

«Утверждаю»

Ректор Федерального  
государственного бюджетного  
образовательного учреждения  
высшего образования «Российский  
химико-технологический  
университет имени  
Д.И. Менделеева»



Мажуга А.Г.

25 » ноября 2020 г.

## ОТЗЫВ

**Ведущей организации –**

Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения  
высшего образования «Российский химико-технологический университет  
имени Д.И. Менделеева»

на диссертационную работу Чжо Зо Лвина

«Исследование и разработка элементов и систем накопления электрической  
энергии, интегрирующих два механизма накопления в двойном  
электрическом слое и за счёт протекания химических процессов»,  
представленную на соискание учёной степени  
кандидата технических наук по специальности  
05.27.06 - «Технология и оборудование для производства полупроводников,  
материалов и приборов электронной техники».

Диссертационная работа Чжо Зо Лвина посвящена исследованию и разработке перспективной конструкции гибридного интеллектуального источника тока (ГИИТ) и хранения электрической энергии с использованием конденсаторных структур с высокой энергоёмкостью, конструкция и технология изготовления которых обеспечивает перспективу роста удельной энергоёмкости. Для выполнения поставленной задачи необходимо было создать физико-математическую модель накопления электрической энергии в гибридных конденсаторных структурах, в которых накопление энергии происходит как в двойном электрическом слое (ДЭС) так и за счёт протекания

химических процессов, и разработать лабораторную технологию формирования электродных материалов и гибридных конденсаторных структур.

**Актуальность работы** обусловлена необходимостью создания интеллектуальных источников накопления, хранения и транспортировки электрической энергии, которые позволяют полностью контролировать процессы генерации, потребления и транспортировки энергии за счет встроенных систем оперативной обработки информации. Такой подход обеспечит комплексное решение проблем эффективности и экологичности при использовании и генерации энергии. Использование электродных материалов с высокоразвитой поверхностью, на основе которых создаются энергоёмкие конденсаторы, обеспечивает создание гибридных электролитических конденсаторов, в которых энергия накапливается как за счет химических процессов (ХИТ), так и в двойном электрическом слое (ДЭС). Это позволяет интегрировать два механизма накопления электрической энергии в ячейке.

**Научная новизна работы состоит в следующем:**

1. Создана физико-математическая модель накопления электрической энергии в гибридных конденсаторных структурах, в которых энергия накапливается в ДЭС и за счет протекания химических процессов.

Установлено, что в результате формирования наноструктуры на высокоразвитой поверхности электродного материала, появляется возможность снижения удельной плотности тока при сохранении токовой нагрузки на ячейки, что приводит к снижению в ней выделения тепла и, соответственно, повышению уровня безопасности в процессе работы.

2. Разработаны физико-технические основы тонкоплёночного технологического комплекса для формирования электродных материалов на основе гибкой углеродной матрицы, с высокоразвитой поверхностью (более  $1000 \text{ м}^2/\text{г}$ ) для конденсаторов с псевдоёмкостью и гибридных конденсаторов. Созданы базовые элементы оборудования и конструкция экспериментальной линии формирования электродных материалов на основе гибкой углеродной матрицы, с высокоразвитой поверхностью.

3. Исследованы свойства электродных материалов. Показано, что исходная углеродная матрица на основе ткани типа «Бусофит 140» при нагреве от 50 до  $600^\circ\text{C}$ , теряет 3,5% своей массы, а модифицированная титаном ткань типа «Бусофит 140» теряет 2,5% своей массы, и процесс вплоть до  $1000^\circ\text{C}$  является экзотермическим. Модификация ткани типа «Бусофит» позволяет увеличить ёмкость конденсатора в 2-3 раза. Дополнительная модификация в растворах увеличивает величину потенциалов до 6,0 В и удельную ёмкость

электродного материала до 40-60 Ф/г. При этом значение запасённой удельной энергии в электролитической ячейке может равняться 50-70 Вт·час/кг, а удельная мощность может достигать 2,5-8,0 кВт/кг.

4. Разработана конструкция и проведены испытания гибридного интеллектуального источника тока на основе ХИТ, СКС, системы контроля и управления (СКУ), которая обеспечивает нулевое время переключения от централизованного, сетевого питания на систему бесперебойного питания.

**Практическая значимость работы заключается в следующем:**

1. Созданы теоретические основы повышению уровня безопасности работы гибридных конденсаторов за счёт снижения удельной плотности тока в электродных материалах, что приводит к снижению выделения тепла в электролитической ячейке.

2. Разработано оборудование и тонкоплёночная лабораторная технология получения электродных материалов на основе гибкой углеродной матрицы, с высокоразвитой поверхностью (более 1000 м<sup>2</sup>/г) для конденсаторных электролитических ячеек.

3. Разработан, изготовлен и испытан на работоспособность на стенде в комплекте с запорной арматурой трубопроводного транспорта гибридный интеллектуальный источник накопления и хранения электрической энергии, который обеспечивает нулевое время переключения от централизованного, сетевого питания на систему бесперебойного питания.

4. Оборудование и тонкоплёночная технология формирования электродных материалов на основе гибкой углеродной матрицы, с высокоразвитой наноструктурированной поверхностью для конденсаторов с псевдоёмкостью и гибридных конденсаторов внедрена в ПНИЭР «Исследование и разработка конструктивно-технологических решений, обеспечивающих создание систем накопления электрической энергии с удельной энергоёмкостью 220-500 Вт. час/кг. и выше для трубопроводного транспорта» (шифр проекта «№14.577.21.0275»)

Диссертация содержит введение, 4 главы, заключение, список использованных источников. Работа изложена 200 страницах машинописного текста, содержит 26 таблицы, 99 рисунка. Список используемой литературы включает 93 наименований.

**Во введении** формулируется цель работы, обосновывается ее актуальность, научная и практическая значимость, научные положения, выносимые на защиту, определяются задачи исследования.

**В первой главе** на основе опубликованных отечественных и зарубежных работ рассмотрены современные исследования в области создания электролитических ячеек для конденсаторов (включая гибридные

конденсаторы и конденсаторы с псевдоёмкостью) и интеллектуальных источников тока. Определены достоинства и недостатки существующих технологий для создания гибридной электролитической конденсаторной ячейки. Выбраны наиболее перспективные направления дальнейших исследований. Показано, что существующие толстоплёночные технологии для создания накопителей энергии источников тока не обеспечивают дальнейшего роста удельной энергоёмкости. Перспективными являются тонкоплёночные технологии для создания электродов, которые обеспечат необходимую динамику роста характеристик ХИТ и СКС. Такими технологиями могут быть тонкоплёночные нанотехнологии, которые уже показали высокую эффективность концентрирования электрической энергии в современных микросхемах (удельная энергия работающих в режиме функционирования современных микросхем достигает 5 кВт\*час/кг). Тонкоплёночные технологии, в отличие от толстоплёночных технологий, позволяют более эффективно использовать свойства поверхности, применяя наноматериалы и новые конструкции конденсаторных структур (гибридных конденсаторов и конденсаторов с псевдоёмкостью).

Анализ литературы показал возможность создания гибридного интеллектуального источника тока и хранения электрической энергии на основе ХИТ, СКС с заданными свойствами. Отмечено, что современное развитие в области возобновляемой энергии требует высокоэффективных электродов для накопления энергии. Выбраны основные, перспективные направления получения и применения, полученных электродов для накопления энергии.

**Вторая глава** посвящена разработке физико-математической модели накопления электрической энергии в гибридных конденсаторах. Для этого была разработана математическая модель накопления электрической энергии в электролитической ячейке, которая позволяет сделать вывод, что накопление энергии происходит за счёт изменения энергии электронов, принимающих участие в химическом процессе или накапливающихся в ДЭС. В результате формирования наноструктуры на высокоразвитой поверхности материала, появляется возможность снижения удельной плотности тока при сохранении токовой нагрузки на ячейки, что приводит к снижению в ней выделения тепла и, соответственно, повышению уровня безопасности в процессе работы. Проанализированы механизмы накопления электрической энергии в гибридных конденсаторах, использующих два механизма накопления энергии (в ДЭС и за счет протекания химических реакций), которые позволяют использования тонкоплёночных технологий для создания нового поколения накопителей энергии на основе гибридных конденсаторных структур.

**В третьей главе** описана разработка электродных материалов для гибридных источников тока. Для конденсаторных электролитических ячеек была использована гибкая углеродная матрица («Бусофит») с высокоразвитой поверхностью (более  $1000 \text{ м}^2/\text{г}$ ).

Для металлизации «Бусофита» применялась вакуумная тонкопленочная технология, которая позволяет создать электродные материалы на основе гибкой углеродной матрицы с высокоразвитой поверхностью. На поверхность углеродной ткани наносили слой титана или титана с нитридом титана помощью вакуумной рулонной установки. Исследования электрохимических свойств углеродной матрицы, покрытой слоем титана, проведенные методом импедансной спектроскопии, показали, что их ёмкостные характеристики существенно увеличиваются для образцов с напылением титана.

Для создания катода гибридного конденсатора исходную углеродную матрицу заполняли химически активным материалом на основе  $\text{LiCoO}_2$ . Электронная микроскопия показала, что тонко диспергированный  $\text{LiCoO}_2$  распределяется по поверхности нити, а частицы микронного размера заполняют пространство между нитями ткани типа «Бусофит».

Для изготовления жидкого электролита на основе перхлората лития применяли процесс выпаривания. Затем проводили процесс вакуумной пропитки электролитом экспериментальных образцов ХИТ и СКС. Далее проводили сборку и укладку электродных материалов и сепараторов для изготовления экспериментальных образцов СКС.

Также с использованием разработанной технологии были изготовлены и исследованы гибридные СКС на основе оксида марганца ( $\text{MnO}_2$ ).

Были изучены значения удельной энергоемкости полученных электродных материалов в зависимости от величины поверхности электродных материалов и от процентного содержания химически активного материала. Анализ полученных результатов удельных энергоемкостей сверхъёмких конденсаторных структур (СКС), гибридных СКС на основе кобальтата лития и конденсаторов с псевдоёмкостью, изготовленных на основе оксида марганца и испытанных в одинаковых условиях, а так же имеющих одинаковую конструкцию, показывает, что удельные энергоемкости гибридных СКС на основе кобальтата лития и конденсаторы с псевдоёмкостью на основе оксида марганца, имеют значения, превышающие удельную энергоемкость исходных СКС в 4,5 и 4,8 раза соответственно.

**В четвертой главе** описан разработанный бесперебойный источник питания в условиях ненадежного внешнего электроснабжения. Проведены испытания гибридного интеллектуального источника тока на основе ХИТ, СКС, системы контроля и управления (СКУ), которая обеспечивает нулевое

время переключения от централизованного сетевого питания на систему бесперебойного питания. Безопасность при накоплении хранения и транспортировке обеспечивается встроеной системой контроля и управления, которая в широких пределах обеспечивает управление принимаемой и выделяемой мощностью. Гибридный интеллектуальный источник тока на основе ХИТ, СКС, системы контроля и управления (СКУ) обеспечивает оперативный сбор, перераспределение и стабильность подачи электроэнергии и эффективную систему её учёта, хранения, распределения и потребления и подсоединяется к электроприводу асинхронного двигателя запорной арматуры трубопроводного транспорта и обеспечивает её работу при отключении основной сети.

Результаты диссертационной работы обсуждались на конференциях всероссийского и международного уровней и достаточно полно опубликованы в 8 печатных работах, из них 3 статьи в журналах, рекомендованных ВАК и индексируемых в Scopus, и 5 работ в сборниках тезисов международных конференций.

Автореферат полностью отражает содержание диссертации. Диссертация написана четким и понятным языком, хорошо оформлена. Основные вопросы и замечания по диссертации следующие.

1. На рис. 2.3. (стр. 90) представлен график зависимости удельной энергоемкости от процентного содержания ДЭС в конденсаторе, где экспериментальные точки взяты для содержания ДЭС 4,6,8 и 10 %, а линия проведена до 100 %. Насколько допустима такая экстраполяция? Каков физический смысл конденсатора, в котором двойной электрический слой занимает 100 %? Между обкладками конденсатора должно же быть расстояние, заполненное диэлектриком.

2. В тексте диссертации отсутствуют уравнения химических реакций, происходящих при зарядке и разрядке разработанных гибридных конденсаторов, в которых энергия накапливается как за счет химических процессов, так и в двойном электрическом слое. Не совсем ясно, за счет каких химических процессов происходит накопление энергии. Также было бы полезно привести схемы строения разработанных источников тока.

3. На рис. 3.3. (стр. 105) экспериментальные точки, за исключением последней, хорошо ложатся на прямую, а они соединены линией с несколькими перегибами.

4. На стр. 69 в пояснении к уравнению 2.35 указано, что  $r$  – размер наноструктуры системы. Такая формулировка представляется неудачной. Лучше было бы сказать «характерный размер структурного элемента системы». Далее на стр. 70 неудачное выражение «В этом случае появляется в

полном дифференциале зависимость экстенсивных и интенсивных параметров от наноструктуры». Также на стр. 70 среди выводов по разделу «Уравнение (2.37) позволяет сделать вывод о том, что наноструктурированные системы принципиально отличаются по энергоемкости от монолитных материалов...». Это же очевидно.

5. Вывод 10 «Систем хранения и накопления электрической энергии соответствует требованиям «цифровой экономики». Которые, в первую очередь, определяются эффективной системой учёта, хранения, распределения и потребления энергии. Она обеспечивает оперативный сбор, перераспределение и стабильность подачи электроэнергии» - сформулирован обобщенно и не подтверждается конкретными цифрами.

6. В диссертации в некоторых местах дано излишне подробное описание стандартных методик и приборов, на рисунках приводится их внешний вид. Например на рис. 3.14 а и б (стр. 125,126) – планетарная шаровая мельница, рис. 3.20 (стр. 134) - внешний вид реактора НЕВ-10 объемом 10 л., рис. 3.22 (стр.136) – вакуумный выпарной реактор, в разделе 3.3.3.1 – описание импедансметра и работы на нем и на рис. 3.26 – его внешний вид.

7. На рис. 2.2. (стр. 88) приведены подписи на английском языке. Непонятно, эти схемы конденсаторов взяты из литературных источников (но тогда прочему нет ссылки?) или автор сделал из самостоятельно?

8. В работе встречаются небрежности в оформлении. Подписи под рисунками 3.12 (стр. 120), 3.15 (стр.127) и подпись к таблице 3.11 (стр. 132) съехали на другую страницу. На стр. 136 «В соответствии с разработанным на первом этапе выполнения проекта лабораторным технологическим регламентом...» Это же диссертация, а не отчет по проекту.

Сделанные замечания не влияют на общую высокую оценку диссертационной работы Чжоу Лвина. Работа выполнена на высоком теоретическом и экспериментальном уровне, полученные результаты являются новыми и имеют научную и практическую значимости. Достоверность результатов не вызывает сомнений и подтверждается их согласованностью с литературными данными. Это позволяет утверждать, что обозначенные в работе цели и задачи исследования достигнуты, а положения, выносимые на защиту, экспериментально доказаны.

Диссертационная работа «Исследование и разработка элементов и систем накопления электрической энергии, интегрирующих два механизма накопления в двойном электрическом слое и за счёт протекания химических процессов», представленная на соискание ученой степени кандидата технических наук, соответствует требованиям Положения о порядке

присуждения ученых степеней в Национальном исследовательском технологическом университете "МИСиС".

Соискателю Чжо Зо Лвину может быть присвоена степень кандидата технических наук по специальности 05.27.06 - «Технология и оборудование для производства полупроводников, материалов и приборов электронной техники».

Отзыв на диссертацию и автореферат обсужден и утвержден на заседании кафедры наноматериалов и нанотехнологии 3 ноября 2020 года, протокол № 3.

Д.х.н, проф., член-корр. РАН,  
заведующий кафедрой наноматериалов  
и нанотехнологии ФГБОУ ВО  
«Российский химико-технологический  
университет имени Д.И. Менделеева»,  
тел. +7 (495) 495-21-16.  
Адрес: 125047, Москва, Миусская  
площадь, 9.  
E-mail: [nanomaterial@mail.ru](mailto:nanomaterial@mail.ru)

Юртов Евгений  
Васильевич



К.х.н., доцент,  
доцент кафедры наноматериалов и  
нанотехнологии ФГБОУ ВО  
«Российский химико-технологический  
университет имени Д.И. Менделеева»,  
тел. +7 (495) 495-21-16.  
Адрес: 125047, Москва, Миусская  
площадь, 9.  
E-mail: [namur\\_home@mail.ru](mailto:namur_home@mail.ru)

Мурашова Наталья  
Михайловна



Подпись Юртова Е.В. и Мурашовой Н.М. заверяю

