

ОТЗЫВ

на автореферат диссертационной работы Галимзянова Руслана Равильевича «Разработка электролитов для двойнослойных суперконденсаторов с расширенной нижней границей температурного интервала эксплуатации», представленной на соискание ученой степени кандидата технических наук по специальности 2.6.9 – «Технология электрохимических процессов и защита от коррозии»

Электрохимические конденсаторы или суперконденсаторы (СК) с двойным электрическим слоем (ДЭС) имеют наивысшие характеристики среди других электрохимических устройств запасаения электрической энергии по удельной мощности и количеству циклов заряда/разряда без потери емкости – до миллиона. В настоящее время 80% всех производимых в мире суперконденсаторов относится к этому типу.

Одним из массовых приложений суперконденсаторов, как можно ожидать, будет их использование для рекуперации энергии торможения в легковых автомобилях. Для этого применения желательно расширить температурный диапазон работы СК в область низких температур с учетом континентального климата, характерного для большого числа Российских регионов.

Как известно, зимой при низких температурах сильно падает емкость и мощность электрических батарей, которые используются для запуска двигателей внутреннего сгорания на автомобилях. В этом случае хорошим решением для запуска двигателя является использование компактного СК, который по удельной мощности (на единицу объема или массы) многократно превышает электрические батареи, в том числе при низких температурах. В связи с освоением северного морского пути и Арктического региона России масштабы использования СК для запуска ДВС при низких температурах будут расширяться.

Большинство серийно выпускаемых силовых суперконденсаторов имеют рекомендуемый диапазон рабочих температур от $-40\text{ }^{\circ}\text{C}$ до $+60\text{ }^{\circ}\text{C}$. В диссертации поставлена задача расширить рабочий интервал СК в область низких температур до $-65\div 70\text{ }^{\circ}\text{C}$. Таким образом, **актуальность решения поставленной в диссертации задачи вполне обоснована.**

Решение этой задачи ищут на пути подбора к основному растворителю - ацетонитрилу – жидких присадок с высоким значением полярности, электрохимической стабильности и низкой температурой кристаллизации. Эффективность выбранных со-растворителей оценивалась с точки зрения снижения температуры плавления электролитов. Проблема усложняется тем, что подбор со-растворителей не должен ухудшать стабильность электролита при положительной температуре до $+60\text{ }^{\circ}\text{C}$.

Целью данной работы является поиск таких композиций электролита с наилучшими характеристиками для работы СК в расширенном интервале температур от $-65\text{ }^{\circ}\text{C}$ до $+60\text{ }^{\circ}\text{C}$.

Основным результатом работы является нахождение двухкомпонентной композиции электролита из довольно широкого перечня исследованных в работе вариантов как наилучшей для интервала температур от $-60\text{ }^{\circ}\text{C}$ до $+60\text{ }^{\circ}\text{C}$ следующего состава: ацетонитрил (70%) + этилацетат (30 %) с концентрацией соли TEMABF_4 1.2 моль/л. Этот электролит внедрен в производство суперконденсаторов компанией ООО «ТЭЭМП». Дополнительно показано, что добавка в эту композицию виниленакарбоната в количестве 3% снижает нижнюю температуру эксплуатации электролита еще на $7\text{--}8\text{ }^{\circ}\text{C}$.

В работе диссертант применил современные методы исследований и оборудование, такие как кулоновское титрование с использованием прибора Mettler Toledo V10S Compact, измерение удельной электропроводности электролитов в климатической камере при температурах от 25 до -70°C , измерение температуры плавления смесей растворителей методом дифференциальной сканирующей калориметрии, измерение электрохимических характеристик ячеек с различными электролитами методами гальваностатического заряда-разряда на анализаторе KIT ASK2.5.10.8 и методом циклической вольтамперометрии на потенциостате Elins в диапазонах напряжений 0–2,7 В при скоростях развёртки потенциала 10 и 100 мВ/сек, измерение спектров импеданса в диапазоне частот от 100 кГц до 10 мГц.

Все испытания электролитов проводились на лабораторных сборках симметричного СК с электродами из активированного угля - использовалась лента GMCC (производство Китай) с двухсторонним электродным слоем. Толщина электродной ленты составляла около 120 мкм. Для проведения электрохимических измерений изготавливали электроды размерами 3х3 см с площадью активной поверхности 9 см².

Основной вопрос, который возникает по результатам исследований, представленным в Автореферате, состоит в следующем.

Поскольку заявленная для защиты работа прикладная и конечной ее целью является создание силового СК с конкурентными характеристиками в области низких температур, то естественной формой представления полученных результатов был бы расчет удельных характеристик прототипа конденсатора: удельной емкости по энергии E_{SC} (Вт*ч/л) и удельной максимальной мощности разряда $P_{\text{max,SC}}$ (кВт/л) и построение их температурных зависимостей до -60°C . Это можно сделать на основе полученных в работе данных для лабораторных образцов СК. Необходимо было также найти в литературе соответствующие характеристики существующих коммерческих образцов СК, ориентированных на работу при низких температурах, и провести с ними сравнение. Это позволило бы понять, на каком уровне в мире находится данная работа. И не надо стесняться, если кто-то в мире достиг лучших результатов. Конкуренция в этой области исключительно высокая, и в разработки суперконденсаторов вкладываются такие ресурсы, которые нам и не снились.

К сожалению, такой работы сделано не было, и поэтому был упущен следующий факт, который можно было бы сформулировать как результат работы.

Изменение рабочей температуры почти не влияет на емкость ДЭС в суперконденсаторе, как это подтверждают и данные настоящего исследования. Основная проблема использования СК при низкой температуре состоит в значительном падении его мощности из-за увеличения эквивалентного последовательного сопротивления конденсатора. Из данных **Рис.10** видно, что эквивалентное последовательное сопротивление СК при температуре -60°C чуть ли не в 10 раз ниже этой величины при 20°C . Это означает, что мощность СК: $P_{\text{max,SC}} = U_0^2/(4R)$, (U_0 – номинальное напряжение на СК, R – эквивалентное последовательное сопротивление) при -60°C будет меньше в такое же число раз. То есть, например, вместо суперконденсатора объемом 2 л для запуска ДВС при комнатной температуре потребуется изготовить суперконденсатор объемом 20 л для запуска того же ДВС при -60°C . Такое решение вряд ли может устроить потребителя.

Основной вклад в увеличение сопротивления СК при низкой температуре вносит уменьшение проводимости электролита. Из **Рис.8** Автореферата следует, что на всем температурном интервале от $+20^{\circ}\text{C}$ до -40°C ионная проводимость электролита с ацетонитрилом уменьшается прилб. в 4 раза. Это означает, что дополнительное увеличение ионного сопротивления в суперконденсаторе за счет пористой структуры электрода составляет ок. 2.5 раз.

Таким образом, существует еще один фактор, оптимизация которого может улучшить удельные показатели мощности СК при низкой температуре прилб. в 2 раза: это замена электрода, прессованного из порошка АУ, на монолитный электрод со сквозной системой мезопор. Материалы и конструкция таких электродов интенсивно разрабатывались в мире в последние годы.

В целом результаты, приведенные в автореферате диссертации Галимзянова Р.Р.

«Разработка электролитов для двойнослойных суперконденсаторов с расширенной нижней границей температурного интервала эксплуатации», являются научной работой, отвечающей требованиям ВАК РФ и Положению о порядке присуждения ученых степеней в НИТУ МИСИС, предъявляемым к

авторефератам диссертаций на соискание ученой степени кандидата наук. Основные результаты, изложенные в автореферате, опубликованы. Диссертант заслуживает присуждения ему ученой степени кандидата технических наук по специальности 2.6.9 – «Технология электрохимических процессов и защита от коррозии».

10 июня 2024 г.

Ведущий научный сотрудник
группы Полимерных композиционных
материалов ФИЦ ПХФ и МХ РАН,
доктор физ.-мат. наук



А.В. Крестинин

Крестинин Анатолий Васильевич
доктор физико-математических наук, ведущий научный сотрудник
Группы Полимерных композиционных материалов
Федерального Исследовательского Центра Проблем Химической Физики и Медицинской Химии
РАН (ФИЦ ПХФ и МХ РАН)

Почтовый адрес: проспект акад. Семенова, 1, г. Черноголовка,
Московская обл. 142432

Тел: 8-(49652) 21319

E-mail: kresti@icp.ac.ru

Подпись А.В. Крестинина удостоверяю
Ученый секретарь ИПХФ РАН д.х.н.



Б.Л. Психа