АННОТАЦИЯ

диссертации на соискание степени доктора философии (PhD)
по образовательной программе «8D07110 – Материаловедение и технология новых материалов»

ЖУМАДИЛОВ БАУЫРЖАН ЕРБОЛСЫНҰЛЫ

УГЛЕРОДНЫЕ НАНОСТЕНЫ И ИХ ГИБРИДНЫЕ КОМПОЗИТЫ КАК ЭЛЕКТРОКАТАЛИТИЧЕСКИЕ МАТЕРИАЛЫ ДЛЯ ВОДОРОДНОЙ ЭНЕРГЕТИКИ

Общая характеристика работы. В диссертационной работе представлены результаты исследований углеродных наностен (УНС) и их гибридных композитов как перспективных электрокаталитических материалов для реакции выделения водорода (РВВ).

Актуальность темы. Рост мирового энергопотребления и усиление экологических проблем обусловливают необходимость перехода к низкоуглеродной энергетике. Одним из перспективных направлений является водородная энергетика, поскольку водород обладает высокой удельной энергией, а продуктом его использования в топливных элементах является вода. Экологически чистым способом получения водорода является электрохимическое разложение воды, эффективность которого во многом определяется электрокатализаторами. Наиболее активными катализаторами РВВ являются материалы на основе платины. Однако их высокая стоимость и ограниченные природные ресурсы стимулируют поиск доступных альтернатив с высокой активностью и стабильностью.

Перспективными основами для создания таких катализаторов являются УНС, характеризующиеся высокой электропроводностью, химической устойчивостью и развитой поверхностью. Их трехмерная морфология обеспечивает эффективный транспорт заряда и большое количество доступных активных центров. Модификация УНС соединениями переходных металлов, в частности WO_3 и серосодержащими соединениями молибдена, позволяет сочетать проводящие свойства углеродной матрицы с каталитической активностью функциональных компонентов. Особый интерес представляет тиомолибдат аммония ($(NH_4)_2Mo_3S_{13}$), содержащий активные Mo-S центры. Его закрепление на азот-легированных УНС может повысить доступность активных центров и эффективность переноса электронов.

Таким образом, разработка гибридных композитов на основе УНС и соединений переходных металлов является актуальным направлением для создания эффективных, стабильных и экономически доступных электрокатализаторов РВВ и развития водородной энергетики.

Цель диссертационной работы заключалась в исследовании УНС и их гибридных композитных структур как эффективных электрокаталитических материалов для РВВ.

Объектами исследования являются УНС и их гибридные композиты с

оксидными и сульфидными соединениями переходных металлов, предназначенные для применения в электрокатализе РВВ.

Предмет исследования. Морфологические, структурные и электрокаталитические свойства УНС и их гибридных композитов, модифицированных с оксидными и сульфидными соединениями переходных металлов в РВВ.

Задачи исследования:

1. Исследовать влияние типа подложки и времени синтеза на морфологию, структуру и электрохимические свойства УНС, полученных методом ёмкостно-связанное плазменно-усиленное химическое осаждение из газовой фазы (CCP-PECVD).
2. Получить композитные электроды на основе УНС, модифицированные оксидом вольфрама (WO_3), и изучить их электрокаталитическую активность в РВВ;
3. Синтезировать покрытия тиомолибдата аммония ($(NH_4)_2Mo_3S_{13}$), закрепленного на азот-легированных УНС, и исследовать их каталитические свойства и долговечность.

Методы исследования. Морфология и микроструктура образцов исследовались методами сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) и просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ), а топография поверхности и параметры шероховатости – методом атомно-силовой микроскопии (АСМ). Элементный состав материалов определялся методом энергодисперсионной спектроскопии (ЭДС), а химический состав и электронные состояния элементов методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (XPS). Структурные и колебательные свойства изучались с помощью Рамановской спектроскопии, кристаллическая структура и фазовый состав методом рентгеновской дифракции (XRD), а работа выхода методом ультрафиолетовой фотоэлектронной спектроскопии (UPS). Электрокаталитические свойства электродов в РВВ исследовались в стандартной трехэлектродной электрохимической ячейке методами линейной и циклической вольтамперометрии и электрохимической импедансной спектроскопии (ЭИС).

Положения, выносимые на защиту:

1. Тип подложки и время синтеза в процессе CCP-PECVD являются определяющими факторами формирования структуры и электрохимических свойств углеродных наностен. Переход от диэлектрических к металлическим подложкам приводит к ускоренному росту и увеличению плотности наностен, а увеличение времени синтеза способствует снижению сопротивления переноса заряда (для Ti: от ~7789 Ом до ~2664 Ом), что обусловлено различиями в теплопроводности и поверхностной энергии подложек, влияющими на кинетику разложения газовой смеси и процессы нуклеации и роста углеродных наностен.
2. Сформированный электрод Ti/УНС/WO_3 демонстрирует высокую каталитическую активность в РВВ, где проводящая трёхмерная матрица УНС обеспечивает эффективный перенос заряда, а WO_3 формирует каталитически

активные центры. При этом межфазный интерфейс УНС/WO_3 снижает сопротивление переноса заряда R_{ct} (от ~7839 Ом до ~702 Ом) и увеличивает электрохимически активную поверхность (в ~2,5 раза), что приводит к снижению перенапряжения до $\eta_{10} \approx 40{,}9$ мВ и ускорению кинетики РВВ (Tafel ≈ 76 мВ·дек$^{-1}$).

3. Электрод Ti/N-УНС/АТМ проявляет высокую активность в РВВ: перенапряжение составляет 45 мВ, наклон Тафеля – 82 мВ·дек$^{-1}$. Активность обусловлена синергетическим взаимодействием молекулярных Mo-S кластеров и проводящей матрицы N-УНС. В процессе РВВ $(NH_4)_2Mo_3S_{13}$ реконструируется в аморфный MoS_x с увеличением терминальных S^{2-} центров, обеспечивая оптимальную адсорбцию водорода и эффективный перенос заряда. После 20 ч работы сохраняется 98% исходной активности.

Основные результаты исследования, полученные и установленные в ходе выполнения диссертационной работы:

Диссертация представляет комплексное исследование синтеза, структуры и электрохимических свойств УНС и гибридных электрокаталитических систем на их основе для повышения эффективности РВВ. Актуальность работы обусловлена необходимостью создания эффективных, стабильных и доступных электрокатализаторов, способных заменить материалы на основе благородных металлов.

1. Показано, что УНС, синтезированные методом CCP-PECVD на кварце, SS304, Ta и Ti, характеризуются различной морфологией и структурой, что связано с природой подложек. Металлические подложки, особенно Ti, способствуют более интенсивному росту УНС с повышенной плотностью и толщиной стенок. Установлено, что морфология УНС существенно влияет на электрохимические свойства: Ti/УНС демонстрируют увеличение катодного тока с ростом времени осаждения, что связано с формированием эффективного проводящего каркаса и прочным межфазным взаимодействием.
2. Разработан электрод Ti/УНС/WO_3, в котором УНС обеспечивают проводящую трёхмерную архитектуру, а WO_3 выполняет функцию каталитического компонента. XRD и Рамановская спектроскопия подтвердили формирование моноклинной фазы WO_3, а XPS преобладание W^{6+}. В 0,5 М H_2SO_4 электрод продемонстрировал высокую активность в РВВ: перенапряжение $\eta_{10} = 40{,}9$ мВ и наклон Тафеля 76 мВ/дек. Электрохимические испытания и анализ после работы подтвердили низкое сопротивление переносу заряда, сохранение структуры и высокую долговечность электрода.
3. На основе азот легированных УНС разработан электрокатализатор Ti/N-УНС/АТМ с молекулярными кластерами Mo-S. Аэрозольное осаждение позволило контролировать нагрузку АТМ и плотность активных центров. Оптимальной оказалась конфигурация с девятью циклами осаждения. Электрод продемонстрировал перенапряжение 45 мВ при 10 мА/см^2, наклон Тафеля 82 мВ/дек. После 20 часов непрерывной работы сохранялось около 98% начальной активности, что подтверждает высокую стабильность системы.

Таким образом, показано, что использование УНС в качестве проводящего развитого каркаса в сочетании с оксидными и молекулярными

каталитическими компонентами является эффективным подходом к созданию высокоактивных и стабильных электрокатализаторов РВВ. Разработанные системы могут быть получены с использованием относительно простых и масштабируемых методов.

Новизна работы.

– Впервые проведено комплексное исследование влияния типа подложки (диэлектрические и металлические) и времени синтеза в методе CCP-PECVD на формирование морфологии, степени графитизации и электрохимических свойств УНС.

– Разработан и экспериментально обоснован новый композитный электрод Ti/УНС/WO_3, полученный методом комбинированного CCP-PECVD и магнетронного распыления, обеспечивающая увеличение электрохимически активной поверхности, снижение сопротивления переноса заряда и ускорение кинетики РВВ.

– Впервые реализованы и исследованы покрытия $(NH_4)_2Mo_3S_{13}$ на основе азот-легированных УНС (Ti/УНС/АТМ), демонстрирующие повышенную активность и долговременную стабильность в РВВ.

Научно-практическая значимость работы.

Результаты диссертационной работы имеют фундаментальную и прикладную значимость для материаловедения, нанотехнологий и водородной энергетики. Разработанные методы функционализации УНС с WO_3 и молекулярными кластерами АТМ позволяют получать эффективные электрокатализаторы для РВВ. Высокая электрокаталитическая активность и стабильность разработанных материалов в РВВ подтверждают их перспективность в качестве доступной альтернативы катализаторам на основе благородных металлов. Технологическая простота применённых методов синтеза обеспечивает возможность масштабирования производства таких электродов.

Достоверность и обоснованность полученных результатов подтверждаются экспериментальными данными, полученными в ходе выполнения диссертации. Дополнительно надежность результатов подтверждается публикациями в журналах международного уровня с высоким импакт-фактором.

Публикации. По материалам диссертации подготовлено и опубликовано 3 статьи в высокорейтинговых журналах Scopus и Web of Science (2-Q1 и 1-Q2) и 3 статьи в изданиях, рекомендованных КОКНВО.

Статьи с импакт-фактором входящих в международную научную базу данных Scopus и Thomson Reuters:

– **Zhumadilov B. Y.**, Zhumadilov R. Y., Nemkayeva R. R., Markhabayeva A. A., Bozheyev F., Ramazanov T. S., Yerlanuly Y., Gabdullin M. T. Influence of Substrate Type and Synthesis Time on Morphological and Structural Properties of Carbon Nanowalls // Advanced Physics Research. – 2025. – 4(12). – e00156.

– **Zhumadilov B. Y.**, Zhumadilov R. Y., Nemkayeva R. R., Markhabayeva A. A., Ramazanov T. S., Yerlanuly Y., Gabdullin M. T. WO_3-modified carbon nanowall electrodes for efficient hydrogen evolution reaction // International Journal

of Hydrogen Energy. – 2026. – 223. – 154356.

– Zhumadilov R. Y., Markhabayeva A. A., **Zhumadilov B. Y.**, Nemkayeva R. R., Bozheyev F., Akhtanova G., Xu F., Yerlanuly Y., Gabdullin M. T. Ammonium thiomolybdate ($(NH_4)_2Mo_3S_{13}$) coatings on N-doped carbon nanowalls as optimal and durable electrocatalysts for hydrogen evolution // Chemical Engineering Journal Advances. – 2026. – 101163.

Статьи, опубликованные в изданиях, рекомендованных Комитетом по обеспечению качества в сфере науки и высшего образования Министерство науки и высшего образования Республики Казахстан (КОКСНВО МНВО РК):

– **Zhumadilov B. Y.,** Zhumadilov R. Y., Nemkayeva R. R., Markhabayeva A. A., Gabdullin M. T., Yerlanuly Y. Role of synthesis time in shaping the morphology and structure of carbon nanowalls // Recent Contributions to Physics. – 2024. – 94(3), – P. 80-86.

– Zhumadilov R. Y., **Zhumadilov B. Y.,** Nemkayeva R. R., Kondo H., Markhabayeva A. A, Yerlanuly Y., Gabdullin M. T., Hori. M. In-situ Raman analysis of carbon nanowalls during electrochemical measurement // Physical Sciences and Technology. – 2025. – 12(1-2), – P. 57-67.

– **Жумадилов Б. Е.** Влияние длительности синтеза на морфологию и структуру углеродных наностенок на поверхности углеродной бумаги // Recent Contributions to Physics. – 2026. – 96(1), – P. 39-47.

Апробация работы. Результаты, полученные в ходе выполнения диссертационной работы, были представлены и обсуждены на семинарах, а также на международной конференции 18th International Conference on Plasma-Nano Technology & Science (3-7 марта 2025 г., Chubu University, Япония).

Личный вклад автора. Синтез и исследование свойств гибридных композитов на основе УНС выполнены автором самостоятельно. Постановка научных задач, анализ и обсуждение полученных экспериментальных данных проводились совместно с научными консультантами.

Связь темы с планом научно-исследовательских работ и различными Государственными программами. Диссертационная работа выполнена в рамках научно-исследовательского проекта: BR28712419 (2025-2027 гг.) “Углеродные наностены: комплексное исследование синтеза, свойств и применения в современных электронных устройствах”.

Структура и объём диссертационной работы.

Диссертационная работа включает перечень условных обозначений и сокращений, введение, основную часть, состоящую из 4-х разделов, заключение и список литературы. Общий объём работы составляет 142 страниц, содержит 99 рисунка, 6 формул, 30 таблиц и 213 библиографических источников.