

## 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

### *1. Актуальность темы диссертационного исследования*

Диссертационная работа Живулина Д.Е. посвящена синтезу и детальному исследованию углеродных графитоподобных материалов, допированных азотом. Подобные материалы широко применяются в различных областях науки и техники. Введение азота в структуру углерода, особенно в значимых количествах, представляет огромный практический интерес. В этом случае, характеристики получаемых материалов могут варьироваться в широком диапазоне, что значительно расширяет области их практического применения. В частности, азотсодержащие углеродные структуры нашли эффективное применение в качестве носителей катализаторов, а также компонентов композитных материалов с улучшенными эксплуатационными характеристиками. Перспективным направлением является разработка новых материалов для решения актуальных задач энергетики, что позволит обеспечить переход к экологически чистой и ресурсосберегающей энергетике, а также формирование новых источников, способов транспортировки и хранения энергии. Таким образом, актуальность темы диссертационного исследования не вызывает сомнений. Среди основных достоинств работы можно отметить систематический подход к планированию и проведению исследований. Автором было синтезировано несколько серий образцов углеродных графитоподобных материалов, исходным сырьем для которых служили четыре вида пека (среднетемпературный каменноугольный, высокотемпературный каменноугольный, нефтяной и сланцевый) и фенолфталеин. В качестве источника азота был выбран меламин. Для каждой серии образцов соотношение компонентов было изучено в максимально широком интервале. Все полученные материалы были детально исследованы представительным набором физико-химических методов.

### *2. Научная новизна полученных результатов*

Диссертационная работа характеризуется достаточным уровнем научной новизны. Так, например, углерод-азотные материалы с переменным содержанием азота были впервые получены с применением метода термолиза гомогенного расплава различных пеков или фенолфталеина и меламина. Автору удалось синтезировать однофазные материалы с концентрацией азота до 22 масс. %. Помимо этого, автором была предложена и успешно апробирована новая

методика измерения концентрационных и температурных зависимостей электрического сопротивления для порошкообразных углеродных материалов.

### ***3. Практическая значимость результатов работы, значимость результатов для науки***

Диссертационная работа Живулина Д.Е. имеет теоретическую и практическую значимость. Автором получен ряд зависимостей физико-химических и электрофизических свойств углеродных графитоподобных материалов, допированных азотом, от соотношения компонентов на стадии синтеза. Разработан новый метод получения графитоподобных углерод-азотных материалов, не требующий сложного оборудования. Полученные материалы являются перспективными для создания высокоэффективных двухслойных суперконденсаторов.

Результаты диссертации могут быть востребованы в организациях, выполняющих прикладные разработки по синтезу новых углеродных материалов (АО «Красноярскграфит», АО «НИИграфит», ТГТУ).

### ***4. Оценка содержания и оформления диссертации***

Диссертационная работа, состоящая из введения, пяти глав, выводов, списка использованных источников и приложения, изложена на 146 страницах машинописного текста. Работа содержит 60 рисунков и 13 таблиц. Количество оригинальных источников в списке литературы составляет 198.

Во *введении* автор обосновывает актуальность работы, связанную с потребностью в разработке новых материалов, перспективных для использования в современных суперконденсаторах. Далее автор формулирует цель и задачи диссертационного исследования, научную новизну, практическую ценность и реализацию результатов работы, описывает методологию и методы исследования, дает оценку степени достоверности полученных результатов, обозначает личный вклад соискателя и апробацию работы, а также приводит научные положения, выносимые на защиту.

*Первая глава*, представляющая собой литературный обзор, посвящена рассмотрению способов получения и свойств углеродных материалов с высоким содержанием азота. В первом разделе главы описана структура углеродных материалов, представлена информация о процессе производства графита из нефтяных и пековых коксов, уделено внимание получению стеклоуглерода. Второй раздел главы сфокусирован на углерод-азотных материалах. Автор детально описывает структуру таких материалов, методы их получения, а также зависимости некоторых их свойств от соотношения C/N. В кратком третьем разделе рассмотрены виды дефектов, возникающих в структуре углерод-азотных

материалов. В четвертом разделе представлен анализ описанных в литературе методов исследования углерод-азотных материалов, которые включают микроскопию, рентгеновскую дифракцию, ИК-спектроскопию, фотоэлектронную спектроскопию и синхронный термический анализ. Следует отметить, что представленная в данном разделе информация была впоследствии использована при интерпретации и обсуждении результатов, полученных самим автором. Завершает главу раздел, посвященный обзору литературы в части применения углерод-азотных материалов в качестве анодов суперконденсаторов. На основании проведенного литературного обзора автор формулирует постановку задачи исследования.

Во *второй главе* описаны методы исследования, использованные в работе. Фазовый состав образцов был изучен методом рентгенофазового анализа. Для исследования морфологии поверхности образцов автор задействовал сканирующую электронную микроскопию. Химический состав был определен при помощи CHNS анализатора. Прецизионное исследование химического состава проведено при помощи рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии. Локальная структура образцов изучена методом ИК-спектроскопии. Особенности термолиза образцов исследованы методом синхронного термического анализа. Помимо этого, автор исследовал ряд физических свойств образцов (плотность, концентрационные и температурные зависимости сопротивления), а также провел электрохимические исследования. Последний раздел главы посвящен описанию методов моделирования структуры синтезированных материалов.

В краткой *третьей главе* описаны используемые реактивы и методика синтеза углерод-азотных материалов, а также результаты гравиметрического исследования.

*Четвертая глава* посвящена детальному исследованию состава, структуры и морфологии полученных углерод-азотных материалов в зависимости от соотношения исходных компонентов. Установлена концентрационная область, в которой образуются однофазные углерод-азотные материалы. Показано, что морфология поверхности образцов с изменением массовой доли пека и температуры обработки для всех серий меняется схожим образом. При проведении количественного элементного анализа установлено, что максимальная концентрация водорода наблюдается в образцах, приготовленных из сланцевого и нефтяного пеков. По результатам исследования методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии показано наличие трех разных типов атомов азота и четырех разных типов атомов углерода в однофазных образцах. Показано, что пиридиноподобные группировки доминируют во всех образцах. Данные ИК-спектроскопии позволили заключить, что однофазные

образцы отличаются крайне слабыми полосами поглощения, что говорит об их высоко-разупорядоченной структуре. Результаты термоанализа подтвердили, что образцы, приготовленные из смесей с содержанием пека 50-100 масс. %, образуют углерод-азотные материалы со слоистой структурой, близкой к графиту. На основании проведенных исследований автором проведено моделирование структуры и предложены брутто-формулы полученных материалов.

В завершающей *пятой главе* диссертации изучено влияние азота на плотность, удельное электрическое сопротивление, ширину запрещенной зоны и электрофизические свойства углерод-азотных материалов. Установлено, что увеличение концентрации азота от 1 до 22 масс. % снижает электрическое сопротивление углерод-азотных материалов на 2–3 порядка. Температурная зависимость сопротивления образцов, измеренная по вновь разработанной методике для порошкообразных углеродных материалов, соответствует полупроводниковому типу с энергией активации 0.3–1.1 эВ. Показаны преимущества углерод-азотного материала с содержанием пека 80 % при его использовании в качестве электродного материала для двухслойного конденсатора.

В *выводах* автор приводит обобщение результатов, полученных в ходе выполнения диссертационного исследования.

### **5. Вопросы и замечания**

К работе имеется ряд вопросов и замечаний:

1. Во введении не выделен раздел «Степень разработанности темы диссертационного исследования». Известно ли автору о схожих исследованиях, проводимых в России или за рубежом?
2. В чем различия серий 1 и 2 для системы фенолфталеин и меламин после термообработки при 500 °С (Рис. 3.2в)? Что означает массовая доля пека или ФФТ, равная 0? Если в этих случаях загружался только меламин, то с чем связаны различия в остатках массы после термообработки при 500 °С (Рис. 3.2а и 3.2в)?
3. Автор пишет, что с увеличением массовой доли пека потеря массы образцов снижается. Однако представленные зависимости не являются линейными и имеют более сложный характер. В частности, при массовой доле сланцевого пека 50% наблюдается максимальная потеря массы. С чем это связано?
4. Автор пишет, что уширение рентгеновского максимума при угле  $2\theta$  27,5 ° с увеличением массовой доли пека свидетельствует об увеличении степени упорядоченности слоев в нитриде углерода. Скорее всего, это говорит об обратном.

5. Автор пишет, что для образцов, приготовленных из чистых пеков, не содержащих меламина, характерен процесс гравитации. Не ясно, что имеется ввиду.
6. Автор пишет: «Концентрация водорода в образце, приготовленном без добавления пека, после термической обработки 500 °С составляет 1,78 %, что практически совпадает со значением, полученным для всех серий образцов, в которых массовая доля пека соответствует 50 %. Очевидно, что данная концентрация соответствует минимальному содержанию водорода, возможному для образцов, термическая обработка которых проводилась при температуре 500 °С.» На самом деле, концентрация водорода варьируется для разных пеков от 1.64 до 2.08 масс. %, т.е. 1.78 масс. % не является минимальным.
7. На Рис. 4.13 представлены очень противоречивые данные. Из рисунка следует, что после термообработки при 500 °С образцы без добавления меламина содержат ~95 масс. % азота и ~5 масс. % углерода. Не ясно, откуда взялся азот и куда пропал углерод.
8. С чем связаны расхождения численных данных, представленных в Таблице 5.1 и на рис. 5.5в?
9. В первой главе диссертации автор пишет, что есть лишь незначительное количество публикаций, в котором концентрация азота в получаемых из меламиноформальдегидной смолы материалах при 500 °С достигает 39 масс. %. Можно ли достичь столь же высокие концентрации азота по методике, использованной в диссертационной работе?
10. Ряд замечаний носят технический характер:
- 10.1. В *Содержании* отсутствуют некоторые разделы. В частности, нет названия Главы 1, а сразу идут входящие в нее разделы.
  - 10.2. В списке аббревиатур для  $g-C_3N_4$  должно быть «графитоподобный нитрид углерода со структурой  $C_3N_4$ ».
  - 10.3. Не ясно, почему статья «Anomalous resistivity of heavily nitrogen doped graphitic carbon», опубликованная в журнале *Diamond and Related Materials*, отнесена к категории «Другие публикации».
  - 10.4. В списке цитируемой литературы содержатся дублирующие ссылки. В частности, дублями являются ссылки 78 и 96, 79 и 121, 106 и 203, 120 и 198, 148 и 197. Таким образом, общее количество оригинальных литературных источников составляет 198, а не 203.
  - 10.5. Несмотря на то, что общее число рисунков указано верно, в их нумерации есть ошибки. В частности, отсутствует рисунок 4.18, но два рисунка имеют номер 4.28.
  - 10.6. В тексте диссертации отсутствует таблица 4.7. таким образом, общее количество таблиц насчитывает 13.

- 10.7. Пунктуационные ошибки встречаются на стр. 20, 30, 52, 65, 69, 74, 91 и 104.
- 10.8. Опечатки встречаются на стр. 22, 29, 37, 38, 50, 51, 53, 57, 68, 85, 91, 106 и 116.
- 10.9. Для рисунка 1.9 не указаны литературные источники и не конкретизированы предшественники, подвергаемые термолизу.
- 10.10. Повтор текста обнаружен на стр. 64-65, а на стр. 68 встречается повтор предложения.
- 10.11. На рис. 2.4 неверно указана размерность  $\text{Ln}(R) - \text{Ом} \cdot \text{м}$ .
- 10.12. В тексте не дана расшифровка аббревиатуры ЭДП.

Сделанные замечания не снижают теоретической и практической значимости диссертационной работы. Представленные в диссертации материалы прошли апробацию на трех научных конференциях и опубликованы в 5 статьях в рецензируемых научных изданиях, получен один патент РФ. По своему содержанию диссертационная работа Живулина Дмитрия Евгеньевича «Структура и физико-химические свойства допированных азотом графитоподобных материалов» соответствует паспорту специальности 1.4.4. Физическая химия по п. 1. «Экспериментально-теоретическое определение энергетических и структурно-динамических параметров строения молекул и молекулярных соединений, а также их спектральных характеристик», п. 10 «Создание и разработка методов компьютерного моделирования строения и механизмов превращений химических соединений на основе представлений квантовой механики, различных топологических и статистических методов, включая методы машинного обучения, методов молекулярной механики и молекулярной динамики, а также подходов типа структура-свойства.» и п. 12 «Физико-химические основы процессов химической технологии и синтеза новых материалов».

#### ***6. Достоверность и обоснованность результатов работы***

Достоверность полученных автором экспериментальных результатов и обоснованность выносимых на защиту положений и выводов подтверждается использованием современных физико-химических методов исследования. Результаты проведенного исследования согласуются с экспериментальными данными, описанными в литературе.

Автореферат и опубликованные работы в полной мере отражают содержание и основные выводы диссертации.

## 7. Заключение

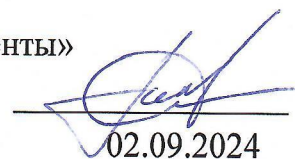
По объему и качеству выполненных исследований, актуальности поставленной цели, новизне, достоверности и научной обоснованности полученных результатов и выводов диссертационная работа Живулина Дмитрия Евгеньевича «Структура и физико-химические свойства допированных азотом графитоподобных материалов» является завершенной квалификационной научной работой. В диссертационной работе предложены подходы к синтезу новых графитоподобных углерод-азотных материалов с концентрацией азота до 22 масс. %.

Таким образом, диссертационная работа Живулина Дмитрия Евгеньевича «Структура и физико-химические свойства допированных азотом графитоподобных материалов» 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:

доктор химических наук, доцент,  
директор по развитию,

Закрытое акционерное общество «Нижегородские сорбенты»  
ВЕДЯГИН Алексей Анатольевич



02.09.2024

Контактные данные:

тел.: +7 (831) 411-54-37, e-mail: vedyagin@nsorbent.ru

Специальность, по которой официальным оппонентом  
защищена диссертация:

02.00.15 – Кинетика и катализ

Адрес места работы:

603074, г. Нижний Новгород, ул. Народная, д. 2а,

Закрытое акционерное общество «Нижегородские сорбенты»

(ЗАО «Нижегородские сорбенты»), администрация

тел.: +7 (831) 411-54-37, e-mail: vedyagin@nsorbent.ru

Подпись сотрудника ЗАО «Нижегородские сорбенты»

А.А. Ведягина удостоверяю:

И.о. начальника отдела кадров



Т.В. Когтина

02.09.2024