

**«УТВЕРЖДАЮ»:**

Декан Химического факультета  
МГУ имени М.В. Ломоносова,  
член-корр. РАН, профессор,  
доктор химических наук

  
С.Н. Калмыков  
« 4 » \_\_\_\_\_ 2021 г.



## **ЗАКЛЮЧЕНИЕ**

**кафедры физической химии Химического факультета  
Федерального государственного бюджетного образовательного  
учреждения высшего образования «Московский государственный  
университет имени М.В. Ломоносова»**

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 с 15 октября 2012

года по 14 октября 2016 года Архипова Е.А. обучалась в очной аспирантуре ИОНХ РАН по специальности 02.00.04. – «Физическая химия». Справка об обучении в аспирантуре и сведения о сдаче кандидатских экзаменов выданы Федеральным государственным бюджетным учреждением науки «Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова Российской Академии Наук».

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**

Современные темпы развития мировой экономики приводят к стремительному росту потребляемой энергии. Ограниченность запасов энергоресурсов обуславливает необходимость разработки новых устройств хранения и преобразования энергии. Существующие тенденции, направленные на миниатюризацию электроники, предполагают 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. В отличие от водных систем, потенциал которых ограничен разложением воды, использование неводных электролитов, в частности, высоковольтных ионных жидкостей (ИЖ) и их растворов, позволяет значительно расширить возможности практического применения СК.

Углеродные наноструктуры (УНС) благодаря развитой поверхности, химической инертности, термостойкости, высокой электропроводности активно применяют при создании электродов СК. Одним из приоритетных направлений химии УНС является разработка и модификация методов, позволяющих контролировать их структурные и морфологические особенности, а также состав и свойства поверхности. 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**

Целью работы является синтез и комплексная физико-химическая характеристика 1D и 2D анизотропных углеродных наноструктур, в т.ч. азотзамещённых, а также их изучение 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 гетерозамещенных 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**

1. Получен новый углеродный материал, представляющий собой малослойные графитовые фрагменты с высокой площадью поверхности (до 1720 м<sup>2</sup>/г) и развитой мезопористостью, которая улучшает доступность внутренней поверхности пор ионам электролита и повышает плотность заряда.
2. Установлено влияние окислительной модификации гетерозамещенных УНС на их морфологические особенности, пористые характеристики, дефектность и состав функциональных групп.
3. Впервые определены механизмы процессов деградации азотсодержащих групп в структуре N-УНС. Показано, что термическая стабильность азотных форм увеличивается в ряду: пиридоновый N < пиридиновый N, пиррольный N < замещающий N.
4. Впервые определены транспортные свойства ионных жидкостей на основе тетраалкиламмонийных и имидазолиевых катионов (N<sup>+</sup>Me<sub>4</sub>TFSI<sup>-</sup>, N<sup>+</sup>Et<sub>4</sub>TFSI<sup>-</sup>, N<sup>+</sup>Bu<sub>4</sub>TFSI<sup>-</sup> и EMIMTFSI, BMIMTFSI) и их растворов в ацетонитриле. Предложен оптимальный состав электролитов для тестирования электродных материалов в составе СК.

5. Установлено, что степень гетерозамещения и мезопористость материала оказывают определяющее влияние на его ёмкостные характеристики в составе СК. Использование N-УНС с наибольшей удельной площадью поверхности и содержанием азота (10.9 ат. %) обеспечивает достижение высоких значений удельной ёмкости (193 Ф/г) и удельной энергии СК (57.1 Вт·ч/кг).

**Практическая значимость работы** заключается 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 ёмкости (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 пиридоновых форм в пиррольные и пиридиновые фрагменты и сопровождается выделением ряда газообразных продуктов (HCN, HCNO, NO, CO, N<sub>2</sub>). 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 HNO<sub>3</sub> 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, рекомендованных для защиты в диссертационном совете ИОНХ по специальности 02.00.04. Результаты работы представлены в виде докладов и обсуждены на следующих российских и международных конференциях: 22<sup>nd</sup> International Conference on Materials and Technologies (Порторож, Словения, 2014 г.); 7<sup>th</sup> Szeged International Workshop on Advances in Nanoscience (Сегед, Венгрия, 2016 г.); 13<sup>th</sup> International Conference on Materials Chemistry (Ливерпуль, Великобритания, 2017г.); 6<sup>th</sup> Advanced Functional Materials and Devices (AFMD-2017) (Москва, 2017 г.); XXV Международной конференции студентов, аспирантов и молодых учёных «Ломоносов - 2018» (Москва, 2018 г.); 8<sup>th</sup> 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.); 21<sup>st</sup> 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»: 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. Savilov S.V. Pyrolytic synthesis and characterization of N-doped carbon nanoflakes for electrochemical applications / S.V. Savilov, E.A. Arkhipova, A.S. Ivanov, K.I. Maslakov, Z. Shen, S.M. Aldoshin, V.V. Lunin // Materials Research Bulletin. – 2015. – V. 69. – P. 7-12.
2. Arkhipova E.A. Structural evolution of nitrogen-doped carbon nanotubes: From synthesis and oxidation to thermal defunctionalization / E.A. Arkhipova, A.S. Ivanov, N.E. Strokova, S.A. Chernyak, A.V. Shumyantsev, K. I. Maslakov, S.V. Savilov, V.V. Lunin // Carbon. – 2017. – V.125. – P. 20-31.
3. Arkhipova E.A. Effect of nitrogen doping of graphene nanoflakes on their efficiency in supercapacitor applications / E.A. Arkhipova, A.S. Ivanov, S.V. Savilov, K.I. Maslakov, S.A. Chernyak, Y. A. Tambovtseva, V.V. Lunin. // Functional Materials Letters. – 2018. – V. 11. – № 6 – P. 1840005.
4. Arkhipova E.A. Effect of cation structure of tetraalkylammonium- and imidazolium-based ionic liquids on their conductivity / E.A. Arkhipova, A.S. Ivanov, K.I. Maslakov, S.V.Savilov, V.V.Lunin. // Electrochimica Acta. – 2019. – V.297. – P. 842-849.
5. Arkhipova E.A. Nitrogen- and oxygen-doped multi-walled carbon nanotubes for supercapacitor with ionic liquid-based electrolyte / E.A. Arkhipova, A.S. Viktorova, A.S. Ivanov, K.I. Maslakov, R.Yu. Novotortsev. // Functional Materials Letters. – 2020. – V.13. – № 4 – P. 2040002.



6. Arkhipova E.A. Thermophysical study of graphene nanoflakes by differential scanning calorimetry / E.A. Arkhipova, N.E. Strokova, Y.A. Tambovtseva, A.S. Ivanov, S.A. Chernyak, K.I. Maslakov, T.B. Egorova, S.V. Savilov, V.V. Lunin // Journal of Thermal Analysis and Calorimetry. – 2020. – V.140. – P. 2641-2648.
7. Arkhipova E.A. Nitrogen doping of mesoporous graphene nanoflakes as a way to enhance their electrochemical performance in ionic liquid-based supercapacitors / E.A. Arkhipova, A.S. Ivanov, K.I. Maslakov, S. V. Savilov // Journal of Energy Storage. – 2020. – V.30. – P. 101464.
8. Arkhipova E.A. Mesoporous graphene nanoflakes for high performance supercapacitors with ionic liquid electrolyte / E.A. Arkhipova, A.S. Ivanov, K.I. Maslakov, A.V. Egorov, S.V.Savilov, V.V. Lunin // Microporous and Mesoporous Materials – 2020. – V. 294. – P. 109851.
9. Arkhipova E.A. Nitrogen-doped mesoporous graphene nanoflakes for high performance ionic liquid supercapacitors / E.A. Arkhipova, A.S. Ivanov, K.I. Maslakov, S. V. Savilov // Electrochimica Acta. – 2020. – V. 353. – P. 136463.
10. Архипова Е. А. Гетерозамещение в графеновых слоях азотом – эффективный подход к повышению характеристик суперконденсаторов с электролитами на основе ионных жидкостей / Е. А. Архипова, А. С. Иванов, К. И. Маслаков, С.А. Черняк, С.В. Савилов. // Журнал физической химии. – 2021. – Т. 95, № 3. – С. 459–464.

В научных трудах соискателем представлены результаты систематического экспериментального исследования физико-химических свойств углеродных наноструктур, в том числе азотзамещённых. Впервые определены транспортные свойства растворов электролитов на основе ионных жидкостей ( $N^+Me_4TFSI^-$ ,  $N^+Et_4TFSI^-$ ,  $N^+Bu_4TFSI^-$  и EMIMTFSI, BMIMTFSI). Впервые получены данные о механизмах термической деструкции азотных групп с поверхности углеродных наноструктур.

Руководителями диссертационной работы «Анизотропные углеродные наноструктуры: синтез, физико-химическая характеристика, применение в суперконденсаторах с неводными электролитами» Архиповой Екатерины Анатольевны назначены кандидат химических наук по специальности «Органическая химия», с.н.с. химического факультета МГУ имени М.В. Ломоносова Иванов Антон Сергеевич и доктор химических наук по специальности «Физическая химия» Савилов Сергей Вячеславович, в.н.с. химического факультета МГУ им. М.В. Ломоносова и с.н.с. ИОНХ РАН. Наличие двух руководителей обусловлено междисциплинарностью исследования, включающего как синтез и изучение физико-химических свойств УНС, в т.ч. в составе суперконденсаторов, так и характеристику ионных жидкостей — органических солей.

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» по химическим наукам.

Заключение принято на заседании кафедры физической химии химического факультета МГУ имени М.В. Ломоносова. Присутствовало на заседании 57 чел. Результаты голосования: «за» - 57 чел., «против» - нет, «воздержалось» - нет, протокол № 2 от «03» марта 2021 г.

И. о. зав. кафедрой физической химии,  
вед. науч. сотр., доктор хим. наук



А.А. Горюнков

Ученый секретарь кафедры,  
ст. науч. сотр., кандидат хим. наук



Л.А. Засурская