

«УТВЕРЖДАЮ»

Директор ОИВТ РАН

Академик РАН Петров О.Ф.

« 20 »

2024 г.

ОТЗЫВ

ведущей организации о научно-практической ценности диссертации

Галимзянова Руслана Равильевича

на тему «РАЗРАБОТКА ЭЛЕКТРОЛИТОВ ДЛЯ ДВОЙНОСЛОЙНЫХ СУПЕРКОНДЕНСАТОРОВ С РАСШИРЕННОЙ НИЖНЕЙ ГРАНИЦЕЙ ТЕМПЕРАТУРНОГО ИНТЕРВАЛА ЭКСПЛУАТАЦИИ» на соискание ученой степени кандидата технических наук по специальности: 2.6.9 – «Технология электрохимических процессов и защита от коррозии»

1. Актуальность избранной темы.

Развитие накопителей электрической энергии в современном мире во многом обеспечивает прогресс целого ряда устройств, связанных с внедрением возобновляемых источников энергии, систем связи и коммуникации, экологически чистого транспорта, военной и специальной техники. Суперконденсаторы занимают особое место среди всех накопителей, выделяясь широким диапазоном рабочих температур, повышенной удельной мощностью и высокими ресурсными показателями. В то же время ограниченная энергоемкость этой разновидности накопителей заставляет искать для нее особые ниши применения, в основном связанные с кратковременной выдачей повышенной мощности в качестве элемента гибридной энергосистемы, включающей в себя также аккумуляторную батарею. Нередко такие системы выполняют роль стартерного источника энергии, который должен обеспечивать запуск более крупной энергоустановки на основе теплового двигателя или электрохимического генератора. В условиях пониженных температур, когда отдача мощности остальными видами накопителей энергии существенно снижается, именно суперконденсаторы обеспечивают надежное функционирование всей системы. Расширение диапазона рабочих температур таких устройств имеет особое значение особенно для территории России, где встречаются самые различные природно-климатические условия. Кроме того, работа при пониженных температурах открывает перед суперконденсаторами новые возможности для использования в авиации и космической технике. Поэтому разработка электролитов, обеспечивающих расширение температурного диапазона

устойчивого функционирования суперконденсаторов, представляется весьма актуальной.

2. Новизна исследования и полученных результатов, выводов и рекомендаций, сформулированных в диссертации.

Новизна исследования обусловлена существенным расширением диапазона рабочих температур от минус 68 до плюс 60°C при использовании трехкомпонентных электролитов. Кроме того, для всех подобранных оптимальных составов двух- и трёхкомпонентных электролитов выполнены ресурсные испытания лабораторных макетов суперконденсаторов в широком диапазоне температур.

3. Значимость для науки и производства (практики) полученных автором диссертации результатов.

Значимость полученных результатов обусловлена выполненными на производстве ООО «ТЭЭМП» изготовлением и испытаниями полноразмерных суперконденсаторных элементов, что свидетельствует о высокой степени готовности полученных результатов к практическому использованию. Наличие результата интеллектуальной деятельности в виде патента также свидетельствует о практической ценности полученных результатов. Кроме того, электролит на основе соразтворителей ацетонитрил (70 %) – этилацетат (30 %) с концентрацией соли TEMABF₄ 1,2 М уже синтезируется в ООО «ТЭЭМП» на опытном участке и используется для заправки суперконденсаторных элементов. Дальнейшее развитие диссертационной работы могло бы быть направлено на поиск углеродных наноструктурированных материалов и разработку структуры электрода, в полной мере раскрывающих возможности разработанных электролитов с точки зрения повышения электрической емкости системы. Кроме того, необходимо выполнить технико-экономические оценки затрат на внедрение полученных электролитов в серийное производство, включая доступность компонентов в современных условиях.

4. Рекомендации по практическому использованию результатов и выводов.

С точки зрения дальнейшего практического внедрения результатов работы целесообразна организация производства электролита на основе соразтворителей ацетонитрил (68 %) – этилацетат (29 %) – винилкарбонат (3 %) с концентрацией соли TEMABF₄ 1,2 М, который обеспечивает наиболее высокие емкостные характеристики суперконденсаторов в интервале температур от -68 °C до +60 °C, с сохранением ресурсных характеристик элементов и низкого уровня саморазряда, на ОАО «Электонд»,

которое в большей мере, нежели ООО «ТЭЭМП», ориентировано на поставку своей продукции производителям военной и специальной техники, и может быть заинтересовано именно в дальнейшем расширении нижней границы диапазона рабочих температур изделий. Двухкомпонентный электролит на основе ацетонитрила и этилацетата, который, судя по всему, проще и дешевле в производстве, уже используется ООО «ТЭЭМП» и его дальнейшее внедрение другими предприятиями требует более детального рассмотрения вопросов интеллектуальной собственности. Развитие данной работы может быть связано с подбором или синтезом углеродных наноструктурированных материалов со структурой пор, учитывающей особенности сольватной оболочки ионов именно данных электролитов, и обеспечивающей за счёт этого оптимальную емкость электрода. К работам по данному направлению могут быть привлечены специалисты Центра новых химических технологий Института катализа СО РАН, Объединенного института высоких температур РАН, Химического факультета МГУ им. М.В. Ломоносова, обладающие необходимым опытом в области исследований и разработок по углеродным наноматериалам.

5. Обоснованность и достоверность научных положений, выводов и заключений.

Научные положения и выводы аналитически обоснованы и проверены экспериментально. Достоверность и обоснованность результатов подтверждается большим объемом экспериментальных данных, применением современных методов исследования, применением широкого спектра современного оборудования и тщательным анализом полученных результатов. Важно отметить комплексность подхода, включающего в себя испытания электролитных смесей и их компонентов в модельных условиях, в лабораторных макетах суперконденсаторов и полноразмерных суперконденсаторных элементов.

6. Оценка содержания диссертации, ее завершенность в целом

Диссертационная работа состоит из введения, 4 глав, списка использованных источников и 3 приложений. Объем диссертации включает в себя 131 лист, 46 рисунков, 20 таблиц и список литературы из 154 наименований.

Во введении представлены актуальность темы исследования, сформулированы задачи исследования, научная новизна и практическая значимость, а также основные положения, выносимые на защиту.

В первой главе проведен анализ литературы по исследованию свойств и параметров электрохимических конденсаторов. Рассмотрены основные виды

электролитов, использующих для электрохимических накопителей энергии. Изложены основные закономерности, определяющие характеристики органических электролитов, методы и приемы для создания многокомпонентных электролитов для суперконденсаторов, использующих в широком диапазоне рабочих температур.

Во второй главе приведены основные характеристики материалов, используемых в ходе работ, а также методы их приготовления и модификации.

В третьей главе описывается алгоритм выбора компонентов системы соразтворителей и ионогенов для низкотемпературных электролитов электрохимическими методами исследования.

В четвертой главе приведены и обсуждены экспериментальные данные об основных электрохимических характеристиках электролитов на основе смеси соразтворителей ацетонитрил-этилацетат и ячеек СК с этими электролитами, на основании чего были определены оптимальные количественные характеристики состава низкотемпературного электролита.

Таким образом, представленная диссертация представляет собой законченную научную работу, направленную на расширение диапазона рабочих температур современных суперконденсаторов с органическим электролитом, содержащую постановку задачи, анализ, выбор, обоснование вариантов её решения, экспериментальную реализацию наиболее перспективных вариантов многокомпонентных электролитов, оптимизацию их состава. К недостаткам можно отнести отсутствие технико-экономических показателей новых электролитов в сравнении с существующими.

7. Замечания по работе

По диссертационной работе имеется ряд замечаний и вопросов:

1) При постановке задач следует заменить термин *«теоретическое обоснование»* выбора компонентов неводных электролитов для эксплуатации СК в интервале температур от - 65 °С до 60 °С на *«обзорно-аналитические исследования»*, так как в рамках работы был выполнен именно обзор возможных подходов и вариантов для решения задачи. Математическое моделирование или иные расчёты в обоснование выбора состава электролитов в работе не проводилось.

2) Утверждение о том, что *«По величинам удельной энергии суперконденсаторы приближаются к энергиям аккумуляторов»* (с.12) противоречит таблице 1 и общеизвестным данным, так как на настоящий момент энергетика двойнослойных суперконденсаторов уступает таковой для аккумуляторов минимум на порядок.

3) Фраза о том, что «Электроды на основе углеродных нанотрубок и нановолокон (УНТ и УНВ) демонстрируют высокие удельные характеристики, однако для их достижения требуются особые условия получения УНТ, позволяющие получать нанотрубки, определённым образом упорядоченными на поверхности электрода, что усложняет и удорожает и без того достаточно сложные и дорогие процедуры получения УНТ. На данный момент всё это делает нанотрубки на основе углерода материалом, выгодным для изготовления СК только в весьма отдалённой перспективе [32-35].» (с.25) требует уточнения, так как непонятно, о каких именно характеристиках идет речь. Основная проблема упомянутых материалов связана с необходимостью развития поверхности, без чего невозможно достижение адекватных значений электрической емкости.

4) Во фразе «Была также выявлена прямая зависимость между удельной емкостью активированных углей и проводимостью электролита (так как последняя тесно связана с подвижностью ионов). В литературе за последние несколько лет сообщалось о значениях удельной емкости ДЭС на основе сильноокислотных электролитов, составляющих от 100 до 300 Ф/г, [53, 54], которые в среднем выше относительных значений, получаемых с органическими электролитами. На самом деле, большая часть удельной емкости зависит от углеродных электродов, на чем концентрируется внимание во многих обзорах [55, 56], и в меньшей мере зависит от электролита» (стр. 27) ничего не сказано про характерный размер иона электролита и его сольватной оболочки. У водных электролитов он заведомо меньше, что расширяет диапазон доступных для взаимодействия пор в структуре электрода и обеспечивает большую поверхность взаимодействия с углеродным материалом. Причем на стр. 28 эта особенность уже упомянута!

5) «В целом, как фундаментальные подходы, так и выбор растворителей и солей органических электролитов для СК остаются такими же, как и для литий-ионных батарей. Но электролиты для каждого из этих устройств имеют свои особенности. Так, в электролитах для литий-ионных источников необходимо применение солей лития, что порождает ряд проблем. Так, сочетание литиевых солей и пропиленкарбоната нежелательно из-за разрушения последнего в присутствии лития. В электролитах для СК более предпочтительно использование четвертичных солей алкиламмония, в частности, тетраэтиламмония, электропроводность которых в несколько раз выше, чем для литиевых солей (с. 29)» - непонятна целесообразность присутствия этого абзаца в тексте работы в целом. Электролиты литий-ионных

аккумуляторов более нигде по тексту не упоминаются, а используемые подходы в основном затрагивают именно суперконденсаторы.

6) На с. 59. *«Измерения проводили в климатической камере, где удельная электропроводность была измерена в диапазоне температур от 25 до -70 °С.»* не указано время выдержки образца перед измерениями, которое имеет существенное значение для установления равновесия образца с окружающей средой и влияет на фактически полученное значение проводимости.

7) Фраза на с. 70 *«смеси ацетонитрила со сложными эфирами в объемном соотношении 3:1 для ДСК»* требует пояснения именно такого соотношения компонентов в смеси.

8) В целом практическая ценность работы несколько снижена отсутствием экономических оценок внедрения разработанных электролитов в производство, а также доступности компонентов и влияния их чистоты на характеристики суперконденсаторов в сложившихся международных условиях. Также представляется целесообразным дальнейшее развитие данной работы в направлении подбора оптимальных материалов и структуры электрода для разработанного электролита.

8. Соответствие автореферата основным положениям диссертации.

Автореферат и опубликованные работы полностью отражают содержание диссертации.

9. Заключение о соответствии диссертации критериям, установленным Положением о порядке присуждения ученых степеней.

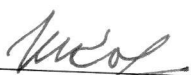
Представленная диссертационная работа выполнена на высоком научно-техническом уровне и представляет собой самостоятельную научно-квалификационную работу на актуальную тематику, результаты которой обладает научной новизной и практической значимостью. Тематика диссертации Галимзянова Р.Р., ее содержание и основные полученные результаты соответствует требованиям паспорта научной специальной 2.6.9.-«Технология электрохимических процессов и защита от коррозии».

По научному уровню, полученным результатам, содержанию и оформлению диссертационная работа «РАЗРАБОТКА ЭЛЕКТРОЛИТОВ ДЛЯ ДВОЙНОСЛОЙНЫХ СУПЕРКОНДЕНСАТОРОВ С РАСШИРЕННОЙ НИЖНЕЙ ГРАНИЦЕЙ ТЕМПЕРАТУРНОГО ИНТЕРВАЛА ЭКСПЛУАТАЦИИ» удовлетворяет всем требованиям «Положения о порядке присуждения учёных степеней в НИТУ МИСИС», а автор диссертации Галимзянов Руслан Равильевич, заслуживает присуждения ему ученой

степени кандидата технических наук по специальности 2.6.9 - «Технология электрохимических процессов и защита от коррозии».

Диссертационная работа Галимзянова Р.Р., рассмотрена и отзыв на нее одобрен на заседании Семинара Объединенного института высоких температур РАН под руководством академика О.Ф. Петрова в присутствии 23 человек (Протокол № 4 от 16.04.2024 г.).

Г.н.с. Лаборатории 9.1.
Объединенного института
высоких температур РАН, д.т.н



(подпись)

/Школьников Евгений Иосифович/
(ФИО)

Руководитель Семинара
Объединенного института
высоких температур РАН
помощник директора ОИВТ РАН
по конкурсным и научным проектам,
к.ф.-м.н., тел.: +7(495)484-23-55,
электронная почта: calisin@yandex.ru



(подпись)

/Лисин Евгений Александрович/
(ФИО)

Подпись лица, подписавшего отзыв **заверяю**

Учёный секретарь Объединенного института
высоких температур РАН, д.ф.-м.н.



(подпись)

/Киверин Алексей Дмитриевич/
(ФИО)

