

Научная статья

УДК 621.355

DOI: <https://doi.org/10.18721/JEST.30106>



*А.О. Дителева* ✉, *В.В. Слепцов*, *Д.Ю. Кукушкин*

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Московский авиационный институт (национальный исследовательский университет)», Москва, Россия

✉ [anna.diteleva@mail.ru](mailto:anna.diteleva@mail.ru)

## **ТОНКОПЛЕНОЧНАЯ ТЕХНОЛОГИЯ СОЗДАНИЯ ПЕРСПЕКТИВНЫХ ЭЛЕКТРОДНЫХ МАТЕРИАЛОВ ГИБРИДНЫХ КОНДЕНСАТОРОВ**

*Аннотация.* Данная работа посвящена разработке тонкопленочной технологии изготовления перспективного электродного материала на основе высокопористой углеродной матрицы. Представлена разработанная конструкция электродного материала на основе высокопористой углеродной матрицы для накопителей энергии с двойным электрическим слоем и для гибридных конденсаторов, в которых энергия накапливается как в двойном электрическом слое, так и за счет протекания электрохимических реакций. Показано, что разработанная тонкопленочная технология имеет большую перспективу роста энергоемкости в отличие от традиционной толстопленочной, а также позволяет создавать конденсаторные ячейки с параметрами, превышающими параметры существующих суперконденсаторов (ионисторов). Также показана перспектива использования разработанной конструкции электродного материала и тонкопленочной технологии для гибридных конденсаторов с удельной энергоемкостью свыше 300 Вт·ч/кг.

*Ключевые слова:* электродные материалы, гибридный конденсатор, наночастицы, накопитель энергии, углеродное волокно, высокопористая матрица.

*Благодарности:* Работа выполнена в рамках государственного задания Минобрнауки России, номер темы FSFF-2023-0008.

*Для цитирования:*

Дителева А.О., Слепцов В.В., Кукушкин Д.Ю. Тонкопленочная технология создания перспективных электродных материалов гибридных конденсаторов // Глобальная энергия. 2024. Т. 30, № 1. С. 108–116. DOI: <https://doi.org/10.18721/JEST.30106>

Research article

DOI: <https://doi.org/10.18721/JEST.30106>*A.O. Diteleva* ✉, *V.V. Sleptsov*, *D.Yu. Kukushkin*

Moscow Aviation Institute (National Research University), Moscow, Russia

✉ [anna.diteleva@mail.ru](mailto:anna.diteleva@mail.ru)

## THIN-FILM TECHNOLOGY FOR THE CREATION OF PROMISING ELECTRODE MATERIALS FOR HYBRID CAPACITORS

**Abstract.** This work is devoted to the development of a thin-film technology for manufacturing a promising electrode material based on a highly porous carbon matrix. The paper presents the developed design of an electrode material based on a highly porous carbon material for energy storage devices with a double electric layer and for hybrid capacitors in which energy is accumulated both in a double electric layer and due to electrochemical reactions. It is shown that the developed thin-film technology is very promising for the purpose of increasing energy intensity in contrast to the traditional thick-film technology, and also allows you to create capacitor cells with parameters exceeding the parameters of existing supercapacitors (ionistors). The prospect of using the developed electrode material design and thin-film technology for hybrid capacitors with a specific energy consumption of over 300 Wh/kg is also shown.

**Keywords:** electrode materials, hybrid capacitor, nanoparticles, energy storage, carbon fiber, highly porous matrix.

**Acknowledgements:** The work was carried out within the framework of the state assignment of the Ministry of Education and Science of Russia, topic number FSFF-2023-0008.

**Citation:**

A.O. Diteleva, V.V. Sleptsov, D.Yu. Kukushkin, Thin-film technology for the creation of promising electrode materials for hybrid capacitors, *Global Energy*, 30 (01) (2024) 108–116, DOI: <https://doi.org/10.18721/JEST.30106>

**Введение.** В современном мире с каждым днем возрастает потребность в энергоэффективных накопителях энергии. Особенно актуально это в отношении химических источников тока и ионисторов (суперконденсаторов). Однако традиционная толсто пленочная технология, которая используется для их производства, уже не обеспечивает необходимого роста энергоемкости, и также наблюдается тенденция снижения параметров из-за повышения уровня безопасности ячеек. Удельная энергоемкость достигнутая у литиевых химических источников тока (ХИТ) составляет 260 Вт·ч/кг, у суперконденсаторов – 5–10 Вт·ч/кг [1–4]. В связи с этим, необходимы новые подходы к производству таких устройств. Развитие аккумуляторов для достижения удельной энергоемкости более 300 Вт·ч/кг сейчас необходимо вести в сторону развития поколения аккумуляторов на основе высокопористых матриц, заполненных химически активным материалом.

Высокую перспективу помимо углеродных материалов имеют электроды на основе титанатов лития, характеризующихся повышенной безопасностью эксплуатации и высокой циклической собранностью (около 7000 циклов). Подходом для увеличения энергоемкости накопителей энергии является использование наноструктурированных материалов. Такие материалы имеют большую поверхность, что способствует более эффективному взаимодействию с ионами и увеличению энергоемкости ионистора. Кроме того, наноструктурированные материалы обладают высокой механической прочностью и устойчивостью к циклическим процессам. Усовершенствованные

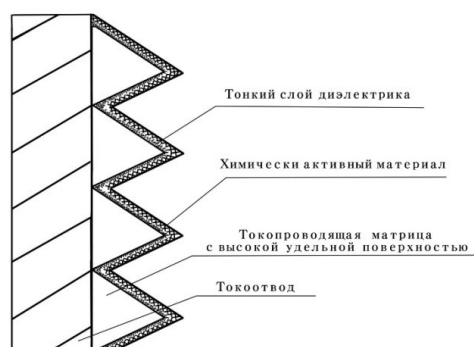


Рис. 1. Модель перспективного электродного материала гибридного конденсатора  
 Fig. 1. Model of a promising electrode material of a hybrid capacitor

электроды на основе титанатов лития могут представлять наночастицы титаната с углеродным слоем или углеродную матрицу наноструктурированную наночастицами титаната [5–9]. Также одним из развивающихся направлений выделяют разработку гибридных накопителей энергии, сочетающие в себе достоинства суперконденсаторов и ХИТ. Энергия в таких устройствах накапливается в двойном электрическом слое как в суперконденсаторах, так и за счёт протекания электрохимического процесса как в ХИТ. Таким образом, разработка новых электродных материалов и технологий их изготовления является важным направлением для улучшения параметров существующих накопителей энергии [10–13].

Поэтому целью работы являлась разработка основ создания перспективного электродного материала гибридного конденсатора и тонкопленочной технологии его изготовления, обеспечивающих возможность накопления электрической энергии свыше 300 Вт·ч/кг.

### Методы и материалы

Для разработки конструкции перспективного гибридного конденсатора была разработана физическая модель [14], показывающая, что энергия гибридного конденсатора зависит как от энергии в двойном электрическом слое (ДЭС), так от протекания электрохимического процесса и потерь энергии за счет внутреннего сопротивления. Подходом для разработки электродов гибридного конденсатора являлось применение матрицы с высокой удельной поверхностью, в поры которой можно было бы встроить наночастицы химически активного материала. Для получения высокой энергоёмкости удельная поверхность матрицы должна быть более 1000 м<sup>2</sup>/г, также необходимо обеспечить низкое внутреннее сопротивление. Дополнительный потенциал роста удельной энергии обеспечивает двойной электрический слой с высокой диэлектрической проницаемостью на уровне 10<sup>4</sup> и выше. Для изготовления такого электродного материала необходима технология, позволяющая работать с наноструктурами и высокопористыми материалами, т.е. тонкопленочная технология.

Предлагаемая модель электродного материала гибридного конденсатора представлена на рис. 1. В качестве высокопористой матрицы использовалось углеродное волокно «Бусофит» производства «Химволокно» (Белоруссия). Удельная поверхность материала составляет 1200 м<sup>2</sup>/г.

Для повышения проводимости углеродного материала типа «Бусофит» была проведена его металлизация титаном по магнетронной технологии на рулонной установке УМРМ-1. Выбор титана связан с тем, что при дополнительной обработке металлизированного титаном углеродного волокна «Бусофит» возможно получение слоя полититанатов натрия и калия, характеризующиеся высокой диэлектрической проницаемостью более 10<sup>6</sup>. Толщина покрытия титаном углеродного волокна составила ~ 2 мкм. Металлизированное титаном углеродное волокно «Бусофит» и нить металлизированного титаном углеродного волокна «Бусофит», представлены на рис. 2 и 3.

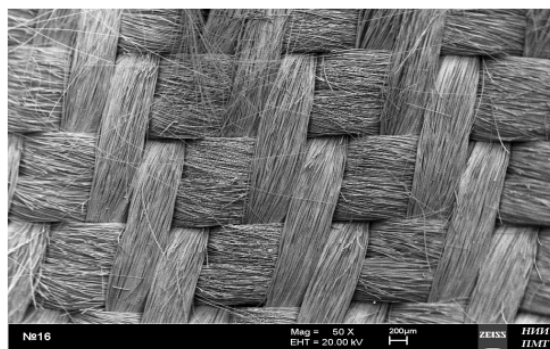


Рис. 2. Металлизированное титаном углеродное волокно «Бусофит»

Fig. 2. Titanium metallized carbon fiber "Busofit"

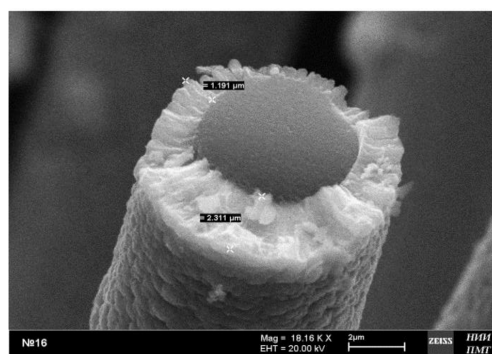


Рис. 3. Нить металлизированного титаном углеродного волокна «Бусофит» (2,311 мкм)

Fig. 3. A thread of titanium metallized carbon fiber "Busofit" (2.311 µm)

Для формирования нужной наноструктуры и возможности ее заполнения химически активным материалом, была разработана электроимпульсная установка, позволяющая одновременно получать наночастиц необходимых металлов и осаждать их в матрицу углеродного волокна «Бусофит». Одним из основных элементов установки являются электродная система, материал электродов соответствует получаемым и осаждаемым наночастицам. В основе механизма получения наночастиц лежит электрогидравлический удар, заключающийся в образовании пузырька газа при приложении импульсного напряжения ( $4 \div 10$  кВ) между электродами, электроимпульсного разряда с выделением наночастиц металла в дистиллированную воду и последующим схлопыванием пузырька газа. Наночастицы металлов позиционируются внутрь углеродного материала, который крепится на оснастку вокруг электродов установки. По тонкопленочной технологии были получены электродные материалы с наночастицами серебра (рис. 4), магния, цинка и алюминия, размер которых 20–45 нм. Электроимпульсная установка позволяет наноструктурировать высокопористые материалы различными металлами, которыми в том числе могут быть и химически активные материалы.

Углеродный материал типа «Бусофит» металлизированный титаном был обработан в кислотных и щелочных растворах и модифицирован железом [15–16], что позволило получить на поверхности титана оксидной диэлектрической пленки и слоя полититаната калия. Диэлектрическая проницаемость (рис. 5) такого материала составила около  $10^6$ . Циклирование конденсаторных ячеек (рис. 6) на основе такого электродного материала показало устойчивую работу при 6 В.

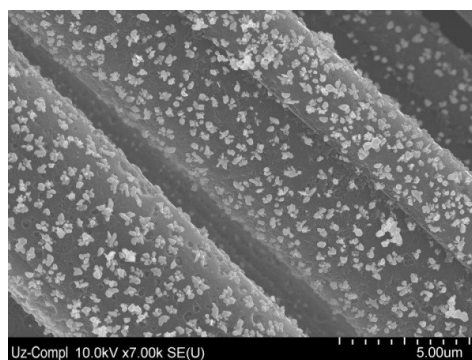


Рис. 4. Металлизированное титаном углеродное волокно «Бусофит» с наночастицами серебра по тонкопленочной технологии

Fig. 4. Titanium metallized carbon fiber "Busofit" with silver nanoparticles using thin-film technology

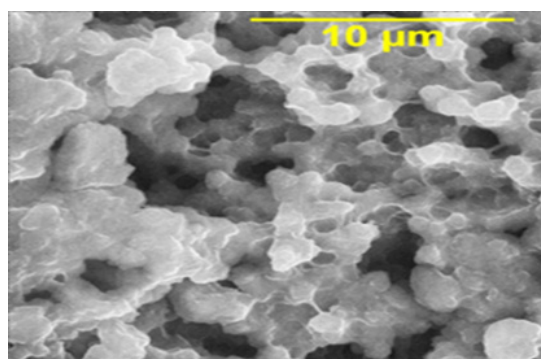


Рис. 5. Модифицированная поверхность пленки титана с полититанатом калия

Fig. 5. Modified titanium film surface with potassium polytitanate

Таким образом, разработанная тонкопленочная технология включает в себя магнетронное осаждение слоя титана и электроимпульсное формирование наноструктур в высокопористой матрице. В итоге тонкопленочная технология позволяет создавать наноструктурированные электродные материалы с высокой удельной поверхностью и высокой диэлектрической проницаемостью для гибридных конденсаторов.

На основе разработанных электродных материалов были изготовлены и исследованы однослойные конденсаторные ячейки на неводном и водном электролитах без добавления химически активного материала. Для ячеек с неводным электролитом в качестве сепаратора использовалась мембрана из фторопласта-4Д, для ячеек с водным электролитом конденсаторная бумага. Токосъемниками являлась титановая фольга Вt1-0. Неводный электролит состоял из перхлората лития и пропилен карбоната. Водный электролит изготавливался из дистиллированной воды и хлорида натрия. Электродные материалы пропитывались электролитом в вакуумной установке для пропитки УВС 33.079.001. Электрические характеристики и тестирование ячеек проводились на лабораторном стенде для исследовательских многоциклических испытаний ЭСК-2.21.

### Результаты

Удельная энергоёмкость конденсаторной ячейки с металлизированными титаном электродами (без слоя полититаната калия) составила  $\sim 4,9$  Вт·ч/кг при рабочем напряжении 2,5В на



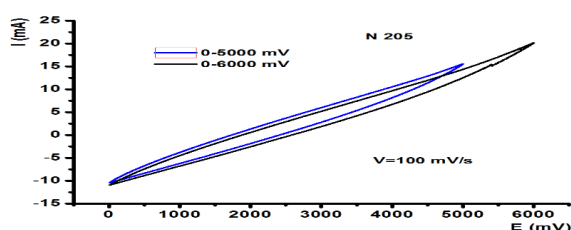


Рис. 6. Циклическая вольтамперограмма конденсатора с модифицированными титаном электродами  
 Fig. 6. Cyclic voltammogram of a capacitor with titanium-modified electrodes

водном электролите. Удельная энергоёмкость конденсаторной ячейки с металлизированными титаном электродами и наноструктурированной наночастицами серебра (без слоя полититаната калия) составила  $\sim 5,6$  Вт·ч/кг при рабочем напряжении 2,5В на водном электролите. На неводном электролите удельная энергоёмкость конденсаторной ячейки с металлизированными титаном электродами (без слоя полититаната калия) составила  $\sim 21$  Вт·ч/кг при рабочем напряжении 4,5В. Циклирование ячеек с электродным материалом, содержащим слой полититаната калия, показало их устойчивую работу при 6В. Полученные параметры ячеек превышают удельную энергоёмкость существующих суперконденсаторов (ионисторов) в несколько раз, что говорит о перспективности разработанной конструкции электродного материала и тонкопленочной технологии.

### Обсуждение

Для получения удельной энергоёмкости, превышающей удельную энергоёмкость существующих химических источников тока, было рассчитано, что при добавлении в разработанную конструкцию электродного материала с диэлектрической проницаемостью  $10^2$  химически активного материала NCA теоретическая удельная энергоёмкость таких гибридных конденсаторов составит  $\sim 600$  Вт·ч/кг на полимерном электролите. При повышении рабочего напряжения за счет слоя полититаната калия до 6В удельная энергоёмкость может достичь  $\sim 1000$  Вт·ч/кг. Ячейка с такой конструкцией является гибридным конденсатором, и энергия в ней накапливается как в ДЭС, так и за счет протекания химических реакций.

### Выводы

Развитие накопителей энергии стоит вести в сторону гибридных конденсаторов. Рост удельной энергоёмкости и безопасности эксплуатации в них достигается за счёт применения электродных материалов на основе углеродной матрицы с высокой удельной поверхностью (более  $1000$  м<sup>2</sup>/г), в которой встроен химически активный наноструктурированный материал, а энергия накапливается за счёт протекания электрохимического процесса и в двойном электрическом слое (ДЭС). Дополнительный потенциал роста удельной энергии обеспечивает двойной электрический слой с высокой диэлектрической проницаемостью на уровне  $10^4$  и выше. Создание такого электродного материала возможно по тонкопленочной технологии. Гибридный конденсатор, созданный на основе разработанных электродных материалов по тонкопленочной технологии, может обеспечить удельную энергоёмкость свыше 300 Вт·час/кг.

### СПИСОК ИСТОЧНИКОВ

[1] Feiyang Zhan, Huayu Wang, Qingqing He, Weili Xu. Metal–organic frameworks and their derivatives for metal-ion (Li, Na, K and Zn) hybrid capacitors, Chem. Sci. 13 (2022) 11981–12015.

- [2] **Ji Ung Choi, Voronina N.** Recent progress and perspective of advanced high-energy co-less ni-rich cathodes for li-ion batteries: yesterday, today, and tomorrow, *Adv. Energy Mater.* 10 (42) (2020) 2027.
- [3] **Hiroyuki Itoi, Miku Matsuura, Yuichiro Tanabe.** High utilization efficiencies of alkylbenzokynones hybridized inside the pores of activated carbon for electrochemical capacitor electrodes, *RSC Adv.* 13 (2023) 2587–2599.
- [4] **Shuai Wang, Cao Yang, Xiaomeng Li, Hanyu Jia.** Polymer-based dielectrics with high permittivity and low dielectric loss for flexible electronics, *J. Mater. Chem. C.* 10 (2022) 6196–6221.
- [5] **Xintong Ren, Nan Meng, Leonardo Ventura, Stergios Goutianos.** Ultra-high energy density integrated polymer dielectric capacitors, *J. Mater. Chem. A.* 10 (2022) 10171–10180.
- [6] **Kai Yang, Lei Hu, Yi Wang, Jianxing Xia, Mengxuan Sun.** Redox-active sodium 3,4-dihydroxy anthraquinone-2-sulfonate anchored on reduced graphene oxide for high-performance Zn-ion hybrid capacitors, *J. Mater. Chem. A.* 10 (2022) 12532–12543.
- [7] **Reitz C., Breitung B., Schneider A., Wang D., Von L.M.** Hierarchical carbon with high nitrogen doping level: a versatile anode and cathode host material for long-life lithium-ion and lithium-sulfur batteries, *ACS Appl. Mater. Interfaces.* 8 (16) (2016) 10274–10282.
- [8] **Hui Shao, Yih-Chyng Wu.** Nanoporous carbon for electrochemical capacitive energy storage, *Chem. Soc. Rev.* 49 (2020) 3005–3039.
- [9] **Andres Velasco, Yu Kyoung Ryu.** Recent trends in graphene supercapacitors: from large area to microsupercapacitors, *Sustainable Energy Fuels.* 5 (2021) 1235–1254.
- [10] **Xiaoyang Deng, Jiajun Li, Liying Ma, Junwei Sha, Naiqin Zhao.** Three-dimensional porous carbon materials and their composites as electrodes for electrochemical energy storage systems, *Mater. Chem. Front.* 3 (2019) 2221–2245.
- [11] **Wenxu Shang, Wentao Yu, Peng Tan, Bin Chen, Zhen Wu, Haoran Xud, Meng Ni.** Achieving high energy density and efficiency through integration: progress in hybrid zinc batteries, *J. Mater. Chem. A.* 7 (2019) 15564–15574.
- [12] **Taehoon Kim, Wentao Song, Yong So, Yabing Qi.** Linium-ion batteries: outloo and hybridized technologies, *J. Mater. Chem. A.* 7 (2019) 292.
- [13] **Chernysheva M.N., Rychagov A.Yu., Kornilov D.Yu., Tkachev S.V., Gubin S.P.** Investigation of sulfuric acid intercalation into thermally expanded graphite in order to optimize the synthesis of electrochemical graphene oxide, *Journal of Electroanalytical Chemistry.* 858 (2020) 113774.
- [14] **Слещов В.В., Гоффман В.Г., Дителева А.О., Ревенок Т.В., Дителева Е.О.** Физическая модель электродного материала для гибридных конденсаторов // *Физикохимия поверхности и защита материалов.* 2023. Т. 59. № 2. С. 1–6.
- [15] **Гоффман В.Г., Слещов В.В., Гороховский А.В., Горшков Н.В., Ковынёва Н.Н., Севрюгин А.В., Видулова М.А., Байняшев А.М., Макарова А.Д., Ч. Зо Лвин.** Накопители энергии с бусофитовыми электродами, модифицированными титаном // *Электрохимическая энергетика.* 2020. Т. 20, № 1, С. 20–32.
- [16] **Varezhnikov L.M., Fedorov F.S., Burmistrov I.N., Plugin I.A., Sommer M., Lashkov A.V., Gorokhovskiy A.V., Nasibulin A.G., Kuznetsov D.V., Gorshenkov M.V., Sysoev V.V.** The room-temperature chemiresistive properties of potassium titanate whiskers versus organic vapors, *Nanomaterials.* 7 (12) (2017) 455–463.

## СВЕДЕНИЯ ОБ АВТОРАХ

**ДИТЕЛЕВА Анна Олеговна** – старший преподаватель, федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Московский авиационный институт (национальный исследовательский университет)», канд. техн. наук.  
E-mail: anna.diteleva@mail.ru

**СЛЕПЦОВ Владимир Владимирович** — *заведующий кафедрой, федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Московский авиационный институт (национальный исследовательский университет)», д-р техн. наук.*

E-mail: 08fraktal@inbox.ru

ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-1171-336X>

**КУКУШКИН Дмитрий Юрьевич** — *доцент, федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Московский авиационный институт (национальный исследовательский университет)», канд. техн. наук.*

E-mail: skyline34@nxt.ru

## REFERENCES

- [1] **Feiyang Zhan, Huayu Wang, Qingqing He, Weili Xu**, Metal–organic frameworks and their derivatives for metal-ion (Li, Na, K and Zn) hybrid capacitors, *Chem. Sci.* 13 (2022) 11981–12015.
- [2] **Ji Ung Choi, N. Voronina**, Recent progress and perspective of advanced high-energy co-less ni-rich cathodes for li-ion batteries: yesterday, today, and tomorrow, *Adv. Energy Mater.* 10 (42) (2020) 2027.
- [3] **Hiroyuki Itoi, Miku Matsuura, Yuichiro Tanabe**, High utilization efficiencies of alkylbenzokynones hybridized inside the pores of activated carbon for electrochemical capacitor electrodes, *RSC Adv.* 13 (2023) 2587–2599.
- [4] **Shuai Wang, Cao Yang, Xiaomeng Li, Hanyu Jia**, Polymer-based dielectrics with high permittivity and low dielectric loss for flexible electronics, *J. Mater. Chem. C.* 10 (2022) 6196–6221.
- [5] **Xintong Ren, Nan Meng, Leonardo Ventura, Stergios Goutianos**, Ultra-high energy density integrated polymer dielectric capacitors, *J. Mater. Chem. A.* 10 (2022) 10171010180.
- [6] **Kai Yang, Lei Hu, Yi Wang, Jianxing Xia**, Mengxuan Sun, Redox-active sodium 3,4-dihydroxy anthraquinone-2-sulfonate anchored on reduced graphene oxide for high-performance Zn-ion hybrid capacitors, *J. Mater. Chem. A.* 10 (2022) 12532–12543.
- [7] **C. Reitz, B. Breitung, A. Schneider, D. Wang, L.M. Von**, Hierarchical carbon with high nitrogen doping level: a versatile anode and cathode host material for long-life lithium-ion and lithium-sulfur batteries, *ACS Appl. Mater. Interfaces.* 8 (16) (2016) 10274–10282.
- [8] **Hui Shao, Yih-Chyng Wu**, Nanoporous carbon for electrochemical capacitive energy storage, *Chem. Soc. Rev.* 49 (2020) 3005–3039.
- [9] **Andres Velasco, Yu Kyoung Ryu**, Recent trends in graphene supercapacitors: from large area to microsupercapacitors, *Sustainable Energy Fuels.* 5 (2021) 1235–1254.
- [10] **Xiaoyang Deng, Jiajun Li, Liying Ma, Junwei Sha, Naiqin Zhao**, Three-dimensional porous carbon materials and their composites as electrodes for electrochemical energy storage systems, *Mater. Chem. Front.* 3 (2019) 2221–2245.
- [11] **Wenxu Shang, Wentao Yu, Peng Tan, Bin Chen, Zhen Wu, Haoran Xud, Meng Ni**, Achieving high energy density and efficiency through integration: progress in hybrid zinc batteries, *J. Mater. Chem. A.* 7 (2019) 15564–15574.
- [12] **Taehoon Kim, Wentao Song, Yong So, Yabing Qi**, Linium-ion batteries: outloo and hybridized technologies, *J. Mater. Chem. A.* 7 (2019) 292.
- [13] **M.N. Chernysheva, A.Yu. Rychagov, D.Yu. Kornilov, S.V. Tkachev, S.P. Gubin**, Investigation of sulfuric acid intercalation into thermally expanded graphite in order to optimize the synthesis of electrochemical graphene oxide, *Journal of Electroanalytical Chemistry.* 858 (2020) 113774.
- [14] **V.V. Sleptsov, V.G. Goffman, A.O. Diteleva, T.V. Revenok, Ye.O. Diteleva**, Fizicheskaya model elektrodnoogo materiala dlya gibridnykh kondensatorov // Fizikokhimiya poverkhnosti i zashchita materialov. 2023. T. 59. № 2. S. 1–6.



[15] V.G. Goffman, V.V. Sleptsov, A.V. Gorokhovskiy, N.V. Gorshkov, N.N. Kovyneva, A.V. Sevryugin, M.A. Vikulova, A.M. Baynyashev, A.D. Makarova, Ch. Zo Lvin, *Nakopiteli energii s busofitovymi elektrodami, modifitsirovannymi titanom* // *Elektrokhimicheskaya energetika*. 2020. T. 20, № 1, S. 20–32.

[16] A.S. Varezchnikov, F.S. Fedorov, I.N. Burmistrov, I.A. Plugin, M. Sommer, A.V. Lashkov, A.V. Gorokhovskiy, A.G. Nasibulin, D.V. Kuznetsov, M.V. Gorshenkov, V.V. Sysoev, *The room-temperature chemiresistive properties of potassium titanate whiskers versus organic vapors*, *Nanomaterials*. 7 (12) (2017) 455–463.

### INFORMATION ABOUT AUTHORS

**Anna O. DITELEVA** – *Moscow Aviation Institute (National Research University)*.  
E-mail: anna.diteleva@mail.ru

**Vladimir V. SLEPTSOV** – *Moscow Aviation Institute (National Research University)*.  
E-mail: 08fraktal@inbox.ru  
ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-1171-336X>

**Dmitriy Yu. KUKUSHKIN** – *Moscow Aviation Institute (National Research University)*.  
E-mail: skyline34@nxt.ru

Поступила: 19.02.2024; Одобрена: 28.02.2024; Принята: 06.03.2024.  
Submitted: 19.02.2024; Approved: 28.02.2024; Accepted: 06.03.2024.