

УТВЕРЖДАЮ

И. о. директора Института
неорганической химии им. А.В.
Николаева Сибирского отделения
Российской академии наук, доктор
химических наук, профессор,



Коренев Сергей Васильевич

« 10 » января 2018 г.

ОТЗЫВ ВЕДУЩЕЙ ОРГАНИЗАЦИИ

на диссертацию Несова Сергея Николаевича

«Атомная и электронная структура композитов на основе многостенных углеродных нанотрубок и оксида олова, полученных с применением газофазного и ионно-плазменного методов», представленной на соискание ученой степени кандидата физико-математических наук по специальности 01.04.07 – Физика конденсированного состояния

Диссертационная работа Несова С.Н. «Атомная и электронная структура композитов на основе многостенных углеродных нанотрубок и оксида олова, полученных с применением газофазного и ионно-плазменного методов» посвящена изучению закономерностей формирования структуры композитов на основе массивов многостенных углеродных нанотрубок (МУНТ) и оксида олова, в зависимости от метода получения, вакуумной термической и ионной обработки.

Актуальность темы. Композиты на основе массивов МУНТ, декорированных слоями либо наночастицами оксида олова ($\text{SnO}_x/\text{УНТ}$), являются перспективным материалом для изготовления чувствительных элементов газовых сенсоров, рабочих электродов литий-ионных аккумуляторов и ряда других практических применений. Проблема формирования новых наноструктурированных композитных материалов, обладающих необходимой структурой и заданным набором физико-химических свойств, тесно связана с задачами по изучению процессов, протекающих при синтезе, и влияния предварительной и последующей обработки материала. Для понимания процессов транспорта зарядов, механические свойства и другие характеристики композитов необходимо корректное понимание взаимодействия внешней поверхности углеродных трубок с осажденным на неё оксидом металла. В связи с этим, тема диссертационной работы Несова С.Н., поставленная в ней цель и решаемые задачи являются актуальными и имеют значение для развития физики конденсированного состояния.

Научная новизна. В ходе выполнения диссертационного исследования Сергеем Николаевичем Несовым был получен ряд новых научных результатов. На качественном уровне были установлены основные закономерности формирования композитов SnO_x/МУНТ при использовании методов магнетронного распыления и химического газофазного осаждения (CVD) оксида олова на поверхность МУНТ. Определены основные механизмы трансформации структуры полученных композитов в условиях вакуумных термических обработок при различных температурах. Показано, что механизмы процессов, протекающих при вакуумной термообработке композитов, определяются структурой и химическим составом оксида олова, распределенного по поверхности углеродных нанотрубок. Впервые исследовано влияние предварительного облучения МУНТ ионами аргона на формирование композитов SnO_x/МУНТ при использовании метода газофазного осаждения. Изучено влияние структурных дефектов и функциональных групп, формируемых на внешних стенках МУНТ в результате ионной обработки, на особенности формирования структуры композитов SnO_x/МУНТ методом CVD.

Теоретическая и практическая значимость работы. Полученные результаты исследования структуры и химического состава композитов SnO_x/МУНТ в зависимости от метода формирования, предварительного ионного и последующего термического модифицирования расширяют базу научной информации о наноструктурированных композитных материалах и могут быть использованы при практической разработке методов синтеза и режимов модифицирования функциональных материалов для газовой сенсорики и технологии литий-ионных батарей. Установлено, что структура формируемых композитов определяется, в первую очередь, изменением структурно-химического состояния углерода в стенках МУНТ в процессе формирования композитов. Результаты проведенных исследований показали, что механизмы процессов, протекающих в композитах SnO_x/МУНТ в условиях вакуумных термообработок, определяются структурой и химическим составом оксида олова, а также степенью дефектности кристаллической структуры внешних стенок МУНТ. Показано, что облучение ионами аргона является эффективным методом функционализации поверхности МУНТ при формировании композитов методом CVD, способным повысить межфазную адгезию и позволяющим влиять на кристаллическую структуру и состав оксида олова в композитах. Таким образом, полученные в работе результаты, безусловно, обладают значимостью для развития индустрии наносистем и технологии получения и обработки функциональных наноматериалов.

Защищаемые положения отражают новизну и практическую ценность диссертационной работы, подтверждены публикациями в научных изданиях. Полученные результаты представлены в 21 работе, 12 из которых – статьи в

рецензируемых научных журналах, рекомендованных ВАК (в том числе 5 – в зарубежных научных журналах, индексируемых Web of Science и Scopus, 5 – в ведущем профильном российском журнале «Физика твердого тела», переводная версия которого индексируется Web of Science и Scopus), а также 9 публикаций в сборниках материалов конференций и других научных изданий.

Достоверность результатов работы. Достоверность полученных результатов и выводов обеспечивается корректной постановкой цели и задач исследования, надёжной статистикой экспериментов, использованием комплекса независимых методов анализа с применением сертифицированного современного оборудования и современных концепций анализа экспериментальных данных, согласованием полученных результатов с литературными данными. Диссертация отличается большим объемом выполненных экспериментальных исследований и характеризуется достаточной степенью обоснованности научных положений и выводов.

Структура и содержание работы. Диссертационная работа состоит из введения, трех глав, выводов, заключения, библиографического списка. Содержит 179 страниц, 53 рисунка, 19 таблиц, 203 библиографические ссылки.

Во введении дана общая характеристика работы, где обоснована актуальность темы и степень ее разработанности, определены цель и задачи исследования. Описана научная новизна полученных результатов, теоретическая и практическая значимость работы, методология и методы исследования, приведены положения, выносимые на защиту, а также степень достоверности полученных результатов и сведения об апробации работы.

Глава 1 представляет обзор научной литературы по теме диссертации. Проведен обзор работ, по исследованию атомной и электронной структуры наноструктурированного углерода, а также оксидов олова различного состава, с применением рентгеноэлектронных методов анализа атомной и электронной структуры. Представлены работы, посвященные влиянию структурных дефектов и химического состояния наноструктурированного углерода на особенности его взаимодействия с оксидами металлов. В заключительной части обзора рассмотрены подходы к экспериментальному исследованию композитных наноструктурированных материалов на основе углерода и оксидов металлов с применением рентгеноэлектронных методов анализа. Обосновано соответствие применяемых в работе методов и подходов, поставленным целям и задачам.

Глава 2 посвящена методической части диссертационной работы. Приводится методика синтеза массивов МУНТ и формирования на их основе композитов SnO_x/МУНТ, с использованием методов газофазного осаждения и магнетронного распыления. Даны характеристики оборудования, использованного для облучения массивов МУНТ ионами аргона, с целью

изменения структурно-химического состояния поверхности углеродных нанотрубок. Приведены характеристики использованного аналитического оборудования, для анализа структуры объектов исследования методами ПЭМ, СЭМ, ЭОС, XANES и XPS, изложены методики измерения и обработки экспериментальных результатов.

Глава 3 посвящена исследованию закономерностей формирования и изменения структуры композитов SnO_x/МУНТ в зависимости от методов синтеза, режимов вакуумной термической обработки, а также структурно-химического состояния поверхности МУНТ. Исследование проводилось на источнике синхротронного излучения BESSY-II (Берлин, Германия), на канале Российско-Германской лаборатории. Измерены XPS и NEXAFS спектры исходных нанотрубок, отдельных компонент, и продуктов термического отжига *in situ*. На основе большого объема полученных спектров проведён сравнительный анализ атомной и электронной структуры композитов SnO_x/МУНТ, сформированных с применением методов газофазного осаждения и магнетронного распыления. На основе представленных экспериментальных данных определены основные закономерности формирования структуры композитов SnO_x/МУНТ в зависимости от использованного метода получения. Показано, что при использовании метода газофазного осаждения (CVD) на поверхности МУНТ наблюдается кластерный рост поликристаллического диоксида олова без значительного изменения структурно-химического состояния внешних стенок углеродных нанотрубок. При формировании композитов SnO_x/МУНТ методом магнетронного распыления происходит образование дефектов кристаллической структуры и окисление углерода в стенках МУНТ, что в свою очередь, способствует химическому взаимодействию аморфных нестехиометрических оксидов олова Sn(II) с поверхностью углеродных нанотрубок. Изучены механизмы процессов, протекающих в полученных композитах в условиях вакуумных термических обработок в диапазоне температур (300 – 800 °С). Показано, что вакуумная термообработка приводит к диспропорционированию аморфных нестехиометрических оксидов Sn(II) с их последующим карботермическим восстановлением с участием поверхностных атомов МУНТ. В кластерах кристаллического оксида Sn(IV) в условиях вакуумного отжига протекают процессы рекристаллизации, приводящие к формированию нанокристаллического диоксида олова. Изучено влияние облучения массивов МУНТ ионами аргона на изменение структуры и состава внешних стенок МУНТ. Исследованы закономерности формирования структуры композитов методом CVD при использовании ионного облучения в качестве метода предварительной функционализации поверхности углеродных нанотрубок.

В заключении сформулированы основные результаты и выводы работы, предложены перспективы их дальнейшего применения и развития темы исследования.

Диссертация представляет собой завершённое исследование, изложена грамотным и понятным языком, содержит необходимые иллюстрации. Содержание автореферата и диссертации полностью соответствуют друг другу.

Рекомендации по использованию результатов. Полученные в работе экспериментальные результаты могут быть использованы при разработке методов получения и модифицирования новых функциональных наноструктурированных композитных материалов на основе углеродных нанотрубок и оксидов металлов, перспективных для газовой сенсорики и технологий хранения и преобразования энергии.

Замечания по диссертационной работе.

1. При оформлении диссертации не сделаны заключения по главам 2 и 3. Особенно заключение было бы полезно к главе 3, где следовало бы обобщить результаты проведенных измерений.
2. Автор усложнил задачу читателям диссертации, не вводя сквозную нумерацию рисунков.
3. На рис. 3.6 представлена микрофотография слоя аморфного оксида олова. Однако оптическая прозрачность этого слоя выше, чем у углеродной нанотрубки. Скорее всего, это слой аморфного углерода осевшего на поверхность УНТ при подготовке образцов к ТЕМ исследованию.
4. При интерпретации $C1s$ спектров углеродных нанотрубок авторы выделяют в ряде спектров состояние с энергией ~ 285 эВ и относят его к C-C дефектам (например, на рис. 3.10, 3.11, 3.15 и др.). На наш взгляд это не вполне корректно, т.к. доля таких дефектов становится очень большой. На самом деле автор недостаточно полно использует в разложении асимметрию основной линии ($E \sim 284,5$ эВ), связанную с рассеянием на электронах проводимости (функция Дониак-Сунджик).
5. Автор пишет, что формирование частиц оксида олова на поверхности УНТ зависит от дефектности и наличия кислорода. При этом УНТ, использованные в работе, были синтезированы с использованием азотсодержащего прекурсора - ацетонитрила. Однако в диссертации ничего не сообщается о том, как влияет на формирование слоя SnO_x присутствие азота в составе стенок МУНТ.

Сделанные замечания не уменьшают научную целостность, новизну и значимость проделанной работы.

Общее заключение по диссертации Несова С.Н. Диссертационная работа Несова С.Н. «Атомная и электронная структура композитов на основе многостенных углеродных нанотрубок и оксида олова, полученных с применением газофазного и ионно-плазменного методов» является завершённой научно-квалификационной работой, которая соответствует всем требованиям, предъявляемым к диссертациям на соискание ученой степени кандидата наук, установленным в пунктах 9-14 Положения о присуждении ученых степеней, утвержденного постановлением Правительства Российской Федерации № 842 от 24 сентября 2013 г., а ее автор, Несов Сергей Николаевич, заслуживает присуждения ему ученой степени кандидата физико-математических наук по специальности 01.04.07 – Физика конденсированного состояния.

Диссертационная работа Несова С.Н. и отзыв обсуждены и одобрены на заседании научного Семинара отдела химии функциональных материалов Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института неорганической химии им. А.В. Николаева Сибирского отделения Российской академии наук от 20 декабря 2017 г., протокол № 741.

Отзыв подготовил:

заведующий отделом химии функциональных материалов
Федерального государственного бюджетного
учреждения науки Института неорганической
химии им. А.В. Николаева Сибирского
отделения Российской академии наук
(630090, г. Новосибирск, пр-т Академика
Лаврентьева, 3; +7 (383) 330-94-90;
niic@niic.nsc.ru; <http://www.niic.nsc.ru>),
доктор физико-математических наук
(02.00.04 – Физическая химия),
профессор

Окотруб Александр Владимирович

Подпись Окотруб А.В.
заверяю Трасскин О.А.
Ученый секретарь ИИХ СО РАН
"10" декабря 2018 г.