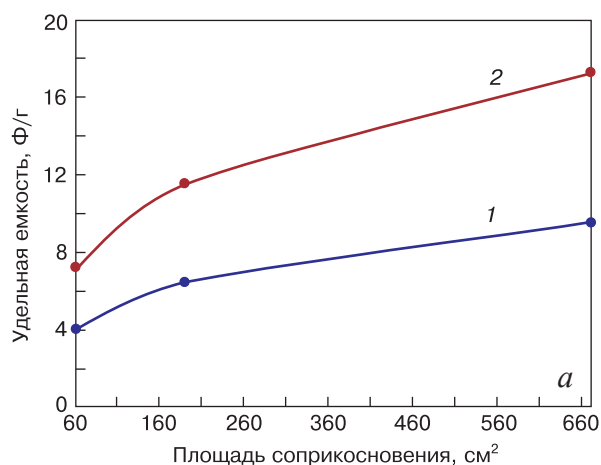


Рис. 18. Зависимость удельной электрической емкости (а) и электрического сопротивления конденсаторной структуры ESR (б) от площади соприкосновения электродных материалов в ячейке: 1 — без металлизации; 2 — с металлизацией

Fig. 18. Dependence of the specific electric capacitance (a) and the electric resistance of the capacitor structure ESR (б) on the contact area of the electrode materials in the cell: (1) without metallization; (2) with metallization

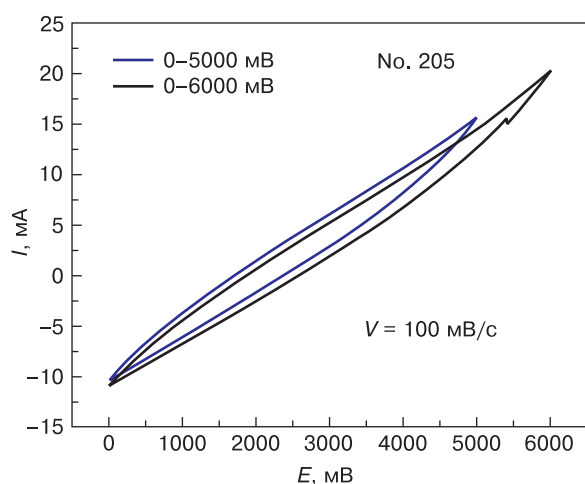


Рис. 19. Циклическая вольтамперограмма (скорость изменения потенциала 10 мВ/с) симметричного накопителя энергии с модифицированными титаном электродами

Fig. 19. Cyclic voltammogram (potential change rate 10 mV/s) of a symmetrical energy storage device with titanium-modified electrodes

торной структуры приводит к увеличению удельной энергоемкости, а тонкопленочные технологии, в отличие от традиционных толстопленочных технологий, в широких пределах могут обеспечивать управление этим параметром. Конденсаторные структуры после сборки тренировали на измерительном стенде в целях удаления следов воды для увеличения рабочего напряжения. В результате увеличилось рабочее напряжение до 4,5–5 В. Это соответствует максимальной удельной энергоемкости 25–30 Вт·ч/кг. В данной конструкции теоретически возможно повышение рабочего напря-

жения выше 5 В при сборке в «сухой» комнате при полном отсутствии влаги. В этом случае удельная энергоемкость ячейки может превысить удельную энергоемкость свинцовых аккумуляторов.

Циклирование макетных образцов (рис. 19) до 50 циклов и более показало устойчивую работу в области напряжений от 0 до 4000 мВ. Признаков разложения электролита в указанном интервале напряжений не наблюдалось. Такие же результаты были получены и для области напряжений от 0 до 6000 мВ (см. рис. 19), которые характеризуются отсутствием признаков электрохимического изменения электролита и окислительно-восстановительных реакций на электродах [31–33].

Заключение

Рассмотрены перспективные конструкции электролитических ячеек для накопления электрической энергии. Показано, что существенное увеличение удельной энергоемкости возможно в конденсаторах с туннельнотонким диэлектриком в двойном электрическом слое и в гибридных конденсаторах, в которых в ДЭС входит туннельнотонкий диэлектрик.

Предложен тонкопленочный технологический комплекс формирования наноструктурированных материалов на углеродной матрице с развитой удельной поверхностью, который имеет возможность изготавливать такие электролитические ячейки и обеспечивать необходимую динамику роста их удельной энергоемкости.

Библиографический список / References

1. Склезнев А.А. Анализ основных тенденций развития химических источников тока и других накопителей энергии. Отчет, шифр «ТОК». М.; 2017.
2. Skleznev A.A. Analysis of the main trends in the development of chemical current sources and other energy storage devices. Moscow; 2017. (In Russ.)
3. Слепцов В.В., Зинин Ю.В., Дителева А.О. Перспективы развития мобильной энергетики. *Успехи в химии и химической технологии*. 2019; 33(1(211)): 28–30.
4. Sleptsov V.V., Zinin Yu.V., Diteleva A.O. Future development of the mobile energy. *Uspekhi v khimii i khimicheskoi tekhnologii*. 2019; 33(1(211)): 28–30. (In Russ.)
5. Zhang X., Qu N., Yang S., Lei D., Liu A., Zhou Q. Cobalt induced growth of hollow MOF spheres for high performance super-capacitors. *Materials Chemistry Frontiers*. 2021; (5): 482–491. <https://doi.org/10.1039/D0QM00597E>
6. Liu X., Shi C., Zhai C., Cheng M., Liu Q., Wang G. Cobalt-based layered metal-organic framework as an ultrahigh capacity supercapacitor electrode material. *ACS Applied Materials and Interfaces*. 2016; 8(7): 4585–4591. <https://doi.org/10.1021/acsami.5b10781>
7. Yang J., Ma Z., Gao W., Wei M. Layered structural co-based MOF with conductive network frames as a new super-capacitor electrode. *Chemistry-A European Journal*. 2017; 23(3): 631–636. <https://doi.org/10.1002/chem.201604071>
8. Zhang Y., Wang Y., Xie Y.-L., Cheng T., Lai W., Pang H., Huang W. Porous hollow Co_3O_4 with rhombic dodecahedral structures for high-performance supercapacitors. *Nanoscale*. 2014; 6(23): 14354–14359. <https://doi.org/10.1039/c4nr04782f>
9. Mukhiya T., Ojha G.P., Dahal B., Kim T., Chhetri K., Lee M., Chae S.-H., Muthurasu A., Tiwari A.P., Kim H.Y. Designed assembly of porous cobalt oxide/carbon nanotemplates on electrospun hollow carbon nanofibers network for supercapacitor. *ACS Applied Energy Materials*. 2020; 3: 3435–3444. <https://doi.org/10.1021/acsaem.9b02501>
10. Lebedeva N., Di Persio F., Boon-Brett L. Lithium-ion battery value chain and related opportunities for Europe. EUR 28534 EN, Publications Office of the European Union, Luxembourg; 2017: JRC105010. 25 p. <https://doi.org/10.2760/6060>
11. Лебедев Е.А. Разработка процессов формирования и исследование свойств элементов выделения тепла и накопления энергии для термоэлектрических батарей. Дисс. ... канд. техн. наук. М.; 2017. 184 с.
12. Lebedev E.A. Development of formation processes and research of properties of elements of heat generation and energy storage for thermoelectric batteries. Diss. Cand. Sci. (Eng). Moscow; 2017. 184 p. (In Russ.)
13. Hou S., Lian Y., Bai Y., Zhou Q., Ban Ch., Wang Zh., Zhao J., Zhang H. Hollow dodecahedral $\text{Co}_3\text{S}_4/\text{NiO}$ derived

from ZIF-67 for supercapacitor. *Electrochimica Acta*. 2020; 341: 136053. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2020.136053>

11. Bai X., Liu J., Liu Q., Chen R., Jing X., Li B., Wang J. In-situ fabrication of MOF-derived co-co layered double hydroxide hollow Nanocages/Graphene composite: a novel electrode material with superior electrochemical performance. *Chemistry-A European Journal*. 2017; 23(59): 14839—14847. <https://doi.org/10.1002/chem.201702676>

12. Kim T., Song W., Son D.-Y., Ono L.K., Qi Y. Lithium-ion batteries: outlook on present, future, and hybridized technologies. *Journal of Materials Chemistry A*. 2019; 7(7): 2942. <https://doi.org/10.1039/c8ta10513h>

13. Deng X., Li J., Ma L., J. Sha, Zhao N. Three-dimensional porous carbon materials and their composites as electrodes for electrochemical energy storage systems. *Materials Chemistry Frontiers*. 2019; (11): 2221—2245. <https://doi.org/10.1039/C9QM00425D>

14. Kim T., Song W., So Y., Qi Y. Liniium-ion batteries: outloo and hybridized technologies. *Journal of Materials Chemistry A*. 2019; 7(7): 292. <https://doi.org/10.1039/D3TA01384G>

15. Chernysheva M.N., Rychagov A.Yu., Kornilov D.Yu., Tkachev S.V., Gubin S.P. Investigation of sulfuric acid intercalation into thermally expanded graphite in order to optimize the synthesis of electrochemical graphene oxide. *Journal of Electroanalytical Chemistry*. 2020; 858: 113774. <https://doi.org/10.1016/j.jelechem.2019.113774>

16. Shang W., Yu W., Tan P., Chen B., Wu Zh., Xud H., Ni M. Achieving high energy density and efficiency through integration: progress in hybrid zinc batteries. *Journal of Materials Chemistry A*. 2019; 7(26): 15564. <https://doi.org/10.1039/C9TA04710G>

17. Козьменкова А.Я. Положительные электроды литий-кислородных аккумуляторов на основе бинарных соединений титана. Дисс. ... канд. техн. наук. М.; 2018. 147 с.

Koz'menkova A.Ya. Positive electrodes of lithium-oxygen batteries based on binary titanium compounds. Diss. Cand. Sci. (Eng). Moscow; 2018. 147 p. (In Russ.)

18. Гороховский А.В., Палагин А.И., Панова Л.Г., Устинова Т.П., Бурмистров И.Н., Аристов Д.В. Производство субмикро-наноразмерных полтитанатов калия и композиционных материалов на их основе. *Нанотехника*. 2009; (3(19)): 38—44.

Gorokhovskiy A.V., Palagin A.I., Panova L.G., Ustinova T.P., Burmistrov I.N., Aristov D.V. Manufacturing submicro-nanoscale potassium polytitanates and composite materials based on them. *Nanotekhnika = Nanotechnics*. 2009; (3): 38—44. (In Russ.)

19. Sanchez-Monjaras T., Gorokhovskiy A.V., Escalante-Garcia J.I. Molten salt synthesis and characterization of polytitanate ceramic precursors with varied TiO₂/K₂O molar ratio. *Journal of the American Ceramic Society*. 2008; 91(9): 3058—3065. <https://doi.org/10.1111/j.1551-2916.2008.02574.x>

20. Miller J.R., Simon P. Materials science: electrochemical capacitors for energy management. *Science*. 2008; 321(5889): 651—652. <https://doi.org/10.1126/science.1158736>

21. Chen X., Paul R., Dai L. Carbon-based supercapacitors for efficient energy storage. *National Science Review*. 2017; 4(3): 453—489. <https://doi.org/10.1093/nsr/nwx009>

22. Choi J.U., Voronina N., Sun Y.-K., Myung S.-T. Recent progress and perspective of advanced high-energy co-less Ni-rich cathodes for Li-ion batteries: Yesterday, to-

day, and tomorrow. *Advanced Energy Materials*. 2020; 10(42): 2002027. <https://doi.org/10.1002/aenm.202002027>

23. Wen P., Gong P., Sun J., Wang J., Yang S. Design and synthesis of Ni-MOF/CNT composites and rGO/carbon nitride composites for an asymmetric supercapacitor with high energy and power density. *Journal of Materials Chemistry A*. 2015; 3(26): 13874. <https://doi.org/10.1039/C5TA02461G>

24. Xu J., Yang C., Xue Y., Wang C., Cao J., Chen Z. Facile synthesis of novel metal-organic nickel hydroxide nanorods for high performance supercapacitor. *Electrochimica Acta*. 2016; 211: 595—602.

25. Wu J., Wei F., Sui Y., Qi J., Zhang X. Interconnected NiS-nanosheets@ porous carbon derived from Zeolitic-imidazolate frameworks (ZIFs) as electrode materials for high-performance hybrid supercapacitors. *International Journal of Hydrogen Energy*. 2020; 45(38): 19237—19245.

26. Ji F., Jiang D., Chen X., Pan X., Kuang L., Zhang Y., Alameh K., Ding B. Simple in-situ growth of layered Ni₃S₂ thin film electrode for the development of high-performance supercapacitors. *Applied Surface Science*. 2017; 399: 432—439. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2016.12.106>

27. Javed M.S., Aslam M.K., Asim S., Batool S., Idrees M., Hussain Sh., Shah S.Sh.Ah., Saleem M., Mai W., Hu Ch. High-performance flexible hybrid-supercapacitor enabled by pairing binder-free ultrathin Ni-Co-O nanosheets and metal-organic framework derived N-doped carbon nanosheets. *Electrochimica Acta*. 2020; 349: 136384. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2020.136384>

28. Zheng L., Song J., Ye X., Wang Y., Shi X., Zheng H. Construction of self-supported hierarchical NiCo-S nanosheet arrays for supercapacitors with ultrahigh specific capacitance. *Nanoscale*. 2020; 12(25): 13811—13821. <https://doi.org/10.1039/d0nr02976a>

29. Слепцов В.В., Кукушкин Д.Ю., Куликов С.Н., Дителева А.О. Тонкопленочные нанотехнологии в создании источников энергоснабжения. *Вестник машиностроения*. 2021; (2): 65—67. <https://doi.org/10.36652/0042-4633-2021-2-65-67>

Sleptsov V.V., Kukushkin D.Yu., Kulikov S.N., Diteleva A.O. Thinfilm nanotechnologies for creating power supply sources. *Vestnik mashinostroeniya*. 2021;(2):65—67. (In Russ.). <https://doi.org/10.36652/0042-4633-2021-2-65-67>

30. Sleptsov V.V., Kozhitov L.V., Muratov D.G., Popkova A.V., Savkin A.V., Diteleva A.O., Kozlov A.P. Thin film vacuum technologies for a production of highly capacitive electrolytic capacitors. *Journal of Physics Conference Series*. 2019; 1313: 012051. *Materials of 26th Inter. conf. on Vacuum Technique and Technology. 18—20 June 2019, St. Petersburg, Russian Federation*. <https://doi.org/10.1088/1742-6596/1313/1/012051>

31. Гоффман В.Г., Слепцов В.В., Гороховский А.В., Горшков Н.В., Ковынева Н.Н., Севрюгин А.В., Викулова М.А., Байняшев А.М., Макарова А.Д., Зо Лвин Ч. Накопители энергии с бусофитовыми электродами, модифицированными титаном. *Электрохимическая энергетика*. 2020; 20(1): 20—32. <https://doi.org/10.18500/1608-4039-2020-20-1-20-32>

Goffman V.G., Sleptsov V.V., Gorokhovskiy A.V., Gorshkov N.V., Kovyneva N.N., Sevryugin A.V., Vikulova M.A., Bainyashev A.M., Makarova A.D., Zaw Lwin K. Energy storage with titanium modified busopytic electrodes. *Elektrokhimicheskaya Energetika*. 2020; 20(1): 20—32. (In Russ.). <https://doi.org/10.18500/1608-4039-2020-20-1-20-32>

32. Elinson V.M., Shchur P. Study of the surface of antimicrobial barrier layers based on fluorocarbon and carbon films. In: Astashynski V.M., Gusarov A.V., Cherenda N.N., eds. *High Temperature Material Processes: An International Quarterly of High-Technology Plasma Processes*. 2022; 4(26): 11—26. <https://doi.org/10.1615/HighTempMat-Proc.2022043894>

33. Sleptsov V., Diteleva A. Thin-film technology for creating flexible supercapacitor electrodes based on a carbon matrix. *High Temperature Material Processes*. 2020; 24(3): 167—171. <https://doi.org/10.1615/HighTempMat-Proc.2020035840>

Информация об авторах / Information about the authors

Слепцов Владимир Владимирович — доктор техн. наук, профессор, зав кафедрой радиоэлектроники, телекоммуникаций и нанотехнологий, Московский авиационный институт, Волоколамское шоссе, д. 4, Москва, 125993, Россия; ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-1171-336X>; e-mail: 08fraktal@inbox.ru

Vladimir V. Sleptsov — Dr. Sci. (Eng.), Professor, Head of the Department of Radio Electronics, Telecommunications and Nanotechnology, Moscow Aviation Institute, 4 Volokolamskoe Highway, Moscow 125993, Russian Federation; ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-1171-336X>; e-mail: 08fraktal@inbox.ru

Кожитов Лев Васильевич — доктор техн. наук, профессор, профессор кафедры технологии материалов электроники, Национальный исследовательский технологический университет «МИСИС», Ленинский просп., д. 4, стр. 1, Москва, 119049, Российская Федерация; ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-4973-1328>; e-mail: kozitov@misis.ru

Lev V. Kozhitov — Dr. Sci. (Eng.), Professor, Professor of the Department of Technology of Materials of Electronics, National University of Science and Technology MISIS, 4–1 Leninsky Ave., Moscow 119049, Russian Federation; ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-4973-1328>; e-mail: kozitov@misis.ru

Дителева Анна Олеговна — старший преподаватель, кафедра радиоэлектроники, телекоммуникаций и нанотехнологий, Московский авиационный институт, Волоколамское шоссе, д. 4, Москва, 125993, Российская Федерация; ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-0819-6517>; e-mail: anna.diteleva@mail.ru

Anna O. Diteleva — Senior Lecturer, Department of Radio Electronics, Telecommunications and Nanotechnology, Moscow Aviation Institute, 4 Volokolamskoe Highway, Moscow 125993, Russian Federation; ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-0819-6517>; e-mail: anna.diteleva@mail.ru

Кукушкин Дмитрий Юрьевич — канд. техн. наук, доцент, кафедра радиоэлектроники, телекоммуникаций и нанотехнологий, Московский авиационный институт, Волоколамское шоссе, д. 4, Москва, 125993, Российская Федерация; ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-6968-1495>; e-mail: Skyline34@nxt.ru

Dmitry Yu. Kukushkin — Cand. Sci. (Eng.), Associate Professor, Department of Radio Electronics, Telecommunications and Nanotechnology, Moscow Aviation Institute, 4 Volokolamskoe Highway, Moscow 125993, Russian Federation; ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-6968-1495>; e-mail: Skyline34@nxt.ru

Попкова Алёна Васильевна — старший научный сотрудник, АО «НИИ НПО «ЛУЧ», ул. Железнодорожная, д. 24, Подольск, 142103, Российская Федерация; ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-4657-9305>; e-mail: popkova-alena@rambler.ru

Alena V. Popkova — Senior Researcher, JSC “Research Institute NPO” LUCH”, 24 Zheleznodorozhnaya Str., Podolsk 142103, Russian Federation; ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-4657-9305>; e-mail: popkova-alena@rambler.ru

Поступила в редакцию 24.05.2023; поступила после доработки 25.06.2023; принята к публикации 05.07.2023
Received 24 May 2023; Revised 25 June 2023; Accepted 5 July 2023