

ОТЗЫВ

официального оппонента на диссертацию

Ермаковой Александры Сергеевны

«Окислительно-восстановительная модификация высокопористых углеродных материалов для электрохимических конденсаторов»,

на соискание ученой степени кандидата химических наук по научной специальности

02.00.05 – электрохимия

Актуальность темы. Исследование процессов окислительно-восстановительной модификации углеродных материалов для создания новых электродов с улучшенными свойствами является весьма актуальным и современным разделом электрохимии, имеющим большое научное и прикладное значение. Важную роль при этом играют вопросы систематизации и обобщения полученных данных, позволяющих прогнозировать результат процесса синтеза новых материалов.

Создание новых высокоемких электродов должно обеспечить развитие электрохимической науки в области накопителей энергии и источников тока. Такие устройства востребованы в широких областях: от миниатюрных портативных устройств и систем рекуперации энергии в автомобилях до систем хранения энергии, получаемой от альтернативных источников.

Цель диссертационной работы Ермаковой Александры Сергеевны заключалась в окислительно-восстановительной модификации высокопористого углеродного материала Norit DLC Supra 30 и установлении особенностей электрохимического поведения новых материалов в водных (серная кислота, сульфат натрия) и неводном (тетраэтиламмония тетрафторборат в ацетонитриле) электролитах.

Для достижения поставленной цели решались следующие основные задачи:

- исследование закономерностей формирования двойного электрического слоя на углеродном электроде Norit DLC Supra 30;
- исследование роли электропроводящих допантов (технический углерод CH210, углеродные волокна VGCF) в композитных электродах электрохимических конденсаторов;
- окислительно-восстановительная модификация высокопористого углеродного материала Norit DLC Supra 30 веществами различной природы (гидроксиды натрия и калия, азотная кислота, перманганат калия);
- изучение физико-химических (структура, площадь поверхности, удельное сопротивление, химия поверхности) и электрохимических свойств электродов (удельные емкость, мощность, энергия) на основе новых углеродных материалов и их зависимости от природы модификатора в водных (серная кислота, сульфат натрия) и неводных (тетраэтиламмония тетрафторборат в ацетонитриле) электролитах.

Научная новизна представленной диссертационной работы состоит в разработке общих представлений о механизме окислительно-восстановительной модификации высокопористого углеродного материала веществами различной природы, согласно которым окисление углерода сопровождается одновременно формированием новой структуры и образованием дополнительных поверхностных функциональных редокс-центров.

Предложено обоснование роли электропроводящего углеродного допанта в композитном электроде. В электрохимически активном слое электрода частицы допанта

заполняют поровое пространство, объединяя допант и матрицу в единый проводящий кластер, и обеспечивают рост удельной емкости; в углерод-полимерном слое между активным слоем и токоподводом увеличение концентрации углеродного допанта приводит к перколяции проводимости. Описаны концентрационные эффекты электропроводящих и непроводящего допантов.

Доказана зависимость физико-химических свойств углеродных материалов от природы модификатора (гидроксиды щелочных металлов, азотная кислота, перманганат калия).

Введены представления об особенностях двойнослойных и фарадеевских процессов на углеродных электродах электрохимических конденсаторов. 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.

Доказано посредством сравнительного анализа физико-химических характеристик исходных и новых модифицированных углеродных материалов образование дополнительных редокс-центров в ходе окислительно-восстановительной модификации.

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

Практическая значимость работы заключается во впервые проведенном комплексном исследовании влияния новых модифицированных углеродных матриц, полученных методом окислительно-восстановительной модификации, на характеристики электрохимических конденсаторов. Выявленные закономерности заряда двойного слоя в водных и неводном электролите и достигнутые высокие значения удельной емкости позволяют выделить перспективные методы окислительно-восстановительной модификации высокопористых углеродных материалов, к которым в первую очередь относится обработка азотной кислотой.

Достоверность полученных результатов, обоснованность научных положений и сделанных выводов обеспечивается применением современного оборудования и методов исследования, соответствием полученных результатов данным независимых исследований. Соискатель активно пользуется российскими и международными литературными источниками для интерпретации результатов и обоснования выводов. Результаты выполненного исследования были представлены на международных и российских научных конференциях. Основные результаты диссертации опубликованы в 17 работах, том числе в 4 статьях, опубликованных в журналах, рекомендованных ВАК РФ, и 13 материалов в сборниках трудов конференций различного уровня.

Объем и структура диссертационной работы. Диссертационная работа Ермаковой Александры Сергеевны по содержанию и структуре полностью отвечает научно-квалификационной работе на соискание ученой степени кандидата химических наук. Она состоит из введения, четырех глав, выводов и списка литературы. Изложена на 147 страницах, содержит 62 рисунка, 20 таблиц. Список литературы включает 155 библиографических наименований.

Общие замечания по диссертационной работе. Квалификационная работа Ермаковой А.С. производит благоприятное впечатление, однако официальный оппонент считает необходимым обратить внимание автора на следующие моменты:

1. Автор отмечает, что высокая теоретическая удельная емкость диоксида марганца не достижима вследствие низкой его электропроводности, что требует повышения доли электропроводящего допанта. При этом известно, что системы типа графен/наноразмерный диоксид марганца обладают высокой электропроводностью, вследствие чего они, возможно, будут более перспективны в качестве электродов для накопления энергии.

2. В работе показано, что модифицирование углеродного материала гидроксидами натрия и калия приводит к ухудшению параметров удельной поверхности и пористости и электрохимических характеристик, в то время как модифицирование азотной кислотой, в определенном интервале скорости сканирования, улучшает электрохимические характеристики за счет вклада фарадеевских процессов с участием окисных групп. В то же время модифицированный азотной кислотой углерод характеризуется меньшей стабильностью при многократной перезарядке, что является негативным результатом выполненной окислительно-восстановительной модификации.

3. Вызывает вопрос выбор в качестве объекта исследования импортного углеродного материала Norit DLC Supra 30, а не российского аналога (если таковой существует).

4. В работе встречаются стилистические ошибки и неточности, неудачные выражения:

стр. 65, строки 14-16 трижды повторяется словосочетание «углеродные материалы»;

стр. 67, строки 16-18 неудачное построение предложения «Для конденсатора на основе высокопористого углеродного материала Norit DLC Supra 30 данная характеристика равна 0.9 Ом, что ниже по сравнению с ранее изученными мезопористыми структурированными материалами»;

стр. 84, строки 3 – 4 «добавлен допант»;

стр. 91, строки 23 – 26 сложное с точки зрения восприятия предложение: «Известно, что гидроксид натрия активно взаимодействует с участками структуры углерода, обладающими избыточной энергией, иными словами, чем выше неупорядоченность структуры, тем более полно протекает реакция, но не образует с углеродом соединений интеркалирования подобно калию, что может быть объяснено разницей в потенциалах ионизации натрия и калия: потенциал ионизации для натрия составляет 5.138, а для калия 4.339.»;

стр. 105, строки 12 – 13 «Интегрированием экспериментальных данных установлено...».

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

Заключение. Диссертационная работа Ермаковой А.С. в целом представляет собой законченную научно-квалификационную работу, выполненную на высоком научном уровне. В работе решается актуальная научная задача, способствующая развитию теории двойнослойных электрохимических устройств для накопления энергии в электрохимии.

Диссертационная работа соответствует всем критериям Положения о порядке присуждения ученых степеней, утвержденного постановлением Правительства РФ от 24 сентября 2013 г. № 842 (п. 9-11,13, 14) паспорту специальности 02.00.05 - электрохимия, химические науки (формуле специальности, п. 2, п.4, п. 8), а ее автор Ермакова

Александра Сергеевна заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук.

Официальный оппонент
Заведующий кафедрой «Техника и
технологии производства нанопродуктов»
ФГБОУ ВО «Тамбовский государственный
технический университет»
д.т.н., профессор
Телефон: 8-910-650-15-22
E-mail: nanotam@yandex.ru

Алексей Григорьевич Ткачев
« 19 » 10 2020 г.

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Тамбовский государственный технический университет»
392000, г.Тамбов, ул.Советская, д.106
тел.8-4752-63-10-19
Сайт: tstu@admin.tstu.ru

Подпись д.т.н., профессора А.Г. Ткачева
заверяю

Ученый секретарь Ученого совета
ФГБОУ ВО «ТГТУ»
к.т.н., доцент



Г.В. Мозгова
19.10.2020