

Утверждаю

Директор АО «НИИГрафит»

А.И. Голиней

«3» апреля 2023 г.

М.П.



ОТЗЫВ

ведущей организации на диссертационную работу

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.

Развитие современной энергетики невозможно без создания надёжных электрохимических накопителей энергии. Суперконденсаторы (СК) – это электрохимические источники энергии, отличающиеся высокими значениями удельной мощности и энергии, устойчивостью к многочисленным циклам заряда/разряда и экологичностью. Особенный интерес с точки зрения развития технологии изготовления гибких накопителей энергии вызывают композитные материалы на основе углеродных нанотрубок (УНТ), выращенных на алюминиевой фольге и оксидов переходных металлов.

Диссертационная работа Митиной А.А. посвящена исследованию композитных материалов на основе углеродных нанотрубок и оксидов переходных металлов. Углеродные нанотрубки представляются наиболее перспек-

тивным активным материалом для электродов суперконденсаторов благодаря их высокой удельной площади поверхности, устойчивости к циклированию и низкому сопротивлению. Создание композитных материалов на основе углеродных нанотрубок и оксидов переходных металлов позволяет добиться повышения удельной ёмкости материала и устойчивости электродов к циклированию. Особый интерес вызывает возможность формирования электродов суперконденсаторов из углеродных нанотрубок и оксидов переходных металлов без использования связующих веществ.

По своей структуре диссертация состоит из введения, пяти глав, заключения и списка используемых источников.

Во введении обоснованы актуальность темы диссертационной работы, сформулированы цель работы и основные поставленные задачи, продемонстрирована научная новизна работы, достоверность и практическая значимость полученных результатов.

В первой главе содержится обзор литературных данных, посвященных созданию электродов СК из УНТ, псевдоёмкостных материалов, а также композитных материалов на их основе. Отдельно рассмотрены методики синтеза активного материала электродов непосредственно на металлических подложках. Описаны методики формирования композитных материалов на основе углеродных нанотрубок и оксидов переходных металлов.

Во второй главе описаны экспериментальные методы, использованные в работе. Для синтеза углеродных нанотрубок предлагается современный и распространенный метод химического осаждения из газовой фазы, описанные методики реализации которого соответствуют опубликованным в литературе последних лет. Для исследования характеристик полученных материалов использованы современные физико-химические методы анализа: растровая и просвечивающая электронная микроскопия, КР-спектроскопия, циклическая вольтамперометрия (ЦВА), гальваностатические зарядно/разрядные

испытания, спектроскопия импеданса. Для функционализации материала МУНТ/Al разработана методика электрохимического окисления образцов в двухэлектродной электрохимической ячейке. Описаны методики формирования композитных материалов MnO_2 /МУНТ/Al и FeO_x /МУНТ/Al.

Третья глава посвящена исследованию свойств многостенных углеродных нанотрубок, полученных методом низкотемпературного пиролиза паров этанола. Исследовано влияние предварительной обработки прекурсора катализатора на массовый выход катализатора и выход по расходу реагента. Изучены зависимости выхода нанотрубок и степени превращения этанола от расхода реагента, температуры и продолжительности синтеза. Для придания алюминию каталитических свойств разработана методика обработки алюминиевой фольги в водном растворе нитрата никеля. Процесс мягкого окисления алюминиевой фольги в растворе нитрата никеля позволяет добиться формирования сплошной каталитической плёнки на её поверхности. Предложенный метод придания алюминию каталитических свойств не требует специального оборудования и обладает высокой производительностью, т.к. позволяет обрабатывать поверхности большой площади. Исследована зависимость структуры материала МУНТ/Al от условий формирования каталитической плёнки и параметров синтеза. Подобраны оптимальные условия формирования каталитической плёнки, при которых на поверхности алюминиевой фольги в процессе синтеза образуется равномерно распределённый слой МУНТ с отличной адгезией к подложке. Определена зависимость выхода МУНТ от условий обработки алюминиевой фольги в водном растворе нитрата никеля и параметров синтеза.

Четвертая глава посвящена изучению возможности использования материала МУНТ/Al в качестве электродов суперконденсаторов. Исследована зависимость электрохимических характеристик электродов от условий формирования каталитической плёнки на поверхности алюминиевой фольги. Изучена зависимость удельной ёмкости материала МУНТ/Al от температуры

и продолжительности синтеза. Разработанный экономически выгодный метод синтеза слоя МУНТ непосредственно на поверхности алюминиевой фольги позволяет получать готовые электроды суперконденсаторов без применения связующих веществ, способных ухудшать электродные характеристики. Исследована возможность функционализации углеродных нанотрубок, выращенных непосредственно на поверхности алюминиевой фольги. Разработана методика электрохимического окисления материала МУНТ/Al в слабом растворе сульфата натрия, позволяющая добиться увеличения удельной ёмкости материала без ухудшения его устойчивости к циклированию. Предложенный метод мягкого электрохимического окисления позволяет увеличивать ёмкостные характеристики МУНТ, не разрушая при этом поверхность алюминия и не вызывая отслоения углеродного покрытия от подложки.

В пятой главе исследована возможность формирования композитных материалов MnO_2 /МУНТ/Al и FeO_x /МУНТ/Al. Разработана методика формирования композитного материала на основе многостенных углеродных нанотрубок, выращенных на алюминиевой фольге и диоксида марганца методом выдержки материала МУНТ/Al в водном растворе перманганата калия. Исследована зависимость ёмкостных характеристик композитного материала от концентрации раствора перманганата калия, а также от времени выдержки образцов в растворе. Изучено влияние предварительного электрохимического окисления углеродных нанотрубок на устойчивость к циклированию и удельную ёмкость композитного материала MnO_2 /МУНТ/Al. Разработана методика формирования композитного материала FeO_x /МУНТ/Al посредством электрохимического окисления углеродных нанотрубок, выращенных непосредственно на поверхности алюминиевой фольги. Исследована зависимость удельной ёмкости композитного материала от параметров электрохимического окисления (скорость развёртки напряжения). Изучена зависимость устойчивости материала FeO_x /МУНТ/Al от температуры отжига. Таким образом, предложенные методики позволяют получать электроды суперконденса-

торов без связующего вещества. Формирование композитных материалов MnO_2 /МУНТ/Al и FeO_x /МУНТ/Al непосредственно на поверхности алюминиевой фольги позволяет использовать полученные материалы в качестве анода и катода асимметричного суперконденсатора, соответственно. Предложенные подходы к созданию композитных электродов на основе МУНТ/Al и оксидов переходных металлов позволяют добиться значительной циклической стабильности и высокого быстродействия.

В заключении перечислены основные результаты, полученные в диссертации.

Замечания по диссертации:

1. При обосновании постановки задачи нет анализа данных о преимуществах МУНТ для создания электродов перспективных СК.

2. В литературном обзоре содержатся достаточно подробные сведения о величинах удельной поверхности УНТ, применяемых в электродах СК. Однако для получаемых в работе материалов эта величина не измерялась, и её влияние на электрохимические свойства электродов не обсуждалось.

3. В третьей главе (п. 3.1) достаточно подробно описаны особенности синтеза объёмных МУНТ, однако возможность дальнейшего применения данного материала для электродов СК не изучается.

4. В третьей главе (п. 3.2.1 и п. 3.2.2) оценивается влияние времени выдержки алюминиевой фольги в растворе нитрата никеля на выход МУНТ. Оптимальным найдено значение выдержки около 20 ч при комнатной температуре. Однако автором не рассматриваются возможности ускорения данного процесса, например, посредством нагрева раствора и т.д..

5. В ходе обсуждения результатов желательно было бы привести количественное сравнение величин достигнутой ёмкости для материалов, описанных в главах 4 и 5, с результатами, полученными другими авторами на подобных материалах.

Отмеченные недостатки не являются принципиальными для общей положительной оценки работы. В целом диссертация представляет собой подробное разностороннее исследование, выполненное на высоком научном уровне с использованием современных технологий и методик. Результаты, полученные в диссертационной работе, являются новыми. Учитывая высокую степень надежности использованных методов, высокий уровень экспериментальных исследований, достоверность результатов не вызывает сомнений.

Диссертация, безусловно, имеет значимость для развития альтернативной энергетики, поскольку результаты исследований могут быть применены для создания гибких электродов асимметричных суперконденсаторов. Рекомендуется ознакомить с материалами диссертации для изучения полученных в работе результатов такие организации как ИФТТ РАН, НИТУ МИСиС, МФТИ, МИЭТ и др.

Все сделанные в работе выводы логичны и последовательно вытекают из результатов исследований.

Материалы диссертации опубликованы в 6 статьях из перечня журналов, рекомендуемого ВАК, апробированы на семинарах, отечественных и международных конференциях.

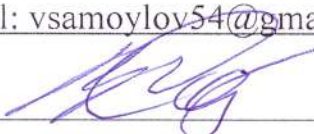
Автореферат диссертации полностью отражает содержание диссертации.

Диссертационная работа Митиной А.А. «Композиты на основе многостенных углеродных нанотрубок на алюминиевой фольге как перспективные материалы для электрохимических источников тока» по объёму, научной и практической значимости полученных результатов соответствует паспорту специальности 2.2.2 – Электронная компонентная база микро- и наноэлектроники, квантовых устройств и требованиям пункта 9 «Положения о порядке присуждения учёных степеней» (Постановление Правительства Российской Федерации от 24 сентября 2013 г № 842), а её автор Митина Алёна Александровна **заслуживает** присвоения искомой **степени кандидата физико-математических наук** по указанной выше специальности.

Диссертационная работа Митиной А.А «Композиты на основе многостенных углеродных нанотрубок на алюминиевой фольге как перспективные материалы для электрохимических источников тока» заслушана и обсуждена на заседании Научно-технического совета АО «НИИГрафит», протокол № 2 от 31 марта 2023 года.

Составитель отзыва:

Самойлов Владимир Маркович
Доктор технических наук (2.6.14 –Технология силикатных и тугоплавких неметаллических материалов)
Главный научный сотрудник
Акционерное общество «Научно-исследовательский институт конструкционных материалов на основе графита «НИИГрафит»
Тел. +79166089649
e-mail: vsamoylov54@gmail.com

 / В.М. Самойлов

« 3 » апреля 2023 г.

Согласен на обработку персональных данных:

3 апреля 2023 г.  Самойлов Владимир Маркович

Подпись Самойлова В.М. заверяю:

Учёный секретарь, к.т.н.



Т.Д. Фирсова

Заместитель директора
по науке и инновациям, к.т.н.



А.Р. Гареев

М.П.

111524, Российская Федерация, г. Москва,
ул. Электродная, д.2, АО «НИИГрафит».
тел. (495)278 00 08 доб. 20-05
E-mail: info_grafit@rosatom.ru