

«УТВЕЖДАЮ»

Директор  
Учреждения Российской академии наук  
Института физики твердого тела РАН  
Член-корреспондент РАН, профессор



/В.В.Кведер/

2015 г.

## О Т З Ы В

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

Диссертационная работа Жигалиной В.Г. посвящена исследованию структуры, а также электрофизических и электрохимических свойств метананотрубок и нанокompозитов несколько типов. Объектами исследования были заполненные метананотрубки 1Dкристалл@ОСУНТ (1Dкристалл –  $\text{CoI}_2$ ,  $\text{CuI}$ ,  $\text{TbBr}_x$ ) разного диаметра, нанокompозиты на основе одностенных углеродных нанотрубок (ОСУНТ), сажи и углеродных нановолокон (УНВ) ( $\text{Pt}$ /полимер/ОСУНТ,  $\text{Pt-Pd/C}$ ,  $\text{Pt/УНВ}$ ). В работе ставилась задача получения данных о структуре этих объектов и определения электрофизических и электрохимических свойств, от нее зависящих. Поскольку объекты имеют экстремально малые поперечные размеры и многообещающие физико-химические свойства, можно ожидать их успешного применения в нанотехнологиях. Для некоторых нанокompозитов подобного типа уже существуют примеры использования в качестве полевых эмиттеров, материалов для каталитических слоев топливных элементов и др. С этой точки зрения **актуальность** работы не вызывает сомнения.

Диссертационная работа состоит из введения, пяти глав с выводами и списком литературы. В **первой** главе приведён обзор литературы. Описаны особенности структуры ОСУНТ, способы их получения, приведена классификация метананотрубок и области их применения, а также современные методы исследования структуры таких материалов. В **второй** главе описаны особенности методик получения объектов и методы их исследования. Здесь следует отметить, что наноразмеры объектов потребовали использования для структурных исследований самого современного электронно-микроскопического оборудования, в том числе позволяющего получать атомарное разрешение и данные о фазовом и элементном составе нанообъектов. В этой главе

приводится описание используемых приборов и тех задач, для решения которых оно предназначено. Дано описание компьютерных программ и операций, используемых для моделирования структур и изображений. **Новые результаты**, полученные диссертантом приведены в главах 3-5, в которых последовательно и логично представлены данные, касающиеся заполненных метананотрубок 1Dкристалл@ОСУНТ (1Dкристалл –  $\text{CoI}_2$ ,  $\text{CuI}$ ,  $\text{TbBr}_x$ ) разного диаметра, нанокомпозитов на основе одностенных углеродных нанотрубок (ОСУНТ), сажи и углеродных нановолокон (УНВ) ( $\text{Pt/полимер/ОСУНТ}$ ,  $\text{Pt-Pd/C}$ ,  $\text{Pt/УНВ}$ ).

**В третьей главе** представлены результаты исследований структуры заполненных мстананотрубок 1Dкристалл@ОСУНТ (1D кристалл =  $\text{CoI}_2$ ,  $\text{CuI}$  и  $\text{TbBr}_x$ ). Диссертантом было выдвинуто обоснованное предположение, что специфика фазовых превращений в канале нанотрубки определяется наличием или отсутствием места для роста кристалла. По высокоразрешающим электронно-микроскопическим (ВРЭМ) изображениям была определена структура нанокристаллов  $\text{CoI}_2$  в каналах ОСУНТ диаметром 1.3-1.4 нм и показано, что решетка образующейся фазы может быть искажена из-за недостатка свободного пространства в канале. По ВРЭМ-изображениям было обнаружено, что в нанокомпозитах  $\text{CuI@ОСУНТ}$  наблюдается фазовое превращение 1D  $\text{CuI}$  из  $\gamma$  в  $\alpha$ -фазу. Исследование нанокристаллов, формирующихся в трубках с диаметром  $D \geq 2.0$  нм, показало, что решетка и ориентация кристалла относительно ОСУНТ сохраняются, однако наблюдается образование дополнительных рядов атомов. Таким образом, внутри ОСУНТ большего диаметра происходит радиальный рост и образуется 3D кристалл. Обнаружены фазовые переходы и одной кубической модификации  $\text{CuI}$  в другую. В метананотрубках 1D $\text{TbBr}_x$ @ОСУНТ определено существование трех вариантов структур, отличающихся количеством атомов брома на ячейку. Структура наиболее полной ячейки кристалла в ОСУНТ с  $D \geq 1.4$  нм описывается тетрагональной анионной подрешеткой брома. Были проведены исследования с помощью Рамановской спектроскопии, установлено влияние заполнения ОСУНТ 1D кристаллами на электронную структуру нанотрубки. На основании изменения спектров, полученных от пустых и заполненных нанотрубок, заключено, что после заполнения метананотрубки проявляют полупроводниковые свойства.

**В четвертой главе** приведены результаты исследований структуры метананотрубок  $\text{Pt/полимер/ОСУНТ}$  с полимером ПДДА (полидиаллилдиметиламмония хлорид) и ПСС (полимером полистиролсульфоновой кислоты) и нанокомпозитов  $\text{Pt-Pd/сажа}$ . На основании полученных изображений с субангстремным разрешением сделан вывод о том, что тяжи ОСУНТ окружены полимером ПДДА, образуя места стыковки молекул полимера со стенками трубок. Представлены результаты измерения физико-химических

свойств полученных материалов. Полученные зависимости стационарных токов окисления свидетельствуют о том, что все композиты имеют более высокую каталитическую активность, чем коммерческий катализатор Pt, а наилучшими свойствами обладает нанокompозит с полимером ПСС. При исследовании биметаллических нанокompозитов Pt-Pd на саже установлено, что их структура зависит от количества Pt. Представлена схема эволюции нанокompозита.

**В пятой главе** приведены результаты исследований структуры нанокompозитов на основе декорированных углеродных нановолокон (Pt/УНВ). Показано, что исходные ПАН-маты состоят из нановолокон из смеси полимеров ПАН-ПВП (поливинилпирролидон) средним диаметром 150 нм, после отжига при  $T = 1200\text{ }^{\circ}\text{C}$  происходит частичная их графитизация без изменения формы. Графитизация увеличивает пористость, проводимость и термическую стабильность в 3-5 раз и формирует рельефную поверхность волокон, что приводит к образованию сплошного и более равномерного покрытия частицами платины. Украсили работу и наглядно продемонстрировали изменения структуры волокон изображения, полученных методом электронной томографии.

Исследованные нанокompозиты были успешно протестированы в качестве электродов мембранно-электродного блока как анодов, так и катодов и было показано, что в ряде случаев характеристики сравнимы с эталонными. Для сравнения использовали электроды фирмы BASF. При использовании нанокompозитов, содержащих столбчатую платину, ячейка работает при повышенных температурах ( $180\text{ }^{\circ}\text{C}$ ), а загрузка платины уменьшается в 2.5 раза. Полученные результаты позволяют говорить о создании нового прототипа газодиффузионных электродов на основе композитов – платинированных электроспиннинговых УНВ для высокотемпературного водородно-воздушного ТЭ.

Данные результаты определяют, в частности, и высокую **практическую значимость** работы.

В целом, следует отметить, что диссертация выполнена на очень высоком методическом уровне. Для характеристики структуры использованы такие виды просвечивающей электронной микроскопии, как высокоразрешающая с субангстремным разрешением (использующая корректоры сферической аберрации, большеугловой темнопольный кольцевой детектор для получения контраста, определяемого атомным номером элемента (Z-контраст)), сканирующая с микроанализом в геометрии «на просвет» электронно-микроскопическую томографию. Для анализа изображений осуществлялось их компьютерное моделирование, в необходимых случаях производилась фильтрация изображений. Такие методы позволили получить качественные изображения

микроструктуры и сделать **достоверные** выводы о строении сложных объектов, изучаемых диссертантом.

Диссертация, естественно, не свободна от недостатков, но связаны они, главным образом, не с полученными результатами, а с их представлением.

Замечания.

1. В главе 1 диссертации приведен достаточно полный литературный обзор. Однако он выглядит недостаточно связанным с проводимыми диссертантом исследованиями. Из него непосредственно не вытекает важность и необходимость проводимых автором исследований и обоснованность применения используемых методов для изучения рассматриваемых в диссертации объектов, недостаточно четко прослежена связь между литературными данными и задачами исследования.

2. Имеются погрешности в оформлении этой очень красивой работы. Так на микрофотографиях структуры, изображенной на рисунках 3.1-3.3, 3.6-3.8, 3.10-3.12, 3.21 отсутствует масштабная метка, что вносит неопределенность в их восприятие.

3. В диссертации очень часто используются сокращения, и аббревиатуры, например, ВРЭМ, ПРЭМ на русском языке или, например, HAADF, STEM на английском. В ряде случаев из-за обилия сокращений трудно понять, о чем идет речь, тем более, что некоторые из этих аббревиатур на разных языках обозначают одно и то же (например, ПРЭМ и STEM).

Вышеуказанные недочеты, однако, не подвергают сомнению новизну, достоверность и актуальность полученных результатов и не носят принципиального характера.

В целом, диссертационная работа Жигалиной В.Г. представляет собой самостоятельное и завершенное исследование, выполненное на самом современном уровне. Основные результаты и положения, выносимые на защиту, неоднократно обсуждались на международных и Российских конференциях и хорошо известны специалистам. Диссертация основана на результатах, достаточно полно опубликованных в ведущих отечественных журналах. Автореферат полно и правильно отражает содержание диссертации.

В заключении необходимо отметить, что диссертационная работа «Структура углеродных метананотрубок и нанокompозитов на углеродных носителях по данным электронной микроскопии» удовлетворяет требованиям, установленным Постановлением Правительства РФ № 842 «О порядке присуждения ученых степеней» от 24.09.2013 к диссертациям на соискание ученой степени кандидата физико-математических наук, а ее автор - Жигалина Виктория Германовна заслуживает присуждения ученой степени

кандидата физико-математических наук по специальности 01.04.07 – физика конденсированного состояния.

Научный доклад по диссертация заслушан и обсужден на расширенном заседании семинара ИФТТ РАН «Фазовые превращения при атмосферном и повышенных давлениях» 11 ноября 2015 года (Протокол № 53 ). Отзыв утвержден на заседании Ученого Совета ИФТТ РАН 16 ноября 2015 года, протокол № 20.

Отзыв составил  
доктор физ.-мат. наук, профессор,  
заведующий лабораторией структурных исследований РАН  
Телефон: 8 4965224689  
E-mail: [aronin@issp.ac.ru](mailto:aronin@issp.ac.ru)

Аронин Александр Семёнович

Руководитель семинара «Фазовые превращения при атмосферном и повышенных давлениях»  
доктор физ.- мат. наук, профессор, гл. н.с. лаборатории структурных исследований  
Телефон: 8 4965228303  
E-mail: [suvorov@issp.ac.ru](mailto:suvorov@issp.ac.ru)

Суворов Эрнест Витальевич

142432, г. Черноголовка, Московская область, ул. Академика Осипьяна, д. 2,

Институт физики твердого тела РАН.

Телефон: 8 496 522-19-82, +7 906 095 4402

E-mail: [adm@issp.ac.ru](mailto:adm@issp.ac.ru)

*Подписи Аронина А.С. и Суворова Э.В.  
заверены зав. ОК Рун (О.А. Вильямов)*

