

ОТЗЫВ

на диссертационную работу Жигалиной В.Г. «Структура углеродных метананотрубок и нанокompозитов на углеродных носителях по данным электронной микроскопии», представленную на соискание учёной степени кандидата физико-математических наук по специальности 01.04.07 – физика конденсированного состояния

Диссертационная работа Жигалиной В.Г. посвящена исследованиям структуры одностенных углеродных нанотрубок (ОСУНТ), заполненных различными кристаллами, и нанокompозитов на основе ОСУНТ, сажи и углеродных нановолокон (УНВ) с применением методов просвечивающей электронной микроскопии и интерпретацией полученных данных на основе моделирования, а также методов анализа свойств каталитических систем. Она состоит из введения, пяти глав, выводов и списка литературы из 172 наименований. Ее содержание изложено на 149 страницах, включая 100 рисунков и 10 таблиц.

Во введении диссертации обоснована актуальность выполненного исследования структуры углеродных метананотрубок и нанокompозитов, а также установления ее влияния на их электрофизические и электрохимические свойства, обоснован выбор электронно-микроскопических методов исследования и электронных микроскопов, необходимых для их проведения, приведены цели и задачи, сформулированы научная новизна и основные положения, выносимые на защиту, описана практическая значимость работы, охарактеризован личный вклад автора, представлены сведения об апробации работы и основных публикациях.

Исследования одностенных углеродных нанотрубок, заполненных различными кристаллическими материалами, являются важными, с одной стороны, для понимания процессов роста кристалла в ограниченном объеме канала нанотрубки, влияния ее диаметра на эти процессы, а с другой стороны – метананотрубки, в том числе рассмотренные в диссертации *1DCuI@OCVHT* могут обладать свойствами, позволяющими их использовать в качестве элементов в нанoeлектронике. Большой интерес для создания водородных топливных элементов, являющихся одним из альтернативных источников энергии,

представляют функционализированные и декорированные метананотрубки и нанокompозиты, которые могут использоваться в электрокаталитических и газодиффузионных слоях этих элементов. Для детального изучения структуры нанотрубок и нанокompозитов, определяющей их физические свойства, необходимо применение самых современных методов просвечивающей электронной микроскопии. Возможности этих методов в последнее время существенно расширились благодаря созданию приборов с коррекцией аберраций объективной линзы, обеспечивающих субангстремное разрешение. В силу сложности процесса формирования электронно-микроскопических изображений их корректная интерпретация во многих случаях возможна только на основе моделирования.

Первая глава представляет собой обзор литературных данных по тематике диссертации. В ней приведены сведения об одностенных углеродных нанотрубках, включая способы их получения и модификации, представлены сведения о топливных элементах и использования в них благородных металлов для создания каталитических слоев, а также рассмотрены методы современной электронной микроскопии, применяемые для исследования нанотрубок и нанокompозитов.

Вторая глава посвящена описанию использованных при выполнении работы материалов: одностенных углеродных нанотрубок и каталитических систем на основе нанокompозитов с платиной и палладием. В этой главе также приведены сведения о подготовке электронно-микроскопических образцов, использованных для исследований электронных микроскопах, программном обеспечении для моделирования и анализа электронно-микроскопических изображений.

В третьей главе приводятся результаты исследований структуры одностенных углеродных нанотрубок, которые заполнены одномерными кристаллами (*1Dкристалл@ОСУНТ*) соединений CoI_2 , CuI и TbBr_x .

Экспериментальные исследования выполнялись методами высокоразрешающей электронной микроскопии и просвечивающей растровой электронной микроскопии. Используя большой объем полученных электронных микрофотографий, для каждого из кристаллов выбирались изображения с характерными деталями контраста, которые использовались для идентификации кристаллической структуры. Ее моделирование выполнялось с помощью программы Diamond 3.0a, и полученные координаты атомов использовались для вычисления распределений интенсивности на электронно-микроскопических изображениях при различных дефокусировках объективной линзы. Сравнение расчетных и экспериментальных изображений проводилось на основе визуального сопоставления характерных особенностей контраста на этих изображениях.

Для всех трех систем выявлено влияние диаметра углеродной нанотрубки на кристаллическую структуру, для $1D(3D)CuI@OCYHT$ и $1DTbBrx@OCYHT$ обнаружены качественные изменения структуры кристаллов, возникающие при увеличении диаметра нанотрубок.

В четвертой главе представлены результаты исследований структуры метананотрубок Pt/полимер/ОСУНТ с полимером ПДДА (полидиаллилдиметиламмония хлорид) и ПСС (полимером полистиролсульфоновой кислоты) и нанокompозитов Pt-Pd/сажа для модельных каталитических систем. Используя методы просвечивающей и просвечивающей растровой электронной микроскопии, рентгеновского энергодисперсионного микроанализа, была изучена структура и оценены размеры частиц платины, характер распределения этих частиц на поверхности углеродных материалов и частиц палладия. Структурные данные сопоставлены с зависимостями токов окисления, характеризующими каталитическую активность.

В пятой главе представлены результаты исследований нанокompозитов на основе декорированных платиной углеродных нановолокон (Pt/УНВ). Методами просвечивающей электронной микроскопии изучалась исходная структура УНВ, полученных методом электроспиннинга из полиакрилонитрила (ПАН) и смеси полимеров ПАН-ПВП (поливинилпирролидон), ее изменения после отжига, приводящие к графитизации УНВ, и после нанесения на графитизированные УНВ платины при различных условиях. Приведены результаты тестирования нанокompозитов в качестве каталитических слоёв электродов мембранно-электродного блока топливного элемента.

Характеризуя диссертационную работу в целом, следует отметить, что она представляет собой законченное, выполненное на высоком уровне исследование. В ней получены новые результаты о структуре нанокompозитов на основе углеродных материалов, представляющих интерес для применения в нанoeлектронике и для создания топливных элементов. Основными из них являются:

1. Установлена структура, идентифицированы дефекты 1D кристаллов CoI_2 , CuI , $TbBrx$, кристаллизованных внутри каналов одностенных нанотрубок, и продемонстрировано, что диаметр ОСУНТ влияет на структуру 1D кристалла $TbBrx$.

2. Показано, что в ОСУНТ, заполненных CuI , при их диаметрах, меньших порогового значения 2 нм, формируются кубические модификации 1D кристалла CuI , а при диаметрах, превышающих это значение, - 3D кристалл.

3. Для нанокompозитов Pt-Pd/C представлена модель эволюции структуры биметаллической системы Pt-Pd при изменении количества Pt и показано, что в такой

системе максимальный каталитический эффект достигается при минимальном количестве Pt ($\sim 0.5-4.0 \text{ мкг} \times \text{см}^{-2}$).

4. Установлены структура, морфология, оценены размеры наночастиц платины, нанесенной различными способами на углеродные нановолокна ПАН-матов и являющейся катализатором.

Экспериментальные и расчетные результаты диссертационной работы получены при непосредственном участии ее автора. Экспериментальные исследования выполнялись с применением хорошо апробированных и обладающих высокой степенью достоверности методов растровой и просвечивающей электронной микроскопии. Для обработки экспериментальных данных и моделирования использовались известные методы и программные пакеты. Основные результаты и научные выводы основываются на взаимодополняющих экспериментальных данных, которые в наиболее важных случаях подкреплены результатами моделирования.

Основные научные положения и результаты диссертации опубликованы в 41 работе, включая 26 тезисов докладов на различных конференциях и симпозиумах и 15 статей, 9 из которых входят в список реферируемых журналов ВАК.

В диссертационной работе имеется ряд недочетов, перечисленных ниже.

1. Визуальное сопоставление экспериментальных и расчетных микрофотографий при исследовании заполненных кристаллами одностенных углеродных нанотрубок следовало дополнить компьютерным сравнением распределений интенсивности на изображениях. Такое сравнение способствовало бы объективности обоснования приведенных значений дефокусировок для экспериментальных микрофотографий и, возможно, позволило бы уточнить параметры моделей заполняющих нанотрубки кристаллов.

2. При исследовании наночастиц платины, нанесенных на поверхность углеродных нановолокон ПАН-матов различными способами, оценка средних размеров была выполнена только для частиц сферической формы, хотя и не описано, каким образом она проводилась. Для частиц вытянутой формы, которые, как следует из представленных данных, могут существенно влиять на каталитическую активность, статистические данные об их характерных размерах не представлены, остается также неясным, какова относительная доля таких частиц для различных случаев.

Отмеченные недостатки не влияют на значимость полученных в диссертационной работе результатов и ее общую положительную оценку.

Текст автореферата полностью отражает содержание диссертации.

Диссертационная работа Жигалиной В.Г. полностью удовлетворяет всем требованиям, предъявляемым ВАК к диссертациям на соискание ученой степени кандидата физико-математических наук по специальности 01.04.07 – физика конденсированного состояния, и ее автор заслуживает присуждения ему искомой степени.

Официальный оппонент,
доктор физико-математических наук, профессор,
заведующий кафедрой общей физики
Национального исследовательского университета «МИЭТ»

Н.И. Боргардт

Подпись Николая.Ивановича Боргардта заверяю,
ученый секретарь МИЭТ,
кандидат технических наук, профессор



Н.М. Ларионов

Сведения о месте работы оппонента:

124498, г. Москва, г. Зеленоград, площадь Шокина, дом 1.

Национальный исследовательский университет «МИЭТ»

Заведующий кафедрой общей физики

Телефон: (499) 720-85-58

Электронная почта: borgardt@miee.ru