

ОТЗЫВ ОФИЦИАЛЬНОГО ОППОНЕНТА

на диссертацию Живулина Дмитрия Евгеньевича «Структура и физико-химические свойства допированных азотом графитоподобных материалов», представленную на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.4. Физическая химия

Актуальность темы исследования

Диссертационное исследование Живулина Дмитрия Евгеньевича посвящено изучению структуры и свойств продуктов совместного термолиза различных видов пека с меламинам. Согласно представленным экспериментальным данным, в работе были получены материалы со слоистой, подобной графиту структурой, легированные атомами азота. Введение атомов азота в углеродные материалы позволяет в значительной мере изменять их функциональные свойства: электропроводность, пористость, гидрофильность. Предложенный в работе метод получения углерод-азотных материалов позволяет варьировать концентрацию азота от 0 до 22 массовых процентов; показано влияние концентрации атомов азота на физико-химические свойства синтезированных образцов. Возможность получения таких материалов позволит направленно создавать материалы с заданными характеристиками. Тема исследования является актуальной, поскольку разработанный метод модификации углеродных материалов позволит значительно улучшить рабочие параметры создаваемых на их основе электрохимических устройств, таких как аккумуляторы и двойнослойные конденсаторы (суперконденсаторы).

Научная новизна и практическая значимость результатов работ

Научная новизна представленной работы заключается в следующем. Впервые предложен метод получения углерод-азотных материалов путем совместного термолиза смеси различных видов пека и меламина, а также фенолфталеина и меламина. Показано, что при использовании разработанной методики можно получать материалы с концентрацией атомов азота вплоть до

22 массовых процентов. Предложен и апробирован метод измерения концентрационных и температурных зависимостей электрического сопротивления порошкообразных углерод-азотных материалов с целью изучения влияния степени легирования атомами азота на их свойства.

К практической значимости относится разработка нового способа получения углерод-азотных материалов с применением доступных прекурсоров. В рамках проводимых исследований была разработана измерительная ячейка для изучения электрических свойств порошкообразных материалов, которая может быть использована в дальнейших экспериментах.

Содержание диссертации

Диссертационная работа состоит из введения, 5 глав, заключения, библиографического списка. Общий объем работы с приложениями составляет 146 страниц, 60 рисунков, 14 таблиц. Список литературы содержит 203 наименования.

Во введении описывается актуальность работы, формулируется цель, для достижения которой формулируются задачи, излагается научная новизна и практическая значимость полученных результатов, излагаются положения, выносимые на защиту, описывается методология и методы исследования, приводится апробация работы и личный вклад автора.

Первая глава посвящена обзору литературы по теме диссертационного исследования. Приведено описание структуры графитируемых и не графитируемых углеродных материалов, методы получения графита и стеклоуглерода. Приведена классификация углерод-азотных материалов с различным стехиометрическим соотношением C/N. В обзоре показаны различные способы получения углерод-азотных материалов, а также наиболее часто используемые физико-химические методы их исследования.

Во **второй главе** описаны методики, используемые для изучения химического состава, структуры и свойств полученных материалов. Перечислено применяемое оборудование и его характеристики. Приведено

описание программного обеспечения и метода моделирования структуры полученных материалов.

В **третьей главе** подробно описана методика и условия получения всех образцов материалов; приведены основные химические реакции, протекающие в процессе синтеза. Приводится описание оборудования, используемого для синтеза.

В **четвертой главе** представлены результаты комплексного исследования структуры и состава всех полученных образцов материала. Проведен химический анализ всех элементов, рассчитаны соотношения углерода и азота, построены графики изменения химического состава в зависимости от массовой доли пека в исходной смеси. По данным РФЭС установлено наличие четырех типов окружения атома азота. По данным ИК-спектроскопии качественно подтверждено отсутствие амино- и цианогрупп в полученных материалах. На основе данных, полученных при помощи термического анализа, сделан вывод о существовании структурных элементов ПТИ в образцах с массовой долей пека 50-70 %. На основе полученных экспериментальных данных построены модели структуры азот-углеродных материалов, оптимизация которых проводилась методами молекулярной механики.

В **пятой главе** приведены результаты изучения физических, электрических и электрохимических свойств образцов полученных материалов. Изучено влияние концентрации азота на электрическое сопротивление образцов. Исследованы температурные зависимости электрического сопротивления для образцов с различной концентрацией азота. Определено влияние концентрации азота в материале на величину энергии активации электропроводности. Изучено влияние концентрации азота на плотность образцов. Полученный материал апробирован в качестве материалов анода двойнослойных конденсаторов.

В **заключении** приведены выводы и обобщения, сформулированные в ходе выполнения диссертационной работы.

Замечания

1. В диссертации для синтеза углерод-азотных материалов в качестве источника углерода использовались четыре различных вида пека (среднетемпературный каменноугольный, высокотемпературный каменноугольный, нефтяной и сланцевый пеки). Однако для них не приведены никакие характеристики, кроме диапазона температур размягчения. В литобзоре представлена некоторая обобщенная информация о пеках, однако нет никакой конкретной информации именно об используемых исходных веществах. Происхождение, откуда были получены исходные пеки, их состав является немаловажным в настоящем исследовании. Возможность использования пеков, полученных из отходов производства, для создания материалов для суперконденсаторов позволило бы решить ряд экономических и экологических задач.

2. В связи с предыдущим замечанием стоит отметить, что данные химического анализа ни исходных материалов, ни полученных образцов не учитывают возможное содержание примесей серы в исходных пеках.

3. Из представленной диссертации непонятно, почему в качестве альтернативного пеку исходного вещества использовался фенолфталеин. Наличие гетероатомов кислорода в конечных материалах является нежелательным, а фенолфталеин содержит около 20% кислорода в своем составе.

4. Соискателем предложены модели полученных углерод-азотных материалов, в которой определены межплоскостные расстояния, наличие «сшивок» и различных типов дефектов. Следовало бы сопоставить рассчитанные межслоевые расстояния с экспериментальными данными рентгенофазового анализа. Это выгодно подчеркнуло бы точность проведенного моделирования.

5. В тексте диссертации химический состав полученных образцов материалов определялся двумя методами – при помощи CHNS анализа и при использовании рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии. Соискатель приводит таблицы с количественным содержанием элементов то в массовых процентах, то в атомных. Более уместно было бы использовать только атомное содержание химических элементов, так как именно оно используется для установления соотношения N/C, N/H, а также при создании модели.

6. Диссертация содержит ряд стилистических и пунктуационных ошибок. В тексте также присутствуют повторения слов и предложений; неудачно использованные термины (например, «фаза, родственная графиту»). В таблице 4.6 в пп. 4, 5, 6, приведенное совокупное содержание элементов в образце не равно 100%.

Перечисленные замечания не являются принципиальными и не влияют на положительную оценку работы. В целом, диссертационная работа производит хорошее впечатление объемом проведенного исследования, оригинальностью подхода и полнотой.

Достоверность и обоснованность результатов работы

Достоверность результатов исследований подтверждается использованием современных физико-химических методов анализа и соответствием полученных результатов литературным данным. Опубликованные работы (статьи в журналах ВАК) полностью отражают содержание и основные выводы диссертационного исследования.

Диссертационная работа Живулина Дмитрия Евгеньевича на тему «Структура и физико-химические свойства допированных азотом графитоподобных материалов» выполнена на высоком научном уровне, содержит новые фундаментальные и практически значимые результаты. Диссертационная работа полностью соответствует требованиям п. 9-14 Положения о присуждении ученых степеней, утвержденного постановлением Правительства РФ от 24.09.2013 г. №842, а ее автор заслуживает присуждения

ученой степени кандидата химических наук по специальности
1.4.4. Физическая химия.

Официальный оппонент:

Научный сотрудник лаборатории химии обменных кластеров Федерального государственного бюджетного учреждения науки «Институт общей и неорганической химии имени Н.С. Курнакова» Российской академии наук, кандидат химических наук.


Иони Юлия Владимировна

Даю согласие на обработку моих персональных данных


Иони Юлия Владимировна

Кандидат химических наук (по специальности
1.4.1. (02.00.01) – Неорганическая химия)

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки «Институт общей и неорганической химии имени Н.С. Курнакова» Российской академии наук

Адрес места работы: 119991, Москва, Ленинский проспект, д.31

Контактные данные:

Телефон: 8 (926) 117-52-61

E-mail: acidladj@mail.ru

Дата составления отзыва: «22» августа 2024

