

УТВЕРЖДАЮ

Директор Института неорганической химии им. А.В. Николаева Сибирского отделения Российской академии наук, доктор химических наук, профессор, член-корреспондент РАН



Федин Владимир Петрович

«29» ноября 2017 г.

### ОТЗЫВ ВЕДУЩЕЙ ОРГАНИЗАЦИИ

на диссертацию Корусенко Петра Михайловича

«Структура азотсодержащих многостенных углеродных нанотрубок, подвергнутых облучению импульсным ионным пучком наносекундной длительности», представленной на соискание ученой степени кандидата физико-математических наук по специальности 01.04.07 – Физика конденсированного состояния

Диссертационная работа «Структура азотсодержащих многостенных углеродных нанотрубок, подвергнутых облучению импульсным ионным пучком наносекундной длительности» посвящена экспериментальному исследованию изменения электронного состояния азотсодержащих углеродных нанотрубок (N-МУНТ), подвергнутых воздействию импульсного ионного пучка высокой удельной мощности.

**Актуальность темы.** Азотсодержащие многостенные углеродные нанотрубки (N-МУНТ) являются объектом интенсивных исследований, что связано с их уникальными физико-химическими свойствами и перспективностью практического применения в качестве полевых эмиттеров, электродов суперконденсаторов, проводящих покрытий, основы композитов. Встраивание азота в нанотрубки во время синтеза осуществляется в разные химические формы, которые могут, в свою очередь, по-разному влиять на физические и химические свойства МУНТ. Получение N-МУНТ, содержащих атомы азота в определенных химических состояниях, является актуальной на сегодняшний день проблемой. Одним из способов направленного изменения морфологии, структуры и электронного строения углеродных нанотрубок и, следовательно, свойств N-МУНТ является их модифицирование посредством различных видов физико-химического воздействия, в частности, импульсными потоками энергии (электронами и фотонами). Перспективным методом модифицирования материалов является применение интенсивных импульсных ионных пучков. Информации о влиянии такого воздействия на особенности морфологии и структуры углеродных материалов очень немного и полностью

отсутствуют данные об изменениях структуры и электронного строения МУНТ и N-МУНТ при облучении высокоэнергетическими ионами углерода. В связи с этим, тема диссертационной работы Корусенко П.М. является весьма актуальной и имеющей значение для развития физики конденсированного состояния.

**Общая характеристика содержания и структуры диссертационной работы.** Диссертация состоит из введения, трех глав, заключения, списка сокращений и списка литературы из 197 наименований. Основные полученные результаты диссертационной работы достаточно полно представлены в 19 работах, 11 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), и 8 публикаций в сборниках материалов конференций.

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

Глава 1 содержит литературный обзор, посвященный дефектной структуре и электронному строению МУНТ и N-МУНТ, модифицированных с использованием термической и плазменной обработки, озонирования, а также с применением непрерывных и импульсных потоков энергии (фотонов, электронов, ионов). На основе проведенного обзора делается вывод о необходимости проведения исследования электронного состояния атомов углерода, азота, железа и дефектной структуры N-МУНТ, подвергнутых импульсному ионному воздействию.

Глава 2 посвящена методической части диссертационной работы, связанной с описанием условий синтеза и модифицирования исследуемых образцов, а также методов характеристики N-МУНТ (ПЭМ, СЭМ и КРС), методик измерения и обработки РФЭС, XANES данных. В данной главе описана процедура определения плотности слоев N-МУНТ, необходимой для расчета проективного пробега протонов и ионов углерода, входящих в состав импульсного пучка. Помимо этого, дается оценка температур нагрева поверхностной области слоя N-МУНТ, возникающих при облучении импульсным ионным пучком с использованием данных для импульсного лазерного воздействия при близких параметрах облучения.

В Главе 3 представлены результаты анализа морфологии, структуры и химического состояния атомов углерода, азота, железа в N-МУНТ, подвергнутых облучению импульсным ионным пучком. Показано, что десятикратное облучение N-МУНТ с плотностью энергии  $0.5 \text{ Дж/см}^2$  приводит к значительному увеличению дефектности поверхностных слоев углеродных нанотрубок. Повышение дефектности N-МУНТ связано, в частности, с радиационно-стимулированным формированием новых структур: тонких МУНТ, образований, состоящих из инкапсулированных кластеров железа в графитовой оболочке, а также луковично-подобного углерода.

В третьей главе также проведено исследование химического состояния атомов азота в N-МУНТ, обработанных импульсным ионным пучком с разной дозой и плотностью энергии. По результатам данных исследований устанавливаются закономерности уменьшения относительного содержания пиридинового и пиррольного азота относительно трехкоординированного при увеличении плотности энергии облучения. В заключительном разделе главы 3 показано изменение концентрации и химического состояния железа (катализатора роста N-МУНТ) и его соединений в образцах углеродных нанотрубок после импульсного ионного воздействия. Выявляется, что облучение с плотностью энергии  $0.5-1.5 \text{ Дж/см}^2$  приводит к перераспределению железа из вершин N-МУНТ на их внешние стенки, а также к его восстановлению до металлического состояния.

**Достоверность и обоснованность результатов работы.** Достоверность выводов и интерпретации результатов подтверждается хорошим согласием между выводами, сделанными на основании различных методик рентгеноэлектронных исследований и результатами анализа структуры методами электронной микроскопии, а также воспроизводимостью результатов при неоднократном повторении экспериментов. Диссертация отличается большим объемом выполненных экспериментальных исследований и характеризуется достаточной степенью обоснованности научных положений и выводов.

**Теоретическая и практическая значимость диссертации и использование полученных результатов.** Диссертация Корусенко П.М. представляет собой законченную научно-исследовательскую работу, выполненную на актуальную тему. Результаты, полученные в диссертационной работе, прошли всестороннюю апробацию на научных конференциях, симпозиумах, школах и семинарах. Сделанные в диссертации выводы являются новыми и вносят вклад в понимание закономерностей изменения морфологии, дефектной структуры, электронного состояния атомов углерода и примесей УНТ при воздействии интенсивных потоков энергии. Автореферат полностью отражает содержание диссертационной работы.

Результаты работы в дальнейшем могут быть использованы в Институте физики прочности и материаловедения СО РАН и в лаборатории новых материалов и перспективных технологий Сибирского физико-технического института имени академика В.Д. Кузнецова Томского государственного университета для моделирования и прогнозирования свойств исходных и модифицированных углеродных нанотрубок, а также при разработке новых функциональных наноструктурированных материалов, в частности, анодных материалов литий-ионных батарей, чувствительных матриц газовых сенсоров, полевых эмиттеров электронов.

#### **Замечания по диссертационной работе.**

1. По тексту диссертации и выводу 4, автор предполагает перестройку пиридинового и пирольного азота в трехкоординированный. Однако, на наш взгляд, общее уменьшение концентрации азота при облучении свидетельствует только о более высокой стабильности азота в трехкоординированной форме, тогда как азот на краю дефектов при облучении просто уходит из образца.

2. Вызывает сомнение корректность вывода 5 о сдвиге уровней молекул  $N_2$ , находящихся во внутренней полости и между графитовыми слоями. Наблюдаемое расщепление в спектре поглощения следует отнести к колебательной структуре спектра, измеренного с недостаточно высоким разрешением.

3. По оформлению диссертации основным замечанием является отсутствие заключений по 2 и 3 главе и в конце диссертации. Заключительная часть, названная «заключение», на самом деле содержит перечисление выводов по результатам исследования.

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

**Заключение.** Диссертационная работа Корусенко П.М. «Структура азотсодержащих многостенных углеродных нанотрубок, подвергнутых облучению импульсным ионным пучком наносекундной длительности» является завершенной 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, Корусенко Петр Михайлович, заслуживает присуждения ему ученой степени кандидата физико-математических наук по специальности 01.04.07 – Физика конденсированного состояния.

Отзыв обсужден и одобрен 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 25 октября 2017 г., протокол № 739.

Отзыв составил:

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 *Горасов О.А.*  
Ученый секретарь ИНХ СО РАН  
" 29 " 11 2017 г.