

## ОТЗЫВ

официального оппонента

на диссертацию **Митиной Алёны Александровны**

«Композиты на основе многостенных углеродных нанотрубок на алюминиевой фольге как перспективные материалы для электрохимических источников тока», представленную на соискание ученой степени кандидата физико-математических наук по специальности 2.2.2 – электронная компонентная база микро- и нанoeлектроники, квантовых устройств.

Электрохимические конденсаторы, также известные как суперконденсаторы, представляют собой важный и быстрорастущий класс устройств с широким применением в таких областях, как гибридные автомобили, бытовая электроника, медицинская электроника, резервное бесперебойное питание. В последнее десятилетие наблюдается огромный рост исследований, связанных с суперконденсаторами, в основном ориентированных на разработку новых электродных материалов и наноструктур для улучшения их свойств. Исторически так сложилось, что углеродные материалы играли важную роль в суперконденсаторах. Углерод существует в разных аллотропных состояниях (графит, алмаз, фуллерены/нанотрубки), что определяет широкий диапазон его физических свойств, представляет собой очень привлекательный материал для электрохимических применений, особенно для современной энергетики. Открытие нового материала - углеродных нанотрубок в начале 90-х годов прошлого века дало новый толчок в исследованиях применения углеродных материалов в качестве электродов суперконденсаторов. Это связано с их низким сопротивлением, высокой пористостью, большой удельной площадью поверхности, устойчивостью к многочисленным циклам заряда/разряда, экологичностью и химической стабильностью. Поэтому задача поставленная перед диссертантом - изучение электрохимических

свойств, морфологии и структурных особенностей многостенных углеродных нанотрубок, полученных методом пиролиза паров этанола на подложках из алюминиевой фольги; поиске методов улучшения их ёмкостных характеристик; изучении возможности применения таких материалов в качестве электродов супер-конденсаторов - является весьма актуальной.

Для достижения цели работы решались следующие задачи:

- изучение влияния предварительной обработки прекурсора катализатора на структурное совершенство и сорбционные свойства объёмных МУНТ, полученных методом каталитического пиролиза паров этанола;
- найти оптимальные условия обработки алюминиевой фольги в водном растворе нитрата никеля для дальнейшего осаждения на поверхности алюминия равномерного слоя МУНТ с хорошей адгезией к поверхности;
- установление возможности использования материала МУНТ/Al в качестве электродов суперконденсаторов;
- разработка подхода к улучшению ёмкостных характеристик МУНТ, выращенных на алюминиевой фольге, посредством их электрохимического окисления;
- разработка подхода к формированию композитных материалов MnO<sub>2</sub>/МУНТ/Al и FeO<sub>x</sub>/МУНТ/Al для использования их в качестве анодов и катодов суперконденсаторов соответственно;
- исследование особенности ёмкостных характеристик MnO<sub>2</sub>/МУНТ/Al и FeO<sub>x</sub>/МУНТ/Al, их воспроизводимость при циклических испытаниях, а также быстроедействие полученных композитных электродов.

Исследование композитных электродов проводилось с использованием комплекса современных методов. Спектральные исследования проводились с помощью прибора Bruker Senterra micro-Raman system в диапазоне 400-3600 см<sup>-1</sup>. Химический состав электродов и валентное состояние отдельных элементов определяли с помощью рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (SPECS PHOIBOS 150 MCD9). Для изучения морфологии

полученных образцов использовался микроскоп JEOL 6490. Осаждение МУНТ из паров этанола проводили в горизонтальном кварцевом реакторе проточного типа. Для измерения электрохимических ёмкостных характеристик полученных материалов использовалась симметричная двухэлектродная электрохимическая ячейка с симметричными идентичными электродами. Электрохимические измерения проводили с использованием импульсного потенциостата-гальваностата П-40Х, оснащённого модулем частотного анализатора "FRA-24М".

Диссертация состоит из введения, 5 глав, заключения, списка работ, опубликованных по теме диссертации и списка цитируемой литературы.

Во введении отражена проблематика представленной работы в контексте состояния данной области знаний. Обоснована актуальность выбранной темы, на основании чего сформулирована цель работы, а также задачи, необходимые для достижения поставленной цели. Отдельно описаны научная новизна и практическая значимость работы.

Первая глава представляет собой обзор литературных данных о принципах работы суперконденсаторов и их электродах на основе УНТ. Описаны методы прямого осаждения слоёв УНТ на поверхность металлической (Ni, Cu, Ta, и др.) фольги и параметры сформированных таким способом электродов. Особое внимание уделено электродам на алюминиевой фольге. Отдельно рассмотрены способы формирования электродов, в том числе композитных, из псевдоёмкостных материалов на основе железа и с использованием диоксида марганца.

Вторая глава содержит в себе сведения об используемых в данной работе методах исследования и выбранных способах синтеза УНТ и композитных материалов  $\text{FeO}_x/\text{МУНТ}/\text{Al}$ ,  $\text{MnO}_2/\text{МУНТ}/\text{Al}$ .

Глава 3 посвящена исследованию синтезированных материалов объёмного МУНТ и МУНТ/Al. При синтезе объёмного МУНТ определены оптимальные параметры способа предварительного приготовления катализатора. Катализатор приготовленный разложением  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  в

парах этанола оказался более эффективным. Объёмные МУНТ характеризованы методами сканирующей электронной микроскопии и рамановской спектроскопии. Для формирования МУНТ/Al алюминиевая фольга предварительно обрабатывалась в водном растворе нитрата никеля. Представлены данные по оптимизации синтеза МУНТ на таком образом обработанной алюминиевой фольге. В таких условиях на поверхность алюминиевой фольги осаждался сплошной однородный слой со средней поверхностной массой МУНТ (масса на площадь поверхности) 0,3–0,4 мг/см<sup>2</sup>.

В четвертой главе представлены результаты исследования использования композитных материалов МУНТ/Al в качестве электродов суперконденсаторов. Определена удельная ёмкость МУНТ на алюминиевой фольге, приготовленных в различных условиях. Показано, что удельная ёмкость материала не меняется после 20000 циклов заряда/разряда в диапазоне напряжений от -0,8 до 0,8 В при скорости сканирования 1000 мВ/сек. В разделе 4.2 исследованы возможности функционализации материала МУНТ/Al путем электрохимического окисления для увеличения удельной ёмкости. Показано, что электрохимическое окисление образцов позволяет увеличить удельную ёмкость в 4–5 раз, при этом характеристики модифицированных образцов сохраняются при многократных циклах заряда/разряда (до 20000).

В главе 5 исследована возможность формирования композитных материалов MnO<sub>2</sub>/МУНТ/Al и FeO<sub>x</sub>/МУНТ/Al, изучены их характеристики и возможность применения полученных материалов в качестве электродов суперконденсаторов. Электрохимическое окисление образцов МУНТ/Al в водном растворе (Fe(NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> 0,1 М и CH<sub>3</sub>COONa 0,08 М) и последующий отжиг при температуре 300°C повышают значение удельной ёмкости активного вещества образцов в 6 раз, до величины 175 Ф/г. При этом сохраняется отличная адгезия и электрический контакт рабочего материала с алюминиевой подложкой.

В заключении сформулированы основные результаты диссертации.

В качестве основных достоинств диссертации хочется отметить 2 обстоятельства. 1. Высокие электрофизические характеристики электродов суперконденсаторов, сформированных в процессе выполнения работ, получены простыми, максимально приближенными к возможности промышленного внедрения способами. 2. Все электроды обладают высокой устойчивостью к многократным циклам заряда/разряда.

Диссертация в целом хорошо оформлена и написана на хорошем понятном языке. Однако по диссертации необходимо сделать несколько замечаний:

Следует отметить, что текст диссертации не свободен от сомнительных терминов и неточностей и неаккуратностей.

1. На стр.5 в Перечне условных обозначений угловая частота  $\omega$  обозначена как волновое число.

2. На стр.55 Рис.13 не информативен – не отражает различие структур МУНТ, полученных разными способами.

3. При синтезе МУНТ на поверхности алюминиевой фольги на фольге формируется каталитический слой  $Al_2O_3/NiO$  прочно связанного с поверхностью алюминиевой фольги. Использование такого катализатора обеспечивает износостойкость электродов. В работе не проведены исследования структуры такого катализатора, что позволило бы обозначить направление развития дальнейших исследований.

Вместе с тем, указанные замечания не умаляют значимости диссертационного исследования.

В целом, диссертационная работа отличается большим объёмом исследованного материала. Несмотря на несколько сделанных замечаний, можно дать высокую оценку диссертации по актуальности выбранной темы, объёму проведенных исследований, их новизне и уровню поставленных и решенных научных задач. Она выполнена на

современном уровне, что определяет высокую достоверность, как полученных результатов, так и сделанных на основе их анализа выводов. Вошедшие в нее работы докладывались на различных конференциях и опубликованы в ведущих физических и химических журналах.

Достоверность и обоснованность результатов диссертационной работы не вызывает сомнений и определяется использованием комплекса современных экспериментальных методов, согласием результатов анализа образцов независимыми методами исследования, воспроизводимостью полученных экспериментальных данных. Результаты диссертации представляют несомненный интерес для многих специалистов, работающих в этой области.

Таким образом, диссертация Митиной Алёны Александровны «Композиты на основе многостенных углеродных нанотрубок на алюминиевой фольге как перспективные материалы для электрохимических источников тока» удовлетворяет требованиям, перечисленным в пп. 9–14 Положения о присуждении учёных степеней (постановление Правительства РФ от 24.09.2013 г. N 842). Диссертация соответствует паспорту специальности “2.2.2 – электронная компонентная база микро- и наноэлектроники, квантовых устройств”, а её автор, Митина А.А заслуживает присуждения искомой степени кандидата физико-математических наук.

Официальный оппонент:

канд. физ.-мат. наук по специальности 01.04.07 – физика конденсированного состояния, старший научный сотрудник лаборатории спектроскопии поверхности полупроводников Федерального государственного бюджетного

учреждения науки Института физики твердого тела им. Ю.А. Осипьяна  
Российской академии наук (ИФТТ РАН)

 Божко Сергей Иванович

«2» мая 2023 г.

Согласен на обработку персональных данных:

 Божко Сергей Иванович

«2» мая 2023 г.

Контактные данные:

bozhko@issp.ac.ru, +79036723863

Адрес места работы:

ИФТТ РАН, 142432, г. Черноголовка, Московской обл., ул.Академика  
Осипьяна, д. 2.

Подпись Божко С.И. заверяю:



Ученый секретарь ИФТТ РАН к.ф.-м.н. Терещенко А.Н.