

ОТЗЫВ

официального оппонента на диссертационную работу Мальцева Александра Андреевича «Поверхностно модифицированные, мезопористые и наноструктурированные углеродные материалы для электрохимических накопителей энергии», представленную на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.04 – «Физическая химия»

Актуальность темы.

Электрохимические накопители энергии (электрохимические аккумуляторы и конденсаторы) широко применяются в различных областях современной техники. Сферы применения электрохимических накопителей энергии постоянно расширяются, а требования к их свойствам и, прежде всего, к удельной энергии, мощности, длительности циклирования - ужесточаются.

Основными свойствами накопителей энергии являются удельная энергия и удельная мощность. Наибольшей удельной энергией обладают литий-ионные аккумуляторы, а наибольшей мощностью - электрохимические конденсаторы (суперконденсаторы). Энергетические характеристики электрохимических накопителей энергии, определяются свойствами электродных материалов.

В этой связи диссертационная работа **Мальцева А.А.**, посвященная исследованиям свойств новых углеродных материалов для электрохимических конденсаторов, а также разработке методов предсказания энергетических характеристик накопителей энергии на основе свойств электродных материалов, *является актуальной и практически важной.*

Цель диссертационной работы Мальцева А.А. – исследование структуры углеродных материалов, применяемых в электрохимических накопителях энергии, и взаимосвязи структуры с электрофизическими параметрами, а также разработка суперконденсаторов с повышенными эксплуатационными свойствами.

Задачами исследования были: модификация метода определения удельной поверхности мезопористых углеродных материалов для оценки удельной ёмкости и среднего размера пор в материале электрода; разработка физической модели, отражающей зависимость удельной ёмкости суперконденсатора от свойств углеродного материала (удельной площади поверхности, формы и среднего размера пор, микроструктуры материала); проведение экспериментальных исследований по определению удельной ёмкости и поверхности уг-

леродных материалов; разработка предложений по созданию углеродных материалов для суперконденсаторов с повышенными эксплуатационными свойствами.

Объекты исследования.

Для решения поставленных в работе задач в качестве объектов исследований соискателем были выбраны углеродные материалы различных классов, применяемые для изготовления электродов в электрохимических накопителях энергии типа суперконденсаторов.

Предмет исследования: структура углеродных материалов и её влияние на электротехнические параметры электрохимических накопителей энергии на примере суперконденсаторов.

Научная новизна.

Наиболее значимыми научными результатами диссертационной работы А.А. Мальцева могут быть признаны:

- модифицированный метод определения удельной поверхности углеродных материалов, основанный на сорбции красителей (метиленового голубого);
- физическая модель плоских щелевых пор, отражающая связь между удельной поверхностью материала электрода и удельной ёмкостью суперконденсатора на основе этого материала;
- разработка оригинального композиционного материала на основе восстановленного оксида графита с добавкой сверхсшитого полистирола, обладающего большей удельной ёмкостью, по сравнению с исходным восстановленным оксидом графита;
- разработка композитов на основе пироуглерода с внедрёнными кластерами нульвалентного железа, обладающих меньшим удельным сопротивлением по сравнению с традиционными углеродными материалами, что позволило создать опытные образцы суперконденсаторов с повышенной удельной мощностью;
- метод модификации поверхности углеродных материалов озонированием в токе газов в кипящем слое, позволяющим существенно увеличить содержание электрохимически активных групп на поверхности углеродных материалов и, тем самым, значительно улучшить энергетические характеристики суперконденсаторов, изготовленных на их основе.

Теоретическая значимость работы.

Результаты исследований, выполненных Мальцевым А.А., имеют важное значение для развития теоретических представлений о физико-химических процессах, происходящих в двойном слое на границе раздела электрод-электролит в симметричных суперконденсаторах. Предложенная в работе физическая модель плоских щелевых пор может быть использована для прогнозирования и оценки удельной электрической ёмкости углеродных материалов.

Практическая значимость.

Результаты исследований свойств новых углеродных материалов, а также разработка методов модификации их свойств могут представлять интерес для разработки и производства суперконденсаторов с улучшенными энергетическими характеристиками.

Результаты работы могут быть использованы в ведущих научно-исследовательских центрах, производственных предприятиях и конструкторских бюро, в частности, в ИФХЭ РАН, ИХФ РАН, ООО «Конгран», НИТУ МАИ и др.

Объём и структура диссертационной работы.

Диссертационная работа Мальцева А.А. состоит из введения, четырёх глав, заключения, выводов, списков сокращений и цитируемой литературы (161 наименование), изложена на 134 страницах машинописного текста, иллюстрирована 40 рисунками и 10 таблицами.

Во введении автором обоснована актуальность исследования, сформулированы цель и задачи исследования.

Первая глава диссертационной работы Мальцева А. А. является литературным обзором, в котором рассмотрены принципы работы суперконденсаторов, факторы, влияющие на энергетические характеристики суперконденсаторов, методы определения удельной поверхности различных материалов, электролиты, применяемые в электрохимических накопителях энергии (водные, неводные, ионные жидкости), преимущества и недостатки каждого типа электролита. Большое внимание в литературном обзоре уделено рассмотрению наноструктурированных углеродных материалов (оксида графита и восстановленного оксида графита, активированных углей, терморасширенного графита, продуктов карбонизации полимеров и пиролиза растительного сырья и др.), методов их получения и свойств. Также рассмотрены композиционные материалы на основе сшитых углеродных структур и химически функционализированные углеродные материалы.

В заключительном разделе литературного обзора рассмотрены вопросы моделирования и измерения параметров суперконденсаторов. Литературный обзор заканчивается кратким обоснованием направлений и объектов исследований.

К сожалению, литературный обзор не лишён недостатков. Так, есть несоответствие названия подразделов и их содержания, например, подраздел литературного обзора 1.3 озаглавлен «*Влияние размера частиц электролита и распределения пор в электроде на характеристики суперконденсатора*», однако в этом подразделе ничего не говорится ни о «размерах частиц электролита», ни о распределении «пор в электроде». Раздел 1.4. озаглавлен «*Удельная поверхность и пористость электрода суперконденсатора: метод БЭТ и метод адсорбции Метиленового голубого*», однако в этом разделе рассматриваются лишь методы определения удельной поверхности различных материалов, методы определения пористости материалов, удельной поверхности и пористости электродов не рассмотрены.

В разделе 1.4 указывается, что «*Из формул (8) и (9) следует, что ёмкость суперконденсатора определяется, фактически, двумя параметрами электролита (диэлектрическая проницаемость растворителя и размер ионов растворенного вещества) и двумя параметрами электрода (удельная площадь поверхности и средний диаметр пор)*». Однако формула 8 не имеет никакого отношения к данному утверждению, а формула 9 вообще в тексте диссертации отсутствует.

Несмотря на указанные недостатки литературный обзор производит благоприятное впечатление, отдельные разделы литературного обзора могут быть положены в основу обзорных публикаций.

Во второй главе диссертационной работы, которая называется «*Материалы и методы*», описаны свойства материалов, использованных в работе, методы синтеза оксида графита и его восстановления, свойства восстановленного оксида графита, синтез композиционных материалов на основе оксида графита и сверхсшитого полистирола, методика изготовления и испытания электродов суперконденсаторов. Рассмотрено применение методов оптической спектроскопии для исследований углеродных материалов и подробно описаны методы приготовления образцов для спектральных исследований. Также описаны внутренние стандарты и образцы суперконденсаторов с водными и неводными электролитами, принятые в рамках данной работы за эталон.

К сожалению, некоторые разделы этой главы не лишены недостатков - так, методика изготовления электродов описана недостаточно чётко, что затрудняет понимание порядка смешения углеродного материала и связующего.

В этом разделе описаны не все экспериментальные методы, использованные автором в работе. Например, не описан метод электронной сканирующей микроскопии (СЭМ). В то же время упоминаются методы, которые автор в своей работе не использовал, например, метод рамановской спектроскопии.

Также в главе «Материалы и методы» следовало представить свойства материалов, предоставленных автору для исследований другими организациями. Это существенно упростило бы чтение и анализ диссертации.

Следует отметить, что при выполнении диссертационной работы автор использовал современные методы физико-химических исследований. Все это позволяет считать полученные результаты достоверными и надежными.

Основные результаты диссертационной работы Мальцева А.А. изложены в 3 и 4 главах.

В третьей главе, которая озаглавлена «C/S модель электрода симметричного суперконденсатора», автор описывает усовершенствованную методику определения удельной поверхности слабофункционализированных углеродных материалов, основанную на адсорбции из водных растворов красителя Метиленового голубого. Мальцевым А.А. предложено для повышения точности определения величины удельной поверхности учитывать димеризацию Метиленового голубого в растворе.

К сожалению, раздел 3.1 «Усовершенствованная методика определения удельной адсорбционной поверхности слабофункционализированных углеродных материалов, основанная на адсорбции красителя Метиленового голубого из водных растворов» изложен небрежно, что затрудняет его чтение и понимание. Так, в этом разделе указано, что общее описание методики измерения удельной поверхности приведено в разделе «Методики и материалы», однако в диссертации в указанном разделе общее описание методики отсутствует.

Оценка величин коэффициентов молярной экстинкции полос поглощения на спектрах, представленных на рис. 8, не соответствует значениям, представленным в таблице 4. Так, по данным таблицы 4 коэффициент экстинкции для слабой полосы с максимумом 612 нм равен $9,9 \cdot 10^4 \text{ дм}^3 \text{ см}^{-1} \text{ моль}^{-1}$, что выше коэффициента экстинкции для более интенсивной полосы с максимумом 664 нм, который равен $6,6 \cdot 10^4 \text{ дм}^3 \text{ см}^{-1} \text{ моль}^{-1}$. Кроме того, попытки расчетов коэффициентов экстинкции по данным, представленным на рис. 8, дают заниженные результаты.

Непонятно, каким образом было вычислено отношение полос поглощения мономера при 612 нм и 664 нм, равное 0,52.

Данные таблицы 3, на которую даётся ссылка в этом разделе, не соответствуют смыслу текста (стр. 64). В формуле 14 также содержится ошибка в обозначении мономерной формы Метиленового голубого.

Из текста диссертации не ясно, использовался ли авторами в работе метод низкотемпературной сорбции азота (БЭТ).

В таблицах 6, 7, 8 представлены результаты исследований свойств углеродных материалов. Однако из этих таблиц не ясно, какие углеродные материалы были изучены (в таблицах представлены только шифры материалов). Характеристики некоторых из этих материалов представлены в таблице 9. Такое непоследовательное представление результатов исследований существенно затрудняет их анализ.

Большое внимание в диссертации уделяется анализу методов оценки среднего размера пор в углеродных материалах (Раздел 3.2. Оценка среднего размера и геометрических параметров пор в углеродных материалах). Автор сравнивает значения размеров пор, рассчитанных методом ВЈН по данным низкотемпературной сорбции азота, со значением размера пор по методу C/S в цилиндрическом приближении. На основе анализа представленных данных автор приходит к выводу, что расхождение в диаметре пор, измеренном по методу ВЈН и по C/S методу в цилиндрическом приближении, вызвано не неточностью измерений, а природой самого материала.

Для того чтобы уменьшить расхождения между размерами пор, найденных различными методами, соискателем была предложена альтернативная модель пор в электроде суперконденсатора - модель прямоугольных щелевых пор. На основе этой модели были разработаны методики оценки удельной ёмкости пористых материалов по размеру пор, рассчитанных по методу ВЈН, и оценки размера пор по удельной ёмкости углеродных материалов различной структуры. Разработанные методики оценки свойств позволили автору выбрать наиболее перспективные для использования в накопителях энергии углеродные материалы.

В результате проведённых исследований автором было показано, что предложенная модель, отражающая связь между удельной ёмкостью, удельной поверхностью и средним размером пор, даёт наилучшие оценки свойств углеродных материалов при измерении их удельной поверхности методом адсорбции красителя Метиленового голубого.

В четвертой главе суммированы результаты исследований, направленных на разработку и создание новых углеродных материалов с улучшенными свойствами для электрохимических накопителей энергии.

В разделе 4.1 диссертационной работы рассматриваются свойства композиционных материалов на основе восстановленного оксида графита (ВОГ) и сверхсшитого полистирола. Все полученные материалы обладали гидрофобной поверхностью, но после смачивания небольшим количеством растворителя данные материалы обнаруживали способность поглощать аномально большие количества воды. Этот факт был объяснён тем, что внедрение любых молекул в структуру полимерной сетки уменьшает её внутренние напряжения, что приводит к образованию более выгодного энергетического состояния, по сравнению с ненабухшей полимерной сеткой. Композиционные материалы на основе восстановленного оксида графита и сверхсшитого полистирола при небольшом содержании последнего (менее 10%) показывают прирост удельной ёмкости до 25-35%. Максимальное значение удельной ёмкости достигается при содержании сверхсшитого полистирола – 7,5%.

В разделе 4.2. суммированы результаты исследований нанокомпозитов пироуглерод – железо (0). Автором показано, что композиты пироуглерод-железо (0), хотя и проигрывают чистому углероду в гравиметрических характеристиках, но выигрывают в объёмных характеристиках. Применение таких композитов в электродах позволяет получить существенный выигрыш в мощности суперконденсаторов по сравнению с суперконденсаторами с электродами на основе безметаллического углерода.

В разделе 4.3. представлены основные результаты исследований углеродных материалов, подвергнутых озонированию. Исследования, проведённые Мальцевым А.А., показали, что озонированные углеродные материалы обладают более доступной поверхностью по сравнению с неозонированными, лучше всего озонируются производные восстановленного оксида графита и мелкодисперсные продукты пиролиза рисовой шелухи. В ряде случаев озонирование приводит к увеличению сопротивления углеродных материалов, что делает их непригодными в качестве электродов суперконденсаторов.

Озонирование восстановленного оксида графита увеличивает как удельную ёмкость материала в водном электролите, так и адсорбцию Метиленового голубого, что может быть объяснено улучшением смачиваемости материалов электролитами. Сильное обесцвечивание раствора красителя может быть обусловлено как повышенной адсорбцией, так и с окислительной активностью озонированных углеродных материалов по отношению к Метиленовому голубому.

Озонированный ВОГ в симметричных суперконденсаторах обладает в 1,5 раза большей удельной ёмкостью по сравнению с неозонированным. В гибридных системах (допированный углерод/литий) озонированный углеродный материал обладает на 33 % большей удельной ёмкостью по сравнению с неозонированным. И озонированные, и неозонированные углеродные материалы в гибридных схемах сохраняют свои энергетические характеристики на протяжении более 500 циклов зарядки-разрядки.

Диссертация заканчивается выводами, в которых обобщены и сформулированы основные итоги работы. Сделанные Мальцевым А.А. выводы полностью обоснованы, опираются на полученные в работе результаты и соответствуют современным представлениям о механизмах процессов накопления энергии в суперконденсаторах, требованиях к высокоэффективным материалам для электрохимических накопителей энергии.

Вместе с тем, при прочтении работы возникли следующие вопросы и замечания:

Вопросы

1. Какова была точность и воспроизводимость результатов экспериментальных исследований?
2. Каким образом рассчитывалась удельная энергия суперконденсаторов?
3. Каким образом было определено отношение полос поглощения мономера Метиленового голубого при 612 нм и 664 нм (таблица 5 стр. 64)?
4. В диссертации нет сравнения достигнутых автором характеристик суперконденсаторов с результатами других исследователей и с характеристиками производимых промышленностью суперконденсаторов. Хотелось бы знать, какими характеристиками будут обладать суперконденсаторы с материалами, разработанными автором?

Замечания

1. В главе «Материалы и методы» следовало представить свойства материалов, предоставленных автору для исследований другими организациями. Это существенно упростило бы чтение и анализ диссертации.
2. Ряд экспериментальных результатов приводится без обсуждения, например, микрофотографии углеродных материалов было бы желательно обсудить.

3. В тексте диссертации неоднократно (стр. 70, 71) даются ссылки на формулы 8 и 9, однако формула 8 (стр. 24) не соответствует смыслу ссылок, а формула 9 вообще отсутствует в диссертации.
4. При обсуждении результатов исследований практически нет сопоставления экспериментальных данных, полученных автором диссертации, с результатами аналогичных исследований, полученных другими исследователями.
5. В ряде случаев, рисунки в диссертации плохо читаемые, например, рис. 34-36.

Высказанные замечания не снижают общего хорошего впечатления о диссертационной работе, которая представляет собой законченное научное исследование, выполненное по актуальной тематике.

Представленная к защите диссертация выполнена на высоком методическом и теоретическом уровне. Полученные экспериментальные данные достоверны, характеризуются научной новизной и имеют практическое значение. Диссертация достаточно хорошо оформлена и проиллюстрирована.

По материалам, изложенным в диссертации, опубликовано 20 печатных работ, в том числе 6 статей в журналах, входящих в перечень ВАК, и 14 тезисов докладов российских и международных конференций. Автореферат адекватно отражает содержание диссертации и позволяет получить достаточно полное представление о содержании работы.

На основании изложенного можно заключить, что в диссертационной работе **Мальцева А.А.** получены значимые в научном и прикладном отношении результаты, на основании которых сделаны обоснованные выводы.

Таким образом, диссертационная работа **Мальцева А.А.**, представленная на соискание ученой степени кандидата химических наук, является научно-квалификационной работой, в которой на основании выполненных автором исследований решена **научная задача** прогнозирования параметров электрохимических накопителей энергии на основании свойств углеродных материалов, взаимосвязи структуры углеродных материалов с их электрохимическими свойствами, а также разработки суперконденсаторов с повышенными эксплуатационными свойствами.

Диссертация «Поверхностно модифицированные, мезопористые и наноструктурированные углеродные материалы для электрохимических накопителей энергии», выполненная Мальцевым Александром Андреевичем, полностью соответствует требованиям п. 9-14 «Положения о порядке присуждения учёных степеней» ВАК Минобрнауки, утверждённого Постановлением прави-

тельства Российской Федерации от 24.09.2013, № 842, с изменениями Постановления Правительства РФ от 21.04. 2016 г № 335 в редакции Постановления Правительства РФ от 02.08.2016 г № 748, предъявляемым к диссертационным работам на соискание учёной степени кандидата химических наук.

По актуальности, новизне, практической значимости, объёму выполненных исследований, достоверности результатов, глубине выводов, уровню решения поставленных задач диссертационная работа Мальцева Александра Андреевича «Поверхностно модифицированные, мезопористые и наноструктурированные углеродные материалы для электрохимических накопителей энергии» в полной мере отвечает критериям, предъявляемым к кандидатским диссертациям, а ее автор заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.04 – Физическая химия.

Зав. лабораторией электрохимии

Уфимского института химии - обособленного структурного подразделения Федерального государственного бюджетного научного учреждения Уфимского федерального исследовательского центра Российской академии наук, проф. (по специальности 02.00.04 – Физическая химия), доктор химических наук (02.00.04 – Физическая химия)

Колосницын Владимир Сергеевич

06.05.2019

Подпись В.С. Колосницына заверяю:

Ученый секретарь УФИХ РАН, доктор химических наук



Гималова Фануза Арслановна

06.05.2019

Контактная информация.

Колосницын Владимир Сергеевич,
450054, Уфа, проспект Октября, 71, УФИХ РАН
Тел. (347) 235-58-00, E-mail: kolos@anrb.ru