

УТВЕРЖДАЮ:

Директор Федерального государственного
бюджетного учреждения науки Института
биохимической физики им. Н.М. Эмануэля
Российской академии наук
д.х.н., профессор Курочкин И.Н.



«01» ноября 2018 г.

ВЫПИСКА ИЗ ПРОТОКОЛА

расширенного семинара по физической химии Федерального государственного
бюджетного учреждения науки Института биохимической физики им. Н.М. Эмануэля
Российской академии наук (ИБХФ РАН) от 29 октября 2018 г.

Председатель семинара: д.ф.-м.н. Кривнов В.Я., заведующий отделом электроники органических материалов и наноструктур Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института биохимической физики им. Н.М. Эмануэля Российской академии наук (ИБХФ РАН).

Секретарь семинара: к.ф.-м.н., с.н.с. Тимохина Елена Николаевна

Присутствовали: чл.-корр. РАН, д.х.н., проф., научный руководитель ИБХФ РАН Варфоломеев С.Д., д.ф.-м.н., зав.лаб. ИБХФ РАН Кривнов В.Я., к.ф.-м.н., зав.лаб. ИБХФ РАН Бибииков С.Б., к.ф.-м.н., н.с. ИБХФ РАН Градов О.В., д.х.н., зав.лаб. ИБХФ РАН Мисин В.М., н.с. ИБХФ РАН Майоров Е.В., д.х.н., проф., зав. лаб. ИБХФ РАН Кузьмин В.А., д.х.н., в.н.с. ИБХФ РАН Татиколов А.С., д.х.н., зав.лаб. ИХФ РАН Стрелецкий А.Н., н.с. ИХФ РАН Борунова А.Б., д.ф.-м.н., зав. лаб. ИБХФ РАН Журавлева Т.С., к.х.н., н.с. ИБХФ РАН Криничная Е.П., к.х.н., с.н.с. ИБХФ РАН Клименко И.В., к.ф.-м.н. с.н.с. ИБХФ РАН Атражев В.В., к.ф.-м.н., с.н.с. ИБХФ РАН Тимохина Е.Н., к.х.н., с.н.с. Мазалецкая Л.И., к.х.н., нач. отдела ПНК ИБХФ РАН Недоспасова Л.В., д.х.н., зав. лаб. ИБХФ РАН Виноградов Г.А., к.х.н., с.н.с. ИБХФ РАН Подмастерьев В.В., м.н.с. ИФХЭ РАН Мальцева И.Е., м.н.с. ИБХФ РАН Калининченко В.Н., к.х.н., зав. лаб. ИХФ РАН Мельников В.П., м.н.с. ИХФ РАН Гудков М.В., к.ф.-м.н., генеральный директор ООО «Карбонлайт» Червонобродов С.П., м.н.с. ИБХФ РАН Марнаутов Н.А., м.н.с. ИХФ РАН Зинатуллина К.М.

Всего: 26 человек.

Повестка заседания: обсуждение диссертационной работы Мальцева Александра Андреевича «Поверхностно модифицированные, мезопористые и наноструктурированные углеродные материалы для электрохимических накопителей энергии» на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальностям 02.00.04 – физическая химия.

Слушали: доклад по диссертационной работе Мальцева А.А. «Поверхностно модифицированные, мезопористые и наноструктурированные углеродные материалы для электрохимических накопителей энергии»

Постановили: рекомендовать диссертацию Мальцева А.А. к защите на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальностям 02.00.04 - физическая химия.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института биохимической физики им. Н.М. Эмануэля Российской академии наук (ИБХФ РАН)

Диссертация «Поверхностно модифицированные, мезопористые и наноструктурированные углеродные материалы для электрохимических накопителей энергии» выполнена в лаборатории прикладной электродинамики и фотоники композиционных материалов и наноструктур Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института биохимической физики им. Н.М. Эмануэля Российской академии наук.

В 2014 году Мальцев Александр Андреевич с отличием окончил Московский физико-технический институт по направлению «Прикладные математика и физика». С 20 августа 2014 г. по 20 августа 2017 г. Мальцев А.А. обучался в очной аспирантуре Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института биохимической физики им. Н.М. Эмануэля Российской академии наук.

В период подготовки диссертации с 2014 г. по настоящее время Мальцев Александр Андреевич работает в должности младшего научного сотрудника лаборатории прикладной электродинамики и фотоники композиционных материалов и наноструктур Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института биохимической физики им. Н.М. Эмануэля Российской академии наук.

Удостоверение о сдаче кандидатских экзаменов выдано в 2018 г. Федеральным государственным бюджетным учреждения науки Институту биохимической физики им. Н.М. Эмануэля Российской академии наук.

Научный руководитель: к.ф.-м.н. Бибиков Сергей Борисович, заведующий лабораторией прикладной электродинамики и фотоники композиционных материалов и наноструктур Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института биохимической физики им. Н.М. Эмануэля Российской академии наук.

Рецензент:

д.ф.-м.н. Кривнов Валерий Яковлевич, заведующий отделом электроники органических материалов и наноструктур Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института биохимической физики им. Н.М. Эмануэля Российской академии наук

В обсуждении участвовали:

д.х.н. Мисин В.М.
д.ф.-м.н. Кривнов В.Я.
к.ф.-м.н. Клименко И.В.

По докладу были заданы следующие вопросы:

1. д.х.н. Мисин В.М.: «Я сомневаюсь, что свойства пиролизатов растительного сырья будут постоянны. Растения поглощают из почвы различные тяжелые металлы, как это отразится на составе?»
2. д.х.н. Мисин В.М.: «Как обеспечивается постоянство характеристик суперконденсаторов при использовании растительного сырья?»
3. д.х.н. Мисин В.М.: «Что такое ферроценсодержащий фторполимер и как получали композит экспериментально? Каковы детали синтеза?»
4. д.х.н. Мисин В.М.: «Если сделать большой интервал разброса концентраций, как будет меняться оптическая плотность? Насколько велико отклонение от закона Бугера-Ламберта-Бэра? Как это выглядит на графике спектра? Как будет изменяться именно пик димера? Должен ли один пик уменьшаться, а другой – расти с увеличением концентрации?»

5. д.ф.-м.н. Кривнов В.Я.: «Когда речь шла о взаимодействии красителя с поверхностью, вы говорили, что есть обратимая реакция образования димера. Насколько это влияет на общую оценку, какой процент занимает этот димер, он же влияет на общее количество красителя?»

6. к.х.н. Клименко И.В.: «Образует ли Метиленовый голубой при адсорбции на углероде комплекс с переносом заряда?»

Актуальность работы.

В настоящее время наблюдается повышенный интерес науки и промышленности к углеродным материалам с точки зрения синтеза новых материалов и расширения областей применения существующих. Это связано не только с физико-химическими свойствами углеродных материалов (электропроводность, адсорбционная активность, возможность получения наноразмерных частиц и др.), но и с возможностью получения углеродных материалов с заданными свойствами из природного графита, растительных отходов, продуктов нефтегазохимического синтеза и другого легкодоступного сырья. Высокодисперсные углеродные материалы находят широкое применение в различных областях науки и техники, среди которых стоит отметить использование в электрохимических накопителях энергии, рассчитанных на высокую мощность тока. Основная задача науки и техники в данной области состоит в разработке энергонакопителя, обеспечивающего быструю перезарядку, большую мощность тока в цепи, и при этом сохраняющего свои характеристики на протяжении нескольких тысяч циклов зарядки-разрядки. В данной работе исследуются адсорбционные свойства (удельная площадь поверхности, средний размер мезопор, удельная емкость двойного электрического слоя) новых углеродных материалов, имеющих потенциальное применение в качестве электродов суперконденсаторов. В теоретической части работы описывается оригинальная методика исследования углеродных материалов, позволяющая в течение суток оценить пригодность материала для изготовления суперконденсаторов и предсказать значение удельной емкости суперконденсатора на основе данного материала. В практической части работы описываются новые углеродные материалы для электродов суперконденсаторов, синтезированные при участии автора: композиционные материалы, содержащие сверхсшитый полистирол; продукты озонирования углеродных материалов; материалы, содержащие нанокластер нульвалентного железа и некоторые другие. Данные материалы обладают рядом преимуществ в сравнении с традиционными и могут найти применение в промышленности.

Цель работы: исследование структуры углеродных материалов, применяемых в электрохимических накопителях энергии, и ее влияние на электротехнические параметры, для создания суперконденсаторов с повышенными эксплуатационными свойствами (удельный запас энергии, удельная мощность, количество циклов зарядки-разрядки). Для достижения данной цели были поставлены следующие **задачи**:

1. Модификация метода определения удельной поверхности мезопористых углеродных материалов для оценки удельной емкости и среднего размера пор в материале электрода.
2. Разработка физической модели, отражающей зависимость удельной емкости суперконденсатора от свойств углеродного материала (удельная площадь поверхности, форма и средний размер пор, микроструктура материала).
3. Проведение экспериментальных исследований по определению удельной емкости и поверхности углеродных материалов, подтверждающих достоверность результатов теоретических исследований.
4. Разработка предложений по созданию углеродных материалов для суперконденсаторов с повышенными эксплуатационными свойствами, такими как удельная емкость, удельная мощность тока в цепи, количество циклов зарядки-разрядки.

Научная новизна работы.

- 1) Предложена физическая модель плоских щелевых пор, отражающая связь между удельной поверхностью материала электрода и удельной емкостью суперконденсатора на основе данного материала.
- 2) Разработан оригинальный композиционный материал на основе восстановленного оксида графита с добавкой сверхсшитого полистирола. Новый материал позволяет достичь больших величин удельной емкости, по сравнению с исходным восстановленным оксидом графита.
- 3) Впервые получены композиты на основе пироуглерода с внедренными кластерами нульвалентного железа. Данные композиты имеют меньшее удельное сопротивление по сравнению с традиционными углеродными материалами. На основе данных композитов созданы опытные образцы суперконденсаторов с повышенной удельной мощностью.
- 4) Разработан метод озонирования углеродных материалов в токе газов в кипящем слое. Метод позволяет достичь большего вклада окислительно-восстановительных реакций на поверхности углеродного материала по сравнению с исходным материалом, и как следствие, – увеличения удельной емкости суперконденсатора.

Достоверность полученных результатов. Все полученные в работе результаты и выводы обоснованы теоретическими расчетами и экспериментальными данными, которые находятся в соответствии с общеизвестными положениями физической химии, электрохимии и науки о материалах. Правомерность применения рассматриваемых физических моделей подтверждается соответствием расчетных и экспериментально полученных значений измеряемых параметров, наблюдаемым для большого количества исследуемых углеродных материалов.

Теоретическая значимость работы. Полученные в рамках данной работы результаты имеют важное значение для понимания физико-химических процессов, происходящих в двойном слое на границе раздела электрод-электролит в симметричных суперконденсаторах. Предложенная в данной работе физическая модель может быть использована для прогнозирования и оценки удельной емкости углеродных материалов без использования электрохимических методов исследования.

Практическая значимость работы.

Впервые полученные в ходе данной работы углеродные материалы для электродов электрохимических накопителей энергии, а также методы их обработки (озонирование, сшивки со сверхсшитым полистиролом) могут представлять интерес для промышленного производства суперконденсаторов на базе профильных предприятий.

Важным аспектом, рассмотренным в работе, является достижение значительного запаса по количеству циклов заряда-разряда (более 1000 циклов) при больших плотностях тока (более ~ 1 А/г), что является весьма актуальным для систем накопления энергии электрохимического типа.

Результаты исследований и полученные практические результаты могут быть востребованы в транспортной отрасли, включая наземный транспорт (электромобили, гибридные системы, электрический транспорт с системой рекуперации энергии), в электротехнике и радиоэлектронике при необходимости обеспечения автономных малогабаритных источников энергии с высокими пиковыми значениями отдаваемой мощности, в авиационной и космической технике – в схемах силового электропитания различных узлов и агрегатов, в беспилотных летательных аппаратах – в качестве самостоятельного источника питания.

Личный вклад автора состоял в проведении исследований, анализе полученных результатов, разработке физической модели и ее экспериментальной проверке, подготовке

публикаций и представлению результатов работы на всероссийских и международных конференциях.

Ценность научных работ соискателя подтверждается многократным участием автора во всероссийских и международных конференциях: XIV Ежегодная молодежная конференция «ИБХФ РАН – ВУЗы», 28-30 октября 2014 г.; 12th International conference “Advanced carbon nanostructures”, June 29 - July 03, 2015 St. Petersburg, Russia; XV Ежегодная молодежная конференция «ИБХФ РАН – ВУЗы», 23-25 ноября 2015 г. X Конференция молодых ученых, аспирантов и студентов ИФХЭ РАН «ФИЗИКОХИМИЯ - 2015», Москва, 1-3 декабря 2015 г.; Первая российская конференция «ГРАФЕН: МОЛЕКУЛА И 2D-КРИСТАЛЛ». 8–12 сентября 2015 г., Новосибирск; XVII Ежегодная научная конференция Отдела полимеров и композиционных материалов ИХФ РАН «Полимеры 2016», Москва, 2016 г; 13th International conference “Advanced carbon nanostructures. July 3 -7, 2017, St. Petersburg, Russia; XVII Ежегодная молодежная конференция с международным участием «ИБХФ РАН – ВУЗы», 13 - 15 ноября 2017г.

Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ по конкурсу «офи_м» номер 16-29-06201.

Основные результаты диссертации изложены в работах:

1. Бибииков С.Б. Особенности и применение ионисторов в электротехнике / С.Б. Бибииков, А.А. Мальцев, Б.В. Кошелев и др. // Практическая силовая электроника. – 2016. – Т. 3 (63). – С. 44 – 55.
2. Бибииков С.Б. Перспективные накопители энергии типа суперконденсаторов: принципы работы и применение в авиации и космической технике. /С.Б. Бибииков, А.А. Мальцев, Б.В. Кошелев и др. // Вестник МАИ. – 2016. – Т. 23. – Вып. 2. – С. 185 – 194.
3. Maltsev A.A. An improved adsorption method for the characterization of water-based supercapacitor electrodes / A.A. Maltsev, S.B. Bibikov, V.N. Kalinichenko // Nanosystems: Physics, Chemistry, Mathematics. 2016. – Vol. 7. – No. 1. – P. 175–179.
4. Мальцев А.А. Определение удельной поверхности углеродных электродных материалов для электродов суперконденсаторов методом адсорбции красителя Метиленового синего /Мальцев А.А., С.Б. Бибииков, В.Н. Калиниченко и др. // Журнал физической химии. – 2018. – Т. 92. – Вып. 4. – С. 645–650.
5. Варфоломеев С.Д. Высокопотенциальные электролиты для суперконденсаторов. Полиаспартат лития. / С.Д. Варфоломеев, В.М. Гольдберг, С.Б. Бибииков и др. // Доклады Академии наук, Физическая химия. – 2017. –Т. 475. Вып. 6. – С.652–654.
6. Варфоломеев С.Д. Катодные материалы для гибридных суперконденсаторов на основе озонированной восстановленной окиси графена / С.Д. Варфоломеев, В.Н. Калиниченко, С.П. Червонобродов и др. // Доклады Академии наук. Физическая химия. – 2018. Т. 478. Вып. 5. – С.539–542.

Диссертационная работа Мальцева Александра Андреевича на тему: «Поверхностно модифицированные, мезопористые и наноструктурированные материалы для электрохимических накопителей энергии» соответствует требованиям п.9 и п.14 «Положения о порядке присуждения ученых степеней», утвержденного постановлением Правительства Российской Федерации № 842 от 24 сентября 2013 года, с изменениями Постановления Правительства РФ от 21 апреля 2016 г. № 335 в редакции Постановления Правительства РФ 2 августа 2016 г. № 748, и рекомендуется к защите на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальностям 02.00.04 - физическая химия.

Заключение принято 29 октября 2018 г. на заседании расширенного семинара по физической химии Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института биохимической физики им. Н.М. Эмануэля Российской академии наук.

На заседании присутствовали 26 человек (из них 5 человек имеют степень до химических наук, 2 человека – степень доктора физико-математических наук).

Результаты голосования:

«за» - 26 чел.;

«против» - 0;

воздержалось - 0.

Председатель семинара:

д.ф.-м.н.



Кривнов Валерий Яковлевич

Секретарь семинара:

к.ф.-м..н.



Тимохина Елена Николаевна

«29» октября 2018 года.