

## **ОТЗЫВ**

**официального оппонента Смирновой Нины Владимировны**

на диссертацию Ермаковой Александры Сергеевны  
**«ОКИСЛИТЕЛЬНО-ВОССТАНОВИТЕЛЬНАЯ МОДИФИКАЦИЯ  
ВЫСОКОПОРИСТЫХ УГЛЕРОДНЫХ МАТЕРИАЛОВ ДЛЯ  
ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИХ КОНДЕНСАТОРОВ»**,  
представленную на соискание ученой степени кандидата химических наук  
по специальности 02.00.05 – электрохимия

### **Актуальность темы диссертации**

Энергетическая стратегия РФ на период до 2035 года предусматривает переход к экологически чистой и ресурсосберегающей энергетике с опорой на новые технологии, в том числе, на технологии водородной энергетики. Внести вклад в развитие данного направления позволит разработка научных основ технологий получения углеродных электродных материалов для систем накопления энергии, в том числе суперконденсаторов. Накопление энергии в двойном электрическом слое обеспечивает высокие значения емкости и мощности конденсатора, возможность работы при пиковых нагрузках, а также длительный срок службы. Благодаря высоким эксплуатационным параметрам суперконденсаторов получили широкое развитие такие области применения, как накопители аномального количества энергии, гибридные транспортные средства, безотказные устройства запуска двигателей автомобильного и железнодорожного транспорта, а также использование комбинированных энергообъектов. Среди перспективных областей применения также военное оборудование, аэрокосмическая промышленность и медицина.

Предметом исследования диссертационной работы Ермаковой А.С. является окислительно-восстановительная модификация высокопористого углеродного материала Norit DLC Supra 30 и установление особенностей электрохимического поведения новых материалов в водных (серная кислота, сульфат натрия) и неводном (тетраэтиламмония тетрафторборат в ацетонитриле) электролитах. Получение углеродных материалов с поверхностными функциональными группами, разработка простых методов окислительно-восстановительного допирования оксидов переходных металлов в структуру высокопористого углеродного материала для создания высокоемких электродов суперконденсаторов и определение закономерностей электрохимических процессов на новых модифицированных электродах является актуальной научной задачей.

## **Общая характеристика работы**

Диссертационная работа Ермаковой А.С., изложенная на 147 страницах, состоит из введения, трех глав, и выводов по работе. Первая глава посвящена обстоятельному обзору научных публикаций по теме исследования, вторая - описанию объектов исследования, а также используемых в работе экспериментальных и теоретических методов исследования. В диссертации 65 рисунка, 16 схем и 20 таблиц, список использованных источников насчитывает 155 наименований.

Диссертация и автореферат оформлены согласно требованиям, предъявляемым к ним, и изложены ясным научным языком. Рисунки, таблицы, обозначения физических величин соответствуют требованиям ГОСТа. Работа грамотно написана и аккуратно оформлена. По каждой главе и работе в целом сделаны четкие выводы.

Диссертационная работа Ермаковой А.С. представляет собой логично выстроенное, завершённое научное исследование, посвященное исследованию закономерностей и механизмов окислительно-восстановительной модификации углеродных материалов с целью повышения эффективности электрохимических конденсаторов.

## **Оценка новизны полученных результатов**

Соискателем в ходе выполнения диссертационной работы получены новые результаты, наиболее значимые из которых:

1. Впервые показано, что модификация углерода веществами различной природы сопровождается одновременно протекающими процессами формирования новой структуры и образования дополнительных поверхностных функциональных редокс-центров.
2. Выявлены особенности модификации углерода в зависимости от химической природы модификатора, в частности показано, что:
  - гидроксиды щелочных металлов в результате активного взаимодействия с углеродной матрицей, разрушают поры, что сокращает площадь поверхности электрода и, несмотря на образование поверхностных редокс-центров, снижает удельную емкость материала в водных и неводных электролитах;
  - азотная кислота незначительно снижает площадь поверхности, но благодаря образованию множества поверхностных функциональных групп существенно (на 27 %) повышает емкость электрода;
  - осажденный из раствора перманганата калия оксид марганца (IV) до трех раз повышает удельную емкость углеродного электрода, участвуя в поверхностных редокс-реакциях.

3. Показано, что процесс заряда двойного электрического слоя определяется размером ионов электролита и распределением пор углеродного материала по размеру, а фарадеевский процесс с участием поверхностных функциональных групп имеет диффузионный контроль.

4. Раскрыты корреляции между пористой структурой, типом редокс-центров и удельной емкостью углеродного электрода.

5. Описаны концентрационные эффекты электропроводящих и непроводящего допантов углеродных материалов для электродов суперконденсаторов.

В целом, полученные автором результаты являются новыми знаниями в области электрохимии.

### **Практическая значимость диссертации**

Полученные результаты имеют фундаментальный характер и демонстрируют пути управления структурой и удельной емкостью углеродных материалов для электродов суперконденсаторов. Практическая значимость работы состоит в проведенном комплексном исследовании и анализе данных по влиянию новых модифицированных углеродных матриц, полученных методом окислительно-восстановительной модификации, на характеристики электрохимических конденсаторов. Изучены процессы заряда и разряда электрохимических конденсаторов в водных и неводных электролитах, установлен механизм электродных процессов с участием новых модифицированных углеродных материалов. Показано, что наиболее перспективной для создания новых электродных материалов является окислительно-восстановительная модификация азотной кислотой, обеспечивающая увеличение емкости до 144 Ф/г и стабильное циклирование нового электрода в течение 1000 циклов заряда-разряда.

**Достоверность полученных результатов, обоснованность научных положений и сделанных выводов** обусловлена грамотным и обоснованным применением комплекса классических методов исследования электрохимических процессов (ЦВА, спектроскопия электрохимического импеданса, четырехзондовый метод определения сопротивления) и современных физических методов исследования морфологии материалов (сканирующая электронная микроскопия, низкотемпературная адсорбция азота БЭТ) и растворов (ИК-спектроскопия, кондуктометрическое титрование).

Проведенные исследования отличаются новизной, а их достоверность подтверждается соответствием результатов, опубликованным в научной литературе и корректно принятыми допущениями. Общие выводы по диссертации, приведенные в заключении, отражают основные результаты исследований ав-

тора. Их обоснованность обеспечена использованием современных научных представлений по рассматриваемой проблематике, согласованностью полученных результатов и теоретических положений с достижениями передовых научных школ в области физической химии.

Результаты диссертации достаточно полно изложены в 17 печатных работах. Основные результаты диссертационной работы отражены в 4 статьях в журналах, входящих в перечень ВАК, а также неоднократно обсуждались на международных и всероссийских конференциях.

Автореферат соответствует содержанию диссертации.

### **Общие замечания по диссертационной работе**

Квалификационная работа Ермаковой А.С. производит благоприятное впечатление, однако следует обратить внимание автора на ряд представленных ниже замечаний:

1. Удельное электрическое сопротивление технического углерода CH210 на 3 порядка выше, а удельная площадь поверхности на 1 порядок ниже соответствующих показателей для углеродных волокон VGCF (табл.2.2). Не понятно, почему при введении этих допантов в состав электродов на основе высокопористого углеродного материала Norit DLC Supra 30 удельная емкость возрастает практически одинаково в 1.63 и 1.87 раза соответственно при концентрации электропроводящего допанта 25 % (табл. 3.2). Каковы собственная удельная емкость допантов и собственное сопротивление Norit DLC Supra 30? И как изменяется удельная поверхность материала в присутствии допанта?

2. Для создания токопроводящего адгезива, используемого в качестве клеящего состава между активным слоем электрода и токоподводом, в раствор низкомолекулярного термополимера TP-400M вводились электропроводящие допанты - технический углерод CH210 и углеродные волокна VGCF. Эти материалы характеризуются различной геометрией частиц – сферические для CH210 и анизотропные для VGCF. Почему порог перколяции для обоих допантов одинаков 50-60% и, как следует теории перколяции, соответствует порогу перколяции для сферических частиц? Для анизотропных частиц он должен быть существенно ниже.

3. Согласно данным табл. 4.1 окислительно-восстановительная модификация углеродного материала Norit DLC Supra 30 гидроксидами натрия и калия приводит к незначительному на 8-12 % снижению удельной поверхности материала, средний диаметр пор практически не изменяется. Чем объясняется снижение суммарного объема пор в 1.84 и 1.64 раза соответственно?

4. Автор тщательно исследовала методами ИК- спектроскопии и кондуктометрического титрования изменение состояния поверхности углеродного

материала Norit DLC Supra 30 после модификации азотной кислотой. Следовало бы также исследовать, что происходит с этим материалом после модифицирования щелочами, поскольку этот процесс также должен приводить к изменению количества редокс-центров на поверхности.

5. Уравнения 4.12-4.14 (стр. 116) полностью идентичны уравнениям 1.19-1.21 (стр.46). Зачем их дублировать?

6. На рисунках 4.14, 4.16 и 4.18 дублируются данные, приведенные в таблицах 4.10, 4.11 и 4.13 соответственно.

7. На стр.58 написано, что «токоподвод изготовлен из нержавеющей стали, размер ячейки сетки 0.5 мм», а на стр.73 «Контакт активного слоя и токового коллектора (алюминиевой фольги)...».

Отмеченные выше недостатки не оказывают существенного влияния на главные теоретические и практические результаты диссертации и не снижают достоинств исследования.

### **Заключение**

В целом, диссертация Ермаковой А.С. представляет собой законченную научно-квалификационную работу, выполненную автором на высоком научном уровне, в которой содержится решение актуальной научной задачи, имеющей существенное значение для теории и приложений электрохимических конденсаторов и в более общем плане для электрохимии. Полученные автором результаты, выводы и рекомендации в полной мере обоснованы.


Учитывая высокий научный уровень и новизну полученных результатов, тщательную проработку методических подходов, большой объем экспериментальной работы, достоверность и обоснованность сделанных выводов, считаю, что данная работа соответствует критериям Положения о присуждении ученых степеней, утвержденного постановлением Правительства РФ от 24 сентября 2013 г. № 842, в том числе п.п. 9 - 14, и паспорту специальности 02.00.05 – электрохимия:

п. 2. Структура заряженных межфазных границ. Теория двойного электрического слоя. Динамика процессов на межфазных границах (макрокинетика электродных процессов, кинетика адсорбционных и хемосорбционных процессов, теория переноса электрона и ионов через границу раздела фаз, электрохимическая интеркаляция). Электрокатализ.

п. 8. Теория, исследование и моделирование химических источников тока и топливных элементов, суперконденсаторов, электрохромных систем, электрохимических сенсоров, электролизеров, электродиализаторов и др. устройств и реакторов,

а ее автор Ермакова Александра Сергеевна заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.05 – электрохимия.

Официальный оппонент  
профессор кафедры «Химические технологии» Южно-Российского государственного политехнического университета (НПИ) имени М.И. Платова, д.х.н., доцент

 Н.В. Смирнова  
«9» ноября 2020 г.

Подпись Смирновой Н.В. заверяю.

Начальник управления персоналом  
ЮРГПУ (НПИ)



 Г.Г. Иванченко  
«9» ноября 2020 г.

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Южно-Российский государственный политехнический университет (НПИ) имени М.И. Платова», ЮРГПУ (НПИ)  
346428, г. Новочеркасск, Ростовской области, ул. Просвещения, 132  
тел. 8-8635-255328  
e-mail: smirnova\_nv@mail.ru