

УТВЕРЖДАЮ

и.о. Первого проректора - проректора
по научной работе Федерального
государственного автономного
образовательного учреждения
высшего образования «Российский
университет дружбы народов»
(ФГАОУ ВО «РУДН») к.т.н.


И.А. Докукин
«11» мая 2021 г.



ОТЗЫВ ВЕДУЩЕЙ ОРГАНИЗАЦИИ

Федерального государственного автономного образовательного учреждения высшего образования «Российский университет дружбы народов» (ФГАОУ ВО «РУДН») на диссертационную работу **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 Екатерины Анатольевны посвящена изучению процесса синтеза анизотропных углеродных наноструктур, исследованию их физико-химических свойств и возможности их использования в суперконденсаторах с неводными электролитами.

Современные темпы развития мировой экономики приводят к неизбежному росту потребления энергии. Ограниченность запасов энергоресурсов обуславливает необходимость разработки новых устройств хранения и преобразования энергии. Благодаря быстрым процессам заряда/разряда, высокой удельной мощности, стабильности и безопасности электрохимические суперконденсаторы (СК) могут быть использованы для

рекуперации энергии в электромобилях, в солнечной энергетике, устройствах связи и импульсной технике. Из-за развитой поверхности, химической инертности, термостойкости, высокой электропроводности углеродные наноструктуры (УНС) активно применяются при создании электродов СК. Таким образом, изучение влияния параметров синтеза и условий химической модификации на физико-химические характеристики УНС, установление корреляции между их структурой и свойствами поверхности является актуальной задачей и позволяет получать новые материалы, эффективно работающие в составе устройств хранения и преобразования энергии.

Диссертационная работа Архиповой Е.А. состоит из введения, обзора литературы (глава 1), экспериментальной части (глава 2), обсуждения результатов (глава 3), выводов (глава 4) и списка использованной литературы (глава 5). Работа изложена на 150 страницах машинописного текста, включает 16 таблиц, 64 рисунка и 244 наименования литературных источников.

Во введении обоснована актуальность выбранной темы диссертационной работы, сформулированы цели и основные задачи исследования, выделены положения, выносимые на защиту, представлены элементы научной новизны, а также определена практическая и теоретическая значимость полученных в ходе выполнения работы результатов.

В первой главе проанализирована имеющаяся научно-техническая литература по теме диссертационного исследования. Рассмотрен принцип работы и основные характеристики суперконденсаторов, а также физико-химические свойства азотсодержащих углеродных наноматериалов, используемых при создании различных типов электродов. Проведен анализ методов синтеза углеродных структур и факторов, определяющих их морфологические особенности, подробно рассмотрены современные физико-химические методы характеристики УНС. Установлено, что оптимизация условий синтеза электродного материала (температуры, продолжительности, состава прекурсорной смеси, типа катализатора/темплата) представляет важную задачу, направленную на получение УНС с заданными свойствами

поверхности и распределением функциональных групп. Отдельное внимание уделено рассмотрению основных типов электролитов, применяемых в СК. Показано, что использование ионных жидкостей позволяет значительно расширить рабочий интервал напряжений.

Во второй главе диссертации представлены объекты исследования, реагенты и оборудование, описаны пути и параметры синтеза изучаемых материалов, методы их характеристики. Отдельное внимание уделено вопросам монтажа и тестирования суперконденсаторных сборок.

В третьей главе представлено обсуждение полученных результатов. Первый раздел этой главы посвящен изучению транспортных свойств ионных жидкостей (ИЖ) тетраалкиламмонийного и имидазолиевого ряда. Установлено, что использование ацетонитрила значительно повышает электропроводность рассматриваемых электролитных систем. Наличие максимума на экспериментальных кривых обусловлено влиянием двух факторов. В области низких концентраций рост удельной электропроводности связан с увеличением числа носителей заряда. Напротив, в области высоких концентраций начинают преобладать процессы, связанные с усилением кулоновских взаимодействий между ионами, в результате чего происходит образование ассоциатов, которые повышают вязкость и снижают скорость переноса носителей заряда. Изучение температурной зависимости электропроводности ИЖ и их растворов проводили с использованием моделей на основе уравнений Аррениуса, Литовица и Вогеля-Фулчера-Таммана (ВФТ). Установлено, что зависимость электропроводности чистых ИЖ от температуры носит нелинейный характер, в то время как уравнение Аррениуса достаточно хорошо описывает электропроводность растворов. Анализ структурных дефектов УНС проводили методом КР-спектроскопии. Установлено, что повышение температуры синтеза с 800 °С до 900 °С позволяет получать менее дефектные структуры. Дополнительно рассмотрено влияние степени гетерозамещения, а также морфологических особенностей УНС на емкостные и энергетические характеристики СК-сборок. Показано,

что общее содержание азота в N-УНТ падает при увеличении температуры синтеза. Установлено, что увеличение удельной поверхности электродных материалов, не содержащих гетероатомов, приводит к росту соответствующих значений удельной емкости. Наибольший вклад в общее значение удельной площади поверхности от микропор наблюдается в образцах, полученных пиролизом пиридина и н-бутиламина. Наличие большого числа микропор, особенно пор сложной морфологии, может снижать доступность внутренней поверхности электрода для ионов электролита при накоплении заряда. Изучено влияние окисления концентрированным раствором азотной кислоты на физико-химические параметры гетерозамещенных структур. Установлено, что окислительная функционализация приводит к открытию внутренних каналов N-УНТ и увеличению их удельной площади поверхности до $240 \text{ м}^2/\text{г}$, при этом изотерма, характерная для макропористых материалов, постепенно переходит в тип, соответствующий мезопористому адсорбенту.

В четвертой главе представлены выводы по диссертационной работе, которые в полной мере отражают полученные результаты.

Пятая глава содержит список использованной литературы.

Научная новизна результатов исследования подтверждается получением нового углеродного материала, представляющего собой графитовые фрагменты с высокой площадью поверхности (до $1720 \text{ м}^2/\text{г}$); установлением влияния условий окислительной модификации гетерозамещенных УНС на их физико-химические характеристики. Предложены механизмы деградации азотсодержащих групп в структуре УНС и определено влияние их строения на термическую стабильность изучаемых материалов. Впервые определены транспортные свойства ионных жидкостей на основе тетраалкиламмонийных и имидазолиевых катионов и их растворов в ацетонитриле; предложен оптимальный состав электролитов для тестирования электродных материалов в составе СК. Установлено, что использование N-УНС с наибольшей удельной площадью поверхности и

содержанием азота (10.9 ат. %) обеспечивает достижение высоких значений удельной емкости (193 Ф/г) и удельной энергии СК (57.1 Вт·ч/кг).

В целом, содержание диссертации соответствует цели работы, она представляется как завершенное научное исследование, оформленное в соответствии с требованиями ВАК РФ. Научная новизна исследования, достоверность научных результатов и сделанных выводов не вызывают сомнений.

Теоретическая и практическая значимость работы заключаются в расширении существующих представлений о физических и химических свойствах 1D и 2D УНС, их применении в составе СК с неводными электролитами. Результаты испытаний УНС в качестве электродных материалов показали высокие значения удельной емкости (до ~ 200 Ф/г) и стабильность в процессе длительного циклирования. Выявлено влияние окислительной обработки на структуру, морфологию поверхности, дефектность и состав функциональных групп N-УНС. Установлен механизм термической деградации азотсодержащих групп, который включает трансформацию пиридиновых форм в пиррольные и пиридиновые фрагменты и сопровождается выделением ряда газообразных продуктов (HCN, HCNO, NO, CO, N₂). Полученные в ходе выполнения диссертационной работы результаты могут быть использованы при подготовке учебных курсов в рамках физической химии, электрохимии, материаловедения, а также физических методов исследования. Предложенный метод синтеза УНС представляет интерес для предприятий, производящих углеродные материалы для устройств хранения и преобразования энергии.

Достоверность полученных результатов обеспечивается согласованностью данных, полученных независимыми методами исследования с использованием современных инструментальных подходов: просвечивающей электронной микроскопии, сканирующей электронной микроскопии, термогравиметрического анализа, спектроскопии комбинационного рассеяния, низкотемпературной азотной порометрии,

рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии, спектроскопии импеданса, циклической вольтамперометрии, гальваностатического заряда-разряда.

Полученные в диссертационной работе результаты могут быть использованы в МГУ имени М. В. Ломоносова (Москва), Санкт-Петербургском государственном университете, ИОХ РАН имени Н.Д. Зелинского, ИФХЭ РАН имени А.Н. Фрумкина, предприятиях АО «Росэлектроника» и др.

Материалы работы были представлены в докладах на следующих российских и международных конференциях: 22nd International Conference on Materials and Technologies (Порторож, Словения, 2014 г.); 7th Szeged International Workshop on Advances in Nanoscience (Сегед, Венгрия, 2016 г.); 13th International Conference on Materials Chemistry (Ливерпуль, Великобритания, 2017г.); 6th Advanced Functional Materials and Devices (AFMD-2017) (Москва, 2017 г.); XXV Международной конференции студентов, аспирантов и молодых учёных «Ломоносов - 2018» (Москва, 2018 г.); 8th Szeged International Workshop on Advances in Nanoscience (Сегед, Венгрия, 2018 г.); II Международной конференции молодых ученых, работающих в области углеродных материалов (Москва, Троицк, 2019 г.); 21st Romanian International Conference on Chemistry and Chemical Engineering (Констанца, Румыния, 2019 г.); X Конференции молодых ученых по общей и неорганической химии (Москва, 2020 г.).

Основные результаты диссертации опубликованы в 19 научных работах, в том числе в 10 статьях в рецензируемых научных журналах, рекомендованных для защиты ВАК РФ и диссертационным советом ИОНХ РАН имени Н.С. Курнакова по специальности 02.00.04. (физическая химия).

Автореферат аккуратно оформлен, полностью отражает содержание диссертации и соответствует требованиям ВАК РФ.

Несмотря на общее положительное мнение, по автореферату и диссертации можно сделать следующие замечания:

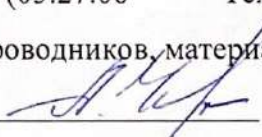
- 1) в тексте автореферата и диссертации присутствуют незначительное количество орфографических и стилистических ошибок (с. 5, 18, 19, 27 и т.д.);
- 2) в автореферате на с. 14 при ссылке на рисунок 5 отсутствует буквенное обозначение (рис. 5а), а на самом рисунке 5, 7, 9 и 11 для обозначения отдельных фрагментов используются одновременно заглавные и прописные буквы;
- 3) поскольку в ходе выполнения исследований были получены высокие научно-практические результаты, соответствующие мировому уровню, то этот факт необходимо было дополнительно отметить в сделанных выводах.

Указанные замечания не снижают значимости полученных в диссертационном исследовании результатов.

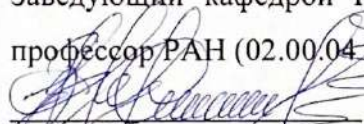
Оценивая диссертационную работу в целом, считаем, что она полностью соответствует паспорту специальности «02.00.04 – физическая химия» и является актуальной и законченной научной работой, выполненной на высоком профессиональном уровне. По своей актуальности, научной новизне, достоверности, практической значимости, объему проведенных исследований диссертационная работа полностью соответствует требованиям п. 9 «Положения о присуждении ученых степеней» № 842, утвержденного Постановлением Правительства Российской Федерации от 24.09.2013 г. (в редакции Постановления Правительства Российской Федерации 1024 от 28.08.17.), 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 ее автор – Архипова Екатерина Анатольевна, заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.04 - физическая химия.

Отзыв ведущей организации на диссертацию и автореферат Архиповой Е.А. составлен доктором химических наук, заведующим кафедры Физической и коллоидной химии Чередниченко Александром Генриховичем и доктором химических наук, профессором РАН, заведующим кафедрой Неорганической химии Хрусталевым Виктором Николаевичем, рассмотрен и одобрен на совместном заседании кафедры Физической и коллоидной химии и кафедры Неорганической химии ФГАОУ ВО «РУДН» (протокол № 4 от «22» апреля 2021 года).


Заведующий кафедрой Физической и коллоидной химии, доктор химических наук (05.27.06 – Технология и оборудование для производства полупроводников, материалов и приборов электронной техники)

 Чередниченко Александр Генрихович


Заведующий кафедрой Неорганической химии, доктор химических наук, профессор РАН (02.00.04 - Физическая химия)

 Хрусталев Виктор Николаевич

Доктор химических наук, профессор (02.00.04 - Физическая химия)

 Михаленко Ирина Ивановна

Доктор химических наук, профессор (02.00.04 - Физическая химия)

 Боженко Константин Викторович

Адрес: 117198, Москва, ул. Миклухо-Маклая, д.6, Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Российский университет дружбы народов» (ФГАОУ ВО «РУДН»). e-mail: chehrednichenko_ag@pfur.ru; тел. +7 (495) 955-09-14 (раб.); тел. +7 (916) 683-83-73 (моб.).

Подписи Чередниченко Александра Генриховича, Хрусталева Виктора Николаевича, Михаленко Ирины Ивановны, Боженко Константина Викторовича заверяю:

Ученый секретарь Ученого Совета

ФГАОУ ВО «РУДН», д.ф.-м.н., профессор



Сведения о ведущей организации
 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

Полное наименование организации в соответствии с уставом	Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Российский университет дружбы народов»
Сокращённое наименование организации в соответствии с уставом	РУДН
Ведомственная принадлежность	Министерство науки и высшего образования Российской Федерации
Почтовый адрес организации	117198, ЮЗАО, г. Москва, ул. Миклухо-Маклая, 6
Веб-сайт	http://www.rudn.ru/
Телефон	8(495)434-70-27
Адрес электронной почты	rudn@rudn.ru
Список основных публикаций работников по теме диссертации в рецензируемых научных изданиях за последние 5 лет (не более 15 публикаций)	<ol style="list-style-type: none"> 1. Xue-Qin Ma, Ya-Qi Shan, Meng-Yao Wang, Zeid A. Alothman, Zhi-Xiang Xu, Pei-Gao Duan, Jun Zhou, Rafael Luque. Mechanochemical Preparation of N,S-Doped Graphene Oxide Using (NH₄)₂SO₄ for Supercapacitor Applications / ACS Sustainable Chem. Eng. 51 (2020) 18810–18815. 2. E. F. Sheka, Ye. A. Golubev, N. A. Popova. Amorphous state of sp² solid carbon / Fullerenes, Nanotubes and Carbon Nanostructures 29 (2021) 107 – 113. 3. Qi K., Cui N., Zhang M., Ma Y., Wang G., Zhao Z., Khataee A. Ionic liquid-assisted synthesis of porous boron-doped graphitic carbon nitride for photocatalytic hydrogen production / Chemosphere 272 (2021) 129953. 4. Elena F. Sheka, Yevgeny A. Golubev, Nadezhda A. Popova. Graphene Domain Signature of Raman Spectra of sp² Amorphous Carbons / Nanomaterials 10 (2020) 2021. 5. Rajabi F., Luque R. Highly ordered mesoporous functionalized pyridinium protic ionic liquids framework as efficient system in esterification reactions for biofuels production / Molecular Catalysis 498 (2020) 111238. 6. Sanati S., Abazari R, Morsali A., Kirillov A.M., Junk P.C., Wang J. An Asymmetric Supercapacitor Based on a Non-Calcined 3D Pillared Cobalt(II) Metal-Organic Framework with Long Cyclic Stability / Inorg. Chem. 58 (2019) 16100–16111. 7. Zhi-Xiang Xu, Xiao-Qiang Deng, Shu Zhang, Ya-Fei Shen, Ya-Qi Shan, Zhan-Ming Zhan, Rafael Luque, Pei-Gao Duan and Xun Hu. Benign-by-design N-doped carbonaceous materials obtained from the hydrothermal carbonization of sewage sludge for supercapacitor applications / Green Chem. 22 (2020) 3885-3895. 8. Fernando Luna-Lama, Daily Rodríguez-Padrón, Alain R.

Puente-Santiago, Mario J. Muñoz-Batista, Alvaro Caballero, Alina M. Balu, Antonio A. Romero, Rafael Luque. Non-porous carbonaceous materials derived from coffee waste grounds as highly sustainable anodes for lithium-ion batteries / Journal of Cleaner Production 207 (2019) 411-417.

9. А.Я. Пак, Г.Я. Мамонтов, О.А. Болотникова. Влияние энергии на фазовый состав продукта безвакуумного электродугового синтеза кубического карбида кремния / Вестник РУДН. Серия: Инженерные исследования 19 (2018) 165 – 176.

10. Sheka E.F., Orlenko E.V. Spin-orbit coupling of sp^2 nanocarbons and magnetism of fullerene C₆₀ in view of spin peculiarities of unrestricted Hartree–Fock solution / Fullerenes Nanotubes and Carbon Nanostructures 25 (2017) 289-294.

Ученый секретарь Ученого Совета
ФГАОУ ВО «РУДН», д.ф.-м.н., профессор



В.М. Савчин

11 мая 2021 г.