



**ИНСТИТУТ КАТАЛИЗА  
ИМ. Г.К. БОРЕСКОВА**

15324/5-9317/577



**УТВЕРЖДАЮ**

И.о. директора

Института катализа СО РАН,  
Д.х.н., проф. РАН

О.Н. Мартьянов

30 апреля 2019 г.

## **ОТЗЫВ ВЕДУЩЕЙ ОРГАНИЗАЦИИ**

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки «Федеральный исследовательский центр «Институт катализа им. Г.К. Борескова Сибирского отделения Российской академии наук»

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

В современном мире наблюдается большой интерес к разработке устройств нового поколения для накопления энергии. Благодаря своим уникальным характеристикам, таким, как высокая удельная мощность, возможность быстрой зарядки-разрядки, длительный срок службы в совокупности с низкими эксплуатационными расходами, суперконденсаторы занимают особое место. На протяжении последних 20-ти лет активно идет разработка подходов по увеличению емкости суперконденсаторов за счет применения как новых электролитов, так и новых материалов электродов, в т.ч. модифицированных различными веществами с целью увеличения емкости за счет окислительно-восстановительных процессов. В качестве материалов для суперконденсаторов обычно применяют углеродные материалы, которые наиболее доступны и обладают развитой удельной поверхностью, а также достаточной электропроводностью.



Диссертация Мальцева Александра Андреевича затрагивает проблему разработки суперконденсаторов в комплексе: данная работа посвящена созданию новых углеродных материалов для их применения в качестве электродных материалов суперконденсаторов, созданию нового электролита, а также разработке корректной модели для оценки электроемкости углеродного материала исходя из его адсорбционной емкости по отношению к стандартному адсорбтиву – красителю метиленовому голубому (МГ). Сказанное выше в полной мере отражает актуальность представленной диссертационной работы.

Диссертация представлена на 134 страницах и состоит из введения, четырех глав, выводов и списка литературы из 161 наименований. Работа содержит 10 таблиц и 40 рисунков. Диссертация оформлена в соответствии с требованиями, предъявляемыми к оформлению диссертационных работ.

Во **введении** обоснована актуальность, а также научная и практическая значимость исследований в данном направлении. Сформулированы цель и задачи исследований.

В **первой главе** представлен обзор литературы по тематике исследования. Рассмотрены особенности суперконденсаторов как накопителей энергии, типы применяемых электролитов и материалов электродов на основе различных углеродных материалов.

Во **второй главе** представлены различные методики синтеза и физико-химические свойства используемых углеродных материалов, методы оптической спектроскопии для исследования углеродных материалов и описание спектрофотометрических исследований для определения концентраций тестового адсорбтива (метиленового голубого). Приведены сведения об используемых в работе материалах и реагентах.



**Третья глава** посвящена разработке модели для оценки электроемкости пористых углеродных материалов (далее – ПУМ) различной природы на основе их адсорбционной емкости по отношению к метиленовому голубому и среднего размера пор, определенного методом Баррета-Джойнера-Халенды (ВЖН). На первом этапе автор разработал методику определения удельной поверхности по адсорбции метиленового голубого с использованием серии ПУМ в качестве образцов (как аморфных материалов из рисовой шелухи (РШ), так и материалов, полученных из графита). Далее была предложена модель для оценки среднего размера пор в приближении цилиндрической формы поры. Вследствие существенных расхождений в значениях размеров пор, определенных методами ВЖН и из разработанного автором метода («С/S модели»), была разработана модель с использованием приближения прямоугольной щелевой поры в ПУМ, используемых в качестве материалов электродов суперконденсаторов. Ее применение позволило предсказывать электроемкость образцов различных ПУМ на основе данных по их адсорбционной емкости по метиленовому голубому с погрешностью не более 15 – 20 %, в случае образцов, имеющих размер пор не более 3,0 нм (определенный по методу ВЖН).

**В четвертой главе** представлены результаты исследований, направленных на разработку новых материалов на основе углерода для применения в качестве электродных материалов суперконденсаторов. Было разработано три типа материалов: 1) композиционные гидрофобные материалы на основе оксида графита (ОГ) и сверхсшитого полистирола, характеризующиеся повышенным поглощением воды; 2) нанокомпозитные материалы, состоящие из наночастиц металлического железа, находящихся в оболочке из пироуглерода, отличающиеся повышенной электропроводностью; 3) озонированный восстановленный оксид графита (ВОГ). Было показано, что добавление сверхсшитого полистирола к ОГ приводит к увеличению электроемкости полученных композитов более чем на 20



%, при использовании водных электролитов. Нанокomпозиты из пиролитического углерода и металлического железа показали обеспечение большей удельной мощности тока и повышенные значения волюметрической удельной емкости и мощности. Озонирование ВОГ в псевдокипящем слое позволило увеличить удельную емкость электродов более чем на 50 %.

Кроме того, впервые была показана возможность использования нового водного электролита – полиаспартата лития, стабильного при рабочих напряжениях до 2,1 В.

Диссертационная работа Мальцева Александра Андреевича отличается логичным построением описываемого материала. Полученные в работе результаты достоверны и убедительны, обладают научной новизной и имеют несомненную практическую значимость для развития технологий по созданию активных материалов суперконденсаторов, электролитов, а также новых подходов по описанию моделей для предсказания электроемкости углеродных материалов для суперконденсаторов на основе адсорбции стандартных тестовых адсорбтивов. Основные результаты работы были опубликованы в 6 статьях в рецензируемых научных журналах и 14 тезисах докладов конференций. Автореферат полно передает изложенные в диссертационной работе результаты.

По работе могут быть сделаны следующие замечания:

– на протяжении всего текста диссертационной работы автор использует название красителя «метиленовый голубой» с прописной буквы, что не согласуется с нормами употребления прописных букв в русском языке;

– на рисунке 2 (диаграмма Рагоне) наклонная линия, соответствующая времени полной зарядки-разрядки 0,36 с не соотнесена с каким-либо накопителем энергии;



– во многих местах диссертационной работы автор ссылается на формулы (8) и (9), однако формула (8) не подходит для расчета емкости конденсатора, а формула (9) отсутствует в тексте. Вероятнее всего подразумеваются формулы (2) и (6);

– автор использует серию материалов, полученных из шелухи риса в Институте катализа СО РАН, и обозначает их как «продукты пиролиза рисовой шелухи», что является не совсем корректным. Данные материалы представляют из себя ПУМ, полученные путем щелочной, либо карбонатной активацией продуктов карбонизации РШ;

– в модели адсорбции метиленового голубого принимается допущение, что адсорбируется только мономеры, однако непонятно, что препятствует адсорбции димеров, которые могут присутствовать в водном растворе МГ в концентрациях соизмеримых с концентрациями мономерной формы, и вклад от их адсорбции может существенно влиять на расчет значений удельной поверхности исследуемых пористых материалов.

Приведенные выше замечания никак не влияют на высокую положительную оценку результатов работы и сделанных выводов. Приведенные в работе результаты исследований рекомендуется использовать в научно-исследовательских организациях, занимающихся разработкой энергоаккумулирующих устройств (ИХХТ СО РАН, ИНХ СО РАН, ИК СО РАН, ИВТ РАН, и др.).

Диссертация Мальцева Александра Андреевича соответствует паспорту специальности 02.00.04 - Физическая химия и основным требованиям пункта 9 «Положения о порядке присуждения ученых степеней», утвержденного Постановлением Правительства РФ от 24.09.2013 г. № 842, в редакции с изменениями, утвержденными Постановлением Правительства РФ от 21.04.2016 г.



ИНСТИТУТ КАТАЛИЗА  
ИМ. Г.К. БОРЕСКОВА

№ 335 «О внесении изменений в положение о присуждении ученых степеней», предъявляемым ВАК РФ к кандидатским диссертациям. Автор диссертации, Мальцев Александр Андреевич, заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.04 - Физическая химия.

Отзыв подготовлен научным сотрудником Лаборатории каталитических процессов переработки возобновляемого сырья, кандидатом химических наук Елецким Петром Михайловичем. Отзыв заслушан и утвержден на семинаре № 4 Лаборатории каталитических процессов переработки возобновляемого сырья Института катализа СО РАН 26 апреля 2019 г.

Научный сотрудник

Института катализа

им. Г.К. Борескова СО РАН, к.х.н.

Пр-т Лаврентьева, 5, 630090,

г. Новосибирск

тел.: +7 383 330 67 71

e-mail: [yeletsky@catalysis.ru](mailto:yeletsky@catalysis.ru)

Петр Михайлович Елецкий

Подпись П.М. Елецкого заверяю

Ученый секретарь ИК СО РАН,

д.х.н., проф. РАН



Д.В. Козлов