

«УТВЕРЖДАЮ»

Проректор по стратегическому развитию
Федерального государственного бюджетного
образовательного учреждения высшего образования

«Кемеровский государственный университет»

д.ф.-м.н., профессор

Ю.Н. Журавлев

«22» февраля 2019 г.

ОТЗЫВ ВЕДУЩЕЙ ОРГАНИЗАЦИИ

на диссертационную работу Лобяка Егора Владимировича «Структура и свойства углеродных и азотсодержащих углеродных нанотрубок, синтезированных каталитическим пиролизом с использованием полимолибдатов Co, Ni, Fe», представленной на соискание учёной степени кандидата химических наук по специальности 02.00.04 – физическая химия

Диссертационная работа Лобяка Егора Владимировича посвящена синтезу углеродных нанотрубок (УНТ) и азотсодержащих углеродных нанотрубок (CN_x) с использованием полимолибдатов Co, Ni, Fe в качестве источника каталитических частиц, установлению взаимосвязи структуры углеродных материалов с природой каталитических частиц и параметрами CVD-синтеза. В работе предложен способ получения многослойных УНТ (не более 10 слоёв) с узким распределением по внешнему диаметру (от 5 до 14 нм) с высокой производительностью, гибридного материала на основе азотсодержащих УНТ и пористого углерода, которые могут вызвать **практический интерес** для создания электрохимических устройств на их основе (суперконденсаторы, литий-тонный батарейки), что подчёркивает практическую значимость работы, как и оригинальный способ создания фотовольтаических элементов на основе гибридного материала УНТ/Si/SiO₂, полученного в процессе одностадийного CVD-синтеза. Стоит отметить, что известные в мировой литературе работы с использованием кластерных молекул, имеющих в своём составе одновременно с металлом подгруппы Fe другой металл – Mo или W, не дали практически значимых выходов УНТ. Отличительной особенностью данной работы является использование автором полимолибдатов Co и Ni для синтеза УНТ впервые в научном сообществе. Можно заключить, что применение

кластерных молекул для синтеза УНТ, упрощающих процедуру создания биметаллического катализатора и позволяющих контролировать синтез углеродных структур, является актуальной задачей на сегодняшний день.

Диссертационная работа направлена на решение **фундаментальной научной задачи** – разработка эффективных методов CVD-синтеза УНТ с использованием биметаллических катализаторов Co-Mo, Ni-Mo и Fe-Mo, в том числе определения их структуры, электрохимических и фотоэлектрических свойств. В силу отсутствия работ, посвящённых систематическому анализу синтеза УНТ с использованием кластерных молекул, **цель диссертационного исследования** направлена на изучение процесса формирования Fe-Mo, Co-Mo и Ni-Mo катализаторов из полимолибдатов переходных металлов, а также установление влияния параметров каталитического пиролиза на структуру и свойства углеродных и азотсодержащих углеродных нанотрубок. Для достижения поставленной цели решались следующие **задачи**: исследование термической стабильности полимолибдатов Fe, Ni и Co и структурная характеристика продуктов термолиза для определения температуры получения каталитических частиц и их фазового состава; синтез, исследование структуры и электрохимических свойств УНТ; синтез азотсодержащих углеродных (CN_x) материалов в условиях постоянного и динамического температурных профилей, исследование их структуры и электрохимических свойств; синтез углеродных и CN_x -нанотрубок аэрозольным CCVD-методом. Таким образом, идея создания биметаллических каталитических частиц из полимолибдатов Co, Ni, Fe для синтеза УНТ со специфическими свойствами и установление взаимосвязи между структурами катализаторов и УНТ является **актуальной задачей**.

Достоверность представленных результатов и выводов диссертации определяется согласованностью экспериментальных данных, полученных разными методами. Публикации по теме работы в рецензируемых журналах и апробация результатов работы на российских международных конференциях подтверждают значимость и информативность полученных результатов.

Диссертация имеет общепринятую структуру. Работа состоит из введения, обзора литературы, экспериментальной части, результатов и их обсуждений, выводов и списка цитируемой литературы. Диссертация изложена на 139 страницах, содержит 62 рисунка, 9 таблиц, список литературы содержит 218 работ отечественных и зарубежных авторов.

Во введении обоснована актуальность выбранной темы исследования, сформулированы научная новизна и практическая значимость работы, поставлены цель и задачи работы, определены положения, выносимые на защиту.

Обзор литературы начинается с истории открытия и поэтапного развития методов синтеза УНТ, что важно для понимания фундаментального значения работы. Приведены уникальные свойства УНТ, благодаря которым возможно их применение при создании различных устройств, в том числе и азотдопированных УНТ. Раскрыты преимущества CCVD-синтеза УНТ с возможностью получения многообразных углеродных структур при варьировании параметров синтеза: состава катализатора и носителя, температуры процесса, состава углеродсодержащего соединения и газа-носителя, скорости потока газов. Описаны методики создания каталитических систем и влияния носителя катализатора на процесс роста УНТ. Основное внимание уделено роли Mo в биметаллических катализаторах и его влиянию на структуру УНТ. Всесторонне представлен обзор работ по синтезу CN_x -нанотрубок на катализаторах, включающих в свой состав Mo. Детально разобраны исследования по использованию кластерных молекул для синтеза УНТ, которые **не оставляют сомнений в научной новизне** данной работы.

В экспериментальной части работы описаны методики синтеза катализаторов, CCVD-синтез УНТ и азотсодержащих УНТ в условиях постоянного и динамического температурных профилей, а также методом аэрозольного впрыска. Представлены методы исследования свойств углеродных материалов при использовании для различных приложений.

Третья глава диссертации, посвящённая полученным результатам и их обсуждению, разбита на четыре раздела. В первом разделе проводится исследование термического разложения полимолибдатов Co, Ni и Fe. Впервые был проведён термогравиметрический анализ разложения полимолибдатов Co, Ni и Fe в атмосфере O_2/Ar , в процессе которого была установлена температура разложения веществ и фазовый состав продуктов термоллиза: MoO_3 , $NiMoO_4$, $CoMoO_4$ и $Fe_2(MoO_4)_3$. Было проведено моделирование поведения полимолибдатов в экспериментальных условиях в отсутствие углеродсодержащих веществ в восстановительной атмосфере при 900 °C. Установлено образование биметаллических фаз NiMo, CoMo и Fe_3Mo . По результатам модельного эксперимента предполагается, что в процессе разложения полимолибдатов, нанесенных на MgO, формируются наночастицы MoO_3 , $NiMoO_4$, $CoMoO_4$ и $Fe_2(MoO_4)_3$ со средним размером ~0,5 нм, равномерно распределенные на носителе. Оптимальная температура разложения полимолибдатов, установленная экспериментальным путём, составила 700 °C.

Второй раздел посвящён структуре и свойствам углеродных нанотрубок, синтезированных с использованием нанесенных катализаторов. При использовании Co-

Mo/MgO и Ni-Mo/MgO были получены малослойные МУНТ с узким распределением по диаметрам с высоким выходом 5000-6000%. С помощью энергодисперсионной спектроскопии был установлен состав металлических частиц Ni:Mo и Co:Mo, расположенных в полости УНТ, что согласуется с результатами, полученными в первом разделе. Установлено оптимальное содержание Fe 0.5 масс.% для образования ОУНТ независимо от общей скорости потока реакционного газа и соотношения CH_4/H_2 в нём. При этом в независимости от концентрации Fe продукты синтеза содержали УНТ с широким диапазоном изменения числа слоёв, что связано с образованием фаз Fe, Mo и Fe_3Mo при последовательном окислении и восстановлении Кеплерата. При изменении температурного профиля на динамический было установлено, что менее дефектные, с хорошо графитизированными стенками и с наименьшим средним диаметром УНТ образуются на катализаторе Fe-Mo/MgO. Присутствие ОУНТ, ДУНТ и трёхслойных УНТ в полученных материалах, использованных в качестве электродов для суперконденсаторов, влияет на ёмкостные характеристики. Электрохимическая ёмкость УНТ при высоких скоростях развёртки потенциала увеличивается в ряду $\text{Ni} < \text{Co} < \text{Fe}$, что коррелирует со значениями удельной площади поверхности материалов. При низких скоростях развёртки значительный вклад в электрохимическую ёмкость вносят окислительно-восстановительные реакции, и значения удельной ёмкости несколько увеличиваются в ряду $\text{Fe} < \text{Co} < \text{Ni}$.

Третий раздел посвящён структуре и свойствам CN_x -нанотрубок, полученных в разных динамических профилях. Разложение ацетонитрила при 900 °C на предварительно восстановленных катализаторах Ni-Mo/MgO, Co-Mo/MgO и Fe-Mo/MgO привело к синтезу CN_x -нанотрубок с бамбукообразной структурой и структурой «рыбья кость». Содержание азота составило 2.7 ± 0.3 ат.%, 2 ± 0.2 ат.%, и 1.5 ± 0.2 ат.% в ряду вышеперечисленных катализаторов. Исследования электрохимических свойств CN_x -нанотрубок в качестве электродных материалов суперконденсаторов и литий-ионных аккумуляторов выявили наилучшие ёмкостные характеристики для CN_x -нанотрубок, полученных на Ni-Mo/MgO катализаторе и содержащих большее количество азота. Постепенная активация катализаторов в атмосфере $\text{CH}_4/\text{H}_2/\text{CH}_3\text{CN}$ от комнатной температуры до 900 °C привела к образованию гибридного материала, состоящего из CN_x -нанотрубок и пористого углерода в одном процессе. Содержание азота в продуктах синтеза составило 0.8 ± 0.1 ат.%, 1.5 ± 0.2 ат.% и 2.3 ± 0.2 ат.% в ряду катализаторов $\text{Ni} < \text{Co} < \text{Fe}$ и эта зависимость противоположна полученной для CN_x -нанотрубок при быстром восстановлении. Более высокие ёмкостные характеристики продемонстрировал образец, полученный на Fe-Mo/MgO катализаторе.

Четвёртый раздел посвящён синтезу гибридных материалов УНТ/Si/SiO₂ методом одностадийного аэрозольного CCVD. В результате были получены образцы с разориентированными УНТ на кремниевых подложках. Полученные гибридные материалы были протестированы в качестве солнечных элементов. Эффективность преобразования света увеличивается с увеличением дефектности нанотрубок. Дефекты могут способствовать дырочной проводимости МУНТ. Такие гибридные материалы могут преобразовывать солнечную энергию в электрическую из-за p-n перехода между МУНТ и кремнием.

Диссертационная работа выполнена на высоком научном уровне. Принципиальных недостатков работа не содержит, однако по ней можно сделать следующие замечания:

1. В положениях, выносимых на защиту, выделено как отдельное положение 2, а именно «процедура каталитического пиролиза этилена для синтеза МУНТ со средним числом слоев не более десяти», в котором указывается конкретное соединение – этилен. В то же время, ни в одном из основных результатов (см. раздел Основные результаты и выводы) этилен не обозначен. В этой связи было бы целесообразным конкретизировать соответствующие результаты в разделе Основные результаты.

2. На стр. 66 при анализе TGA- спектров значительное изменение температуры горения в атмосфере кислорода УНТ, синтезированных с использованием разных катализаторов (Co-Mo/MgO и Ni-Mo/MgO), автор связывает с наличием поверхностных кислородсодержащих групп. В то же время далее, на стр. 77 при описании рис. 38, автор независимым методом показывает, что концентрация кислородсодержащих групп незначительна. В этой связи возникает вопрос, чем же все-таки определяется изменение температуры горения УНТ, синтезированных с использованием разных катализаторов?

3. При сравнении производительности различных катализаторов (см. стр. 89) в работе производительность определяется как отношение массы катализатора к массе выращенных на каталитических частицах УНТ. Определялось ли при этом время прекращения роста УНТ (или деактивации катализатора), которое может быть разным для каждого типа катализатора?

4. На стр. 13 в предложении: МУНТ обычно обладают металлическим характером проводимости и могут переносить токи вплоть до 100 А/см² [17], при написании числа допущена ошибка - нужно написать 10⁹ А/см², как это приведено в цитируемой ссылке [17].

5. Как на рисунках, так и в тексте с изображением спектров ИК Фурье- спектроскопии (рис. 4, рис. 27) не указано о каких спектрах, поглощения или пропускания, идет речь.

6. Приведенную в конце стр. 76 ограниченность метода КРС правильнее было бы отнести к используемому в диссертационной работе спектрометру.

Замечания не снижают впечатления от трудоёмкой работы, результаты которой прошли достаточную апробацию на 12 научных конференциях различного уровня, опубликованы в 5 статьях в журналах из перечня ВАК.

Автореферат и публикации автора полностью отражают основное содержание диссертационной работы.


Результаты могут быть использованы в научно-исследовательской практике организаций, занимающихся физико-химическими исследованиями неорганических соединений: ИФП СО РАН, ИНХ СО РАН, ИХТТМ СО РАН, НГУ, ИХТТ УрО РАН и других научных и учебных заведениях.

Диссертационная работа Лобяка Е.В. по уровню решения поставленных задач, актуальности и научной новизне удовлетворяет требованиям ВАК РФ, предъявляемым к кандидатским диссертациям согласно п. 9 «Положения о порядке присуждения ученых степеней», утвержденного постановлением Правительства РФ от 24 сентября 2013 г. №842, а ее автор – Лобяк Е.В. заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.04 – физическая химия.

Отзыв о диссертации обсуждён и одобрен на заседании кафедры общей и экспериментальной физики КемГУ (протокол № 6 от 21.02.2019).

Отзыв составлен:

доктор физико-математических наук, доцент,
профессор кафедры общей и экспериментальной физики
Федерального государственного бюджетного
образовательного учреждения высшего образования
"Кемеровский государственный университет"



Шандаков Сергей Дмитриевич

21.02.2019



650000, г. Кемерово, ул. Красная, 6;
Тел. +7 961 7086875, sergey.shandakov@gmail.com

ПОДПИС
Сергей Шандаков
ДОЛЖНОС

? СР
Волыгина

Согласен на обработку персональных данных.