

ОТЗЫВ

**Официального оппонента д.х.н. Дьячковой Татьяны Петровны на
диссертацию Баннова Александра Георгиевича на тему:
«Синтез и модификация нановолокнистых углеродных материалов и
графитоподобных материалов функционального назначения»,
представленную на соискание ученой степени доктора химических наук по
специальности 2.6.12. Химическая технология топлива и высокоэнергетических
веществ**

Научная новизна диссертационной работы Баннова А.Г. определяется объектами исследования и достигнутыми результатами. Соискателем получен большой объем экспериментальных данных о закономерностях синтеза и модификации нановолокнистых и графитоподобных углеродных материалов различных типов (многостенные углеродные нанотрубки, углеродные нановолокна, оксид графита, восстановленный оксид графита, графитовые нанопластиинки). Сформулированы теоретические положения об изменении электрофизических характеристик углерод-наполненных эпоксикомпозитов с антистатическими свойствами. В ходе выполнения диссертационной работы впервые проведено термическое восстановление оксида графита посредством программируемого нагрева с постоянной скоростью. Режимные параметры синтеза и характеристики материалов (выход, насыпная плотность, удельная емкость) были связаны регрессионными уравнениями. Впервые показана принципиальная возможность получения оксидов графита с заданными атомными отношениями С:О от 0,5 до 2,3 (по данным РФЭС) модифицированным методом Хаммерса при температурах восстановления в диапазоне от 154 до 188°C и варьировании продолжительности процесса. Осуществлен новый способ функционализации углеродных нанотрубок малеиновым ангидридом, совмещенный с плазменной обработкой, в результате чего получены материалы типа «ядро-оболочка» для определения аммиака в воздушной среде. Обоснованы положения направленного PECVD синтеза МУНТ для газовых сенсоров непосредственно на Si/SiO₂ подложке.

Практическая значимость работы Баннова А.Г. является несомненной. На основе проведенных экспериментальных исследований предложены подходы к модификации углеродных наноматериалов, используемых в качестве наполнителей

эпоксидных матриц, позволяющие управлять электрофизическими свойствами формируемых композитов. Предложена модификация метода Хаммерса, позволяющая получать оксиды графита с большим содержанием функциональных групп. Предложен способ плазменной обработки углеродных наноматериалов для увеличения сорбционных характеристик и создания высокочувствительных газовых сенсоров аммиака, работающих при комнатной температуре. Все сформулированные в работе рекомендации могут быть использованы при масштабировании процессов синтеза и модификации нановолокнистых и графитоподобных углеродных материалов до уровня промышленного производства.

Диссертационная работа имеет традиционную структуру и включает в себя введение, обзор литературы, 5 глав, посвященных описанию методов и объектов исследования и экспериментальных результатов, выводы и список литературы. Общий объем диссертации составляет 378 страниц. Качественно выполненный иллюстративный материал включает 182 рисунка и 72 таблицы. Список литературы состоит из 327 цитируемых источников.

Во введении автор обосновывает актуальность темы диссертационного исследования, ставит цель и отмечает ее теоретическую и практическую значимость, формулирует основные положения, выносимые на защиту.

В **первой главе** проанализированы основные работы, посвященные исследованиям процессов синтеза и модификации нановолокнистых углеродных и графитоподобных материалов различного назначения. Проанализированы сведения о закономерностях влияния режимных параметров синтеза и модификации на физико-химические свойства углеродных материалов. Приведены данные об изменении структуры углеродных нановолокон при графитации. Рассмотрены закономерности изменения дефектности и текстурных характеристик углеродных наноматериалов при измельчении. Описаны основные соотношения, применяемые для расчета электрофизических свойств систем «диэлектрик-проводник», включая углерод-наполненные композиты. Проанализировано поведение оксидов графита и особенности трансформации функциональных групп при термическом воздействии. Рассмотрена информация об применении нановолокнистых и графитоподобных углеродных материалов в композитах, суперконденсаторах и газовых сенсорах.

Во второй главе описаны методики синтеза нановолокнистых и графитоподобных углеродных материалов. Описаны основные методы физико-химического анализа, использованные в работе. Представлены способы синтеза оксида графита и его восстановления. Описана методика отбора проб для исследования закономерностей синтеза оксида графита. Приведены методы приготовления и исследования эпоксидных композитов, а также материалов для суперконденсаторов и газовых сенсоров на основе углеродных нанотрубок, нановолокон и графитоподобных структур.

Третья глава посвящена исследованию электрофизических свойств эпоксидных композитов с добавлением нановолокнистых материалов и многостенных углеродных нанотрубок. Установлено влияние термической обработки и высокоэнергетического механического измельчения углеродного материала на электрофизические свойства композитов. Показана корреляция между частотой, концентрацией наполнителя и электропроводностью/ диэлектрической проницаемостью композитов на основе эпоксидного олигомера DER-331. Автор предлагает подходы к анализу полученных соотношений с использованием теории переколяции и теории эффективной среды для описания свойств углерод-наполненных композиций. Показано, что эпоксидные композиты с многостенными углеродными нанотрубками, полученные по различным методикам, заметно отличаются друг от друга по электрофизическим параметрам.

В четвертой главе представлены результаты исследования закономерностей синтеза (по модифицированной методике Хаммерса) оксида графита и родственных материалов функционального назначения. Проведено сравнение эффективности применения оксидов графита и восстановленных оксидов графита в суперконденсаторах (сернокислотный электролит). Предложены регрессионные уравнения, связывающие режимные параметры получения (температура и скорость нагрева, продолжительность выдержки при постоянной температуре) и выход, а также насыпную плотность восстановленных оксидов графита.

Пятая глава посвящена исследованию активных материалов для газовых сенсоров на основе нановолокнистых углеродных материалов и оксида графита. Для данного типа устройств использовались, во-первых, многостенные углеродные нанотрубки, осажденных на Si/SiO₂-подложку CVD-методом. Во-вторых, в ходе совмещенного процесса функционализации многостенных углеродных нанотрубок в кислородной плазме и смеси малеиновый ангидрид/C₂H₂ были получены core-shell углеродные

структуры, покрытые кислородсодержащими функциональными группами. Такой подход позволил существенно усилить отклик газовых сенсоров по отношению к NH_3 . Также в данном разделе показана эффективность применения восстановленного оксида графита в качестве активного материала сенсоров аммиака.

Обоснованность положений, выносимых на защиту и выводов по работе

Положения, выносимые на защиту, обладают научной новизной, не вызывают возражений, теоретически обоснованы и экспериментально доказаны. Выводы по работе соответствуют содержанию диссертации, не противоречат литературным данным, на которые имеются соответствующие ссылки в тексте диссертации, и базируются на экспериментальном материале.

Значение результатов диссертационной работы для науки и производства обусловлено тем, что разработаны подходы к получению и модификации углеродных материалов различных типов, которые имеют перспективы практического применения в составе полимерных композитов, а также в качестве суперконденсаторов и газовых сенсоров. При этом значительный акцент сделан именно на установление рациональных режимных параметров синтеза материалов для последующего масштабирования и технологической реализации этих процессов.

Важность работы и полученных результатов для науки в определенной степени подтверждается публикациями в авторитетных научных изданиях.

Содержание автореферата соответствует содержанию диссертационной работы. Оформление диссертации и автореферата соответствует установленным требованиям; работа изложена логично и оформлена аккуратно. Приведенные выводы научно обоснованы и четко сформулированы.

Достоверность полученных результатов не вызывает сомнений. При выполнении экспериментов использованы современные физико-химические методы: ПЭМ, РЭМ, РФА, РФЭС, ИК-спектроскопия, масс-спектрометрия, ТГ/ДСК, АСМ. Методики эксперимента и анализа по отношению к объектам исследования выбраны корректно. Результаты, представленные в работе, согласуются с экспериментальными исследованиями, проводимыми отечественными и зарубежными научными группами.

Основные положения диссертации опубликованы в 46 работах, в том числе, в 26 статьях в рецензируемых журналах. Автором получено 4 патента РФ на устройства для получения и обработки различных типов углеродных материалов. Кроме того, работа

прошла апробацию на профильных международных и всероссийских научных конференциях.

Личный вклад автора состоял в выборе и формировании направления исследований, получении и интерпретации экспериментальных данных, формулирований основных теоретических положений и выводов.

Несмотря на высокий уровень работы, имеется ряд замечаний:

1. Вызывает вопросы корректность формулировок задач исследования:
 - задача «разработать» не применима к соотношениям для расчета и регрессионным уравнениям;
 - необходимо было пояснить, каким образом концентрация азотной кислоты может повлиять на удельную емкость графитовых нанопластиинок в суперконденсаторах с сернокислым электролитом;
 - следовало уточнить, в ходе какого процесса или в зависимости от чего автор планирует изучать закономерности изменения характеристик газовых сенсоров на основе МУНТ;
 - нелогичной и непоследовательной выглядит задача разработки сенсора на основе оксида графита после того, как в предыдущем пункте ставилась задача всестороннего изучения сенсорного поведения многостенных углеродных нанотрубок.
2. Сведения о характеристиках материалов НВУ-1, НВУ-2 и НВУ-3 в ряде случаев противоречивы и не обоснованы. Например, непонятно, каким образом были определены размеры нанофиламентов этих образцов. Данные об удельной поверхности для НВУ-1, представленные на с. 83 ($119 \text{ м}^2/\text{г}$), не соответствуют величине, приведенной в таблице 3.10 ($0,26 \text{ м}^2/\text{г}$).
3. Автор использует в работе некорректные термины, в частности:
 - утверждается, что методом отбора проб материала из реакционной массы через определенные промежутки времени и их последующего анализа исследована «динамика» синтеза оксида графита, в то время как речь идет, конечно, об изучении кинетических закономерностей;
 - математический термин «сходимость» не имеет отношения к оценке соответствия экспериментальных результатов теоретическим моделям и

уравнениям, которое в работе определяется по разнице между опытными и рассчитанными величинами в %;

- в табл. 3.15 доли состояний атомов по данным РФЭС названы «площадями компонентов»;

- на рис. 4.49 при обозначении координатных осей ИК-спектра вместо пропускания указано поглощение.

4. В п. 3.9 на основании данных об ухудшении электрофизических свойств композитов в результате применения графитированных форм наноуглеродных материалов сделан вывод, что упорядоченность графеновых слоев наполнителя не является фактором, определяющим электропроводность. Однако для того, чтобы это утверждать, следовало провести корректное сравнение свойств композитов, содержащих однотипные углеродныеnanoструктуры с соизмеримыми размерами агломератов.
5. На с. 211 автор ошибочно утверждает, что снижение соотношения $i(D)/i(G)$ обусловлено ростом содержания sp^3 -атомов углерода. И тогда корреляция с данными РФЭС отсутствует.

Приведенные замечания не снижают ценности выполненных исследований, не затрагивают основных выводов и не влияют на общую положительную оценку диссертационной работы. Следует отметить, что результаты исследований представляют большой интерес для специалистов, работающих в области химии и технологии углеродных наноматериалов.

Диссертационная работа на тему «Синтез и модификация нановолокнистых углеродных материалов и графитоподобных материалов функционального назначения» представляет собой завершенную научно-квалификационную работу на актуальную тему, содержащую большой объем экспериментального материала, обладающую несомненной научной новизной и практической значимостью.

По актуальности, новизне, практической значимости диссертация соответствует требованиям, установленным Положением о порядке присуждения ученых степеней в Федеральном государственном бюджетном образовательном учреждении высшего образования «Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева», а ее автор – Баннов Александр Георгиевич заслуживает присуждения

ученой степени доктора химических наук по специальности 2.6.12. - Химическая технология топлива и высокоэнергетических веществ (химические науки).

Официальный оппонент:

доктор химических наук, профессор,

профессор кафедры «Техника и технологии производства нанопродуктов»

федерального государственного бюджетного образовательного

учреждения высшего образования

«Тамбовский государственный технический университет»

Дьячкова Татьяна Петровна



Контактные данные:

тел.: 8 4752 635598, e-mail: dyachkova_tp@mail.ru

Специальность, по которой официальным оппонентом

зашита диссертация:

02.00.04 – Физическая химия

Адрес места работы:

392000, г. Тамбов, ул. Ленинградская, 1,

Тамбовский государственный технический университет,

кафедра «Техника и технологии производства нанопродуктов»

Тел.: 8 4752 635522; e-mail: postmaster@kma.tstu.ru

