

«УТВЕРЖДАЮ»

Директор ФГБУН Институт физической химии
и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН

член-корреспондент РАН,

доктор химических наук, профессор



/ Буряк А.К. /

2020 г.

ОТЗЫВ ВЕДУЩЕЙ ОРГАНИЗАЦИИ

на диссертационную работу 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

Диссертационная работа Ермаковой Александры Сергеевны выполнена в актуальной области электрохимии углеродных материалов и посвящена исследованию накопления заряда на новых высокопористых углеродных электродах, полученных методом окислительно-восстановительной модификации.

Актуальность темы исследования.

Диссертационная работа Ермаковой А.С. представляет собой законченное научное исследование, направленное на получение знаний о закономерностях процессов окислительно-восстановительной модификации высокопористых углеродных материалов веществами различной природы (гидроксиды щелочных металлов, азотная кислота, перманганат калия) и изучение электрохимических процессов на новых электродах электрохимических конденсаторов в водных и неводном электролитах. Следует отметить, что большинство исследовательских работ в данной области носят отрывочный характер и направлены на решение прикладных задач, поэтому установление общих закономерностей процессов на углеродных электродах электрохимических конденсаторов и определение корреляций между пористой структурой, типом редокс-центров и удельной емкостью электрода является важной научной задачей. В свете вышеизложенного актуальность диссертационного исследования не вызывает сомнений.

Теоретическая значимость исследования состоит в установлении корреляций между пористой структурой, типом редокс-центров и удельной емкостью электрода. Обнаружено, что увеличение количества редокс-центров посредством модификации повышает удельную емкость электрода за счет двойнослойных и фарадеевских процессов, но ограничено необходимостью сохранения структуры углерода в ходе его окисления и обеспечения проводимости электрода.

Практическая значимость исследования заключается в разработке перспективных методов окислительно-восстановительной модификации высокопористых углеродных материалов. Выполнена работа по созданию и комплексному исследованию новых углеродных материалов для высокоемких электродов электрохимических конденсаторов.

Научная новизна. В ходе выполнения диссертационного исследования соискателем разработаны общие представления о механизме окислительно-восстановительной модификации высокопористого углеродного материала веществами различной природы (гидроксиды щелочных металлов, азотная кислота, перманганат калия); предложено обоснование роли электропроводящего углеродного допанта в композитном электроде; описаны концентрационные эффекты электропроводящих и непроводящих допантов; доказана зависимость физико-химических свойств углеродных материалов от природы модификатора; введены представления об особенностях двойнослойных и фарадеевских процессов на углеродных электродах электрохимических конденсаторов; доказано посредством сравнительного анализа физико-химических характеристик исходных и новых модифицированных углеродных материалов образование дополнительных редокс-центров в ходе окислительно-восстановительной модификации.

Целью диссертационного исследования 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.

Структура и объем диссертации. Диссертация состоит из введения, четырех глав, выводов и списка литературы. Изложена на 145 страницах, содержит 62 рисунка, 20 таблиц. Список литературы содержит 155 библиографических наименований.

Во введении обоснована актуальность темы диссертационной работы, выбраны объекты, сформулированы цель и задачи исследования. Изложены научная новизна

практическая значимость работы, представлены основные положения, выносимые на защиту.

В первой главе представлен обзор литературы, в котором показаны характеристики электрохимических конденсаторов, рассмотрены наиболее часто применяемые электродные материалы и электролиты, а также дан обзор современных исследовательских работ по окислительно-восстановительной модификации углеродных материалов. Литературный обзор логично структурирован, дает полное представление об актуальном состоянии вопросов окислительно-восстановительной модификации для электрохимических конденсаторов и подтверждает новизну исследований соискателя.

Во второй главе приведена информация об объектах и методах исследования. В качестве объекта исследования выбран высокопористый углеродный материал Norit DLC Supra 30 с удельной площадью поверхности 1600-1700 м²/г. Для сопоставления и выявления общих закономерностей процессов на углеродных электродах использованы мезопористые углеродные материалы с неупорядоченной (МУ1) и упорядоченной (МУ2) структурами. Окислительно-восстановительную модификацию выполняли путем обработки исследуемого углеродного материала гидроксидами щелочных металлов, азотной кислотой и перманганатом калия. Полученные образцы характеризовали с применением комплекса физических (электронная микроскопия, энергодисперсионный анализ, метод сорбции азота, четырехзондовый метод измерения сопротивления) и электрохимических методов (кондуктометрическое титрование, циклическая вольтамперометрия, импедансная спектроскопия) исследования.

В третьей главе приводятся результаты исследования основных закономерностей процесса накопления заряда на углеродных электродах электрохимических конденсаторов. Установлена роль природы и концентрации электропроводящего допанта (технический углерод CH210, углеродные волокна VGCF) и высокопористого углеродного материала в накоплении заряда. Определено, что емкость углеродного электрода определяется площадью поверхности, ее доступностью для ионов электролита, распределением пор по размеру и наличием поверхностных функциональных групп.

В четвертой главе представлен анализ влияния природы модификатора на физико-химические свойства высокопористого углеродного материала Norit DLC Supra 30 и электродов на его основе. Рассмотрены процессы формирования поверхностных функциональных групп и изменение структуры. Показано, что окислительно-восстановительная модификация азотной кислотой вызывает сокращение площади поверхности, но приводит к образованию множества поверхностных функциональных групп, обеспечивающих рост емкости электрода на 27 % (144 Ф/г). Обратимость

процессов заряда и разряда на электроде допускает многократное и длительное циклирование электрода (не менее 1000 циклов) без снижения его характеристик. Данный метод модификации обеспечивает наилучший результат по электрохимическим характеристикам электродов среди всех изученных методов.

В разделе «**Выводы**» подведен итог выполненных исследований, сжато сформулированы основные выводы, полностью соответствующие поставленным целям задачам.

Замечания по диссертации.

Диссертационная работа Ермаковой А.С. представляет собой законченное исследование и производит положительное общее впечатление. Принципиальных замечаний нет. Однако при чтении диссертации возникают некоторые вопросы, замечания и пожелания:

1. Во второй главе не упоминаются методы исследования пористой структуры и измерения удельной поверхности, однако в третьей главе приводятся величины площади удельной поверхности исследуемых углеродных материалов без указания, откуда они взяты.

2. Не понятно, каким образом получены указанные в таблице 4.1 физические характеристики высокопористого углеродного материала Norit DLC Supra 30, модифицированного гидроксидами натрия и калия, учитывая неприменение диссертантом порометрических методов (см. пункт 1). В выводах к главе 3 написано: «Установлено, что емкость углеродного электрода определяется площадью поверхности, распределением пор по размеру и упорядоченностью углеродной структуры», однако в диссертации не измерялись распределения пор по размерам для исследуемых электродов.

3. На стр. 73 диссертации написано: «Исследуемый электрод на основе углеродного материала Norit DLC Supra 30 демонстрирует высокие энергетические характеристики в водном электролите (3 М раствор серной кислоты), что объясняется участием в заряде двойного электрического слоя поверхности микро- и ультрамикропор, в то время как в неводном электролите в накоплении энергии задействована, фактически меньшая площадь поверхности». Однако при этом ничего не написано о том, что, как известно, практически все углеродные материалы, включая и активированные угли, включая уголь Norit, имеют не только гидрофильные, но и гидрофобные поры, которые доступны для неводных электролитов, но недоступны для водных электролитов.

4. Не понятно, почему согласно диаграмме Рейгона на рис. 3.4 удельная энергия Norit DLC Supra для 1 М раствора тетраэтиламмония тетрафторбората в ацетонитиле намного меньше по сравнению сернокислотным электролитом. Ведь известно, что неводные электролиты используются в суперконденсаторах именно для увеличения удельной энергии по сравнению с водными электролитами, потому, что у первых максимальное напряжение в несколько раз больше по сравнению со вторыми, учитывая то, что удельная энергия пропорциональна квадрату напряжения.

5. В диссертации отмечается только положительное влияние функциональных групп за счет увеличения емкости, однако не рассматривается хорошо известное их отрицательное влияние вследствие увеличения саморазряда. Если бы рассматривались оба этих фактора, то, вероятно, выводы диссертации были бы более объективными.

6. В подписи к рис. 3.14 не написано, при какой скорости развертки

потенциала измерялись величины емкости.

7. В диссертации есть повторы, например уравнения (1.19 – 1.21) на странице 46 идентичны уравнениям (4.12 – 4.14) на странице 116.

Отмеченные недостатки и замечания не являются принципиальными и не снижают общей теоретической практической значимости выполненных Ермаковой А.С. исследований. Автором выполнен значительный объем работы по окислительно-восстановительной модификации высокопористых углеродных материалов и исследованию физических и электрохимических свойств новых электродов электрохимических конденсаторов. Обсуждение результатов опирается на глубокий анализ экспериментальных данных, сопоставление с информацией, имеющейся литературе.

Достоверность надежность полученных соискателем основных результатов диссертационной работы не вызывает сомнений. Поставленные цели задачи исследования полностью достигнуты.

Защищаемые положения отражают научную новизну и практическую ценность работы, результаты которой полностью отражены в автореферате диссертации и в публикациях в научных журналах, входящих в перечень ВАК РФ (3 статьи в журнале «Электрохимия» и 1 статья в журнале «Российские нанотехнологии»). Работа прошла серьезную апробацию на всероссийских и международных конференциях.

Считаем, что представленная диссертационная работа «Окислительно-восстановительная модификация высокопористых углеродных материалов для электрохимических конденсаторов» по актуальности, научной новизне, практической значимости полученных результатов и уровню решения поставленных задач, полностью соответствует требованиям пп. 9-14 «Положения о порядке присуждения учёных степеней», утверждённого постановлением Правительства РФ № 842 от 24.09.2013 г. (в ред. Постановления Правительства РФ от 21.04.2016 № 335), предъявляемым к кандидатским диссертациям, а ее автор – Ермакова Александра Сергеевна - безусловно заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.05 - электрохимия. Автореферат отражает основное содержание диссертации.

Материалы диссертации А.С. Ермаковой и отзыв на нее заслушаны, обсуждены и единогласно одобрены на заседании Лаборатории процессов в химических источниках тока Федерального государственного бюджетного учреждения науки Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина Российской академии наук (протокол №6 заседания от «7» октября 2020 г.).

Отзыв составил:

Доктор химических наук

по специальности 02.00.05 – электрохимия

главный научный сотрудник лаборатории процессов

в химических источниках тока

Федерального государственного

бюджетного учреждения науки

Института физической химии и электрохимии

им. А.Н. Фрумкина Российской академии наук

119071, г. Москва, Ленинский проспект,

д. 31, корп. 4

Тел. +7 495 955 44 87

E-mail: yuvolf40@mail.ru



Вольфович Юрий Миронович

Подпись Вольфовича Ю.М. заверяю:

Ученый секретарь ФГБУН Института

Физической химии и

Электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН

К.х.н.



Н.А. Гладких

