

## ОТЗЫВ официального оппонента

на диссертацию Архиповой Екатерины Анатольевны «Анизотропные углеродные наноструктуры: синтез, физико-химическая характеристика, применение в суперконденсаторах с неводными электролитами», представленную на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.04 – физическая химия

Диссертационная работа Архиповой Е.А. посвящена получению 1D и 2D функционализированных углеродных наноструктур, их физико-химическим свойствам, а также применению в составе суперконденсаторов с неводными электролитами. Интерес к углеродным наноструктурам как функциональным наноматериалам обусловлен их развитой поверхностью, относительной химической инертностью, термостойкостью, высокой электропроводностью. Разработка воспроизводимых методов их получения, позволяющих контролировать структурные и морфологические особенности, состав и свойства - является одним из приоритетных направлений в физической химии углеродных наноструктур. Ввиду этого, а также стремительного развития электротранспорта в мире, тематика диссертационного исследования Архиповой Е.А. чрезвычайно актуальна.

**Целью работы**, выполненной соискателем, являлся синтез и комплексная физико-химическая характеристика 1D и 2D анизотропных углеродных наноструктур (УНС), в т.ч. азотзамещённых, а также их изучение в качестве электродных материалов суперконденсаторов (СК) с электролитами на основе растворов ионных жидкостей. Для достижения поставленной цели Архипова Е.А. решала **задачи**, направленные на определение влияния параметров синтеза (температуры, типа прекурсора, продолжительности) на морфологию, химический состав и текстурные характеристики малослойных графитовых фрагментов (МГФ), многослойных углеродных нанотрубок (УНТ) и их азотзамещённых аналогов (N-МГФ и N-УНТ); проведение окислительной модификации структуры, пористости,

состава функциональных групп гетерозамещенных УНС; выявление механизма термической деградации азотсодержащих фрагментов; определение зависимости транспортных свойств электролитов от температуры, концентрации ионных жидкостей и структуры их катиона, оптимизацию состава электролитов; определение ёмкостных свойств электродных материалов на основе УНТ, N-УНТ, МГФ и N-МГФ; выявление факторов, влияющих на энергетические и эксплуатационные характеристики СК.

Диссертационная работа Архиповой Е.А. представляет собой завершённое научное исследование, изложенное на 150 страницах машинописного текста, включает 16 таблиц, 64 рисунка и 244 наименования литературных источников. Работа имеет традиционное построение, состоит из введения, обзора литературы (Глава 1), экспериментальной части (Глава 2), обсуждения результатов (Глава 3), выводов (Глава 4) и списка использованной литературы (Глава 5).

Во введении обоснован выбор темы диссертационного исследования, сформулированы его цели и задачи, показана научная новизна, практическая и теоретическая значимость, сформулированы основные положения, выносимые на защиту, приведены сведения об апробации результатов работы.

**Обзор литературы** (Глава 1) логически построен и сам по себе, несомненно, представляет огромный интерес. В разделах 1.1, 1.2 описаны принцип работы и основные характеристики суперконденсаторов, транспортные и физико-химические свойства азотдопированных углеродных структур. Раздел 1.3 направлен на анализ влияния состава катализатора, состава реакционной смеси, продолжительности и температуры синтеза на физико-химические параметры синтезируемых углеродных материалов. Соискателем отмечена важность оптимизации условий синтеза, подбор которых позволяет получать УНС с заданными свойствами поверхности и функциональными группами. Модификация поверхности УНС с

использованием различных окислителей рассмотрена в разделе 1.4 работы. Современные физико-химические методы анализа, используемые для изучения структурных характеристик и состава УНС, представлены в разделе 1.5. В разделе 1.6 литературного обзора Архипова Е.А. обобщила и систематизировала данные о применении УНС и их азотзамещённых аналогов в составе систем хранения энергии и основных типах электролитов, применяемых совместно с ним и в суперконденсаторах. Подробный и качественный анализ современной литературы позволил Архиповой Е.А. обосновать актуальность и выбор объектов диссертационного исследования, сформулировать цель и задачи.

В **экспериментальной части** (Глава 2) подробно описан синтез изучаемых в работе углеродных наноструктур, представлены физико-химические методы их характеристики, методики монтажа и тестирования электрохимических сборок.

**Обсуждение результатов** (Глава 3) состоит из нескольких логически связанных разделов, каждый из которых представляет собой исследование, направленное на изучение определённой серии выбранных объектов. В разделе 3.1 Архиповой Е.А. представлены данные по анализу транспортных свойств ионных жидкостей тетраалкиламмонийного и имидазолиевого ряда и их растворов в ацетонитриле. При этом температурные и концентрационные зависимости для таких солей изучены впервые. На основании полученных результатов Архиповой Е.А. предложен оптимальный состав электролитов для их дальнейшего применения в составе суперконденсаторов. Разделы 3.2 – 3.4 посвящены изучению влияния условий синтеза на параметры углеродных наноструктур (удельной площади поверхности, степени гетерозамещения, морфологии и др.). Каждый раздел начинается с физико-химической характеристики углеродных материалов и заканчивается их испытанием в составе суперконденсаторныхборок. Стоит отметить, что в ходе выполнения диссертационной работы Архиповой Е.А. детально изучен достаточно новый углеродный наноматериал – гетерозамещённые

малослойные графитовые фрагменты, - несомненным преимуществом которого является развитая мезопористость. Соискателем установлено, что величина удельной поверхности, доля азота, а также тип азотсодержащих групп оказывают определяющее влияние на значение его удельной ёмкости в составе СК сборок. Помимо фундаментальных основ, в диссертации рассмотрены и прикладные аспекты применения УНС в системах хранения энергии. Одно из ярких достоинств диссертации состоит в детальном изучении механизма термической деструкции азотсодержащих фрагментов в их составе. Результаты термического анализа и рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии позволили Архиповой Е.А. установить, что термическая деструкция допированных азотом структур сопровождается разложением пиридоновых форм азота (до 700°C) с образованием пиридиновых и пиррольных фрагментов, трансформация которых в более стабильные замещающие конфигурации происходит при дальнейшем повышении температуры. В разделе 3.5 изучена окислительная функционализация азотдопированных структур на примере углеродных трубок и малослойных графитовых фрагментов. Показано, что обработка материалов концентрированным раствором азотной кислоты представляет собой совокупность последовательных процессов окисления N-содержащих фрагментов, а пиридоновые формы являются промежуточным продуктом окисления замещающего и пиридинового типов азота и образуются в начале окислительной обработки, увеличение длительности которой приводит к их необратимой деструкции. Обсуждение результатов заканчивается разделом 3.6, в котором представлено обобщение полученных результатов, а также приведено сравнение ёмкостных характеристик изучаемых в диссертационной работе материалов с известными из литературы значениями. Установлено, что достигнутые диссертантом значения удельных ёмкости и энергии суперконденсаторов на основе МГФ и N-МГФ сопоставимы и, в ряде случаев, значительно превышают известные из литературы показатели.

Работа написана грамотным научным языком и соответствует всем нормативным требованиям, предъявляемым к оформлению диссертационных исследований. Автореферат полностью отражает содержание диссертационной работы. Новизна и оригинальность полученных результатов не вызывает сомнений, подтверждаются результатами нескольких независимых методов исследования, а также наличием большого числа публикаций в ведущих российских и международных научных изданиях и докладами на конференциях. Выводы полностью соответствуют полученным в ходе выполнения диссертационной работы результатам.

Несмотря на видимые достоинства, к диссертационной работе имеются следующие вопросы и замечания: хотелось бы уточнить, почему использовалась величина удельной, а не молярной электропроводности, почему для сборки бралась величина концентрации ИЖ в электролите именно в максимуме электропроводности раствора, как согласуются данные об удельной поверхности материалов из низкотемпературной азотной порометрии с поверхностью, доступной электролиту.

Диссертация Архиповой Е.А. «Анизотропные углеродные наноструктуры: синтез, физико-химическая характеристика, применение в суперконденсаторах с неводными электролитами» соответствует паспорту специальности 02.00.04 – физическая химия в пунктах: п. 3 – Определение термодинамических характеристик процессов на поверхности, установление закономерностей адсорбции на границе раздела фаз и формирования активных центров на таких поверхностях; п. 4 – Теория растворов, межмолекулярные и межчастичные взаимодействия; п. 5 – Изучение физико-химических свойств систем при воздействии внешних полей, а также в экстремальных условиях высоких температур и давлений.

На основании изложенного выше можно сделать заключение, что диссертационная работа Архиповой Е.А. «Анизотропные углеродные наноструктуры: синтез, физико-химическая характеристика, применение в суперконденсаторах с неводными электролитами» по своей актуальности,

объёму проведенных исследований, а также по новизне и значимости полученных результатов полностью соответствует пп. 9-14 «Положения о порядке присуждения учёных степеней», утверждённого Постановлением Правительства Российской Федерации от 24.09.2013 г. № 842 и 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 Е.А. 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.

Заведующий кафедрой энергетических технологий, систем и установок, профессор, д.х.н., Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования "МИРЭА – Российский технологический университет", 119571, г. Москва пр. Вернадского, 86, e-mail: nk\_zaytsev@mail.ru

/Николай Конкордиевич

Зайцев/

*З*  
23.04.21.

Тел. 8(495)246-05-55

Подпись Зайцева Н.К. заверяю

*Н.О. Начальник*  
Управление кадров  
*М.М. Буранова*

### Сведения об оппоненте

по диссертационной работе Архиповой Екатерины Анатольевны  
**«Анизотропные углеродные наноструктуры: синтез, физико-химическая  
характеризация, 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>Зайцев Николай Конкордиевич</b>
Шифр и наименование специальностей, по которым защищена диссертация	02.00.04 – Физическая химия (хим. науки) 02.00.02 - Аналитическая химия (хим. науки)
Учёная степень и отрасль науки	Доктор химических наук
Учёное звание	профессор
Полное наименование организации, являющейся основным местом работы оппонента	Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования "МИРЭА – Российский технологический университет"
Подразделение	Кафедра энергетических технологий, систем и установок
Занимаемая должность	Заведующий кафедрой энергетических технологий, систем и установок, профессор
Почтовый индекс, адрес	119571, г. Москва пр. Вернадского, 86
Телефон	8(495)246-05-55 доб. 845
Адрес электронной почты	nk_zaytsev@mail.ru
Список основных публикаций официального оппонента по теме диссертации в рецензируемых научных изданиях за последние 5 лет (не более 15 публикаций)	1) A.Yu. Alexandrovskaya, P.V. Melnikov, A.V. Safonov, A.O. Naumova, <b>N.K. Zaytsev</b> . A comprehensive study of the resistance to biofouling of different polymers for optical oxygen sensors. The advantage of the novel fluorinated composite based on core-dye-shell structure // Materials Today Communications 2020. Vol. 23. P. 1009162 2) Yashtulov, N.A., Lebedeva, M.V., Patrikeev, L.N., <b>Zaitcev, N.K.</b> New polymer-graphene nanocomposite electrodes with

platinum-palladium nanoparticles for chemical power sources // Express Polymer Letters. 2019. Vol.13, No.8. pp 739–748.

3) A. Yu. Aleksandrovskaya , P. V. Melnikov, A. V. Safonov , N. A. Abaturova , B. V. Spitsyn , A. O. Naumova, **N. K. Zaitsev**. The Effect of Modified Nanodiamonds on the Wettability of the Surface of an Optical Oxygen Sensor and Biological Fouling During Long-Term in Situ Measurements // Nanotechnologies in Russia, 2019, Vol. 14, Nos. 7–8, pp. 389–396

4) Yashtulov, N.A., Lebedeva, M.V., Ragutkin, A.V., **Zaitsev, N.K.** Electrode Materials Based on Porous Silicon with Platinum Nanoparticles for Chemical Current Sources // Russian Journal of Applied Chemistry. 2018. Vol. 91, No 2, pp. 280-285.

5) L. Yu. Martynov, A. O. Naumova, **N. K. Zaitsev**. Determination of a Polyhexamethylene Guanidine by Voltammetry at an Interface between Two Immiscible Electrolyte Solutions // Journal of Analytical Chemistry, 2016, Vol. 71, No. 11, pp. 1120–1125.

Заведующий кафедрой энергетических технологий, систем и установок, профессор, д.х.н., ФГБОУ ВО "МИРЭА – Российский технологический университет", 119571, г. Москва пр. Вернадского, 86

/Николай Конкордиевич Зайцев/

Подпись Зайцева Н.К. завершено

Начальник отдела  
Управления кадр

