

ЗАКЛЮЧЕНИЕ ДИССЕРТАЦИОННОГО СОВЕТА

24.1.222.01, СОЗДАННОГО НА БАЗЕ Федерального государственного бюджетного учреждения науки «Федеральный исследовательский центр «Институт катализа им. Г.К. Борескова Сибирского отделения Российской академии наук», ведомственная принадлежность Минобрнауки России,
ПО ДИССЕРТАЦИИ НА СОИСКАНИЕ УЧЕНОЙ СТЕПЕНИ
КАНДИДАТА НАУК

аттестационное дело № _____

решение диссертационного совета от 21 февраля 2024 № 6

О присуждении Заворину Алексею Валерьевичу, гражданину РФ, ученой степени кандидата химических наук.

Диссертация «Разработка научных основ получения композитов на основе многослойных углеродных нанотрубок и кремния» по специальности 1.4.4 «Физическая химия» принята к защите 18 декабря 2023 г. (протокол заседания № 19) диссертационным советом 24.1.222.01, созданным на базе Федерального государственного бюджетного учреждения науки «Федеральный исследовательский центр «Институт катализа им. Г.К. Борескова Сибирского отделения Российской академии наук», ведомственная принадлежность Минобрнауки России, 630090, г. Новосибирск, пр. Академика Лаврентьева, 5, приказ о создании диссертационного совета № 714/нк от 02.11.2012.

Соискатель Заворин Алексей Валерьевич, 16 июля 1995 года рождения, в 2019 году окончил магистратуру Федерального государственного автономного образовательного учреждения высшего образования «Новосибирский национальный исследовательский государственный университет». В 2023 году окончил очную аспирантуру того же учреждения по направлению подготовки 03.06.01 - «Физика и астрономия». Работает младшим научным сотрудником в Федеральном государственном бюджетном учреждении науки «Федеральный исследовательский центр «Институт катализа им. Г.К. Борескова Сибирского отделения Российской академии наук», ведомственная принадлежность Минобрнауки России.

Диссертация выполнена в отделе материаловедения и функциональных материалов Федерального государственного бюджетного учреждения науки «Федеральный исследовательский центр «Институт катализа им. Г.К. Борескова Сибирского отделения Российской академии наук», ведомственная принадлежность Минобрнауки России.

Научный руководитель - кандидат химических наук Мосеенков Сергей Иванович, старший научный сотрудник отдела материаловедения и функциональных материалов Федерального государственного бюджетного учреждения науки «Федеральный исследовательский центр «Институт катализа им. Г.К. Борескова Сибирского отделения Российской академии наук».

Официальные оппоненты:

1. Баннов Александр Георгиевич - доктор химических наук, старший научный сотрудник, заведующий лабораторией химической технологии функциональных материалов Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Новосибирский государственный технический университет»;

2. Мордкович Владимир Зальманович - доктор химических наук, заместитель директора по научной работе Федерального государственного бюджетного научного учреждения Государственного Научного Центра Российской Федерации «Технологический институт сверхтвёрдых и новых углеродных материалов»

дали положительные отзывы на диссертацию.

Ведущая организация Федеральное государственное бюджетное учреждение науки «Институт неорганической химии им. А.В. Николаева Сибирского отделения Российской академии наук» (ИНХ СО РАН), г. Новосибирск, в своем положительном отзыве, подписанном Булушевой Любовью Геннадьевной, доктором химических наук, главным научным сотрудником лаборатории физикохимии наноматериалов Института неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН, указала, что «Диссертационная работа Заворина А.В. посвящена синтезу материалов из

многослойных углеродных нанотрубок (МУНТ) и кремния, исследованию влияния диаметра, дефектности МУНТ и параметров синтеза на структуру композитов и установлению корреляций между структурными характеристиками композитов и их механическими и электрохимическими свойствами. <...> Диссертационная работа Заворина А.В. характеризуется целостностью, поскольку основным объектом исследования являются композиции МУНТ с кремнием, продуманной концепцией модификации образцов для улучшения целевых характеристик и систематичностью экспериментальных исследований. Основные результаты работы имеют значимость для химии наноразмерных функциональных материалов в области синтеза композитов на основе МУНТ и кремния с регулируемой структурой, составом, механическими и электрофизическими свойствами. <...> Достоверность полученных результатов обусловлена использованием большого набора методов исследования образцов, включая *in situ* измерения методом рентгеновской дифракции и просвечивающей электронной микроскопии, согласованностью данных, полученных разными методами, и непротиворечивостью выводов, сделанных на основе анализа этих данных, с информацией, имеющейся в научной литературе по теме исследования. <...> Диссертация является законченной научной работой, имеющей заметное значение для развития физико-химических представлений о взаимодействии углеродных нанотрубок с кремнием и о процессах трансформации структуры композита в результате различных воздействий.

Диссертационная работа полностью соответствует пунктам 9-11, 13, 14 Положения о порядке присуждения ученых степеней» (утверждено Постановлением Правительства РФ от 24 сентября 2013 г. № 842 в действующей редакции), предъявляемым к кандидатским диссертациям, а ее автор, Заворин Алексей Валерьевич, заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.4 – Физическая химия».

Соискатель имеет 42 опубликованных работы, в том числе по теме диссертации опубликовано 16 работ, из них в рецензируемых научных

изданиях, в которых должны быть опубликованы основные научные результаты диссертации на соискание ученой степени кандидата наук, опубликовано 5 работ, также опубликовано 11 тезисов докладов конференций. В диссертации отсутствуют недостоверные сведения об опубликованных соискателем работах. Общий объем публикаций соискателя составляет приблизительно 9 печатных листов. Авторский вклад в опубликованных работах 75%.

Наиболее значимые работы по теме диссертации:

1. Zavorin, A.V. Chemical Vapor Deposition of Silicon Nanoparticles on the Surface of Multiwalled Carbon Nanotubes / A.V. Zavorin, V.L. Kuznetsov, S.I. Moseenkov, T.-O. Tsendsuren, V.A. Volodin, P.S. Galkin, A.V. Ishchenko // J. Struct. Chem. – 2020. – V. 61. – № 4. – P. 617–627.

2. Zavorin, A.V. SiC formation on the carbon nanotube decorated with silicon nanoparticles / A.V. Zavorin, V.L. Kuznetsov, S.I. Moseenkov, A.G. Selyutin, A.V. Ishchenko, T.-O. Tsendsuren // Diamond and Related Materials. – 2023. – V. 137. – P. 110113:1-13.

3. Moseenkov, S.I. Investigation of Amorphous Carbon in Nanostructured Carbon Materials (A Comparative Study by TEM, XPS, Raman Spectroscopy and XRD) / S.I. Moseenkov, V.L. Kuznetsov, N.A. Zolotarev, B.A. Kolesov, I.P. Prosvirin, A.V. Ishchenko, A.V. Zavorin // Materials. – 2023. – V. 16. – № 3. – P. 1112:1-18.

4. Заворин, А.В. Модифицирование карбидо-кремниевой керамики иерархическими системами «Многослойные углеродные нанотрубки – кремний» / А.В. Заворин, С.И. Мосеенков, А.Н. Серкова, В.Л. Кузнецов // Журн. Сиб. федер. ун-та. Техника и технологии. – 2023. – Т. 16. – № 4. – С. 434–449.

5. Заворин, А.В. Использование композитов на основе МУНТ и Si в качестве анодного материала в литий-ионных аккумуляторах / А.В. Заворин, С.И. Мосеенков, С.Г. Столярова, А.В. Окотруб, В.Л. Кузнецов // Сибирский физический журнал. – 2023. – Т. 18. – № 2. – С. 67-76.

На диссертацию и автореферат поступили отзывы:

1. Из ФГБОУ ВО «Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева» от кандидата химических наук Крюкова Александра Юрьевича, отметившего, что из текста автореферата не совсем понятно содержание кремния в получаемых композитах МУНТ-Si, МУНТ-Si-O и МУНТ-Si-C, а также в автореферате не описаны условия электрохимических испытаний композитов в качестве анодного материала в литий-ионных источниках тока (составы катода и анода, применяемый электролит и др.).
2. Из ФГБОУ ВО «Балтийский государственный технический университет «ВОЕНМЕХ» им. Д.Ф. Устинова» от кандидата технических наук Андрюшкина Александра Юрьевича, отзыв замечаний не содержит.
3. Из ГНУ «Институт тепло- и массообмена им. А.В. Лыкова Национальной академии наук Беларуси» от доктора физико-математических наук Рабиновича Оскара Соломоновича, отметившего, что можно было бы высказать сожаление по поводу отсутствия в автореферате некоторых деталей, например, касающихся реагирования частиц кремния с нанорубками при различных температурах (изменения «интерфейса» между ними). Однако, эта «недостача» была с лихвой компенсирована тем, что заставила автора отзыва обратиться к самой диссертации, где он почерпнул много новой информации.
4. Из ФГБУН «Институт химии твердого тела и механохимии Сибирского отделения Российской академии наук» от кандидата химических наук Карагедова Гарегина Раймондовича, который дал следующие комментарии:
 - Из текста совершенно невозможно понять, что подразумевает автор под словом композит - порошок, пасту, пленку, объемную керамику? Создается впечатление, что в разных главах смысл этого термина различный. Вероятно, измерение проводимости осуществлено не на порошке из МУНТ, который описывается в первых главах, а на объемном материале. Тогда необходимо было бы привести методы его формования, пористость и т.д. То же самое относится и к измерению прочностных характеристик, которые весьма чувствительны к особенностям микроструктуры материала.

- Автор утверждает, что им определены оптимальные условия смешения компонентов керамики и оптимальные условия проведения реакционного спекания. К сожалению из реферата неясно, что является критерием оптимальности.

5. Из ФГБУН «Институт физики прочности и материаловедения Сибирского отделения Российской академии наук» от Пономарёва Александра Николаевича, отзыв замечаний не содержит.

6. Из АНОО ВО «Сколковский институт науки и технологий» от доктора технических наук Насибулина Альберта Галийевича, отзыв замечаний не содержит.

7. Из АНОО ВО «Сколковский институт науки и технологий» от кандидата химических наук Красникова Дмитрия Викторовича, который дал следующие комментарии:

- С чем связан выбор именно модели Авраами-Ерофеева для описания взаимодействия Si с поверхностью нанотрубок? Какие еще модели могут быть использованы?
- На рис. 5 б обсуждается средняя длина нанотрубок. Как она определялась и какое относительное стандартное отклонение для данных измерений получено?
- На рис. 3 б представлена дифрактограмма композита. Проводился ли анализ областей когерентного рассеяния для Si и, если да, как его результаты соотносились со статистикой на основе просвечивающей электронной микроскопии?

Все отзывы положительные.

Выбор ведущей организации обосновывается высоким уровнем проводимых в ней исследований в области электрохимии, углеродных и композиционных материалов.

Выбор в качестве оппонента д.х.н. Баннова Александра Георгиевича обосновывается его высокой квалификацией в области исследования углеродных материалов и, в частности, функционализации УНТ и их

применения в изготовлении сенсоров и композитных материалов, а также наличием публикаций в соответствующей области исследования.

Выбор в качестве оппонента д.х.н. Мордковича Владимира Зальмановича обосновывается его высокой квалификацией в области углеродных материалов и, в частности, способов синтеза углеродных нанотрубок и их применения в электрохимических приложениях, а также наличием публикаций в соответствующей области исследования.

Диссертационный совет отмечает, что на основании выполненных соискателем исследований:

Проведено комплексное исследование процесса формирования углерод-кремниевых композитов, возможностей модификации их поверхности, трансформации в процессе термической обработки, что позволило сформулировать научные основы получения композитов на основе МУНТ и кремния, а также определить некоторые направления их практического использования;

установлены взаимосвязи между диаметром частиц кремния, формирующихся на поверхности многослойных углеродных нанотрубок, параметрами синтеза композитов МУНТ-Si и дефектностью углеродных нанотрубок. Показано, что дисперсность частиц кремния зависит от диаметра исходных МУНТ, а центрами формирования частиц кремния являются дефекты на поверхности углеродных нанотрубок;

впервые проведено комплексное исследование изменения интерфейса «частица кремния – поверхность МУНТ», дисперсности, фазового состава, структуры и морфологии композитов в широком диапазоне температур 700 – 1350 °С. Показано, что увеличение температуры обработки свыше 900 °С приводит к взаимодействию частиц кремния с поверхностью углеродной нанотрубки с образованием карбида кремния и установлены основные пути взаимодействия МУНТ с частицами кремния;

показано, что при взаимодействии углеродных нанотрубок с частицами кремния происходит фрагментация МУНТ, что приводит к снижению

электропроводности композитов МУНТ-Si;

показано, что использование композитов МУНТ-Si может быть перспективно в анодном материале слаботочных высокоёмких литий-ионных аккумуляторов, а композит МУНТ-SiC может быть перспективен как анодный материал в силовых аккумуляторах;

установлено, что использование композита МУНТ-Si в качестве армирующей добавки связующего при получении керамики путем низкотемпературного реакционного спекания, приводит к увеличению ее прочности на изгиб до 20%.

Теоретическая значимость исследования обоснована тем, что:

показана взаимосвязь между структурой и фазовым составом синтезируемых композитов МУНТ-Si в зависимости от условий их получения;

представлены кинетические данные процесса взаимодействия частиц Si с поверхностью МУНТ с образованием частиц SiC.

Значение полученных соискателем результатов исследования для практики подтверждается тем, что:

полученная информация о формировании частиц Si на поверхности МУНТ, а также об изменении структуры композитов МУНТ-Si в процессе термической обработки может быть использована для создания анодного материала для литий-ионных аккумуляторов и для получения керамических композитов с управляемыми свойствами.

Оценка достоверности результатов исследования выявила:

результаты получены с применением оборудования, обеспечивающего высокую точность измеряемых параметров, воспроизводимость и согласованность данных, полученных различными физико-химическими методами исследования;

идея проведенного исследования базируется на обзоре и тщательном анализе литературы: систематизации и обобщении данных по использованию материалов на основе МУНТ, кремния и карбида кремния в электрохимии и в модификации керамик;

исчерпывающе использованы результаты, полученные ранее другими авторами, которые корректно процитированы в данной работе;

установлена согласованность полученных автором экспериментальных данных с результатами, представленными в литературе.

Личный вклад соискателя состоит:

в участии в постановке задач и разработке плана научно-исследовательской работы;

в получении всех композитов, описанных в работе;

обработке, интерпретации и обсуждении полученных экспериментальных данных;

подготовке статей для публикации и представлении результатов диссертационной работы на международных и российских конференциях.

В диссертации Заворина А.В. приведены результаты фундаментальных и прикладных исследований, направленных на разработку научных основ получения композитов на основе многослойных углеродных нанотрубок и кремния: установлены центры формирования частиц кремния, механизм взаимодействия кремния с поверхностью МУНТ, способы модификации поверхности углерод-кремниевых композитов. Кроме того, показана возможность практического применения полученных композитов в качестве анодных материалов в литий-ионных аккумуляторах и в качестве армирующего компонента в керамике, получаемой низкотемпературным реакционным спеканием. Полученные результаты имеют как фундаментальное, так и прикладное значение. Диссертация Заворина А.В. полностью соответствует требованиям к диссертациям на соискание ученой степени кандидата химических наук, изложенным в пункте 9 Положения о присуждении ученых степеней.

В ходе защиты диссертации были высказаны следующие критические замечания и вопросы:

от чл.-корр. Коптюга Игоря Валентиновича вопрос о механизме влияния диаметра нанотрубок на размер образующихся частиц кремния;

от д.х.н. Подъячевой Ольги Юрьевны вопросы о том, насколько хорошо работают полученные композиты в электрохимии по сравнению с МУНТ и при их добавлении в керамику, а также можно ли получить частицы кремния с диаметром меньше диаметра углеродных нанотрубок и можно ли использовать подходы, представленные в работе, для получения композитов с другими углеродными материалами;

от д.х.н. Тихова Сергея Фёдоровича вопрос об иллюстрации наличия вискерообразования SiC , образующихся при упрочнении керамики;

от д.х.н. Коренева Сергея Васильевича вопросы о том, почему значение удельной емкости, полученное для образца МУНТ- SiC -1350°C является лучшим результатом и почему после 70 циклов наблюдается подъем удельной емкости для образца МУНТ- SiC -1350°C;

от академика Пармона Валентина Николаевича вопросы о миграции лития в литий-ионных аккумуляторах и почему при синтезе композита МУНТ-Si проводится вначале синтез МУНТ с последующим их модифицированием, а не путем синтеза МУНТ в присутствии соединений кремния.

Соискатель Заворин А.В. согласился с замечаниями, дал ответы на задаваемые в ходе заседания вопросы и привел собственную аргументацию:

По поводу вопроса чл.-корр. Коптюга И.В. пояснил, что диаметр частиц кремния зависит от количества дефектов на поверхности углеродных нанотрубок: чем выше диаметр нанотрубок, тем меньше дефектов на их поверхности, что приводит к образованию частиц кремния с большим диаметром.

На вопросы д.х.н. Подъячевой О.Ю. ответил, что полученная емкость анодного материала на основе композита МУНТ-Si в несколько раз выше, чем приведенные в литературе данные о достигнутой емкости анодных материалов на основе только МУНТ, а также используемых в настоящее время анодных материалов в коммерческих аккумуляторах. Добавление композитов МУНТ-Si в керамику позволяет получать значения предела прочности в несколько раз

выше по сравнению с другими образцами полученными по схожей методике спекания. Частицы кремния меньшего диаметра можно получить за счет уменьшения времени осаждения кремния, регулировать размер частиц кремния можно как временем осаждения кремния на поверхность углеродных нанотрубок, так и путем изменения количества дефектов на поверхности углеродных нанотрубок. Подходы, представленные в работе, можно использовать для получения композитов с другими углеродными материалами.

По поводу вопроса д.х.н. Тихова С.Ф. продемонстрировал наличие вискерообразования SiC на полученных с использованием просвечивающей электронной микроскопии изображениях для сломов образцов спеченной керамики.

На вопросы д.х.н. Коренева С.В. ответил, что композит МУНТ-SiC-1350°C с точки зрения стабильности работы анодного материала показал наилучший результат, подъем удельной емкости для образца МУНТ-SiC-1350°C при числе циклов более 70 связан с уменьшением тока заряда-разряда и более эффективным использованием объема частиц кремния за счет снижения диффузионных затруднений.

На вопросы академика Пармона В.Н. ответил, что при заряде происходит интеркаляция ионов лития в частицы кремния, находящихся на поверхности МУНТ, а при разрядке происходит обратный процесс. Получение композита МУНТ-Si другим способом потребует модифицирование линии производства МУНТ, что приведет к удорожанию синтеза. Предварительное получение МУНТ и их последующая модификация кремнием является более дешевым процессом.

На заседании 21 февраля 2024 года диссертационный совет принял решение присудить Заворину А.В. ученую степень кандидата химических наук за проведение фундаментальных и прикладных исследований, направленных на разработку научных основ получения композитов на основе многослойных углеродных нанотрубок и кремния: установление центров формирования частиц кремния, механизма взаимодействия кремния с поверхностью МУНТ, способов модификации поверхности углерод-кремниевых композитов, а также

за определение возможности их практического применения в качестве анодных материалов в литий-ионных аккумуляторах и в качестве армирующего компонента в керамике, получаемой низкотемпературным реакционным спеканием.

При проведении тайного голосования диссертационный совет в количестве 16 человек, из них 7 докторов наук по специальности рассматриваемой диссертации 1.4.4 «Физическая химия», участвовавших в заседании, из 21 человека, входящих в состав совета, проголосовали «за» - 16, «против» - 0, недействительных бюллетеней - 0.

Председатель
диссертационного совета,
д.х.н., академик РАН

Валентин Николаевич Пармон

Ученый секретарь
диссертационного совета, к.х.н.

Максим Олегович Казаков

21.02.2024