

«УТВЕРЖДАЮ»:

Директор ИОНХ РАН,

Ил.-корр. РАН

В.К. Иванов

2021 г.

«12» марта



ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Федерального государственного бюджетного учреждения науки «Институт общей и неорганической химии имени Н.С.Курнакова Российской академии наук»

Диссертация «Анизотропные углеродные наноструктуры: синтез, физико-химическая характеристика, применение в суперконденсаторах с неводными электролитами» выполнена в лаборатории катализа и газовой электрохимии кафедры физической химии химического факультета Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова», а также в лаборатории сверхкритических флюидных технологий Федерального государственного бюджетного учреждения науки «Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова Российской Академии Наук». Архипова Екатерина Анатольевна окончила ГОУ ВПО «Московскую государственную академию тонкой химической технологии имени М.В. Ломоносова» в 2010 году со степенью бакалавра техники и технологии по направлению «Материаловедение и технология новых материалов», в 2012 году – ФГБОУ ВПО «Московский государственный университет тонких химических технологий имени М.В. Ломоносова» со степенью магистра техники и технологии по направлению «Материаловедение и технология новых материалов». В период подготовки диссертации Архипова Е.А. обучалась в очной аспирантуре ИОНХ РАН по специальности 02.00.04. – «Физическая химия» с 15.10.2012 г. по 14.10.2016 г.

Научные руководители – кандидат химических наук Иванов Антон Сергеевич, старший научный сотрудник кафедры физической химии химического факультета МГУ имени М.В. Ломоносова; доктор химических наук Савилов Сергей Вячеславович, ведущий научный сотрудник кафедры физической химии химического факультета МГУ имени М.В. Ломоносова, старший научный сотрудник ИОНХ РАН.

По итогам обсуждения принято следующее заключение.

Актуальность работы и степень её разработанности

С каждым годом во всем мире увеличиваются темпы потребления энергии. Из-за ограниченности запасов энергоресурсов возникает необходимость разработки новых устройств хранения и преобразования энергии. Важным направлением разработок в этой области является миниатюризацию устройств электронной техники, что предполагает уменьшение габаритов таких устройств наряду с повышением их ёмкостных характеристик. Электрохимические суперконденсаторы (СК) на сегодняшний день актуальны для рекуперации энергии в электромобилях, использования в солнечной энергетике, устройствах связи и импульсной технике благодаря быстрым процессам заряда/разряда, высокой удельной мощности, стабильности и безопасности. Актуальной задачей является и подбор электролитов, поскольку потенциал водных систем ограничен разложением воды. Взамен водным системам, можно предложить использование неводных электролитов, в частности, высоковольтных ионных жидкостей (ИЖ) и их растворов, что, возможно, позволит значительно расширить возможности практического применения СК.

При создании электродов СК активно применяют углеродные наноструктуры (УНС), которые обладают развитой поверхностью, химической инертностью и термостойкостью. Одним из приоритетных направлений химии УНС является разработка и модификация методов, получения с определенной структурой и свойствами. Существуют два основных подхода, позволяющих изменять физико-химические свойства

материала: 1) окислительная функционализация поверхности, 2) введение в структуру гетероатомов (азота, бора и др.). Поверхностные группы регулируют гидрофобные и гидрофильные свойства УНС, в то время как введение азота приводит к изменению распределения электронной плотности и позволяет повысить значения удельной емкости материала. Таким образом, изучение влияния параметров синтеза и условий химической модификации на физико-химические характеристики УНС, выявление корреляции между их структурными особенностями, химией поверхности, пористостью позволит оптимизировать методики синтеза и получить материалы, эффективно работающие в составе устройств хранения и преобразования энергии.

Цели и задачи работы

Фундаментальной проблемой, на решение которой направлено настоящее исследование, является повышение энергетической безопасности в части разработки устройств преобразования и хранения энергии. В рамках данной проблемы выбрана цель исследования, связанная с получением и функционализацией анизотропных углеродных наноструктур и изучением возможности их применения в качестве электродов суперконденсаторов на основе высоковольтных ионных жидкостей. В рамках сформулированной цели решались следующие задачи:

1. Определение влияния параметров синтеза (температуры, типа прекурсора, продолжительности) на морфологию, химический состав и пористые характеристики малослойных графитовых фрагментов (МГФ), многослойных углеродных нанотрубок (УНТ) и их азотзамещённых аналогов (N-МГФ и N-УНТ);
2. Окислительная модификация структуры, пористости, состава функциональных групп гетерозамещённых УНС. Выявление механизма термической деградации азотсодержащих фрагментов;

3. Определение зависимости транспортных свойств ионных жидкостей и их растворов в ацетонитриле от температуры, их концентрации и структуры катиона, оптимизация состава электролитов;
4. Определение ёмкостных свойств электродных материалов на основе УНТ, N-УНТ, МГФ и N-МГФ по отношению к смесевым неводным электролитам. Выявление факторов, влияющих на энергетические и эксплуатационные характеристики СК.

Научная новизна

В работе получен новый углеродный материал, представляющий собой малослойные графитовые фрагменты с высокой площадью поверхности (до $1720 \text{ м}^2/\text{г}$) и развитой мезопористостью. Установлено влияние окислительной модификации гетерозамещенных УНС на их морфологические особенности, пористые характеристики, дефектность и состав функциональных групп. Впервые определены механизмы процессов деградации азотсодержащих групп в структуре N-УНС. Показана разница в термической устойчивости различных азотных форм в составе полученного материала. 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 степень гетерозамещения и мезопористость материала оказывают определяющее влияние на его ёмкостные характеристики в составе СК и достигнуты высокие значения удельной ёмкости (193 Ф/г) и удельной энергии СК ($57.1 \text{ Вт}\cdot\text{ч/кг}$) в N-УНС с наибольшей удельной площадью поверхности и наибольшим содержанием азота.

Практическая значимость работы заключается в получении новых данных о физических и химических свойствах 1D и 2D УНС и их гетерозамещенных аналогов, их применении в составе СК. Результаты испытаний УНС в качестве электродных материалов показали высокие значения удельной ёмкости (до $\sim 200 \text{ Ф/г}$) 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 пиридоновых 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 малых и средних предприятий, производящих углеродные материалы для устройств хранения и преобразования энергии.

Положения, выносимые на защиту

1. Варьирование состава прекурсорной смеси, температуры и продолжительности реакции позволяет получать углеродный материал с заданными морфологическими характеристиками и степенью гетерозамещения.
2. Функционализация N-УНС концентрированным раствором HNO₃ представляет собой совокупность последовательных процессов окисления N-содержащих фрагментов. 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.
3. 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.

4. Транспортные свойства электролитов определяются геометрическими параметрами ионов, увеличение размера которых приводит к снижению электропроводности и росту энергии активации электропроводности.

5. Применение в качестве электролитов растворов $N^+Et_4TFSI^-$ и EMIMTFSI в CH_3CN в комбинации с 2D-УНС с высокой удельной площадью поверхности, развитой мезопористостью и наибольшим содержанием азота обеспечивает высокие энергетические характеристики и стабильную работу СК при длительном циклировании.

Личный вклад автора

Личный вклад автора состоит в подготовке и проведении синтеза N-МГФ; МГФ, N-УНТ и УНТ, их окислительной функционализации, интерпретации, обработке и обсуждении данных физико-химических методов анализа, изучении транспортных свойств ионных жидкостей, подборе оптимальных концентраций электролита, изготовлении электродов на основе УНС и их тестировании в составе СК, сопоставлении и анализе полученных результатов с литературными данными.

Степень достоверности результатов работы

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.

Публикации и сведения об апробации работы

Основные результаты диссертационной работы опубликованы в 19 научных работах, в том числе 10 публикаций – в рецензируемых научных журналах, из перечня рецензируемых научных журналов, входящих в список

научных изданий рекомендованных ВАК России для опубликования основных научных результатов диссертации, а также входящих в перечень научных изданий, рекомендованных ИОНХ РАН для опубликования основных научных результатов диссертаций, представленных для защиты в диссертационные советы ИОНХ РАН.

Результаты работы представлены в виде докладов и обсуждены 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.).

Текст диссертации Архиповой Екатерины Анатольевны «Анизотропные углеродные наноструктуры: синтез, физико-химическая характеристика, применение в суперконденсаторах с неводными электролитами» соответствует установленным правилам научного цитирования, библиографические ссылки оформлены корректно. Диссертационное исследование по своему содержанию соответствует паспорту специальности 02.00.04 – «Физическая химия» (химические науки) 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.5. Изучение

физико-химических свойств систем при воздействии внешних полей, а также в экстремальных условиях высоких температур и давлений.

Список публикаций в рецензируемых научных журналах, индексируемых в базах данных Web of Science, Scopus, RSCI:

1. S.V. Saviлов, E.A. Arkhipova, A.S. Ivanov, K.I. Maslakov, Z. Shen, S.M. Aldoshin, V.V. Lunin. Pyrolytic synthesis and characterization of N-doped carbon nanoflakes for electrochemical applications // *Materials Research Bulletin*. – 2015. – V. 69. – P. 7-12.
2. E.A. Arkhipova, A.S. Ivanov, N.E. Strokova, S.A. Chernyak, A.V. Shumyantsev, K. I. Maslakov, S.V. Saviлов, V.V. Lunin. Structural evolution of nitrogen-doped carbon nanotubes: From synthesis and oxidation to thermal defunctionalization // *Carbon*. – 2017. – V.125. – P. 20-31.
3. E.A. Arkhipova, A.S. Ivanov, S.V. Saviлов, K.I. Maslakov, S.A. Chernyak, Y. A. Tambovtseva, V.V. Lunin. Effect of nitrogen doping of grapheme nanoflakes on their efficiency in supercapacitor applications // *Functional Materials Letters*. – 2018. – V. 11. – № 6 – P. 1840005.
4. E.A. Arkhipova, A.S. Ivanov, K.I. Maslakov, S.V.Saviлов, V.V.Lunin. Effect of cation structure of tetraalkylammonium- and imidazolium-based ionic liquids on their conductivity. // *Electrochimica Acta*. – 2019. – V.297. – P. 842-849.
5. E.A. Arkhipova, A.S. Viktorova, A.S. Ivanov, K.I. Maslakov, R.Yu. Novotortsev. Nitrogen- and oxygen-doped multi-walled carbon nanotubes for supercapacitor with ionic liquid-based electrolyte // *Functional Materials Letters*. – 2020. – V.13. – № 4 – P. 2040002.
6. E.A. Arkhipova, N.E. Strokova, Y.A. Tambovtseva, A.S. Ivanov, S.A. Chernyak, K.I. Maslakov, T.B. Egorova, S.V. Saviлов, V.V. Lunin. Thermophysical study of grapheme nanoflakes by differential scanning calorimetry // *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*. – 2020. – V.140. – P. 2641-2648.
7. E.A. Arkhipova, A.S. Ivanov, K.I. Maslakov, S. V. Saviлов. Nitrogen doping of mesoporous grapheme nanoflakes as a way to enhance their electrochemical

performance in ionic liquid-based supercapacitors // Journal of Energy Storage. – 2020. – V.30. – P. 101464.

8. E.A. Arkhipova, A.S. Ivanov, K.I. Maslakov, A.V. Egorov, S.V.Savilov, V.V. Lunin. Mesoporous grapheme nanoflakes for high performance supercapacitors with ionic liquid electrolyte // Microporous and Mesoporous Materials – 2020. – V. 294. – P. 109851.

9. E.A. Arkhipova, A.S. Ivanov, K.I. Maslakov, S. V. Savilov. Nitrogen-doped mesoporous grapheme nanoflakes for high performance ionic liquid supercapacitors // Electrochimica Acta. – 2020. – V. 353. – P. 136463.

10. Е. А. Архипова, А. С. Иванов, К. И. Маслаков, С.А. Черняк, С.В. Савилов. Гетерозамещение в графеновых слоях азотом – эффективный подход к повышению характеристик суперконденсаторов с электролитами на основе ионных жидкостей. // Журнал физической химии. – 2021. – Т. 95, № 3. – С. 459–464.

Таким образом, диссертация Архиповой Екатерины Анатольевны является законченной научно-квалификационной работой, в которой решена важная задача, связанная с разработкой новых углеродных материалов путем их функционализации, оценка факторов влияющих на устойчивость получаемых материалов, и тестирование их в качестве электродов СК, а также определение транспортных свойств растворов электролитов на основе ионных жидкостей и подбор оптимальных электролитов для тестирования электродных материалов в составе СК.

Диссертационная работа полностью соответствует требованиям пп.9-14 «Положения о порядке присуждения ученых степеней» утвержденного постановлением Правительства Российской Федерации от 24.09.2013 №842 и пп. 2.1-2.5 «Положения о присуждения ученых степеней в Федеральном Государственном бюджетном учреждении науки Институте общей и неорганической химии им. Н.С.Курнакова Российской академии наук» от 26 октября 2018 года, предъявляемым к диссертациям на соискание ученой степени кандидата химических наук. Диссертация «Анизотропные

углеродные наноструктуры: синтез, физико-химическая характеристика, применение в суперконденсаторах с неводными электролитами» Архиповой Екатерины Анатольевны рекомендуется к защите на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.04. – «Физическая химия». Химические науки.

Кандидат химических наук Иванов Антон Сергеевич, старший научный сотрудник кафедры физической химии химического факультета МГУ имени М.В. Ломоносова и доктор химических наук по специальности «Физическая химия» Савилов Сергей Вячеславович, ведущий научный сотрудник кафедры физической химии химического факультета МГУ имени М.В. Ломоносова, старший научный сотрудник ИОНХ РАН, назначаются научными руководителями работы. Савилов С.В. является специалистом в области углеродных материалов. Под руководством Савилова С.В. осуществлён синтез изучаемых в рамках диссертационного исследования наноструктур, проведена их физико-химическая характеристика. Иванов А.С. является специалистом в области синтеза и применения ионных жидкостей в устройствах хранения и преобразования энергии. Под руководством Иванова А.С. изучены транспортные свойства неводных растворов электролитов на основе ионных жидкостей, проведено тестирование углеродных наноструктур в составе суперконденсаторных сборок на их основе.

Заключение принято на заседании лаборатории сверхкритических флюидных технологий от 11 марта 2021 года.

Присутствовало на заседании 9 человек, из них 2 доктора наук и 1 кандидат наук. Результаты голосования: «за» - 9 чел., «против» - нет, «воздержалось» - нет, протокол №1 от «11» марта 2021 г.

И.О. зав. лабораторией
сверхкритических флюидных технологий,
к.х.н., с.н.с.

 Перенаго О.О.