

ОТЗЫВ

официального оппонента на диссертацию

Лобяка Егора Владимировича

«Структура и свойства углеродных и азотсодержащих углеродных нанотрубок, синтезированных каталитическим пиролизом с использованием полимолибдатов Co, Ni, Fe»
по специальности 02.00.04 - физическая химия

Актуальность темы диссертации

Углеродные нанотрубки занимают одно из ведущих мест среди углеродных наноматериалов показывая рекордные физико-механические и электропроводящие свойства, вызывая повышенный интерес у специалистов, работающих в различных областях знания. Химиков привлекает возможность их ковалентной и нековалентной функционализации для введения в различные композиты, физиков – возможность применения в полупроводниковой технике, фотовольтаике, источниках тока, сенсорах и др. В зависимости от метода и условий синтеза могут быть получены как одностенные нанотрубки с различной хиральностью и диаметром, так и многостенные нанотрубки с различной структурой. Каталитический CVD, с научной и практической точки зрения как более привлекательный, позволяет целенаправленно синтезировать необходимый экспериментатору материал. Работа катализатора, изменение его состава и структуры в процессе синтеза, подбор промотора, влияние температуры и газовой атмосферы на выход конечных продуктов является одной из актуальных задач физической химии. Применение биметаллических катализаторов повышает выход нанотрубок, использование азотсодержащих источников углерода изменяет электронную структуру и химическую активность N-допированных нанотрубок. Характеризация полученных нанотрубок, тестирование их свойств в различных применениях также является важной задачей исследования.

В связи с этим, работа Лобяка Е.В., посвященная синтезу и исследованию

структуры и свойств углеродных и азотсодержащих нанотрубок при использовании полимолибдатов металлов группы железа является несомненно актуальной.

Объем и структура диссертации

Диссертационная работа выполнена в Федеральном государственном бюджетном учреждении науки Институте неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН. Диссертационная работа состоит из введения, 3 глав, заключения, основных результатов и выводов, списка литературы из 218 работ отечественных и зарубежных авторов, изложена на 138 страницах машинописного текста, содержит 62 рисунка и 9 таблиц.

Во введении приведены актуальность исследования, степень разработанности темы исследования, цель и задачи работы, научная новизна и положения, выносимые на защиту, а также практическая значимость работы.

Первая глава (Литературный обзор) посвящена анализу опубликованных литературных данных по каталитическому синтезу углеродных и азотсодержащих нанотрубок с применением молибденсодержащих катализаторов. Описаны методы синтеза нанотрубок, методики создания катализаторов, выбор носителей, источника углерода и температурного режима синтеза. Один из параграфов обзора посвящен молибденсодержащим кластерам Кеплератного типа с предположением, что отдельно взятый кластер с заранее известными размерами позволит синтезировать одну нанотрубку с определенной структурой. Детально рассмотрены работы по синтезу N-допированных нанотрубок с улучшенной электро- и теплопроводностью, с повышенной реакционной и каталитической активностью по сравнению с недопированными нанотрубками.

Литературный обзор из 10 параграфов и большое количество проанализированных источников говорит о тщательной проработке диссертантом темы исследования с тесной привязкой отобранных публикаций со второй и третьей главами диссертации.

Во второй главе (Экспериментальная часть) представлены характеристики исходных реактивов и материалов, используемых при синтезе,

основное и вспомогательное оборудование, методы физико-химического анализа (атомно-эмиссионная спектроскопия, термогравиметрия, рентгенофазовый анализ, просвечивающая и растровая электронная микроскопия, ИК- и КР-спектроскопия, РФЭС, NEXAFS и др.). Представлены методики получения полимолибдатов Co, Ni и Fe, нанесения их на оксид магния. Для сравнения результатов каталитический CVD углеродных и азотсодержащих углеродных нанотрубок проводили тремя способами – при постоянной температуре, в условиях динамического температурного профиля и аэрозольным методом.

Полученные нанотрубки тестировали в составе суперконденсатора, литий-ионного аккумулятора, фотовольтаической ячейки, определяли их эмиссионные характеристики.

Третья глава (Результаты и их обсуждение) посвящена превращениям синтезированных полимолибдатов Co, Ni и Fe при нагревании в токе искусственного воздуха и водорода, анализу выделяющихся летучих и предложены брутто-формулы получаемых соединений. Рентгенофазовым анализом подтверждено образование соответствующих смешанных оксидов и биметаллических сплавов при термическом разложении полимолибдатов.

Нанесенные на MgO полимолибдаты также продемонстрировали поэтапное выделение воды при термогравиметрическом анализе в потоке O₂/Ar одновременно показав снижение летучести/уноса MoO₃ из прогретого выше 800°C материала. ПЭМ изображения прогретых материалов подтвердили равномерность распределения молибденсодержащих наночастиц со средним размером ~0.5 нм в катализаторе.

Раздел 3.2 посвящен непосредственно синтезу углеродных нанотрубок с применением нанесенных полимолибдатов кобальта и никеля при постоянной температуре. Оптимизированные условия синтеза заключались в предварительном разложении прекурсоров на воздухе при 700°C и синтез в этилен-водородной смеси при 900°C показав наивысшую производительность по МУНТ в 50-60 раз превышающую массу катализатора. ПЭМ изображения

подтвердили образование тонких МУНТ с диаметром от 5 до 14 нм. По результатам энерго-дисперсионного анализа металлических наночастиц в полости и на вершине нанотрубок диссертант сделал вывод, что нанотрубки «выросли» из наночастиц близкого соотношению Ni:Mo \approx 1:1 и Co:Mo=1:1.

Применение полимолибдата железа как катализатора и метана, в качестве источника углерода, привело к синтезу смеси МУНТ с диаметром до 15 нм и ОУНТ с диаметром \sim 1 нм. В работе установлена зависимость соотношения МУНТ и ОУНТ от содержания Fe в катализаторе, которое варьировали от 0.5 до 1.7% масс.%. Исследование автоэмиссионных свойств показало меньшее значение порогового значения напряжения при котором достигается ток эмиссии в 1 мкА для продуктов полученных с применением катализатора с 0.5 масс.% Fe и составляло 0.4 В/мкм. Диссертантом это было объяснено бóльшим содержанием ОУНТ в получаемом при этом продукте.

Проведение синтеза в условиях динамического температурного профиля при максимальной температуре 900°C в метан-водородной смеси приводило к большему разнообразию получаемых нанотрубок. Были получены смеси одно-, двух-, трех- и много-стенных углеродных нанотрубок. В работе прослеживается обратная зависимость количества слоев у нанотрубок с удельной поверхностью продукта, с их электрохимической ёмкостью в электроде суперконденсатора и прямая зависимость с плотностью дефектов по соотношению I_D/I_G в КР-спектрах.

В разделе 3.3 обсуждаются результаты CCVD синтеза азотдопированных CN_x-нанотрубок при использовании ацетонитрила в качестве источника азота при постоянной температуре 900°C. Получаемые МУНТ имели характерную для CN_x-нанотрубок структуру «бамбука» и «рыбьей кости». Диаметр CN_x-нанотрубок составлял около 8, 12 и 15 нм при синтезе с использованием нанесенных Ni-Mo/MgO, Co-Mo/MgO и Fe-Mo/MgO катализаторов. По результатам РФЭС видно, что в этом ряду катализаторов также изменяется поверхностное содержание азота до 2.7 \pm 0.3 ат.%, 2 \pm 0.2 ат.% и 1.5 \pm 0.2 ат.%, соответственно. При этом химическую форму азотов диссертант отнес к набору из пиридинового, пиррольного, графитоподобного азота и азота, связанного с

кислородом. Соотношение форм азота в полученных нанотрубках также изменялось от использованного переходного металла в полимолибдате. В аналогичной последовательности Ni>Co>Fe изменялись максимальные значения удельной ёмкости электродов суперконденсатора с N-допированными нанотрубками – 61, 44 и 38 Ф/г при скорости разверстки 2 мВ/с.

Такая же последовательность Ni>Co>Fe наблюдалась при тестировании этих продуктов в электродах литий-ионных аккумуляторов. Удельная ёмкость CN_x-нанотрубок составила 480, 400 и 300 мАч/г после 20 циклов при плотности тока 100 мА/г в конце эксперимента, соответственно.

Синтез при динамическом температурном режиме до 900°C показал наличие не только многостенных CN_x-нанотрубок с диаметрами 5, 10 и 16 нм для катализаторов с Ni, Co и Fe, но и пористого графеноподобного углерода с размерами пор от 8 до 20 нм. Продукты характеризовались тем же набором методов, что и синтезированные при постоянной температуре. По результатам окислительного ТГА было оценено содержание в продуктах пористого углерода, CN_x-нановолокон и более структурно упорядоченных CN_x-нанотрубок. Методом РФЭС было определено поверхностное содержание азота и его химические формы. При скорости разверстки 2 мВ/с удельная ёмкость электродов суперконденсатора с N-допированными нанотрубками составляла 50, 40 и 56 Ф/г для катализаторов Ni-Mo/MgO, Co-Mo/MgO и Fe-Mo/MgO. Использование импедансной спектроскопии показало высокую плотность мощности суперконденсатора, которая составляла 20, 29.4 и 34.6 кВт/кг для CN_x-материалов, полученных с использованием катализаторов с полимолибдатами Ni, Co и Fe.

В разделе 3.4 обсуждаются результаты аэрозольного CCVD синтеза углеродных и азотсодержащих углеродных нанотрубок на Si подложке при использовании толуола, ацетонитрила и смеси ацетон/этанол в качестве жидкого углеродсодержащего вещества. В качестве предшественника катализатора использовали полимолибдат Fe. Температура синтеза изменялась в диапазоне 800–1050°C. Анализ КР-спектров продуктов показывает увеличение

дефектности МУНТ с ростом температуры синтеза для всех использованных углеродсодержащих жидкостей.

Si подложки с выращенными на их поверхности МУНТ тестировали в качестве рабочего электрода солнечного элемента. Лучшие результаты фотовольтаического отклика были зарегистрированы для гибрида МУНТ/SiO₂/Si, полученного при 1050°C, несмотря на более низкую плотность нанотрубок в этом образце по сравнению с образцом, синтезированным при 800°C. В работе полученные результаты связали с более высокой дефектностью слоев нанотрубок, синтезированных при 1050°C, соответственно предполагая более высокий уровень р-допирования, облегчающий транспортировку дырок в гибриде МУНТ/SiO₂/Si.

Важность работы и полученных результатов подтверждается 4 статьями в высокорейтинговых зарубежных журналах, 1 статьей в рецензируемом отечественном журнале и тезисами 12 докладов на конференциях различного уровня. Оформление диссертации соответствует установленным требованиям; работа изложена логично и оформлена аккуратно.

Однако по материалу диссертации кроме мелких опечаток можно сделать следующие замечания:

1. В главе 2 на стр. 45 сообщается, что «Для синтеза CN_x-нанотрубок водород барботировали через CH₃CN». При этом никак не контролируется давление насыщенного пара ацетонитрила при рабочей температуре в лабораторном помещении и соответственно количество ацетонитрила, пропущенного через реактор за время синтеза.

2. В главе 2 на стр. 46 сообщается, что «Носитель MgO и доступные металлы удаляли из продуктов синтеза с помощью разбавленной соляной кислоты (10M)». Здесь явная опечатка, так как 10M соляная кислота соответствует 32% кислоте, которую трудно назвать разбавленной, и при этом не соответствует продажной концентрированной кислоте.

3. В главе 2 на стр. 49 сообщается, что при измерении полевой эмиссии

«Расстояние между поверхностью катода и плоским молибденовым анодом задавали 500 ± 5 мм». Вероятно, расстояние было измерено в микронах.

Сделанные замечания не являются принципиальными и не снижают общей положительной оценки диссертации. Поставленная цель была достигнута, а задачи исследования выполнены в полном объеме. По актуальности, уровню научных и практических результатов, представленная к защите диссертационная работа «Структура и свойства углеродных и азотсодержащих углеродных нанотрубок, синтезированных каталитическим пиролизом с использованием полимолибдатов Co, Ni, Fe» соответствует требованиям п. 9 «Положения о присуждении ученых степеней», утвержденного Постановлением Правительства РФ от 24 сентября 2013 г. №842, предъявляемым к кандидатским диссертациям, а ее автор – ЛОБЯК Егор Владимирович заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.04 - физическая химия.

Кандидат химических наук, заместитель директора по науке

ООО «Международный Научный Центр по Теплофизике и Энергетике

(ООО МНЦТЭ)

630128, г. Новосибирск,

ул. Кутателадзе 7/11,

тел. +7 (383) 201-83-87

muradyan.ve@ocsial.com

Мурадян Вячеслав Ервандович

26.02.2019 г

Подпись Мурадяна В.Е. заверяю

Специалист по управлению персоналом



Солоненко С.О.