

УТВЕРЖДАЮ

Проректор по науке федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева»

Щербина А.А.

2023 г.



**ОТЗЫВ ВЕДУЩЕЙ ОРГАНИЗАЦИИ**

федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева» на диссертационную работу Дитлевой Анны Олеговны на тему «Разработка конструкции и технологии изготовления гибридных конденсаторных структур», представленную на соискание учёной степени кандидата технических наук по специальности 2.2.3 – «Технология и оборудование для производства материалов и приборов электронной техники»

**Актуальность диссертационной работы**

Системы накопления, хранения и транспортировки электрической энергии, в основном, состоят из химических источников тока (ХИТ) и ионисторов. Перспектива развития этого научно-технического направления связана, в первую очередь, с ростом их удельной энергоёмкости. В настоящее время максимальная удельная энергоёмкость достигнута у литиевых ХИТ и составляет 260 Вт\*час/кг. Для стабильного развития транспорта на электродвигателях, систем индивидуального обеспечения электроэнергией жилых и промышленных помещений, систем безопасности и ряда других областей применения эксперты называют необходимую удельную энергоёмкость для многоразовых источников электрической энергии – 350-500 Вт·час/кг на первом этапе и затем 1000 Вт·час/кг на втором этапе. Однако традиционная толстоплёночная технология производства химических источников тока (ХИТ) и конденсаторных структур не обеспечивает необходимой динамики роста удельной энергоёмкости ХИТ и сверхъёмких конденсаторных структур (СКС), а в более поздних разработках наблюдается тенденция существенного снижения удельной энергоёмкости с целью повышения уровня безопасности и долговременности функционирования. Для достижения указанных величин необходимо использовать новые технологии, материалы и конструкции, которые обеспечат рост удельной энергоёмкости в 2-4 раза по сравнению с серийно выпускаемыми ХИТ.

Поэтому разработка конструкции и технологии перспективных электродных материалов и гибридных конденсаторных структур на их основе, обеспечивающих принципиальную возможность накопления электрической энергии с удельной энергоемкостью более 350-500 Вт·час/кг на первом этапе и затем 1 000 Вт·час/кг на втором этапе, является в настоящее время **актуальной** задачей.

Актуальность работы подтверждает тем, что работа выполнялась по теме «Развитие методов математического и физического моделирования в задачах механики жидкости, газа и плазмы, применительно к аэрокосмической технике» (шифр FSFF-2023-0008) и по

теме "Разработка фундаментальных основ расчёта и принципов построения энергетических систем, основанных на эффекте сверхпроводимости" (шифр № 075-15-2020-770) и «Развитие методов численного моделирования высокоскоростных многофазных течений» (шифр № FSFF - 2020 – 0013) по госзаданию Минобрнауки России.

### **Научная новизна**

Научная новизна исследований и полученных результатов, а также положений, выводов и рекомендаций диссертации состоит в том, что автором созданы базовые принципы создания конструкции и технологии изготовления гибридных электролитических ячеек, обеспечивающих рост их удельной энергоёмкости до 300-500 Вт·час/кг и выше. Проведено математическое моделирование конструкций перспективных накопителей энергии, таких как гибридные конденсаторы, гибридные конденсаторы с туннельно-тонким диэлектриком, гибридные конденсаторы с металл-воздушной системой, которые могут обеспечить удельную энергоемкость более 350 – 500 Вт·ч/кг. Разработаны конструкции и лабораторная тонкоплёночная технология изготовления гибридных конденсаторов на основе пористого углеродного материала на полимерном электролите, выдерживающих напряжение 4,5-6 В и удельной энергоёмкостью 21 Вт·ч/кг.

### **Практическая значимость**

Практическая значимость определяется тем, что в работе созданы физические и математические основы базовых конструкций перспективных накопителей энергии с теоретической удельной энергоемкостью более 350 – 500 Вт·ч/кг. В работе разработана и создана лабораторная тонкоплёночная технология электродных материалов для гибридных конденсаторов на основе пористого углеродного материала на полимерном и водном электролитах, а также конструкция пластичной углеродной матрицы на основе ткани типа «Бусофит», обеспечивающая создание электродных материалов для гибридных конденсаторов с высокой удельной энергоёмкостью. Изготовлены ионисторы с удельными энергоёмкостями 10-21 Вт·час/кг и рабочим напряжением 4,5-6 В на полимерном электролите. Практическая значимость выполненных исследований подтверждены внедрением результатов работы в проект бытового автономного прибора на предприятии ООО «НТЦ ИГД» и актом внедрения в учебный процесс в курсе лекций «Наноматериалы и технологии в производстве изделий электронной техники», «Основы конструирования электронных средств».

### **Структура и содержание работы**

Диссертация содержит введение, 4 главы, выводы, список использованных литературных источников. Работа содержит 103 рисунка и 20 таблиц. Список используемой литературы включает 82 наименования. Общий объем диссертации составляет 134 страницы.

**Во введении** обоснована актуальность темы работы, сформулированы цели и конкретные задачи исследования, сформулирована научная новизна и практическая значимость работы и основные научные положения, выносимые на защиту.

**В первой главе** на основании отечественной и зарубежной литературы проведен анализ перспективных накопителей энергии, проанализированы достоинства и недостатки используемых электродных материалов и технологий их изготовления. Показано, что литий ионные аккумуляторы по своим емкостным характеристикам (~200 Вт·ч/кг) последние двадцать лет не претерпевают кардинального улучшения, так как электродные материалы, по сути, не изменились. Совершенствование и рост параметров накопителей энергии свыше 300 Вт·ч/кг возможен за счет совершенствования анодного материала – анод в виде высокопористой матрицы (500-1000 м<sup>2</sup>/г), в которой находятся химически

активный материал. Для реализации создания такого накопителя энергии на основе наноматериалов и наноструктур необходимо использовать вместо толстопленочных технологий тонкопленочные технологии, которые позволяют более эффективно использовать свойства поверхности, применяя наноструктурированные материалы и конструкции. Дальнейший рост удельной энергоёмкости ХИТ до 500 Вт·ч/кг и выше связан с созданием металл-сернистых и металл-воздушных ХИТ. Во всех случаях электродные материалы представляют из себя углеродную матрицу с высокой удельной поверхностью, которая заполняется функциональными материалами в виде химически активных и сопутствующих материалов по тонкопленочной технологии.

**Во второй главе** описана разработанная физическая модель накопления электрической энергии в конденсаторных структурах и гибридных конденсаторах, в которых накопление энергии происходит как в ДЭС, так и за счет протекания химических процессов. Определены факторы, влияющие на параметры накопителей энергии и технологические решения, обеспечивающие создание электродных материалов на основе гибкой матрицы с высокоразвитой поверхностью, содержащей наноструктурированный химически активный материал. При теоретическом рассмотрении процесса накопления электрической энергии в электродных материалах гибридных конденсаторов на основе термодинамического подхода, заключающегося в суммировании всех видов энергии в системе, была выведена формула баланса энергии в гибридном конденсаторе. Показано, что основные параметры электролитической ячейки определяются свойствами ДЭС, который определяет диапазон рабочих токов и напряжений. Разработанная модель перспективного электродного материала представляет из себя электродный материал на основе токопроводящей углеродной матрицы с высокой удельной поверхностью с туннельно-тонким слоем диэлектрика с высокой диэлектрической проницаемостью и наноструктурированным химически активным материалом, изготовленным по тонкопленочной технологии. Конденсатор с такими электродами является гибридным конденсатором, в котором энергия накапливается как в ДЭС, так и за счет протекания химических реакций.

**В третьей главе** было проведено математическое моделирование конструкций систем накопления, хранения и транспортировки электрической энергии. На основании разработанной физической модели были проведены расчёты теоретической удельной энергоёмкости перспективных конструкций гибридных ячеек. Представлено, что теоретическая удельная энергоемкость гибридных конденсаторов с химически активным материалом  $\text{LiNi}_{0,8}\text{Co}_{0,15}\text{Al}_{0,05}\text{O}_2$  показала перспективу роста не более 350-400 Вт·ч/кг. Теоретическую удельную энергоемкость ~600 Вт·ч/кг возможно достичь при использовании конструкции ячейки гибридного конденсатора с химически активным материалом и с туннельно-тонким диэлектриком с диэлектрической проницаемостью  $10^2$  для полимерного электролита. Дальнейший рост удельной энергоёмкости выше 500 Вт·ч/кг связан с созданием гибридных конденсаторов с металл-воздушной системой  $\text{ZnO}$  и  $\text{LiO}_2$ . При использовании туннельно-тонкого диэлектрика с относительно низкой диэлектрической проницаемостью при использовании традиционной химически активной массы уже возможно получить ХИТ с удельной энергоёмкостью на уровне 400-500 Вт·ч/кг, а если использовать конструкцию литий воздушного ХИТ удельная энергоёмкость резко возрастает.

**Четвертая глава** посвящена разработке технологии электролитических ячеек, являющихся основой для создания гибридных конденсаторов с высокой удельной энергоемкостью, на основе унифицированного электродного материала. В работе описывается тонкопленочная технология производства электродных материалов. Электродным материалом для гибридных конденсаторов являлся высокопористый ( $1200 \text{ м}^2/\text{г}$ ) углеродный наноструктурированный материал с оксидированной пленкой титана. Разработанная технология изготовления пластичной углеродной матрицы включает

вакуумную и электроимпульсную технологию. Электроимпульсная технология позволяет одновременно формировать наночастицы и позиционировать их на поверхность углеродной матрицы. С помощью разработанной тонкопленочной технологии получилось нанести тонкопленочное покрытие на пористый углеродный материал Бусофит, а также получить покрытие с высокой удельной поверхностью. Были нанесены наночастицы серебра, магния, цинка, алюминия и титана. Такой пористый углеродный материал, металлизированный титаном и наночастицами, является гибкой матрицей, на основе которой можно создать слой с высокой диэлектрической проницаемостью, чему также соответствует разработанная тонкопленочная технология. В главе описывается разработанная конструкция и технология изготовления гибридных конденсаторов и методики их исследований. Удельная энергоемкость ионистров с водным электролитом составила  $\sim 5$  Вт·ч/кг с рабочим напряжением 2,6В. Нанесение наночастиц серебра по электроимпульсной технологии на поверхность металлизированного титаном электродного материала позволило снизить ESR на 70% и увеличить удельную энергоемкость на 32%. Удельная энергоемкость ионистров на полимерном электролите составила  $\sim 21$  Вт·ч/кг с рабочим напряжением 4,5В. Циклирование ячеек с дополнительной обработкой электродных материалов в кислотных и щелочных растворах показало их устойчивую работу при 6В.

### **Достоверность полученных результатов**

Обоснованность и достоверность результатов подтверждается использованием современного оборудования и аттестованных методик исследований и программных продуктов, а также большого количества экспериментальных результатов и применением статистических методов обработки данных.

### **Публикации, отражающие основное содержание диссертации**

Материалы диссертации представлены на российских и международных конференциях различного уровня и отражены в публикациях автора. По результатам выполненных исследований опубликовано в 32 печатных работах, 20 работ в изданиях, входящих в перечень ВАК РФ, из которых 15 - в базах Web of Science/Scopus; 4 – патента.

### **Значимость для науки и практики полученных результатов**

Научная значимость полученных результатов обусловлена базовыми принципами создания конструкции и технологии гибридных электролитических ячеек, обеспечивающих рост их удельной энергоёмкости до 300-500 Вт·час/кг и выше, а также разработкой конструкции и лабораторной тонкоплёночной технологии гибридных конденсаторов на основе пористого углеродного материала, выдерживающих напряжение 4,5-6В и удельной энергоёмкостью 21 Вт·ч/кг.

Предложенные автором научные результаты имеют и практическую ценность. Разработанная лабораторная тонкоплёночная технология и конструкция электродных материалов, разработанные физические и математические модели перспективных электродных материалов позволяют создавать электродные материалы для гибридных конденсаторов. Разработанная технология и конструкция ионистров с удельными энергоемкостями на первом этапе 10-21 Вт·час/кг и рабочим напряжением 4,5-6В, является основой для создания гибридных конденсаторов с удельной энергоемкостью более 300-500 Вт·час/кг.

### **Рекомендации по использованию результатов и выводов диссертации**

Результаты диссертации могут быть внедрены в проект бытового автономного прибора на предприятии ООО «НТЦ ИГД». Диссертация Дителевой А.О. будет полезна для ознакомления специалистам, занимающимся изучением накопителей энергии. Результаты работы могут быть использованы при изучении наноматериалов и технологий,

конструировании электронных средств в Федеральном государственном бюджетном образовательном учреждении высшего образования "Московский авиационный институт (национальный исследовательский университет)", а также при обучении магистрантов и аспирантов.

### **Соответствие работы требованиям, предъявляемым к диссертациям**

Выполнены все требования, предъявляемые к диссертациям. Проведен подробный анализ литературных данных, относящихся к теме диссертации. Правильно установлены цели и задачи исследования. Экспериментальные результаты представлены в виде графиков, таблиц и фотографий, и также текста, их описывающего. Диссертация и автореферат содержат необходимые разделы и соответствуют друг другу.

### **Замечания по диссертационной работе:**

1. Один из основных результатов работы – разработка математической модели перспективных электродных материалов и ее анализ с помощью программы «FractalCalculation». Из текста диссертации не ясно кто является владельцем кода программы, каков вклад автора в разработку программы, что нового внес автор в программу. С учетом разработанных в главе 4 конструкций электролитических ячеек следовало провести прямо сравнение результатов моделирования с экспериментальными данными в табличной или графической форме.
2. В формуле 2.1 (стр.42) произведение  $M_i N_i$  ошибочно обозначено как «*количество химически активного элемента, которое преобразуется в результате электрохимической реакции*». Если речь идет о количестве химически активного элемента, то единица измерения количества химического элемента – моли, г, и т.п. На самом же деле это произведение химического потенциала (должно быть  $\mu_i$  вместо  $M_i$ ) на количество молей  $i$ -ого компонента, и данное произведение имеет размерность энергии, которая выделяется в результате протекания электрохимической реакции.
3. В разделе 2.2. («Практическая проверка адекватности модели») ожидается сравнение теоретических и экспериментальных результатов или зависимостей. Однако эти ожидания не оправдались: на рис. 2.8 приведены только экспериментальные зависимости.
4. Текст диссертации и автореферат оформлен не единообразно (ссылки приведены по различным стандартам) и содержит большое количество орфографических и стилистических ошибок. Некоторые узкоспециальные аббревиатуры в тексте приводятся без предварительной расшифровки.

Указанные замечания не снижают научной и практической ценности выполненных исследований и не влияют на общую положительную оценку представленной диссертационной работы Дителевой А.О.

### **Заключение**

Диссертационная работа выполнена на высоком теоретическом и экспериментальном уровне, полученные результаты являются новыми и имеют научную и практическую значимости. Диссертационная работа «Разработка конструкции и технологии изготовления гибридных конденсаторных структур», представленная на соискание учёной степени кандидата технических наук, соответствует требованиям Положения о порядке присуждения ученых степеней в «МИСИС», а ее автор Дителева Анна Олеговна заслуживает присвоения степени кандидата технических наук по специальности 2.2.3 – «Технология и оборудование для производства материалов и приборов электронной техники».

Диссертация и автореферат Дителевой Анны Олеговны «Разработка конструкции и технологии изготовления гибридных конденсаторных структур» обсуждены, а отзыв

заслушан и утвержден на заседании кафедры химии и технологии кристаллов федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева» (протокол от 03.10.2023 г. № 3).

Председатель заседания, профессор  
кафедры химии и технологии кристаллов  
РХТУ им. Д.И. Менделеева,  
доктор химических наук (05.27.06),  
профессор

Секретарь кафедры,  
кандидат химических наук, доцент

Ольга Борисовна  
Петрова

Ирина Владимировна  
Степанова

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева»  
Почтовый адрес: 125047 Россия, Москва, Миусская пл., 9  
Телефон: +7 (495)-496-6781  
E-mail: [petrova.o.b@muctr.ru](mailto:petrova.o.b@muctr.ru)