



**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

Петр Михайлович Елецкий

Подпись П.М. Елецкого заверяю

Ученый секретарь ИК СО РАН,

д.х.н., проф. РАН



Д.В. Козлов