

ОТЗЫВ

официального оппонента на диссертационную работу

Лобяка Егора Владимировича

«Структура и свойства углеродных и азотсодержащих углеродных нанотрубок, синтезированных каталитическим пиролизом с использованием

полимолибдатов Co, Ni, Fe», представленную

на соискание ученой степени кандидата химических наук

по специальности 02.00.04 - физическая химия

Диссертационная работа Лобяка Е.В. посвящена исследованию и применению углеродных и азотсодержащих углеродных нанотрубок, синтезированных с использованием в качестве предшественников катализаторов роста кластерных молекул заданного состава, а именно полимолибдатов Co, Fe и Ni.

Актуальность работы

Несмотря на известные успехи в промышленном каталитическом синтезе многостенных и одностенных углеродных нанотрубок (УНТ) необходим поиск новых подходов для дальнейшего развития этого направления. В первую очередь это касается катализаторов роста, которые, как известно, определяют свойства полученных материалов. Химический состав катализатора, структурирующие добавки, тип носителя и размер активных частиц определяют выход и физико-химические характеристики углеродных наноматериалов. Для повышения стабильности катализаторов и, соответственно, увеличения выхода углеродного продукта применяют не моно, а многокомпонентные металлические системы, воспроизводимый синтез которых является довольно сложной задачей. В этой связи, данная работа, направленная на разработку эффективных биметаллических катализаторов для синтеза углерод-

ных наноматериалов и установление взаимосвязей между структурами катализатора и углеродного материала является актуальной.

Содержание работы

Диссертация изложена на 138 страницах, содержит 9 таблиц и 62 рисунка. Диссертация состоит из введения, трех глав, заключения, выводов и списка литературы, содержащего 218 ссылок.

Во введении обоснована актуальность исследования, сформулированы цели и задачи диссертационной работы, ее научная новизна и практическая значимость.

Первая глава представляет собой литературный обзор, в котором дается довольно полное представление о проблеме: описаны достижения в синтезе трубок на металлических катализаторах, роль Mo в биметаллических системах, а также известные на сегодняшний день единичные примеры по использованию кластеров молекул, содержащих переходные металлы, в качестве предшественников катализаторов. В качестве недостатков последних работ отмечены низкие выходы УНТ и неоднородность трубок. В конце главы сделаны обобщающие выводы, которые обосновывают цель и задачи данной работы.

Вторая глава содержит информацию о материалах, методиках синтеза полимолибдатов Co, Fe и Ni, нанесенных катализаторов, углеродных нанотрубок, а также о физико-химических методах исследования и методиках исследования синтезированных материалов в качестве электродов суперконденсаторов, литий-ионных аккумуляторов и солнечных батарей.

Третья глава состоит из четырех больших разделов. *Первый раздел* посвящен исследованию процессов формирования катализаторов при разложении полимолибдатов Fe, Co и Ni на воздухе и восстановлении в водороде. Описан фазовый состав катализаторов и определены оптимальные условия их получения с помощью термического метода и РФА. С помощью метода

электронной микроскопии показано формирование однородных по размеру частиц (0.5 нм) на носителе MgO. *Второй раздел* описывает результаты синтеза УНТ на Fe-, Co- и Ni-содержащих катализаторах с использованием постоянного и динамического температурных профилей. Применение различных температурных режимов, катализаторов в отношении химического состава и содержания металлов, источников углерода позволило расширить спектр синтезированных продуктов и получать не только многостенные, но и двухслойные и однослойные трубки. *Третий раздел* включает в себя результаты по синтезу азотсодержащих углеродных наноматериалов. Автор показал, что при использовании постоянного температурного профиля формируются бамбукоподобные трубки или волокна со структурой «рыбья кость», а при динамическом режиме – гибридный материал, состоящий из азотсодержащих углеродных нанотрубок и пористого углерода. Наконец, *четвертый раздел* описывает результаты синтеза УНТ на кремниевой подложке с использованием аэрозольного метода.

В каждом из четырех разделов приводятся результаты по исследованию как собственно физико-химических свойств синтезированных углеродных продуктов, так и их функциональных свойств в качестве электродов суперконденсаторов, литий-ионных аккумуляторов и солнечных батарей. Изменение этих свойств соотнесено с составом катализатора и условиями проведения процесса. В работе использован широкий набор физико-химических методов исследования для описания катализаторов и углеродных материалов таких как РФА, электронная микроскопия с EDX анализом, термические методы, Рамановская спектроскопия, ИК-спектроскопия.

Наиболее интересными и значимыми результатами, на мой взгляд, являются (1) доказанная возможность формирования нанесенных однородных биметаллических частиц размером 0.5 нм путем использования кластеров металлов как предшественников катализаторов и (2) синтез гибридного материала, в котором азотсодержащие трубки отвечают за перенос заряда, а пористый углерод позволяет увеличить рабочую поверхность. В результате

достигаются высокие значения плотности мощности суперконденсатора > 30 кВт/кг. Представленные результаты демонстрируют возможность контролируемого получения широкого спектра углеродных материалов различной структуры, дефектности и химического состава для различных приложений.

Научная новизна работы заключается в следующих основных аспектах: (1) использовании полимолибдатов Fe, Co и Ni, нанесенных на MgO, в качестве источника каталитических частиц для синтеза тонких УНТ со средним числом графитовых слоев меньше десяти и азот-содержащих углеродных нанотрубок, (2) определении фазового состава катализаторов роста, (3) выявлении параметров синтеза, определяющих структуру углеродных наноматериалов, (4) успешном проведении одностадийного синтеза гибридного материала УНТ/SiO₂/Si.

Практическая значимость. В рамках диссертационной работы разработана методика синтеза многослойных (до 10 слоев) УНТ с узким распределением по диаметрам (5-14 нм) с использованием Ni-Mo/MgO и Co-Mo/MgO катализаторов, имеющими производительность 6000 и 5000%, соответственно. Предложен способ синтеза гибридного материала, состоящего из азотсодержащих УНТ и пористого углерода, для электрохимических приложений. Реализован способ получения гибридного материала УНТ/SiO₂/Si для фотогальванических элементов.

Достоверность результатов. Достоверность результатов и выводов определяется согласованностью экспериментальных данных, полученных различными методами, использованием широкого набора современных методов исследования, критическим обсуждением результатов и их сравнением с известными литературными данными. Основные положения и выводы работы не вызывают сомнений.

Замечания и вопросы по диссертационной работе

1. При описании динамического температурного режима приводится скорость нагрева реактора в термоизоляционном корпусе 5°/мин и не указана скорость охлаждения реактора, при этом при охлаждении реакционная смесь не выключалась до 120°C, т.е. продукт продолжал образовываться. Что автор понимает под динамическим режимом: программируемый нагрев или неконтролируемое охлаждение? Для чего при охлаждении не отключалась реакционная смесь?

2. Более однозначный вывод об определяющем влиянии ОУНТ на автоэмиссионные свойства синтезированных материалов можно было бы сделать путем исследования образца, не содержащего ОУНТ, например, судя по КР спектрам, образца, полученного при разложении чистого метана на катализаторе с содержанием железа 1.7 вес.%.

3. Автор делает вывод об определяющей роли ацетонитрила в образовании пористого углерода в гибридном материале. Почему не рассматривается тот факт, что пористый углерод может формироваться при низких температурах при динамическом режиме при нагреве или охлаждении в реакционной смеси?

4. Производительность синтезированных катализаторов в отношении синтеза УНТ составляет 5000-6000%, в то же время данные о выходе азотсодержащего углеродного материала отсутствуют.

5. В работе делается вывод о соотношении металлов в сплавах Со-Мо и Ni-Мо1:1 на основании данных РФА и EDX. При этом зафиксированные на рентгенограммах фазы отсутствуют в рентгеновской базе данных (рис. 12), а концентрации металлов из спектров EDX можно оценить только с большой ошибкой вследствие очень низкой интенсивности сигналов (рис. 24, рис. 40).

7. В диссертации приводятся средние диаметры трубок на основании микроскопических снимков и построенных гистограмм распределения. Од-

нако проанализировано недостаточное число объектов (например, на рис. 22в только 21 трубка), что не позволяет использовать термин статистическая обработка. В данном случае можно только оценивать интервал диаметров.

8. Имеются погрешности и неточности. Например, несоответствие температур максимумов на рис. 10 и их описание в тексте; на рис. 13 перепутаны температуры стадий; состав Fe_3Mo на стр. 54 описывается как фаза интерметаллида, а в заключении раздела на стр. 57 - как фаза сплава.

Следует отметить, что сделанные замечания носят частный характер, не затрагивают основных выводов и не влияют на общую положительную оценку работы Лобяка Е.В. Диссертационная работа ясно изложена, оформлена в соответствии с правилами ВАК. Автореферат отражает основное содержание диссертации. Результаты диссертации опубликованы в 5 статьях, цитируемых в базах данных Scopus и Web of Science, доложены на всероссийских и международных конференциях.

Заключение. Считаю, что диссертация «Структура и свойства углеродных и азотсодержащих углеродных нанотрубок, синтезированных каталитическим пиролизом с использованием полимолибдатов Co, Ni, Fe» представляет собой законченную работу, которая вносит важный вклад в дальнейшее развитие науки об углеродных наноматериалах в отношении создания эффективных катализаторов роста и синтеза материалов различной структуры. Работа полностью соответствует всем критериям «Положения о порядке присуждения ученых степеней», утвержденного постановлением Правительства РФ от 24 сентября 2013 г. № 842 и требованиям ВАК, предъявляемым к диссертациям на соискание ученой степени кандидата химических наук, а ее автор, Лобяк Егор Владимирович, заслуживает присуждения искомой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.04 – «физическая химия».

Доктор химических наук,
Старший научный сотрудник
Лаборатории экологического катализа
ФГБУН Институт катализа им. Г.К. Борескова
Сибирского отделения РАН

14.02.2019

630090 г. Новосибирск,
проспект Лаврентьева, 5,
Тел. 8 (383)3269552,
e-mail: pod@catalysis.ru

Подъячева Ольга Юрьевна

Подпись Подъячевой О.Ю. заверяю

Ученый секретарь Института
катализа СО РАН

Доктор химических наук,

профессор РАН



Козлов Денис Владимирович