

На правах рукописи



Писарева Татьяна Александровна

**ИЗГОТОВЛЕНИЕ ЭЛЕКТРОДОВ СУПЕРКОНДЕНСАТОРОВ
С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ТЕХНОЛОГИИ КОРОТКОИМПУЛЬСНОЙ
ЛАЗЕРНОЙ ОБРАБОТКИ**

05.17.03 – «Технология электрохимических процессов и защита от коррозии»

Автореферат
диссертации на соискание ученой степени
кандидата технических наук

Тамбов – 2017

Работа выполнена в Федеральном государственном бюджетном образовательном учреждении высшего образования «Удмуртский государственный университет».

Научный руководитель: доктор технических наук, профессор
Харанжевский Евгений Викторович

Официальные оппоненты: **Школьников Евгений Иосифович**,
доктор технических наук, ст.н.с.
ФГБУН Объединенный институт высоких температур РАН,
заведующий отделом алюмоэнергетики

Шенин Анатолий Борисович,
доктор химических наук, профессор
ФГБОУ ВО «Пермский государственный национальный исследовательский университет»,
заведующий кафедрой физической химии


Ведущая организация: ФГАОУ ВО «Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС»
г. Москва

Защита состоится 13 февраля 2018 г. в 13 часов 30 минут на заседании диссертационного совета Д 212.260.06 в ФГБОУ ВО «Тамбовский государственный технический университет» по адресу: 392000, г. Тамбов, ул. Ленинградская, д. 1, конференц-зал АРТЕСН.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке ФГБОУ ВО «Тамбовский государственный технический университет» и на сайте www.tstu.ru.

Автореферат разослан 11 декабря 2017 года.

Ученый секретарь
диссертационного совета

 Зарапина Ирина Вячеславовна

Общая характеристика работы

Актуальность темы. В последние годы внимание учёных направлено на создание новых источников хранения энергии. Среди различных систем хранения энергии особое место заняли суперконденсаторы (СК). К достоинствам СК можно отнести высокую допустимую мощность, продолжительный жизненный цикл (более 10^6 циклов в режиме «заряда/разряда» практически без ухудшения параметров), высокую удельную ёмкость, которая в расчёте на единицу объёма, в 20-200 раз выше, чем у алюминиевых электролитических конденсаторов. Благодаря тому, что СК имеют высокую удельную мощность порядка десятка кВт/кг и небольшую постоянную времени RC , это позволяет им занять нишу между обычными конденсаторами и аккумуляторными батареями.

Суперконденсаторы применяются и в качестве независимых источников питания различных электронных устройств, в том числе в качестве комбинированных источников питания в связке с литий-ионными аккумуляторами. СК нашли широкое применение в гибридных силовых установках, где активно используются в связке дизельный двигатель-электродвигатель. Могут использоваться и в устройствах питания радиоуправляемой и космической техники.

Большое количество обзорных статей посвящено научным и технологическим аспектам создания новых материалов электродов СК. Усилия направлены не только на увеличение удельной площади поверхности материалов ($S_{уд}$), но и на создание заданной пористости активного материала при приемлемой себестоимости производства. Наиболее распространёнными СК являются конденсаторы, использующие ёмкостные характеристики двойного электрического слоя (ДЭС), в качестве материала которых широко применяются активированные угли. К настоящему времени достигнут значительный прогресс в описании свойств материалов электродов СК, к которым относятся полиморфные модификации углерода, проводящие полимеры, оксиды металлов и гибридные композиционные материалы. Однако многие материалы не нашли коммерческого применения. Основной причиной является то, что материал, являющийся многообещающим в лабораторных условиях, при изготовлении конечного устройства СК не обеспечивает ожидаемые ёмкостные характеристики.

Известна схема эквивалентная электрическая схема поры в материале электрода СК, которая объясняет появление зависимости ёмкости от скорости изменения потенциала или от частоты при измерении импеданса [Kötz R., Carlen M. Principles and applications of electrochemical capacitors // *Electrochimica Acta*. – 2000. – Vol. 45, no. 15-16. – P. 2483-2498]. Ухудшение свойств СК на высоких частотах происходит вследствие ухудшения эффективности транспорта ионов во внутреннюю часть пор материала электрода. Поэтому для создания СК с высокими частотно-ёмкостными характеристиками необходимо учитывать такие факторы как величина удельной поверхности материала, пористость материала электрода и ионная проводимость электролита. Однако приведённая эквивалентная схема не учитывает сопротивление материала электрода, которое может оказать значительное влияние на результирующую ёмкость, так как сопротивление материала может быть сопоставимо с сопротивлением электролита, что может привести к значительным потерям энергии.

В связи с этим в данной работе была поставлена **цель** исследовать влияние способов получения, состава, геометрических параметров и электрических характеристик композиционных электродных материалов на емкость суперконденсаторов. **Предметом исследования** является процесс накопления заряда в двойном электрическом слое вблизи поверхности электродов СК, а **объектом исследования** – материалы электродов суперконденсаторов, изготовленных на основе композиционных систем активированный уголь–металл.

Для достижения поставленной цели решались следующие **задачи**:

1. Разработка способов получения композиционных электродных материалов СК с применением метода механоактивации и короткоимпульсной лазерной обработки.

2. Исследование влияния контактного сопротивления между частицами активного материала и сопротивления электролита в пространстве между частицами на результирующие свойства СК.

3. Изучение характеристик электродных материалов СК, полученных короткоимпульсной лазерной обработкой полиимидной пленки.

4. Разработка эквивалентной электрохимической схемы СК, учитывающей контактное сопротивление между частицами электродного материала и сопротивление электролита в пространстве между частицами, для описания зависимостей частотной характеристики удельной емкости СК от толщины и характеристик электродного материала.

Научная новизна работы состоит в следующем:

1. Впервые установлено влияние состава компонентов композиционных наноматериалов системы Al-C на емкость электродов СК, полученных методом механоактивации и короткоимпульсной лазерной обработки.

2. Впервые установлено, что метод короткоимпульсной лазерной обработки полиимидной пленки приводит к формированию мезопористого и высокодисперсного нанокристаллического графита с удельной поверхностью до $1100 \text{ м}^2/\text{г}$ и удельной емкостью до 155 Ф/г . Предложена технология получения нанокристаллического графита из полиимидной пленки методом короткоимпульсной лазерной обработки.

3. Разработана математическая модель СК, учитывающая вклады контактного сопротивления между частицами электродного материала и сопротивления электролита в пространстве между частицами, которая имеет хорошую сходимость с экспериментальными данными.

4. Установлена причина значительного снижения удельной емкости суперконденсаторов с увеличением толщины материала электродов, заключающаяся в существенном влиянии сопротивления электролита в пространстве между частицами порошка и контактного сопротивления между частицами электродного материала.

Практическая значимость. Результаты, полученные в работе, применимы в современной технологии производства СК при разработке и изготовлении электродной ленты СК. Разработанная модель позволяет прогнозировать результирующие характеристики СК в зависимости от геометрических параметров и электрических характеристик электродных материалов. Полученные результаты уточняют представления об изменении характеристик транспорта

заряда в системе электролит–электродный материал при различных частотах в зависимости от толщины электродного материала, контактного сопротивления, электропроводности электролита и характеристик транспорта заряда в порах. Полученный нанокристаллический графит может быть использован в качестве электродов в суперконденсаторах и литий-ионных аккумуляторах. Полученные результаты использованы при написании учебного пособия [Коррозионное и электрохимическое исследование функциональных металлических материалов: учебное пособие / Т.А. Писарева [и др.] ; под ред. Е.В. Харанжевский – Ижевск: Издательский центр «Удмуртский университет», 2016. – 122 с.], которое предназначено для бакалавров и магистров, обучающихся по направлению «Химия, физика и механика материалов». Разработанный углеродный порошок внедрен в производственный процесс ОАО «Элеконд» в г. Сарапул при изготовлении малогабаритных суперконденсаторов и суперконденсаторов серии К58-21.

Методология и методы исследования. Использовался комплекс современных методов исследования для определения структурно-фазового состава полученных систем, строения поверхности, дисперсности и формы частиц: рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия; рентгеновский дифракционный анализ; просвечивающая электронная микроскопия; сканирующая электронная микроскопия в сочетании с микрорентгеноспектральным анализом распределения основных элементов; атомно-силовая микроскопия; Рамановская спектроскопия. Пористость и удельная поверхность $S_{уд}$ сухих порошковых материалов была измерена методом газовой полимолекулярной адсорбции в монослое пористого вещества при низких температурах. Величина $S_{уд}$ рассчитана в приближении Брунауэра-Эммета-Теллера. Электрохимические свойства характеризованы по потенциодинамическим, гальваностатическим и импедансометрическим исследованиям.

Основные положения, выносимые на защиту:

1. Способ изготовления электродных лент СК методом механоактивации и последующей короткоимпульсной лазерной обработки порошков на основе системы Al–C.
2. Результаты исследований влияния контактного сопротивления между частицами и сопротивления электролита в пространстве между ними.
3. Способ получения мезопористого и высокодисперсного нанокристаллического графита из полиимидной пленки.
4. Модель, учитывающая вклады контактного сопротивления между частицами электродного материала и сопротивления электролита в пространстве между частицами, которая позволяет описать функциональные характеристики электродных материалов СК.

Достоверность полученных результатов обеспечивается сравнением результатов расчета с экспериментальными данными, а также с известными данными других научных групп. Подходы, используемые в работе, широко применимы, неоднократно обсуждались на конференциях с ведущими специалистами и не противоречат современным общепринятым представлениям. Выводы, сделанные в диссертации, логически следуют из результатов

исследований и расчетов, их анализа и сравнения с другими экспериментальными данными, и не противоречат современным научным представлениям.

Апробация работы. Основные результаты работы докладывались и обсуждались на российских и зарубежных конференциях и семинарах: VIII Всероссийская школа-конференция для студентов, аспирантов и молодых ученых (Ижевск, 2010); Всероссийская научная конференция студентов-физиков 17 (Екатеринбург, 2011); IX Всероссийская школа-конференция для студентов, аспирантов и молодых ученых (Ижевск, 2011); Всероссийская научная конференция студентов-физиков 18 (Красноярск, 2012); Всероссийская научная конференция студентов-физиков 19 (Архангельск, 2013); III Международная научно-практическая конференция «Теория и практика современных электрохимических производств» (Санкт-Петербург, 2014); Всероссийская научная конференция студентов-физиков 20 (Ижевск, 2014); Молодежный инновационный форум Приволжского федерального округа (Ульяновск, 2015); V Международная конференция «От наноструктур, наноматериалов и нанотехнологии к nanoиндустрии» (Ижевск, 2015); Всероссийская научная конференция студентов-физиков 22 (Ростов-на-Дону, 2016); VII Всероссийская конференция с международным участием «Кристаллизация: компьютерные модели, эксперимент, технологии» (Ижевск, 2016); XX Менделеевский съезд по общей и прикладной химии (Екатеринбург, 2016), EUROMAT (Греция, 2017).

Личный вклад автора. Диссертация является самостоятельной работой, обобщающей результаты, полученные лично автором, а также полученные в соавторстве. Вклад автора состоит в проведении экспериментов, теоретических расчетов и анализе полученных результатов. Цель и задачи диссертационной работы сформулированы совместно с научным руководителем – Харанжевским Е.В. Обсуждение результатов для опубликования в печати проводилось совместно с научным руководителем и соавторами. Анализ, обобщение данных, выводы по работе сформулированы автором работы.

Работа и сопутствующие публикации выполнены по тематическому плану научных исследований в рамках государственного задания №2049 «Разработка теоретических и феноменологических основ получения новых функциональных нанокomпозиционных материалов, включая наноразмерные кластеры и комплексоны, с применением методов высокоэнергетических воздействий», рук.: д.х.н., проф. Решетников С.М., 2014-2016 гг. Работа выполнена при поддержке грантов и проектов, где соискатель являлся руководителем: грант Фонда Содействия развитию малых форм предприятий в научно-технической сфере, №174ГС1/7909 «Разработка конструкции высоковольтного электрохимического конденсатора с применением электродов, полученных короткоимпульсной лазерной обработкой с уменьшенным эквивалентным последовательным сопротивлением электрода», 2014-2015 гг.; №16933 Республиканского конкурса инновационных проектов по программе УМНИК «Разработка новых материалов электродов ионисторов на основе нанокomпозитных систем активированный уголь–металл», 2012-2013 гг.; №20807 «Разработка конструкции электрохимического конденсатора нового поколения с использованием конструктивных элементов и активных материалов с улучшенными функциональными характеристиками», 2013-2014 гг.; программа

обмена Erasmus+ Credit Mobility, Испания, Гранада, Гранадский университет, 2016-2017 гг.

Автор выражает **благодарность** Решетникову Сергею Максимовичу, профессору Удмуртского государственного университета за полезные дискуссии по теме настоящей работе. За помощь в проведении многочисленных экспериментов автор искренне благодарен Закировой Рушание Мазитовне, Костенкову Николаю Викторовичу, Киселеву Анатолию Георгиевичу, Стыровой Людмиле Юрьевне и Гильмутдинову Фаату Залалутдиновичу.

Публикации. Основные результаты по теме диссертации изложены в 24 печатных изданиях, 4 из которых изданы в журналах, рекомендованных ВАК, 2 – в прочих изданиях, 18 – в тезисах докладов.

Объем и структура работы. Диссертация состоит из введения, четырех глав, заключения и приложения. Полный объем диссертации составляет 109 страниц, включая 64 рисунков и 6 таблиц. Список литературы содержит 157 наименований.

Содержание работы

Во **введении** обосновывается актуальность исследований, проводимых в рамках данной диссертационной работы, приводится обзор научной литературы по изучаемой проблеме, формулируется цель, ставятся задачи работы, сформулированы научная новизна и практическая значимость представляемой работы.

В первой главе дан аналитический обзор литературы, связанный с темой исследования. Описаны физические основы и принципы накопления энергии в суперконденсаторах, описаны типы конденсаторов и способы их сборки. Представлены основные виды материалов электродов СК и описаны методы их получения. Показано, что недостаточно ясно описаны причины значительного уменьшения удельной емкости при увеличении толщины слоя электродного материала, что приводит к препятствию внедрения в коммерческое производство многих многообещающих материалов СК.

По итогам аналитического обзора литературы сформулирована цель исследования.

Во второй главе представлена аттестация используемых в работе исходных материалов, описаны методики получения и методы исследования образцов.

Для получения порошковых материалов электродов СК на основе Al–C был использован метод механоактивации (МА), выбор которого обусловлен простотой и эффективностью, а также способностью получения дисперсного состояния порошка. Выбор системы Al–C связан с демонстрацией возможности получения высокой удельной поверхности из материалов с исходной низкой удельной поверхностью. Для этого использована короткоимпульсная лазерная обработка, которая заключается в высокоскоростном нагреве и последующем быстром охлаждении, с формированием сильно неравновесных микроструктур. Чтобы установить, как влияет сопротивление переносу электронов в электроде поставлен эксперимент с системой Ni–C, в котором в качестве углерода использован активированный уголь, а никель получили методом химического осаждения из шестиводного карбоната никеля. Активированный уголь выбран из-за высокой удельной поверхности, на основе которого можно формировать электроды СК с

хорошими показателями ёмкости.

Для формирования композиционных электродов СК был использован метод лазерного микроструктурирования, заключающийся в короткоимпульсной лазерной обработке алюминиевой фольги. Полученные таким образом электроды СК использовали для того, чтобы определить влияние сопротивления электролита в пространстве между частицами и сопротивления материала электродов на результирующую емкость.

Разработан и описан метод короткоимпульсной лазерной обработки полиимидной пленки для получения углеродного наноструктурного материала в качестве электродного материала СК.

Система Al–C. В данной работе смеси из порошков алюминия и графита подвергались МА в среде аргона после вакуумной откочки с разным временем размола $t_{МА}$ от 30 до 70 минут. Графит в состав смеси добавлялся вблизи стехиометрического состава карбида алюминия Al_4C_3 в размере 20, 30 и 47 мас.% (далее по тексту приведены массовые %). Дополнительно были получены порошковые материалы Al–C с добавлением кристаллического кремния Si в соотношении 12 мас.% и кварца SiO_2 в соотношении 10 мас.% с временем размола 50 минут. Кремний добавляли для снижения температуры плавления полученного МА сплава. Кварц использовался в качестве абразива, позволяющего получить во время МА порошки с меньшим размером частиц. Совместное измельчение в гептане для состава Al–47%С–10% SiO_2 производили с целью получения высокодисперсного состояния и пассивации порошкового материала. После измельчения полученные порошковые материалы подвергались короткоимпульсной лазерной обработке на поверхности подложки (алюминиевой фольги) толщиной 20 мкм. Полученные образцы электродов представляли собой алюминиевую фольгу толщиной 20 мкм с нанесенным слоем спеченного композита, толщина которого составляла 30 мкм.

Система C–Ni. Для создания гетерогенной структуры исходного порошка системы C–Ni использовали метод химического осаждения порошка на поверхности частиц активированного угля. Исходными материалами для его получения являлись шестиводный карбонат никеля и активированный уголь марки ДАК-5. Никель в систему добавлялся для улучшения проводимости между частицами активированного угля. Подготовленные порошковые материалы подвергались механическому измельчению в течение 5 минут. После МА порошки системы C–Ni отжигали в среде водорода в течение 60 минут с целью восстановления никеля до металлического состояния. В работе были исследованы свойства порошковых материалов на основе активированного угля и никеля, с содержанием никеля от 0,1 до 40 мас.%. отжиг проводили при 600 °С в течение 60 минут.

Для получения различных размеров частиц никеля проводили МА в двух режимах: без воды и с её добавлением, где совместный размол с водой приводил к получению высокодисперсного порошка Ni. Образцы электродов СК для электрохимических исследований изготавливались по планарной технологии и представляли собой однородные пластины из активного материала, полученные механическим смешиванием порошкового материала с добавлением политетрафторэтилена (фторопласт, ПТФЭ). Таким образом, электроды

представляли собой однородные пластины с заданной толщиной 100 мкм, которые характеризовались высокой гибкостью и однородной структурой.

Композиционные электроды на основе системы алюминий–активированный уголь. Исходными материалами для получения композиционных электродов СК являлись алюминиевая фольга с разной толщиной и активированный уголь. Методика изготовления электрода включала следующие стадии:

1. Лазерное микроструктурирование алюминиевой фольги на воздухе с получением системы отверстий диаметром от 20 до 300 мкм;
2. Травление алюминиевой фольги в 1М растворе NaOH для уменьшения толщины оксидной плёнки после лазерной обработки;
3. Заполнение отверстий в алюминиевой фольге активированным углем методами прессовки и прокатки валами.

Полученные описанным способом электроды представляли собой композиционную структуру на основе алюминиевой матрицы с распределённым в ней активированным углем. Отверстия в алюминиевой фольге формировались на минимальном расстоянии друг от друга так, чтобы при травлении оксидной плёнки после лазерной обработки, сохранились геометрическая форма и перегородки между отверстиями. В качестве исходных материалов использовали активированный уголь марок ДАК-5 и Norit SX ultra. Для сравнения электрохимических свойств были изготовлены электроды СК по планарной технологии с применением тех же активированных углей.

Синтезированный наноструктурный углеродный материал. Для изготовления образцов электродов использована полиимидная пленка, короткоимпульсную лазерную обработку которой производили в среде аргона. При мощности свыше 30 Вт, благодаря высокой удельной плотности мощности, происходит оптический пробой, лавинообразное поглощение лазерного излучения и деструкция полиимидной пленки с образованием углеродных наноструктур. На основе полученного материала в виде порошка формировались образцы электродов СК по двум технологиям: методом лазерного микроструктурирования алюминиевой фольги на воздухе с получением системы отверстий диаметром 100 мкм; по планарной технологии с добавлением высокодисперсного порошка фторопласта 5 и 10 мас. %.

В третьей главе приведены результаты исследований структуры и фазового состава синтезированных материалов систем Al–C, Ni–активированный уголь, наноструктурного углеродного материала и композиционных электродов на основе системы активированный уголь–алюминий. Методом рентгеноструктурного анализа был исследован структурно-фазовый состав полученных образцов. Исследования формы и размера частиц порошков, а также анализ их химического состава проводили при помощи сканирующей электронной микроскопии в сочетании с микрорентгеноспектральным анализом, атомно-силовой и растровой электронной микроскопии, Рамановской спектроскопии, рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии. Пористость и удельную площадь поверхности сухих порошковых материалов измеряли методом низкотемпературной адсорбции инертных газов. Емкость электродов измеряли методами циклической вольтамперометрии с разной скоростью развертки потенциала от 2,5 до 400 мВ/с, спектроскопии электрохимического

импеданса в диапазоне частот от 0,01 Гц до 100 кГц и хронопотенциометрии при токе нагрузки от 0,125 до 6 А/г. Эквивалентное последовательное сопротивление (ESR) СК из изготовленных электродных материалов определяли по действительной части импеданса при частотах от 0,1 до 1000 Гц. В качестве электролита использовали 1 молярный раствор тетрафтороборат тетраэтиламмония в ацетонитриле ($1M C_4H_9 \cdot 4NBF_4/ACN$), который чаще всего применяется при производстве промышленных СК.

Система Al–C

Рентгенографический анализ порошков системы Al–C с различным химическим составом на разных стадиях МА показал только алюминий, графит в составе порошков после МА не обнаружен. Таким образом, графит после механического измельчения становится рентгеноаморфным. После МА для различных составов и времени размолта не обнаружено появление карбида алюминия. При совместном размолта Al и C формировался дисперсный порошок с размером частиц от 200 нм до 30 мкм. (рис. 1а). Частицы порошка после МА имеют развитую поверхность и сложную форму и представляют собой агрегаты

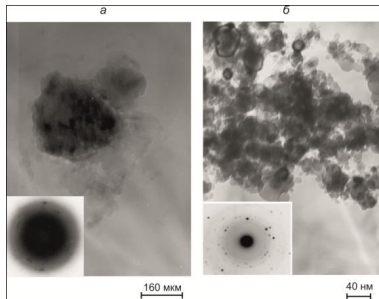


Рис. 1. ПЭМ-изображения и электронограммы частиц порошка Al–20%С: а – после МА в течение 50 минут, б – после МА в течение 50 минут и короткоимпульсной лазерной обработки.

Рентгеноструктурный анализ спечённых слоев подтвердил наличие кристаллического карбида алюминия Al_4C_3 .

Из результатов измерений удельной поверхности порошка до и после короткоимпульсной лазерной обработки выявлено, что лазерная обработка не приводит к резкому увеличению $S_{уд}$. Например, состав порошковой смеси Al–47%С–12%Si со временем размолта 50 минут $S_{уд}=30 \text{ м}^2/\text{г}$, а после лазерной обработки на алюминиевой фольге $S_{уд}=25 \text{ м}^2/\text{г}$. Однако МА и короткоимпульсная лазерная обработка порошковых материалов вместе приводят к увеличению удельной площади поверхности относительно исходных компонентов.

Зависимость C_{CV} от состава порошковой смеси со временем размолта $t_{МА}=50$ минут представлена на рис. 2а. совместный размолта с добавлением кремния позволяет увеличить значения емкости, что связано с уменьшением процентного

(рис. 1а, области на фотографии соответствуют алюминию, светлые – графиту). Карбид алюминия и оксид алюминия на электронограммах не обнаружены. Совместный размолта порошков с добавлением Si и SiO_2 способствуют уменьшению размера частиц. С увеличением времени МА происходит уменьшение среднего размера частиц.

После лазерного синтеза на поверхности подложки формируется однородный слой, обладающий системой связанных пор с высокой однородностью фазового состава и характеризовались высокой гибкостью без отслаивания спеченного слоя с поверхности подложки. Наряду с крупными агрегатами обнаружены фракции более мелких частиц размером 10–50 нм (рис. 1б).

содержания карбида алюминия после короткоимпульсной лазерной обработки. По мере увеличения концентрации графита, в составе порошка происходит рост удельной емкости, что вероятно связано с увеличением удельной поверхности и содержанием графитоподобного углерода, который находится на поверхности электрода (рис. 2б). МА в гептане ухудшает электрохимические свойства электродных материалов, что связано с увеличением дисперсности частиц во время МА, о чем свидетельствует зависимость удельной ёмкости C_{CV} от времени МА (рис. 2б). Наибольшее значение C_{CV} получено для времени размола 50 минут. Таким образом, наилучшими эксплуатационными характеристиками обладают образцы электродов, полученные на основе состава Al-12%Si-47%C со временем размола 50 минут, для которых $C_{CV}=23$ Ф/г. Такое значение удельной ёмкости соответствует электродам СК, изготовленным из активированного угля с высокой $S_{уд}$, однако, значение удельной поверхности синтезированных электродов составляет $30 \text{ м}^2/\text{г}$.

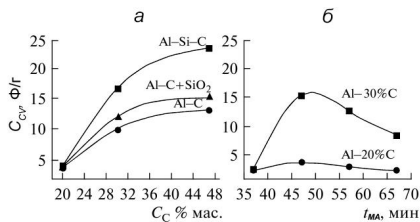


Рис. 2. Результаты измерений ёмкости электродов СК для композитов Al-C: а – зависимость удельной ёмкости C_{CV} от содержания углерода C_C в составе композита; б – зависимость удельной ёмкости C_{CV} от времени размола порошковых материалов t_{MA} .

характеристиками обладают образцы электродов, полученные на основе состава Al-12%Si-47%C со временем размола 50 минут, для которых $C_{CV}=23$ Ф/г. Такое значение удельной ёмкости соответствует электродам СК, изготовленным из активированного угля с высокой $S_{уд}$, однако, значение удельной поверхности синтезированных электродов составляет $30 \text{ м}^2/\text{г}$.

Система Ni-C

Было выяснено, что при получении электродов СК на основе системы Al-C методом короткоимпульсной лазерной обработки образуется карбид алюминия, что приводит к увеличению сопротивления электронного проводника. В связи с этим был поставлен дополнительный эксперимент на основе системы Ni-C, где в качестве углеродного материала выбран активированный уголь. Варьирование процентного содержания и размера частиц никеля в системе позволило установить влияние контактного сопротивления между частицами электродного материала на емкость СК. С увеличением содержания никеля и уменьшением размера частиц наблюдается снижение удельной поверхности порошкового материала, так как при восстановлении никеля он диффундирует, образуя кристаллы никеля с низкой удельной поверхностью. Максимальное значение емкости ДЭС для системы Ni-C составляет 48 Ф/г.

Электроды на основе системы алюминий-активированный уголь, полученные лазерным микроструктурированием

Для объяснения полученной информации о свойствах композиционных электродов построены графики зависимости приведенной емкости C_{CV}/C_{CV20} от скорости сканирования развертки потенциала, где C_{CV20} – удельная емкость при скорости развертки потенциала 20 мВ/с (рис. 3). Как показано на рисунке 3, увеличение толщины композиционного электрода не приводит к увеличению числа контактов между частицами активированного угля при передаче электронов токосъемнику (не ведет к увеличению длины пути электронов через контактное сопротивление к тококоллектору). Фактически увеличение толщины электродов не ухудшает проводимость материала электрода, что демонстрируется

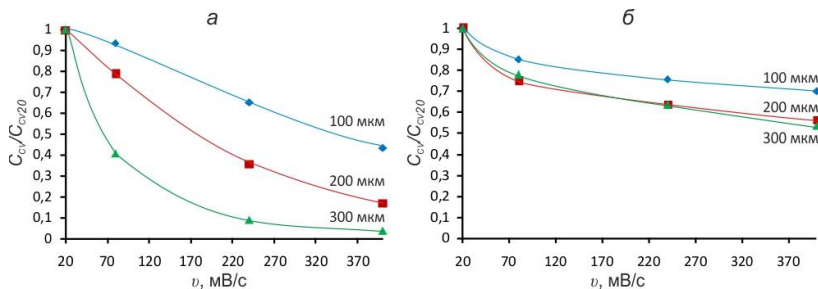


Рис. 3. Зависимость приведенной емкости от скорости развертки потенциала для электродов на основе активированного угля Norit SX ultra при толщине 100, 200 и 300 мкм: а – планарная технология изготовления электродов; б – композиционный электрод на основе алюминиевой матрицы и активированного угля с диаметром отверстий 100 мкм.

горизонтальными стрелками на рисунке 4. Проводимость материала в композиционных электродах изменяется только при изменении диаметра отверстий вследствие изменения числа частиц, приходящихся на одно отверстие. Вместе с этим, увеличение толщины композиционного электрода приводит к увеличению сопротивления электролита в пространстве между частицами активированного угля, как показано стрелкой в вертикальном направлении на рис. 4. Для электродов планарного типа увеличение толщины электрода ухудшает проводимость материала электрода за счет роста числа контактов между частицами активированного угля, одновременно с увеличением ионного сопротивления в пространстве между частицами. Таким образом, данная серия измерений позволяет разделить вклад ионной проводимости и проводимости материала электрода, как составляющих частей ESR СК, а также установить их влияние на емкость СК.

Как следует из рис. 3а, увеличение толщины планарного электрода негативно отражается на зависимости емкости от скорости сканирования потенциала. При этом увеличение толщины таких электродов приводит как к увеличению сопротивления переносу электрического заряда от частиц активированного угля к токосъемнику, так и к увеличению сопротивления электролита в пространстве между частицами. Для композиционного электрода, полученного лазерным микроструктурированием, увеличение толщины электрода увеличивает лишь сопротивление электролита в пространстве между частицами активированного угля. Это объясняет значительно меньшее влияние толщины композиционного электрода на зависимость емкости от скорости

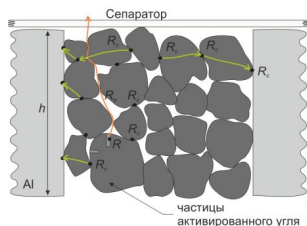


Рис. 4. Схема строения электрода композиционной структуры на основе алюминиевой матрицы и активированного угля, где R - сопротивление электролита в поре; R_c - контактное сопротивление между частицами активированного угля; R_e - сопротивление электролита в пространстве между частицами, h – толщина электрода.

сканирования потенциала, как показано на рисунке 3б.

При сравнении результатов для планарных электродов (рис. 3а) с результатами для композиционных электродов (рис. 3б) обнаружена следующая закономерность. При всех скоростях развертки потенциала снижение приведенной емкости композиционного электрода примерно вдвое меньше падения на электродах планарного типа той же толщины. Это позволяет сделать вывод о том, что увеличение сопротивления материала электрода за счет увеличения числа контактов между частицами активированного угля является причиной значительного снижения емкости при увеличении скорости развертки потенциала. Это доказывает влияние сопротивления материала электрода (ухудшение транспорта электронов в системе) не только на общее ESR СК, но и на результирующую емкость при различных скоростях развертки потенциала.

Зависимости удельной емкости композиционных электродов от диаметра отверстий имеют выраженный максимум, положение которого определяется маркой активированного угля и не меняется с изменением скорости развертки потенциала (рис. 5а,в,д). Наблюдаемый максимум связан с оптимальным соотношением между

количеством внесенного в отверстие порошка активированного угля и контактным сопротивлением между частицами. При увеличении диаметра отверстий сначала происходит рост удельной емкости, что связано с улучшением проводимости, так как увеличивается площадь отверстий, заполняемых электролитом. Далее C_{CV} достигает максимума и снова уменьшается. Снижение емкости можно объяснить ухудшением проводимости материала

электрода, обусловленной ростом числа контактов между частицами активированного угля при передаче заряда токосъемнику. Такое поведение наблюдалось для обеих марок активированного угля. При улучшении физических параметров исходного материала,

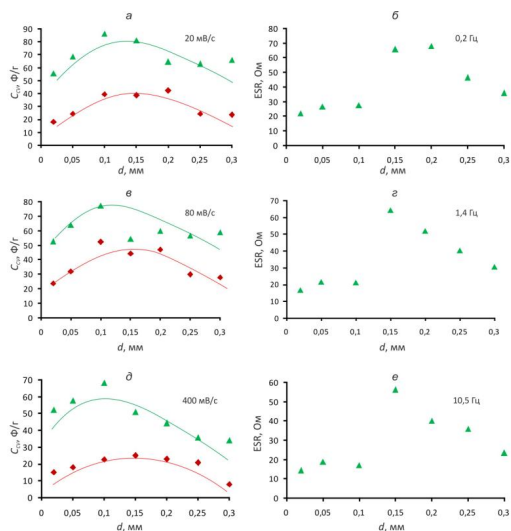


Рис. 5. (а) – зависимость удельной емкости от диаметра отверстий для композиционных электродов на основе алюминиевой матрицы толщиной 100 мкм при скорости сканирования 20 мВ/с; (б) – зависимость ESR ЭК от диаметра отверстий на частоте 0,2 Гц (в), (г) – 80 мВ/с и 1,4 Гц; (д), (е) – 400 мВ/с и 10,5 Гц (▲ – уголь марки Norit SX ultra, ◆ – уголь марки ДАК-5).

а именно удельной поверхности и пористости, происходит увеличении емкости СК.

Увеличение диаметра отверстий в диапазоне от 100 до 200 мкм композиционных электродов наблюдается ступенчатое приращение значений ESR (рис. 5б,г,е). Также на этих рисунках видно, что максимум ESR примерно совпадает с максимумом удельной емкости, что свидетельствует о прямой зависимости одного параметра от другого.

Наилучшими показателями обладает СК с композиционными электродами, диаметром отверстий 100 мкм. Для композиционных электродов соответствует удельная емкость 91 Ф/г при скорости сканирования 5 мВ/с и 68 Ф/г при 400 мВ/с. По полученным данным была предложена эквивалентная схема расчета СК с учетом активного сопротивления материала электрода, расчет которой произведен в четвертой главе диссертации.

Наноструктурный углеродный материал, полученный методом короткоимпульсной лазерной обработки

В данной работе разработан метод короткоимпульсной лазерной обработки полиимидной пленки для получения углеродных наноструктур в качестве электродного материала СК. Короткоимпульсную лазерную обработку полиимидной пленки производили в среде аргона при помощи оптоволоконного иттербиевого лазера. При мощности свыше 30 Вт, благодаря высокой удельной плотности мощности, происходит оптический пробой, лавинообразное поглощение лазерного излучения и деструкция полиимидной пленки с образованием углеродных наноструктур. Показано, что метод короткоимпульсной лазерной обработки полиимидной пленки в среде аргона, приводит к формированию мезопористостого нанокристаллического графита с sp²-гибридизацией и удельной поверхностью до 1100 м²/г. Синтезированный порошок является мезопористым, при этом наибольшая часть пор имеет размер от 2 до 6 нм. Результаты измерений функциональных характеристик показали перспективность использования синтезируемых материалов в качестве электродного материала СК. Синтезированные порошки также могут быть использованы в качестве компонента присадок для других материалов, таких как активированный уголь. Таким образом, метод короткоимпульсной лазерной обработки является эффективным для формирования пористого углеродного материала. Для электродов на основе нанокристаллического графита максимальная удельная емкость составляет 155 Ф/г.

По результатам исследований углеродный порошок материал внедрен в производственный процесс при изготовлении малогабаритных суперконденсаторов и суперконденсаторов серии К58-21.

Четвертая глава посвящена разработке эквивалентной электрохимической схемы, учитывающей контактное сопротивление между частицами электродного материала и сопротивление электролита в пространстве между частицами, это позволяет описать частотные зависимости удельной емкости СК от толщины и характеристик электродного материала. Результаты расчета сопоставлены с экспериментальными данными хорошо изученных материалов СК.

Для усовершенствования модели эквивалентной электрической цепи СК рассматривали упрощенную модель электродного материала, как систему частиц

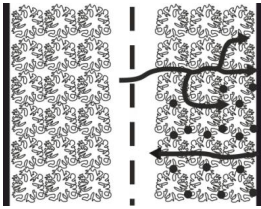


Рис. 6. Модель транспорта заряда в электродах СК.

одинаковых размеров, расположенных слоями друг за другом, как изображено на рис. 6. На этом рисунке жирными точками условно изображен точечный электрический контакт между частицами активированного угля, а также контакт между первым слоем частиц и токосъемником, например, алюминиевой фольгой. Линии, направленные на рис. 6 вправо, показывают направление транспорта ионов в электролите между частицами электродного материала (ионная проводимость), а линия, направленная влево, отображает перенос электронов в слое через точечные контакты между частицами. Несмотря на то, что

сопротивление материала электронного проводника и сопротивление электролита в межчастичном пространстве намного меньше, чем сопротивление электролита в отдельно взятой поре, нами были введены эти параметры в эквивалентную электрохимическую схему для объяснения эффектов влияния толщины электродов на характеристики СК. В качестве примера на рис. 6 показана регулярная кубическая решетка упаковки частиц. Более плотные упаковки частиц будут уменьшать результирующее контактное сопротивление между слоями, а увеличение доли фторопласта, как связующего вещества соответствует увеличению контактного сопротивления между слоями электродного материала.

Плоскости слоев частиц параллельных электроду, были представлены как эквипотенциальные поверхности, в которых множество частиц в каждой плоскости соединены параллельно. Это позволило заменить весь ряд частиц на одну эквивалентную частицу с одной эквивалентной порой. В этом случае при подаче разности потенциалов к электродам СК движение электронов происходит через контактную точку между частицами с эквивалентным контактным сопротивлением R_c . Транспорт ионов в электролите к частице осуществляется через межчастичное пространство с эквивалентным сопротивлением электролита R_e . Межэлектродный сепаратор в СК представлен как резистивный элемент с сопротивлением R_s . Контактное сопротивление между слоем частиц и токосъемником представлено как R_c' , а импеданс Z_p соответствует импедансу поры в частице. Схема СК обычно симметрична относительно сопротивления сепаратора R_s , поэтому для упрощения расчета рассматривали эквивалентную схему для одного электрода. Таким образом, эквивалентная схема СК имеет вид, представленный на рис. 7. Как указано выше, ток от токосъемника протекает к слою 1 на рис. 7 через контактное сопротивление R_c' , далее заряд поступает к последующим слоям частиц с номерами от 2 до t через контактное сопротивление между слоями R_c . Для обозначения

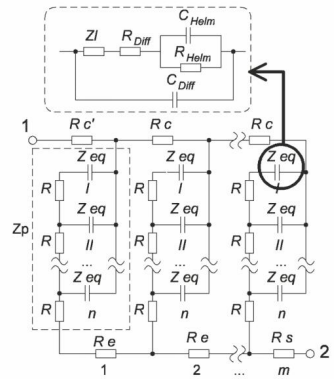


Рис. 7. Эквивалентная электрическая схема СК с ДЭС.

сопротивления электролита в порах введен параметр R , а R_e соответствует сопротивлению электролита в пространстве между слоями частиц. Электроды СК на основе активированных углей имеют размер частиц порядка нескольких микрометров и экстремально развитую внутреннюю поверхность, поэтому вкладом внешней поверхности частиц в результирующую емкость пренебрегли.

Импеданс Z_{eq} включает в себя эффекты, соответствующие накоплению заряда в ДЭС, а именно в слое Гельмгольца с емкостью C_{Helm} и в диффузионном слое с емкостью C_{Diff} . Саморазряд емкости C_{Diff} осуществляется через сопротивления R_{Helm} и R_{Diff} , при этом саморазряд емкости C_{Helm} осуществляется через сопротивление R_{Helm} . Для учета транспортных характеристик ионного заряда внутри пор внесена мнимая величина Z_l в общий импеданс Z_{eq} : $Z_l = \frac{K_l}{\sqrt{j\omega}}$, где ω – циклическая частота, $j = \sqrt{-1}$ – мнимая единица. Введение Z_l в общий импеданс цепи вызвано необходимостью учета ограничений транспорта массы в системе поверхность электрода-электролит (импеданс Варбурга) и оказывает влияние на наклон линии на диаграмме Найквиста при малых частотах. В представленной модели пренебрегали импедансом Варбурга для транспорта ионов электролита в пространстве между агломерированными частицами углеродного материала и в порах сепаратора. Это обосновывается тем, что транспорт ионов к внешней поверхности частиц встречает значительно меньшее сопротивление по сравнению с транспортом к внутренней системе разветвленных пор, а размер пор в сепараторе значительно больше размера пор в частицах углеродного материала. С учетом этого, импеданс Z_{eq} принимает вид:

$$Z_{eq} = \frac{1}{1 + j\omega C_{diff} \cdot \left[Z_l + R_{diff} + \frac{R_{Helm}}{1 + j\omega C_{Helm} \cdot R_{Helm}} \right]}.$$

Представленная на рис. 7 эквивалентная электрохимическая схема имеет аналитическое решение, для получения которого применяли методы сворачивания с преобразованием последовательных и параллельных сопротивлений. Импеданс СК рассчитывали через рекуррентные соотношения для многослойной структуры с разным количеством эквипотенциальных слоев частиц в электроде. Для общего случая с числом слоев m импеданс СК определяется формулой:

$$Z_{CAP} = 2 * \left(R_s + R_c + \frac{(Z_p + R_{I\ m-3} + R_c) \cdot (R_{III\ m-3} + R_e)}{R_{I\ m-3} + R_c + R_{III\ m-3} + R_e + Z_p} + \sum_{i=0}^{m-3} R_{II\ i} \right), \quad (1)$$

где $R_{I\ 0}$, $R_{II\ 0}$, $R_{III\ 0}$ используются в рекуррентных соотношениях для нахождения $R_{I\ 1}$, $R_{II\ 1}$, $R_{III\ 1}$ и в математических преобразованиях для m слоев.

Сравнение результатов моделирования производили с экспериментальными данными, полученными для коммерческой электродной ленты компании Maxwell Technologies и порошка восстановленного оксида графена (RedGO), нанесенного на алюминиевую фольгу. Для получения порошка RedGO известно использование различных способов отслоения графеновых плоскостей от графита. Для реализации этих способов электродный материал наносили на токосъемник из алюминиевой фольги с использованием высокодисперсных частиц фторопласта с содержанием 10 мас.%. Толщина активного материала электродов составляла

50 мкм. Измерение частотных характеристик импеданса проводили с помощью потенциостата Gamry.

Вычисление характеристик СК производили по уравнению (1), описывающему количество звеньев m с числом длины каждого звена n . Для проведения алгебраических вычислений использовали систему компьютерной алгебры MATLAB. С использованием указанного метода отклонение расчетных значений мнимой и действительной частей импеданса от экспериментальных значений составляла не более 14%.

Результаты расчетов позволили на примере электродного материала RedGO получить объяснение сильной зависимости удельной емкости от толщины электродного слоя. Увеличение толщины электрода означает рост числа m эквипотенциальных слоев с контактными сопротивлением R_c между слоями. Относительно небольшое значение R_c может оказать существенное влияние на результирующие характеристики электрохимического импеданса цепи. Это обстоятельство ограничивает толщину электродного материала СК, при этом размер частиц должен выбираться с точки зрения получения оптимального соотношения между вкладами контактного сопротивления и сопротивления электролита. С одной стороны использование крупных частиц активированного угля приводит к уменьшению числа m эквипотенциальных слоев, но с другой стороны увеличивается среднее расстояние, которое надо преодолевать ионам для образования двойного электрического слоя внутри крупных частиц.

Для демонстрации зависимости емкости от контактного сопротивления между слоями электродного материала и сопротивления электролита в пространстве между слоями были проведены расчеты, результаты которых представлены на рис. 8. Как видно из рис. 8а, кривые зависимости емкости СК от R_c имеют характерный максимум, расположение которого определяется выполнением условия совпадения значений сопротивлений R_c и R_e . Появление максимума на кривых легко объяснить, если представить значение R_c равное нулю при ненулевом значении R_e . В этом случае, согласно рис. 7, вследствие конечного значения контактного сопротивления R_c , электрический ток будет преимущественно проходить по внутренним слоям активного материала. При этом наибольшее значение тока будет наблюдаться в слое с $m=1$ (рис. 7), уменьшая тем самым, вклад внешних слоев с большим значением m в общий импеданс цепи. Появление данного максимума приводит к необходимости оптимизации параметров электродного слоя, таких как, плотность активного материала электродов, распределение частиц по размерам и толщину слоя, с целью достижения, с одной стороны минимально возможных значений сопротивлений R_c и R_e а с другой стороны их одинакового значения. Таким образом, более равномерное распределение тока по каждому слою и максимум удельной емкости, приходится на случай, когда $R_c=R_e$.

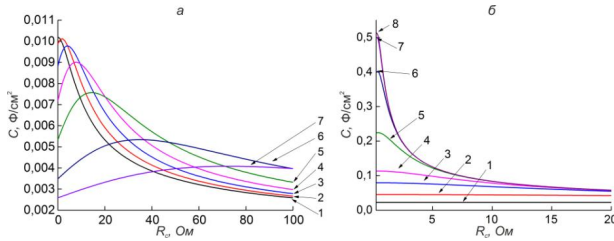


Рис. 8. Зависимость емкости ДЭС СК от контактного сопротивления R_c между слоями электродного материала при частоте 0,1 Гц: а – при различных значениях сопротивления электролита R_e . (1) – $R_e=0$ Ом, (2) – 0,02 Ом, (3) – 0,05 Ом, (4) – 0,1 Ом, (5) – 0,2 Ом, (5) – 0,5 Ом, (7) – 1 Ом, $m=9$;

б – при различных значениях количества эквипотенциальных слоев частиц m . (1) – $m=2$, (2) – 4, (3) – 7, (4) – 10, (5) – 20, (6) – 40, (7) – 70, (8) – 100 и при $R_e=0,6$ Ом.

Расчеты выполнены при следующих параметрах: $R_s=0,45$ Ом; $R_c=0,4$ Ом; $K_f=100$ Ом·с^{-1/2}; $C_{Helm}=0,39$ мФ; $R_{Helm}=4,6$ кОм; $C_{Diff}=0,56$ мкФ; $R_{Diff}=1300$ кОм; $R=1,7$ Ом; $n=65$.

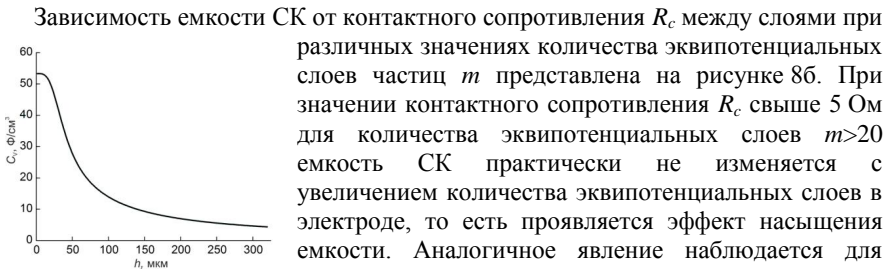


Рис. 9. Зависимость удельной емкости СК от толщины электрода.

Расчет проведен при частоте 1 кГц.

Зависимость емкости СК от контактного сопротивления R_c между слоями при различных значениях количества эквипотенциальных слоев частиц m представлена на рисунке 8б. При значении контактного сопротивления R_c свыше 5 Ом для количества эквипотенциальных слоев $m > 20$ емкость СК практически не изменяется с увеличением количества эквипотенциальных слоев в электроде, то есть проявляется эффект насыщения емкости. Аналогичное явление наблюдается для зависимости удельной емкости СК от толщины электрода, для которого толщина каждого слоя частиц равна 1,6 мкм (рис. 9). Значительное снижение удельной емкости с ростом толщины электродного материала связано с увеличением вкладов контактного сопротивления R_c между слоями и сопротивления электролита R_e в пространстве между частицами в импеданс цепи. Дальнейшее увеличение толщины электрода h приводит к меньшему снижению емкости, которое объясняется снижением эффективности части слоев электродного материала, то есть вклад дополнительных слоев незначителен и не оказывает существенного влияния на результирующую емкость СК.

В **заключениях** приведены основные результаты работы, которые заключаются в следующем:

1. Показано, что методом механоактивации и последующей короткоимпульсной лазерной обработкой порошков на основе систем Al–C формируются пористые покрытия, состоящие из частиц с минимальным размером около 20 нм. Установлено, что после короткоимпульсной лазерной обработки системы Al–C образуется карбид алюминия (до 51%) и происходит окисление поверхности частиц вследствие чего ухудшаются характеристики суперконденсаторов.

Указанные обстоятельства не позволяют рекомендовать непосредственное использование этих материалов для производства суперконденсаторов на данном этапе исследования. Тем не менее, предложенный метод является перспективным и эффективным с точки зрения изготовления наноструктурных материалов электродов с широкими возможностями выбора различных комбинаций материалов.

2. Применение технологии лазерного микроструктурирования приводит к росту суммарной удельной емкости композиционного материала и уменьшению активного сопротивления материала электродов. Установлено, что лазерное микроструктурирование позволяет уменьшить снижение удельной емкости при увеличении скорости развертки потенциала. Использованная методика лазерного микроструктурирования позволила определить влияние сопротивления материала электродов на электрохимические характеристики суперконденсаторов. Показано, что сопротивление электролита и материала электродов дают равноценный вклад в снижение емкости, поэтому при проектировании и создании суперконденсаторов необходимо обратить внимание на значение сопротивления материала электродов с целью улучшения не только эквивалентного последовательного сопротивления суперконденсаторов, но и его емкости.

3. Установлено, что метод короткоимпульсной лазерной обработки полиимидной пленки в среде аргона приводит к формированию мезопористого нанокристаллического графита с удельной поверхностью $\sim 1100 \text{ м}^2/\text{г}$. Полученный нанокристаллический графит является мелкодисперсным материалом, объем мезопор в котором уменьшается с ростом частоты синтезирующего лазерного излучения. Максимальная удельная емкость двойного электрического слоя для электродов на основе нанокристаллического графита составляет 155 Ф/г.

4. Предложена модель эквивалентной электрохимической схемы, которая учитывает явления массопереноса, описывает в совокупности систему электролит-электрод в суперконденсаторах и может применяться для прогнозирования характеристик импеданса СК в зависимости от проводимости электролита, характеристик пор и толщины материала электрода. Представленная модель позволяет рассчитывать импеданс с высокой точностью для материалов электродов на основе углерода, а также для материалов с незначительным вкладом окислительно-восстановительных процессов в емкость суперконденсатора. Результаты вычислений имеют расхождение с экспериментальными данными не более 14%, что позволяет использовать представленную модель пригодной для описания процессов в суперконденсаторах с двойным электрическим слоем.

Таким образом, результаты измерений функциональных характеристик показали перспективность использования синтезируемых материалов в качестве электродного материала суперконденсаторов. Метод короткоимпульсной лазерной обработки является высокопроизводительным и эффективным для формирования пористого углеродного материала. Полученные результаты позволили разработать технологию получения нанокристаллического графита с высокой удельной поверхностью сопоставимой с импортными активированными углями. Синтезированный материал обладает структурой графита и может быть

использован в качестве электродов в суперконденсаторах и литий-ионных аккумуляторах.

Публикации автора по теме диссертации

В изданиях, рекомендованных ВАК:

1. Харанжевский, Е.В. Дисперсность материалов электрохимических конденсаторов, полученных маханоактивацией и лазерным спеканием систем Al–C / Е.В. Харанжевский, Т.А. Писарева // Коллоидный журнал. – 2012. – Т. 74. – №3. – С. 400–407 (Kharanzhevskiy, E.V. Dispersity of materials obtained by mechanical activation and laser sintering of Al–C systems and used for production of electrochemical capacitors / E.V. Kharanzhevskiy, T. A. Pisareva // Colloid Journal. – 2012. – V. 74. – No.3. – P. 373–379. DOI 10.1134/S1061933X12030064).
2. Писарева, Т.А. Зависимость электроёмкости нанокompозита активированный уголь–металл от внутреннего сопротивления активного слоя / Т.А. Писарева, Е.В. Харанжевский // Химическая физика и мезоскопия. – 2014. – Т. 16. №3. – С. 444–451.
3. Писарева, Т.А. Электроёмкость электрохимических конденсаторов с композиционными электродами на основе системы алюминий–активированный уголь / Т.А. Писарева, Е.В. Харанжевский, С.М. Решетников // Электрохимия. – 2016. – Т. 52. – №8. – С. 851–859 (Pisareva, T.A. Electric capacity of electrochemical capacitors with composite electrodes based on the aluminum–active carbon system / T.A. Pisareva, E.V. Kharanzhevskii, S.M. Reshetnikov // Russian Journal of Electrochemistry. – 2016. – V. 52. – No8. – P. 762–769. DOI 10.1134/S1023193516080085).
4. Писарева, Т.А. Синтез нанокристаллического графита для электродов суперконденсаторов методом короткоимпульсной лазерной обработки полиимидной пленки / Т.А. Писарева, Е.В. Харанжевский, С.М. Решетников // Журнал прикладной химии. – 2016. Т. 89. – №6. – С. 736–743 (Pisareva, T.A. Synthesis of nanocrystalline graphite for supercapacitor electrodes by short-pulse laser processing of a polyimide film / T.A. Pisareva, E.V. Kharanzhevskii, S.M. Reshetnikov // Russian Journal of Applied Chemistry. – 2016. – V. 89. – No6. – P. 897–903. DOI 10.1134/S1070427216060082).

В прочих изданиях:

1. Харанжевский, Е.В. Лазерный синтез поверхностных наноструктурных покрытий систем Al–C / Е.В. Харанжевский, Т.А. Писарева // Вестник Удмуртского университета. Физика. Химия. – 2011. – Вып. 1. – С. 6–12.
2. Писарева, Т.А. Физические основы накопления энергии и электродные материалы электрохимических конденсаторов / Т.А. Писарева // Вестник Удмуртского университета. Физика. Химия. – 2014. – Вып. 3. – С. 30–41.

В тезисах докладов конференций:

1. Писарева, Т.А. Дисперсионный и фазовый состав нанокompозитов Al–C, полученных механохимической активацией в планетарной мельнице / Т.А. Писарева / КоМУ-2010: сб. тезисов докладов VIII Всероссийской школы-

- конференции молодых учёных (Ижевск, 11-16 мая 2010). – Ижевск, 2010, – с. 81–82.
2. Писарева, Т.А. Механохимическая активация алюминия / Т.А. Писарева, Е.В. Харанжевский / Итоговая студенческая научная конференция: материалы XXXVIII итоговой студенческой научной конференции (Ижевск, 18-22 апреля 2011). – Ижевск, 2010, – с. 55–57.
3. Писарева, Т.А. Структурно-фазовый состав слоёв, полученных лазерным спеканием нанокompозитных порошковых систем Al–C / Т.А. Писарева, Е.В. Харанжевский / Всероссийская научная конференция студентов-физиков 17: материалы конференции ВНКСФ-17 (Екатеринбург, 25 марта-1 апреля 2011). – Екатеринбург, 2011, – с. 143–144.
4. Писарева, Т.А. Лазерный синтез поверхностных наноструктурных покрытий систем Al–C / Т.А. Писарева, Е.В. Харанжевский / Итоговая студенческая научная конференция: материалы XXXIX итоговой студенческой научной конференции (Ижевск, 18-22 апреля 2011). – Ижевск, 2011, – с. 72–74.
5. Писарева, Т.А. Композит Al–C как материал электродов электрохимических конденсаторов / Т.А. Писарева, Е.В. Харанжевский / КоМУ-2011: сб. тезисов докладов IX Всероссийской школы-конференции молодых учёных (Ижевск, 7-10 ноября 2011). – Ижевск, 2011, – с. 73–74.
6. Писарева, Т.А. Электроёмкость нанокompозитных систем активированный уголь–металл / Т.А. Писарева, Е.В. Харанжевский / Всероссийская научная конференция студентов-физиков 18: материалы конференции ВНКСФ-18 (Красноярск, 29 марта-5 апреля 2012). – Красноярск, 2012, – с. 164–165.
7. Писарева, Т.А. Электроёмкость наноструктурных покрытий систем активированный уголь–металл / Т.А. Писарева, Е.В. Харанжевский / Итоговая студенческая научная конференция: материалы XL Итоговой студенческой научной конференции (Ижевск, 16-20 апреля 2012). – Ижевск, 2012, – с. 74-76.
8. Писарева, Т.А. Электрохимические свойства нанокompозитной системы Ni–C / Т.А. Писарева, Е.В. Харанжевский / Всероссийская научная конференция студентов-физиков 19: материалы конференции ВНКСФ-19 (Архангельск, 28 марта-4 апреля 2013). – Архангельск, 2013, – с. 332–333.
9. Писарева, Т.А. Электроёмкость нанокompозитной системы Ni–C / Т.А. Писарева, Е.В. Харанжевский / Итоговая студенческая научная конференция: материалы XLI Итоговой студенческой научной конференции (Ижевск, 15-19 апреля 2013). – Ижевск, 2013, – с. 55–57.
10. Писарева, Т.А. Зависимость электроёмкости электрохимического конденсатора от внутреннего сопротивления активного слоя / Т.А. Писарева, Е.В. Харанжевский / Всероссийская научная конференция студентов-физиков 20: материалы конференции ВНКСФ-20 (Ижевск, 27 марта-3 апреля 2014). – Ижевск, 2014, – с. 417.
11. Писарева, Т.А. Электроды на основе системы активированный уголь–металл, полученные лазерным микроструктурированием / Т.А. Писарева, Е.В. Харанжевский / Теория и практика современных электрохимических производств: сб. тезисов докладов III Международной научно-практической конференции (Санкт-Петербург, 17-19 ноября 2014). – Санкт-Петербург, 2014, – с. 72–74.

12. Писарева, Т.А. Электроды электрохимических конденсаторов на основе наноструктурного композиционного материала системы активированный уголь–металл / Т.А. Писарева, Е.В. Харанжевский / От наноструктур, наноматериалов и нанотехнологий к нанодустрии: тезисы докладов V Международная конференция (Ижевск, 2-3 апреля 2015). – Ижевск, 2015, – с. 155–156.
13. Писарева, Т.А. Энергоэффективные высоковольтные электрохимические конденсаторы как портативные источники хранения энергии / Т.А. Писарева, Е.В. Харанжевский / Молодежный инновационный форум Приволжского федерального округа: сб. аннотаций проектов (Ульяновск, 13-15 мая 2015). – Ульяновск, 2015, – т. 2, – с. 153–155.
14. Писарева, Т.А. Лазерный синтез полиимидных пленок для создания углеродных наноструктурных материалов электродов электрохимических конденсаторов / Т.А. Писарева, Е.В. Харанжевский / Кристаллизация: компьютерные модели, эксперимент, технологии: тезисы VII Всероссийской конференции с международным участием. (Ижевск, 6-9 апреля 2016). – Ижевск, 2016, – с. 129–130.
15. Писарева, Т.А. Электрохимические свойства композиционных электродов на основе алюминиевой матрицы и активированного угля / Т.А. Писарева, Е.В. Харанжевский / Всероссийская научная конференция студентов-физиков 22: материалы конференции ВНКСФ-22 (Ростов-на-Дону, 21-28 апреля 2016). – Ростов-на-Дону, 2016, – с. 381–382.
16. Писарева, Т.А. Лазерный синтез наноструктурных композиционных материалов электродов электрохимических конденсаторов / Т.А. Писарева, Е.В. Харанжевский / Всероссийская научная конференция студентов-физиков 22: материалы конференции ВНКСФ-22 (Ростов-на-Дону, 21-28 апреля 2016). – Ростов-на-Дону, 2016, – с. 383.
17. Писарева, Т.А. Лазерный синтез углеродных наноструктурных материалов для электродов электрохимических конденсаторов / Т.А. Писарева, Е.В. Харанжевский / XX Менделеевский съезд по общей и прикладной химии: тезисы докладов в 5 томах (Екатеринбург, 26-30 сентября 2016). – Екатеринбург, 2016, –т. 3, – с. 378. (Pisareva, T.A. Laser synthesis of nanostructure carbon matyerials for electrodes of electrochemical capacitors / T.A. Pisareva, E.V. Kharanzhevskiy / XX Mendeleev Congress on general and applied chemistry: abstract book in 5 volumes (Ekaterinburg, Russia, 26-30 September 2016), Ekaterinburg, – 2016, vol. 3, – P. 353).
18. Kharanzhevskiy, E. Electrochemical impedance study on estimating the capacity in the electric double layer supercapacitors / E. Kharanzhevskiy, T. Pisareva, F. Carrasco-Marin / EUROMAT 2017 (Thessaloniki, Greece, 17-22 September 2017). – Thessaloniki, 2017, – E2-P-TUE-P1-13.

Отпечатано с оригинал-макета заказчика

Подписано в печать 06.12.2017. Формат 60x84 ¹/₁₆.
Тираж 100 экз. Заказ № 2401.

Типография
Издательского центра «Удмуртский университет»
426034, Ижевск, ул. Университетская, 1, корп. 2.
Тел. 68-57-18