

ОТЗЫВ

Официального оппонента д.ф.-м.н. Окотруба Александра Владимировича 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

Нановолокнистые углеродные материалы в настоящее время находят все большее применение для создания композиционных полимерных материалов имеющих повышенную прочность и электрическую проводимость. Такие материалы востребованы для применений в изделиях, работающих в условиях повышенных электростатических разрядов, для экранирования электромагнитного излучения, электропроводящих чернил и др. Многослойные углеродные нанотрубки (УНТ) получают методом каталитического термоллиза углеводородов, например, метана. Особую актуальность развитию данной технологии придает возможность получения не только порошков УНТ, но и газообразного водорода, как побочного и полезного сопроводительного продукта.

Оксид графита является базовым соединением для синтеза многих сложных химических композиций на основе графена. В зависимости от состава функциональных групп оксида графита, его химические свойства меняются и исследование зависимости строения графеновых материалов от параметров их синтеза является важной актуальной задачей для получения материалов с заданными функциональными свойствами.

Одним из актуальных направлений исследований является разработка газовых химических датчиков примесей токсичных соединений, существующих в воздухе в условиях промышленного производства и коммунального хозяйства. В последние годы интерес к изготовлению химических сенсоров на основе УНТ и графеновых структур резко возрос.

Задачей диссертации является исследование физико-химических закономерностей, научных основ синтеза и модификации нановолокнистых углеродных материалов и графитоподобных материалов функционального назначения и исследование возможности их практического применения в композиционных материалах и газовых сенсорах.

Научная новизна диссертационной работы Баннова А.Г. определяется выбором объектов исследования, а также достигнутыми результатами. При выполнении работы был получен обширный набор экспериментальных данных по исследованию параметров синтеза и модификации многостенных углеродных нанотрубок, углеродных нановолокон, оксида графита, восстановленного оксида графита, графитовых нанопластинок. В работе проведено обоснование термического восстановления оксида графита. Приведены регрессионные уравнения, связывающие основные параметры синтеза и характеристики материалов (выход, насыпная плотность, удельная емкость). Впервые показана принципиальная возможность получения различных видов оксидов графита в процессе синтеза по модифицированному методу Хаммерса (Hummers) с отношениями С:О (ат., по данным РФЭС) 0,52–2,33 и температурами восстановления 154–188°C. Впервые методом совместной плазменной обработки получены углеродные материалы типа «ядро-оболочка» для определения аммиака в воздушной среде. Обоснованы положения направленного синтеза МУНТ для газовых сенсоров.

Практическая значимость работы Баннова А.Г. является несомненной. На основе проведенных экспериментальных исследований по получению композитов эпоксидная смола/нановолокнистые углеродные материалы предложены новые подходы к модификации углеродных наноматериалов для управления электрофизическими свойствами композиций. Предложена модификация метода Хаммерса, позволяющая получать оксиды графита с большим содержанием функциональных групп. Предложен способ плазменной модификации углеродных наноматериалов для увеличения сорбционных характеристик и создания газовых сенсоров аммиака, работающих при комнатной температуре.

Достоверность полученных результатов не вызывает сомнений. Эксперименты выполнены на высоком уровне с использованием современных физико-химических методов: ПЭМ, РЭМ, РФА, РФЭС, ИК-спектроскопия, масс-спектрометрия, ТГ/ДСК, АСМ. Использованные приборы, реактивы и методы исследования адекватны намеченной цели и задачам.

Объем и структура диссертации

Диссертация состоит из введения, 5 глав, заключения и списка литературы из 327 наименований. Работа изложена на 378 страницах, содержит 72 таблицы, 182 рисунка.

Во **введении** приведено обоснование актуальности диссертационной работы, цель и задачи. Приведены основные положения, выносимые на защиту.

В **первой главе** проанализированы основные работы, посвященные синтезу и модификации нановолокнистых углеродных материалов, а также графитоподобных материалов различного назначения. Проведен анализ закономерностей изменения физико-химических свойств углеродных материалов в зависимости от параметров их синтеза и модификации. Приведена информация об основных применениях нановолокнистых углеродных материалов и графитоподобных материалов в композитах, суперконденсаторах и газовых сенсорах.

Во **второй главе** описаны методики синтеза нановолокнистых углеродных материалов и графитоподобных материалов. Были приведены основные методы физико-химического анализа, используемые в работе: просвечивающая электронная микроскопия, растровая электронная микроскопия, рентгенофазовый анализ, Фурье-ИК спектроскопия, КР-спектроскопия, термический анализ (ТГ/ДСК), масс-спектрометрия, энергодисперсионная спектроскопия. Приведены методы создания и исследования композитов на базе эпоксидного олигомера, суперконденсаторов, газовых сенсоров.

Третья глава посвящена проблемам создания эпоксидных композиционных материалов с добавлением нановолокон для придания им заданных электрофизических свойств. Установлено влияние термической обработки нановолокнистого углеродного материала на электрофизические свойства композиций. Автором проведена обработка углеродных нановолокон методом высокоэнергетического механического измельчения для повышения электрофизических свойств композиционных материалов. Показана корреляция между частотой, концентрацией наполнителя и электропроводностью/диэлектрической проницаемостью композитов. Предложен анализ

соотношений на базе теории перколяции и теории эффективной среды для описания свойств углерод-наполненных композиций.

В четвертой главе представлены результаты исследования синтеза и свойств оксида графита и родственных материалов функционального назначения. Различные оксиды графита были получены с использованием модифицированного метода Хаммерса (Hummers). Впервые были получены результаты оценки динамики синтеза оксида графита методом отбора проб. Проведено сравнение эффективности использования оксидов графита и восстановленных оксидов графита в суперконденсаторах. Сформулированы регрессионные зависимости параметров синтеза (температура нагрева, скорость нагрева, продолжительность выдержки при постоянной температуре) и выхода, а также насыпной плотности восстановленных оксидов графита.

В пятой главе было проведено исследование применения нановолокнистых углеродных материалов и оксида графита для газовых сенсоров аммиака. Многостенные углеродные нанотрубки, синтезированные на Si/SiO₂ подложках методом CVD с использованием Fe катализаторов, исследовались на электрический отклик по отношению к аммиаку (при комнатной температуре). Впервые проведена функционализация поверхности многостенных углеродных нанотрубок в кислородной плазме и смеси малеиновый ангидрид/C₂H₂ и создан газовый сенсор аммиака. Проведено исследование оксида графита, полученного методом Хаммерса, в качестве активного материала газовых сенсоров для детекции аммиака.

Обоснованность положений, выносимых на защиту и выводов по работе

Положения, выносимые на защиту, не вызывают возражений, обладают научной новизной, 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 наноматериалов различных типов, которые будут применяться в совершенно разных функциональных приложениях для изготовления композитов, суперконденсаторов, газовых сенсоров. При этом значительный упор сделан

именно на установление оптимальных параметров технологии получения материалов для последующего их применения.

Важность работы и полученных результатов для науки в определенной степени подтверждается публикациями в высоко-рейтинговых журналах, таких как Carbon, International Journal of Hydrogen Energy, Journal of Thermal Analysis and Calorimetry, Sensors и других.

Следует отметить достаточно качественное написание текста диссертации. Полученные результаты изложены логично, на понятном и грамотном русском языке. Содержание автореферата соответствует содержанию диссертационной работы. Однако текст автореферата написан не внятно. Имеются повторы, слова-паразиты. Актуальность диссертации в автореферате, на мой взгляд, раскрыта недостаточно. Тем не менее, в целом оформление диссертации и автореферата соответствует установленным требованиям.

Достоверность экспериментальных данных подтверждается использованием современного оборудования, широкого набора методов для оценки сенсорных характеристик материалов, структуры и морфологии углеродных материалов, текстурных характеристик и химического состава материалов. Результаты, представленные в работе, согласуются с экспериментальными исследованиями, проводимыми отечественными и зарубежными научными группами.

Диссертация апробирована на российских и международных конференциях. Результаты работы опубликованы в 26 статьях, из которых в журналах, индексируемых в международных базах Scopus и Web of Sciences – 23, в журналах, рекомендованных ВАК – 3. Получено 4 патента.

Личный вклад автора состоял в получении экспериментальных данных, их научной обосновании, анализе, интерпретации данных, полученных автором лично или при его руководстве аспирантами и студентами.

В качестве замечаний хотел бы выделить следующие:

1. Автор не определяет области значимости углеродных волокнистых материалов для применения в различных технологических процессах и изделиях.

Не представлено обоснований структурных и функциональных характеристик, которые автор стремился придать своим материалам.

2. Согласно теории перколяции переход от диэлектрического к электропроводящему состоянию зависит от структуры частиц наполнителя. В диссертации отсутствуют данные, каким размерам частиц волокнистого углерода соответствуют наблюдаемые пороги перколяции.

3. Автор не объясняет причину изменения порога перколяции и абсолютной величины электропроводимости и диэлектрического отклика при изготовлении композиционных материалов из исходного нановолокнистого углерода и после его отжига при температуре 2600°C.

4. Измерение сенсорных свойств углеродных материалов проводится при концентрациях аммиака от 500 до 100 ппм. На мой взгляд, это очень высокие концентрации. Требуется объяснить для каких применений будут востребованы такие сенсоры.

5. В работе автор предлагает много новых терминов, взамен известных и общепринятых. Например, уже в названии используется термин «нановолокнистый углеродный материал». На мой взгляд необходимо было использование «волоконный углеродный наноматериал».

6. Рассматривая диэлектрические свойства полученных композиционных структур автор оперирует понятиями «хорошие» и «плохие». Совершенно не ясно, что стоит за этими определениями.

Приведенные замечания не снижают ценности выполненных исследований, не влияют на общую положительную оценку диссертационной работы. Следует отметить, что результаты исследований представляют 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 законченную научно-квалификационную работу на актуальную тему, содержащую большой объем экспериментального материала с высокой 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).

Даю согласие на обработку персональных данных.

Официальный оппонент,
доктор физико-математических наук,
профессор



Окотруб А.В.

Подпись Окотруба А.В. заверяю
ученый секретарь ИНХ СО РАН



Герасько О.А.

Окотруб Александр Владимирович,
Заведующий лабораторией Физикохимии наноматериалов, заведующий отделом
Химии функциональных материалов, главный научный сотрудник ИНХ СО РАН.

Полное наименование организации: Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт неорганической химии имени А.В. Николаева Сибирского отделения Российской академии наук.

Юридический адрес: г. Новосибирск, проспект Академика Лаврентьева, 3

Телефон: +7 (383) 330-94-90, 330-53-52

Мобильный телефон: +7 903 936 59 60

Электронный адрес: spectrum@niic.nsc.ru

Доктор физико-математических наук,

Профессор по специальности «Физическая химия».