

ОТЗЫВ

официального оппонента на диссертационную работу
Хантимерова Сергея Мансуровича

«Исследование каталитических и сорбционных свойств композитов на основе углеродных наноструктур и металлических наночастиц»,
представленную на соискание ученой степени кандидата физико-математических наук по специальности 01.04.17 – Химическая физика, горение и взрыв, физика экстремальных состояний вещества

Диссертационное исследование Хантимерова С.М. посвящено решению задач в области водородной энергетики и топливных элементов - разработке научных основ создания эффективных катализаторов, в т.ч. «неплатиновых», для спиртовых топливных элементов, а также углублению знаний о водородсорбционных свойствах углеродных наноструктур. В частности, в работе представлены результаты экспериментальных исследований каталитической активности материалов на основе углеродных наноструктур и металлических (Ni, Pt/Ru) наночастиц к диссоциации низкомолекулярных спиртов, исследования процессов электролитического интеркалирования водорода и его взаимодействия с углеродными нанотрубками. Следует заметить, что исследованию и разработке новых материалов для электродов топливных элементов, сорбентов водорода и химических сенсоров уделяется большое внимание во всем мире, поэтому диссертационная работа Хантимерова С.М. является актуальной.

Диссертация состоит из введения, пяти глав, заключения, списка авторской и цитируемой литературы. Во введении кратко обоснована актуальность темы исследования, сформулированы цель и задачи работы, приведены основные положения, выносимые на защиту, показана новизна работы и практическая значимость полученных результатов. В первой главе приведен краткий литературный обзор физико-химических свойств углеродных нанотрубок, особенностей получения углерод/металлических нанокомпозитов, рассматриваются процессы окисления метанола и этанола на

таких композитах. Также в данной главе рассматривается взаимодействие водорода с углеродными наноструктурами. Литературный обзор включает 145 ссылок, при этом в основном цитируются работы, опубликованные в 2003-2013 годах, что делает его в необходимой степени современным. Литературный обзор написан хорошим языком и, совместно с краткими введениями к экспериментальным главам, грамотно обосновывает выбранные направления исследований данной диссертационной работы.

Во второй главе описаны основные объекты исследования и использованные методы анализа и приборы: рентгеноструктурный анализ, просвечивающая электронная микроскопия, спектроскопия комбинационного рассеяния света, мюонная спиновая спектроскопия (μ SR), циклическая вольтамперометрия, ядерный магнитный резонанс (ЯМР), гальваностатические исследования и исследования проводимости образцов методом ван дер Пау.

Экспериментальные результаты, полученные в работе, изложены в третьей, четвертой и пятой главах. Третья глава посвящена *in situ* μ SR и ЯМР-исследованиям диссоциации метанола на Pt/Ru наноразмерном катализаторе, нанесенном на углеродную подложку. В начале главы приводятся сведения о схеме реакции диссоциации метанола на вышеуказанном катализаторе. Аргументируется возможность детектирования промежуточных продуктов реакции окисления метанола, используя метод мюонной спиновой спектроскопии и ядерного магнитного резонанса и описывается методика проведения исследований. Далее приводятся результаты проведенных исследований. Автором впервые *in-situ* с использованием мюонной спиновой спектроскопии удалось детектировать промежуточный продукт диссоциации метанола - формальдегид и установить время его существования в данной системе: 0,25 мкс. Методом ЯМР была обнаружена линия протонного резонанса предположительно от водорода, образовавшегося в процессе диссоциации метанола на поверхности углерод-металлического нанокompозита Vulcan XC-72/Pt-Ru.

В четвертой главе приведены результаты исследования электрокаталитических свойств новых композитных электродов на основе углеродных нанотрубок и никелевых наночастиц. Особенностью данных материалов является то, что наночастицы никеля образуются на стенках и вершине углеродных нанотрубок непосредственно во время синтеза, а не требуют отдельного осаждения. Исследования проводились в водном и водно-спиртовом растворах щелочи, на основании которых было показано, что полученные композиты обладают электрокаталитической активностью к окислению низкомолекулярных спиртов в щелочной среде.

В пятой главе приведены результаты комплексных исследований взаимодействия водорода с коническими углеродными нанотрубками. Данный тип нанотрубок состоит из объединенных конических сегментов с открытыми концами. Автором было выдвинуто предположение о возможности интеркаляции водорода в межплоскостное пространство таких трубок. Для приготовления наводороженных образцов углеродных нанотрубок Хантимеров С.М. использовал интересный подход, основанный на применении электролитического метода. При этом в рамках задачи изучения сорбционных свойств конических углеродных нанотрубок, в данной главе проведены исследования с целью установления формы и позиции локализации водорода в углеродных нанотрубках и изучения физических свойств наводороженных образцов. В результате была установлена сорбционная емкость образцов, обнаружено увеличение межплоскостного расстояния в конических углеродных нанотрубках и изменение их проводящих свойств. Показано, что данные изменения структурных и электронных свойств конических углеродных нанотрубок обусловлены локализацией водорода на углеродных π -связях графеновых плоскостей.

Основные результаты и выводы обладают высокой степенью оригинальности и новизны и создают основу для применения новых методов исследования процессов в топливных элементах, для разработки высокоэффективных электродов, сорбентов водорода, химических сенсоров, поглотителей электромагнитного излучения, поэтому имеют высокую научную и практическую значимость.

Научная обоснованность и достоверность положений и выводов диссертации определяется комплексным характером выполненных экспериментальных исследований, использованием современного оборудования для получения и исследования наночастиц, а также их согласованностью с литературными данными.

По работе Хантимерова С.М. можно сделать ряд замечаний:

1. Диссертантом описано, что диапазон развертки при сканировании потенциала в анодную область составил +2000 мВ. Циклирование потенциала до +2000 мВ не целесообразно, поскольку при потенциалах более + 900 В наблюдается выделение пузырьков кислорода (продукта окисления фонового электролита), которые деформируют поверхность рабочего электрода и блокируют каталитические центры никеля, что приведет к резкому ухудшению при повторном циклировании вида циклической вольтамперограммы.

2. Не совсем точно определен потенциал каталитического окисления метанола, поскольку электрохимический сигнал имеет вид волны, а в этом случае рассчитывается потенциал полуволны, который составляет +570 В, диссертантом же указано значение +650 мВ.

3. Автор ссылается на зависимость величины тока окисления спирта от скорости развертки потенциала, однако в виде рисунка эта зависимость отсутствует.

4. В тексте диссертации присутствуют опечатки. Так, например, на рисунке 3.7 химический сдвиг для резонансной линии указан как 3.5 ppm, а в тексте диссертации говорится о сдвиге 3.81 ppm.

Сделанные замечания не затрагивают основных выводов диссертационной работы и не снижают ее общую высокую оценку. Оценивая диссертацию в целом, можно заключить, что Хантимеровым С.М. проделана весьма объемная и трудоемкая экспериментальная работа. В результате был получен большой экспериментальный материал. Диссертационная работа содержит решение задач, имеющих существенное значение для дальнейшего развития исследований и разработок в области водородной энергетики, электроники и др. Диссертация представляет собой законченное исследование, выполненное на высоком научном уровне. Автореферат и семь

статей, опубликованных в ведущих научных журналах, рецензируемых и включенных в перечень ВАК, полно и правильно отражают содержание диссертации. Представленные результаты докладывались на международных и российских конференциях и симпозиумах. Диссертация Хантимерова С.М. полностью удовлетворяет требованиям п. 9 «Положения о порядке присуждения учёных степеней», а ее автор заслуживает присуждения степени кандидата физико-математических наук по специальности 01.04.17 – Химическая физика, горение и взрыв, физика экстремальных состояний вещества.

14.09.2015

Заместитель директора
Химического института им. А.М. Бутлерова
ФГАОУ ВО «Казанский (Приволжский)
федеральный университет», доцент
кандидат химических наук

Гедмина Анна Владимировна

Тел.: (843) 233-74-16
e-mail: Anna.Gedmina@kpfu.ru
420008 г. Казань, ул. Кремлевская, д. 29/1

