

Утверждаю
И.о. директора АО «НИИГрафит»



ОТЗЫВ

ведущей организации по диссертационной работе Баннова Александра Георгиевича на тему: «Синтез и модификация нановолокнистых углеродных материалов и графитоподобных материалов функционального назначения», на соискание ученой степени доктора химических наук по специальности 2.6.12. Химическая технология топлива и высокоэнергетических веществ

Диссертационное исследование Баннова А.Г. посвящено исследованию синтеза и модификации различных нановолокнистых углеродных материалов и графитоподобных материалов функционального назначения, которые могут использоваться в создании эпоксидных композитов, газовых сенсоров, суперконденсаторов.

С этой целью были решены следующие задачи:

- Определить влияние высокоэнергетического измельчения и термической обработки углеродных нановолокон на их физико-химические характеристики и электрофизические свойства эпоксидных композитов;
- Получены уточненные соотношения для расчета электрофизических свойств эпоксидных композитов на базе нановолокнистого углеродного материала в широком диапазоне концентраций наполнителя;

- Разработать модифицированный метод синтеза оксида графита, позволяющий отказаться от использования воды в системе и проанализировать роль предварительной выдержки графита в смеси $\text{NaNO}_3\text{--H}_2\text{SO}_4$, соотношения взятых реагентов на пористость, степень окисленности, содержание функциональных групп;
- Получить регрессионные уравнения «параметры синтеза – свойства», связывающие параметры получения восстановленного оксида графита и его характеристики (выход, насыпная плотность, удельная емкость);
- Установить влияние концентрации растворов азотной кислоты на физико-химические характеристики графитовых нанопластинок и их удельную емкость в суперконденсаторах;
- Определить оптимальные параметры синтеза МУНТ непосредственно на Si/SiO_2 подложке для обеспечения максимально высоких характеристик газовых сенсоров аммиака, работающих при комнатной температуре.
- Изучить закономерности изменения характеристик газовых сенсоров аммиака на базе МУНТ, обработанных в кислородной плазме с последующей плазменной сополимеризацией малеинового ангидрида и C_2H_2 ;
- Разработать газовый сенсор для определения аммиака на базе оксида графита и определить взаимосвязь между его сенсорными характеристиками и относительной влажностью воздуха.

Актуальность работы

В работе рассматриваются два класса материалов: нановолокнистые углеродные материалы и графитоподобные материалы (оксид графита, восстановленный оксид графита, терморасширенный графит, графитовые нанопластины). Поскольку данные углеродные материалы обладают высокой пористостью, поверхностными функциональными группами, электронными и электрофизическими характеристиками, позволяющими использовать их в микро-

и наноэлектронике, сенсорных устройствах, полимерных композитах, коррозионно-стойких материалах и т.д. Синтез новых углеродных материалов, которые бы обладали набором определенных характеристик, полезных для их применения, представляет собой ключевое направление в химии и химической технологии. Актуальными остаются вопросы управления поверхностной химией оксидов графита и их восстановленных модификаций, управления пористостью углеродных нановолокон, размерами графитовых нанопластинок и т.п. Такие ключевые характеристики имеют особую важность для конкретных областей применения.

Все это в целом свидетельствует об актуальности диссертационного исследования Баннова А.Г. в области синтеза и модификации новых углеродных материалов функционального назначения.

Новизна исследований и полученных результатов, выводов и рекомендаций, сформулированных в диссертации

Новизна диссертационной работы Баннова А.Г. определяется объектами исследования и достигнутыми результатами. Был получен обширный спектр экспериментальных данных по исследованию параметров синтеза и модификации материалов различных классов (многостенные углеродные нанотрубки, углеродные нановолокна, оксид графита, восстановленный оксид графита, графитовые нанопластинки). Были получены экспериментальные данные об изменении электрофизических характеристик углерод-наполненных систем на базе эпоксидных смол для задач их применения в составе антистатических покрытий и проведена их обработка с использованием методов аналитического моделирования. В работе проведено термическое восстановление оксида графита с использованием программируемого нагрева: нагрева с определенной постоянной скоростью. Построены 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», предназначенные для изготовления датчиков определения аммиака в воздушной среде. Обоснованы положения направленного PECVD синтеза МУНТ для газовых сенсоров непосредственно на Si/SiO₂ подложке.

Обоснованность и достоверность научных положений и выводов

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.

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 материалов различных типов, которые могут применяться в совершенно разных функциональных приложениях: композиты, суперконденсаторы, газовые сенсоры. При этом упор сделан именно на установление оптимальных параметров синтеза материалов для последующего их функционального применения.

Были получены оксиды графита, которые могут быть использованы для получения пористых углеродных материалов в процессе их восстановления. Данные материалы, несмотря на высокую степень окисленности и низкую

пористость (не более $10 \text{ м}^2/\text{г}$), показывали высокую удельную емкость в составе суперконденсаторов (в сернокислотном электролите). Проведено получение восстановленного оксида графита методом программируемого нагрева в диапазоне температур $250\text{-}350^\circ\text{C}$ со скоростями нагрева $5\text{-}15^\circ\text{C}/\text{мин}$.

Получены графитовые нанопластины, обработанные в растворах HNO_3 (концентрации $0,1\text{-}5 \text{ М}$) для применения в составе электродов суперконденсаторов. Была достигнута удельная емкость до $125\text{-}140 \text{ Ф/г}$ при скорости развертки 2 мВ/с .

Разработан PECVD способ получения многостенных углеродных нанотрубок на Si/SiO_2 подложках для изготовления газовых сенсоров аммиака, работающих при комнатной температуре. Разработан способ плазменной функционализации активных материалов газовых сенсоров.

Рекомендации по использованию результатов и выводов диссертации

Результаты диссертационного исследования Баннова А.Г. могут быть использованы заводами и компаниями по производству углеродных материалов различного назначения (ГК «УНИХИМТЕК», ООО «ОКСиАл.ру»), а также вузами, готовящими специалистов в области химической технологии топлива и высокоэнергетических веществ (РХТУ им. Д.И. Менделеева, КНИТУ, НИ ТПУ) и научными организациями (ИК СО РАН, ИОХ РАН, ФИЦ УУХ СО РАН и др.).

Оценка содержания диссертации, ее завершенности в целом, замечания по оформлению

Диссертационное исследование Баннова А.Г. представляет собой завершенную работу и оставляет благоприятное впечатление обоснованием и обсуждением результатов, завершенностью, возможностью использования результатов для технологических нужд, объемом проведенных исследований.

При анализе работы были сделаны следующие замечания:

1. Автором проведен значительный объем исследований весьма разнообразных углеродных наноматериалов, с применением широкого спектра методов, однако, на наш взгляд, недостаточное внимание уделено обобщению результатов работы; в результате текст диссертации производит впечатление сборника статей по смежным тематикам.
2. Принятая со с. 86 (Глава 2) система обозначения массовых концентраций по отношению к массе матричного полимера, а не композиции, затрудняет сравнение с литературными данными, приводимыми в традиционных единицах обозначения (масс.%, об.%).
3. Из главы 2 (с.89) не вполне понятна суть дублирования электрофизических измерений на нескольких приборах, причем приведенная погрешность не превышает точности любого из них. Очевидно, речь идет о выборочной проверке результатов измерений на контрольных приборах.
4. На с. 120 (глава 3) удельная проводимость указана в единицах измерения [Ом]. Уровень 10^6 - 10^9 Ом верный, если отнести к измерению поверхностного сопротивления по ГОСТ 6433.2 (Материалы электроизоляционные твердые. Методы определения электрического сопротивления при постоянном напряжении). Вместе с тем, приведенный в ГОСТ метод требует измерения на стандартных образцах, и определяет величину поверхностного, а не объемного сопротивления. Измеряющуюся в работе величину - электропроводность (характерные значения 10^{-11} - 10^{-5} См/м, соответствующие значениям удельного объемного сопротивления 10^5 - 10^{11} Ом·м), не дают возможность прямой оценки пригодности разрабатываемых материалов для изготовления антистатических покрытий.
5. Начиная с с. 130 (глава 3) приводится объяснение зависимости «электрофизических» характеристик (очевидно, имеются в виду наибольшая проводимость, диэлектрическая постоянная и тангенс угла диэлектрических потерь, однако неясно, зачем делается попытка максимизации диэлектрической постоянной, при стремлении к увеличению электропроводности.

6. Непонятно, почему при постоянном токе системы, рассматриваемые в гл.3 неплохо описываются перколяционной моделью с порогом 0,183-0,21, что в 1,5 раза ниже порога «псеводперколяции» при переменном токе (30 об.%). После неудачной попытки описать систему под действием переменного тока чистой перколяционной моделью с $\varphi_c=0,183$, автор приходит к закономерному выводу о том, что в системе в качестве проводящих включений работают агломераты УНВ, и для объяснения результатов вводит «модифицированное правило смесей», которое также слабо описывает систему, а также некоторые «дополнительные слагаемые». Следовало бы подробнее пояснить логику модификации правила смесей для объяснения экспериментальных данных.

7. В главе 5 приведены результаты работ по созданию сенсора, чувствительного к NH_3 на основе модифицированных МУНТ. Сенсор обнаруживает высокую чувствительность к NH_3 в диапазоне 20 -500 ppm (см. например рис. 5.11), и далее подтверждалась работоспособность сенсора при температуре 200 ° С. Однако из данных представленных на рис. 5.24 видно, что температурная зависимость сопротивления датчика даже при изменении рабочей температуры в пределах ± 10 С приведёт к изменениям показаний сенсора на порядок. Время отклика сенсора составляет от десятков до сотен секунд, что может существенно сузить диапазон областей его применения.

8. В главе 5 приведены результаты работ по созданию сенсора, чувствительного к NH_3 на основе модифицированных МУНТ. Сенсор обнаруживает высокую чувствительность к NH_3 в диапазоне 20 -500 ppm (см. например рис. 5.11), и далее подтверждалась работоспособность сенсора при температуре 200 ° С. Однако из данных представленных на рис. 5.24 видно, что температурная зависимость сопротивления датчика даже при изменении рабочей температуры в пределах ± 10 С приведёт к изменениям показаний сенсора на порядок. Время отклика сенсора составляет от десятков до сотен секунд, что также может существенно сузить диапазон областей его применения.

Приведенные замечания не снижают ценности выполненных автором исследований, 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.

Основные результаты работы были доложены и обсуждены на конференциях различного уровня, включая международные, опубликованы в 26 статьях в рецензируемых научных журналах, 23 из которых входят в международную базу цитирования Scopus и Web of Science, включая такие журналы, как Carbon, International Journal of Hydrogen Energy, Thermochemica Acta, Journal of Thermal Analysis and Calorimetry, Sensors. Это свидетельствует о высоком научном уровне результатов, полученных автором. Содержание диссертационного исследования было достаточно полно освещено в публикациях.

Автореферат полностью отражает содержание диссертации.

Отзыв В.М. Самойлова заслушан и обсужден на заседании НТС АО «НИИГрафит» 24.03.2022 г, протокол № 3.

Заключение

Диссертационная работа на тему «Синтез и модификация нановолокнистых углеродных материалов и графитоподобных материалов функционального назначения» является законченной научно-квалификационной работой, в которой на основании выполненных автором исследований изложены новые научно обоснованные технические и технологические решения, внедрение которых внесет значительный вклад в развитие технологии углеродных материалов.

По актуальности, научной новизне, обеспечившей практическую значимость работы - разработку новых подходов к синтезу и модификации нановолокнистого углерода и графитоподобных материалов для полимерных композитов, электродов суперконденсаторов и газовых сенсоров, 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).

Доктор технических наук
Главный научный сотрудник

АО «НИИГрафит

VMSamoylov@rosatom.ru

+7 916 608 96 49

Владимир Маркович Самойлов

