

Отзыв официального оппонента  
на диссертационную работу Архиповой Екатерины Анатольевны  
**«Анизотропные углеродные наноструктуры: синтез, физико-химическая  
характеризация, применение в суперконденсаторах с неводными электролитами»,**  
представленную на соискание учёной степени кандидата химических наук по  
специальности 02.00.04 – Физическая химия

Непрерывный прогресс в областях техники и технологии, а также существующие тенденции, направленные на миниатюризацию электронных устройств, приводят к ужесточению требований, которые предъявляют к используемым в их составе материалам. В частности, применяемые в суперконденсаторах (СК) электродные материалы на основе углеродных наноструктур должны обладать высокой площадью поверхности, доступностью пор для ионов электролита и химической инертностью. Таким образом, синтез, разработка методов модификации углеродных наноматериалов представляют **актуальную задачу**. Кроме того, подбор электролитов, размер ионов которых соответствует пористой структуре электрода, определение влияния электролитов на стабильность работы обуславливает возможности практического применения СК. Диссертационная работа Архиповой Екатерины Анатольевны посвящена синтезу и комплексной физико-химической характеристике 1D и 2D анизотропных углеродных наноструктур, в т.ч. азотзамещённых, а также их изучению в качестве электродов суперконденсаторов на основе высоковольтных ионных жидкостей.

**Научная новизна** исследования Архиповой Екатерины Анатольевны заключается в том, что

- получен углеродный материал, представляющий собой малослойные графитовые фрагменты с высокой площадью поверхности и развитой мезопористостью,
- определены механизмы процессов деградации азотсодержащих групп в углеродных наноструктурах,
- определена температурная зависимость транспорта носителей заряда в ионных жидкостях на основе тетраалкиламмонийных и имидазолиевых катионов и их растворов в ацетонитриле,
- установлено определяющее влияние степени гетерозамещения и мезопористости углеродного материала на его ёмкостные характеристики в структуре суперконденсатора.

Диссертационная работа Архиповой Е.А. изложена на 150 страницах машинописного текста, состоит из введения, обзора литературы, экспериментальной

части, обсуждения результатов, выводов и списка литературы и содержит 64 рисунка, 16 таблиц и 244 наименования литературных источников.

Во **введении** сформулированы актуальность темы, цели и основные задачи диссертационной работы, представлены положения, выносимые на защиту, научная новизна, практическая и теоретическая значимость, сведения об апробации результатов исследования.

**В первой главе** проведён анализ литературы по теме диссертации. Отдельное внимание уделено изучению влияния условий синтеза (состава катализатора, состава реакционной смеси, продолжительности синтеза, температуры) на свойства гетерозамещённых углеродных наноструктур. Рассмотрены основные окислители, используемые для жидкофазной функционализации углеродных материалов. Также проведён обзор основных методов исследования характеристик и состава углеродных наноструктур, включающий термический анализ, электронную микроскопию, рентгеновскую фотоэлектронную спектроскопию и спектроскопию комбинационного рассеяния. Рассмотрено применение гетерозамещённых углеродных материалов в составе суперконденсаторов с водными электролитами и неводными системами на основе ионных жидкостей.

**Во второй главе** диссертации описаны реагенты и оборудование, представлены методики синтеза изучаемых в работе анизотропных углеродных наноструктур (малослойных графитовых фрагментов и многослойных углеродных нанотрубок, в т.ч. азотзамещённых), изучения удельной электропроводности ионных жидкостей, монтажа и тестирования суперконденсаторных сборок, подробно рассмотрены физико-химические методы исследования.

**В третьей главе** представлены полученные в ходе выполнения диссертационной работы экспериментальные результаты и их обсуждение. Глава состоит из шести логически связанных разделов. В первом разделе автором диссертации изучены транспортные свойства ионных жидкостей тетраалкиламмонийного и имидазолиевого ряда и их растворов в ацетонитриле. Анализ концентрационных зависимостей удельной электропроводности от мольной доли ионных жидкостей проведён с использованием четырёхпараметрического уравнения Кастеля-Амиса. Установлено, что использование ацетонитрила значительно повышает электропроводность электролитов. Впервые изучены температурные зависимости электропроводности используемых в работе ионных жидкостей. С использованием моделей на основе уравнений Аррениуса, Литовица и Вогеля-Фулчера-Таммана показано, что рассчитанные значения энергии активации электропроводности коррелируют с длиной алкильной цепи и уменьшаются при

добавлении ацетонитрила. В следующих разделах изучен синтез углеродных наноструктур. Автором последовательно рассмотрено влияние условий синтеза на физико-химические и ёмкостные свойства получаемых наноматериалов, а также характеристики суперконденсаторов на их основе. В ходе изучения не содержащих атомы азота малослойных графитовых фрагментов установлено, что увеличение времени пиролиза приводит к росту толщины частиц и снижению удельной площади поверхности и удельной ёмкости электродного материала. В следующем разделе рассмотрены азотдопированные структуры с варьируемым содержанием азота. Показано, что введение азота в углеродные слои малослойных графитовых фрагментов не влияет на их морфологию, напротив, в случае нанотрубок приводит к возникновению многочисленных перетяжек на их поверхности. Установлено, что гетерозамещение является эффективным методом увеличения ёмкостных характеристик рассматриваемых в работе материалов. При этом автором отмечена определяющая роль азота пиррольного и пиридинового типов, вносящих вклад в псевдоёмкость. Отдельное внимание уделено изучению механизма термической дефункционализации. Термический анализ и данные рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии позволили автору впервые определить температурные интервалы деструкции азотных групп и выявить причины снижения общего содержания азота при увеличении температуры синтеза. В четвёртом разделе третьей главы комплексно рассмотрено влияние типа азотсодержащего прекурсора, продолжительности и температуры синтеза на физико-химические параметры малослойных графитовых фрагментов. Также изучена корреляция между геометрическими параметрами катиона ионной жидкости и характеристиками суперконденсатора. Показано, что комбинация электродного материала, обладающего развитой мезопористостью и высокой степенью гетерозамещения, и электролитов на основе растворов 1.2 М  $N^+Et_4TFSI^-$  и 1.4 М  $EMIMTFSI^-$  в ацетонитриле обеспечивает наибольшие значения ёмкости и удельной энергии суперконденсаторных сборок за счёт оптимального соотношения размера ионов электролита и характеристик пористой структуры электродного материала, а также присутствия активных азотных центров на его поверхности. Кроме того, автор рассмотрел влияние окисления азотной кислотой на физико-химические свойства азотдопированных углеродных нанотрубок и малослойных графитовых фрагментов. Установлено, что окисление позволяет модифицировать поверхностный состав материала, а также его пористые характеристики. Показано, что процесс функционализации азотсодержащих углеродных наноструктур основан на комбинации двух стадий: окисления и газификации N-содержащих фрагментов. Пиридиноновые формы являются промежуточным продуктом окисления замещающего и пиридинового типов азота и образуются в начале

окислительной обработки, увеличение длительности которой приводит к их необратимой деструкции. Последний раздел посвящён заключению и сравнению результатов с мировым уровнем. Стоит отметить, что значения удельной ёмкости и удельная энергия суперконденсаторов на основе малослойных графитовых фрагментов, полученные Архиповой Е.А. при выполнении диссертационной работы, сопоставимы или значительно превышают известные литературные данные.

**В четвертой главе** представлены основные результаты и выводы.

Результаты проведённых исследований представлены на 9 российских и международных конференциях, опубликованы в 10 статьях в рецензируемых научных журналах, рекомендованных для защиты ВАК РФ и диссертационным советом ИОНХ по специальности 02.00.04.

Автореферат и публикации отражают основное содержание диссертационной работы.

**Замечания по диссертационной работе:**

1. Сравнение электрической проводимости разных ионных жидкостей или их растворов выполнен в терминах удельной электропроводности, а не в терминах молярной электрической проводимости. Молярная электропроводность является мерой, наиболее адекватно отражающей природу ионной проводимости в электролите.
2. В разделе 3.1.1 анализ температурной зависимости электропроводности ионных жидкостей и их растворов в ацетонитриле проведен в рамках 3-х моделей с использованием уравнений Аррениуса, Вогеля-Фулчера-Таммана (ВФТ) для стеклообразующих жидкостей и уравнения Литовица для ассоциированных ионных жидкостей. Сделан вывод, что уравнения ВФТ (16) и Литовица (15) с высокой точностью описывают экспериментальную температурную зависимость (Вывод 5). В то же время уравнения (15) и (16) по-разному описывают температурную зависимость электропроводности. Как следствие, автор получил разные предельные значения удельной электропроводности (предэкспоненты) для одних и тех же ионных жидкостей (Таблицы 7 и 8). В работе это обстоятельство не обсуждается.

Указанные замечания носят частный характер, не умаляют научной ценности полученных автором результатов и не снижают высокую оценку работы. Обоснованность выводов не вызывает сомнений. Достоверность результатов подтверждается согласованностью полученных результатов с литературными данными.

По своей актуальности, достоверности, научной новизне, практической значимости, уровню полученных результатов диссертационная работа Архиповой Екатерины Анатольевны «Анизотропные углеродные наноструктуры: синтез, физико-

химическая характеристика, применение в суперконденсаторах с неводными электролитами» полностью соответствует пп. 3 и 5 паспорта специальности, пп. 9-14 «Положения о порядке присуждения учёных степеней», утверждённого Постановлением Правительства Российской Федерации от 24.09.2013 г. № 842, пп. 2.1-2.5 «Положения о порядке присуждения учёных степеней в Федеральном государственном бюджетном учреждении науки Института общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова Российской академии наук» от 26 октября 2018 г., предъявляемым к диссертациям на соискание учёной степени кандидата наук, а **Архипова Екатерина Анатольевна** заслуживает присуждения учёной степени кандидата химических наук по специальности 02.00.04 – физическая химия.

Автор отзыва даёт своё согласие на включение своих персональных данных в документы, связанные с работой диссертационного совета ИОНХ.02.00.04.

**Официальный оппонент:**

Тамеев Алексей Раисович

доктор физико-математических наук (физическая химия 02.00.04), главный научный сотрудник,

Лаборатория электронных и фотонных процессов в полимерных наноматериалах, ФГБУН Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина Российской академии наук (ИФХЭ РАН)

Тел. 8 495 955 4032

E-mail: [tameev@elchem.ac.ru](mailto:tameev@elchem.ac.ru)

Адрес: 119071, Россия, г. Москва, Ленинский проспект, 31, корп. 4



14.05.2022

Подпись Тамеева А.Р. заверяю.

Начальник отдела кадров ИФХЭ РАН

Е.С. Медведева



### Сведения об оппоненте

по диссертационной работе Архиповой Екатерины Анатольевны

**«Анизотропные углеродные наноструктуры: синтез, физико-химическая характеристика, применение в суперконденсаторах с неводными электролитами»,**

представленной на соискание ученой степени кандидата химических наук

по специальности 02.00.04 – физическая химия

Фамилия Имя Отчество оппонента	<b>Тамеев Алексей Раисович</b>
Шифр и наименование специальностей, по которым защищена диссертация	02.00.04 – Физическая химия
Учёная степень и отрасль науки	доктор физико-математических наук
Учёное звание	
Полное наименование организации, являющейся основным местом работы оппонента	ФГБУН Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина Российской академии наук (ИФХЭ РАН)
Подразделение	Лаборатория электронных и фотонных процессов в полимерных наноматериалах
Занимаемая должность	главный научный сотрудник
Почтовый индекс, адрес	119071, Россия, г. Москва, Ленинский проспект, 31, корп. 4
Телефон	8 495 955 4032
Адрес электронной почты	tameev@elchem.ac.ru
Список основных публикаций официального оппонента по теме диссертации в рецензируемых научных изданиях за последние 5 лет (не более 15 публикаций)	1) Graphene nanosheet/polyaniline composite for transparent hole transporting layer / O. D. Iakobson, O. L. Gribkova, <u>A. R. Tameev</u> et al. // <i>Journal of Industrial and Engineering Chemistry</i> . — 2018. — Vol. 65. — P. 309–317. 2) A facile approach to fabricating ultrathin layers of reduced graphene oxide on planar solids / A. I. Zvyagina, E. K. Melnikova, A. A. Averin, <u>A.R. Tameev</u> et al. // <i>Carbon</i> . — 2018. — Vol. 134. — P. 62–70. 3) Fast switching properties and ion diffusion behavior of polytriphenylamine

derivative with pendent ionic liquid unit / L. Qian, X. Lv, Q. Mi, A. Tameev, K. Katin, M. Maslov, Q. Bi, C. Huang, R. Zhu, and C. Zhang // *ACS Applied Materials & Interfaces*. - 2018. — Vol. 10, no. 38. — P. 32404–32412.

4) Preparation and characterization of a flexible rGO-PTFE film for a superconductor current collector/ Y.M. Shulga, S.A. Baskakov, E.N. Kabachkov, Y.V. Baskakova, N.N. Dremova, O.V. Koplak, A.S. Lobach, A.R. Tameev, V.A. Kazakov, A. Michtchenko // *ACS Langmuir*. - 2020. - Vol. 36, no. 30. - P. 8680–8686.

5) A new green-to-transmissive polymer with electroactive PEDOT:PSS as an interface layer for achieving high-performance electrochromic device / X. Lv, Q. Bi, A. Tameev et al. // *Journal of Polymer Science, Part B: Polymer Physics*. — 2020. — Vol. 58, no. 7. — P. 937–947.

6) The influence of pendent anions on electrochemical and electrochromic properties of thiophene-triphenylamine-based polymeric ionic liquids / Qian L., Lv X., Ouyang M., Tameev A., Bi Q., Zha L., Xu X., Zhang C. // *Journal of the Electrochemical Society*. — 2020. — Vol. 167, no. 6. — P. 066506.

Тамеев Алексей Раисович

Подпись Тамеева Алексея Раисовича заверяю

Ученый секретарь ИФХЭ РАН

К.Х.Н.



Н.А. Гладких