

УТВЕРЖДАЮ

Директор Федерального государственного
бюджетного научного учреждения
«Федеральный исследовательский центр
угля и углехимии Сибирского отделения
Российской академии наук»



В.Н. Кочетков
2024 г.

ОТЗЫВ ВЕДУЩЕЙ ОРГАНИЗАЦИИ

на диссертационную работу Вершининой Анны Игоревны «Получение и исследование проводящих сеток и волокон из функционализированных однослойных углеродных нанотрубок», представленной на соискание ученой степени кандидата физико-математических наук по научной специальности 1.4.4. Физическая химия

В работе показано:

Актуальность темы диссертационного исследования

Одностенные углеродные нанотрубки (ОУНТ) обладают рядом весьма высоких, в практическом отношении актуальных свойств и в возрастающих масштабах находят применение в изделиях и узлах гибкой и портативной электроники, где высока потребность в гибких и растягивающихся электропроводящих материалах для различных носимых миниатюрных устройств, а также в тензометрических или электрохимических сенсорах.

Для получения образцов УНТ в представленной диссертационной работе применялся ставший классическим в этой области метод химического осаждения из газовой фазы (аэрозольный CVD-метод). Данная технология позволяет получать сетки из ОУНТ высокого качества в непрерывном режиме.

Актуальность темы диссертационного исследования определяется тем, что рассмотренная в работе химическая модификация углеродных наноматериалов, в том числе ОУНТ, существенно влияет на электрические свойства, открывая возможность управления соответствующими характеристиками полученных УНТ. Однако, применение отдельных (и индивидуальных) УНТ остается весьма трудоемкой задачей, что и обуславливает интерес к макрообъектам, составленным из УНТ (сеток и волокон ОУНТ).

В представленной диссертационной работе для получения волокон использовался оригинальный метод «мокрого вытягивания», в котором в качестве исходного сырья для получения волокон выступали сетки ОУНТ, полученные аэрозольным CVD-методом. Несмотря на большое количество имеющихся литературных данных по модификации УНТ, сложно в полной мере оценить влияние функционализации на электрические, механические и электромеханические характеристики сеток и волокон, полученных из сеток ОУНТ. Поэтому получение и исследование функционализированных материалов на основе сеток ОУНТ является актуальной задачей.

Научная новизна работы:

В диссертационной работе изучено влияние химической обработки в газовых средах хлора, диоксида азота, озона, аммиака на электрические характеристики сеток ОУНТ и предложены вероятные причины влияния данной обработки на электропроводность тонких слоев ОУНТ. Установлены условия обработки сеток ОУНТ, позволяющие получать гибридный материал на основе ОУНТ и наночастиц MnO_2 . Предложен метод формирования волокон из сеток ОУНТ, с применением «мокрого вытягивания» и рассмотрено влияние на процесс вида жидкой среды, в которой он осуществляется, условий механической (скручивание) и химической обработки (раствором HAuCl_4) волокон ОУНТ на их электропроводность, «коэффициент тензочувствительности и энергию, поглощенную при разрыве волокна из ОУНТ».

Выносимые на защиту положения, указанные в работе:

1. Обработка сеток ОУНТ, полученных аэрозольным CVD-методом с использованием этанола и ферроцена, в газовой среде хлора приводит к наибольшему снижению их электрического сопротивления по сравнению с аналогичными обработками в средах диоксида азота, озона и аммиака.
2. Сочетание методов обработки сеток ОУНТ озоном и подкисленным раствором перманганата калия позволяет получать гибридные материалы на основе УНТ с диаметрами $\sim 2\text{--}6$ нм и расположенных на их поверхности наночастиц MnO_2 с диаметром $\sim 5\text{--}10$ нм.
3. Зависимость электропроводности от степени упаковки нанотрубок в волокнах, получаемых методом мокрого вытягивания из сеток ОУНТ, имеет линейный характер в рассмотренном диапазоне значений степени упаковки.
4. Коэффициент тензочувствительности волокон ОУНТ определяется типом обработки (химической или механической).
5. Поглощаемая при разрыве образца энергия имеет наиболее высокие значения для волокон из сеток ОУНТ, обработанных раствором HAuCl_4 .

Структура диссертации. Представленная на отзыв диссертация изложена на 122 страницах машинописного текста, состоит из введения, пяти глав, заключения, списка сокращений и условных обозначений, списка использованной литературы из 157 библиографических источников, содержит 9 таблиц и 50 рисунков.

Во введении обоснована актуальность темы исследования, определена степень ее разработанности, сформулированы цель и задачи, описаны научная новизна, теоретическая и практическая значимость, методология и методы исследования, сформулированы основные положения, выносимые на защиту, степень достоверности и апробация результатов.

В первой главе приведены литературные данные о структурных типах УНТ, описаны основные методы синтеза УНТ и методы получения волокон из УНТ. Рассмотрены общие подходы и методы функционализации УНТ.

Во второй главе приводятся описания экспериментальных установок для получения сеток ОУНТ аэрозольным CVD-методом с использованием этанола, либо СО в качестве источников углерода и ферроцена в качестве прекурсора катализатора, которые автор определяет оригинальными. Представлены данные просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) получаемых образцов сеток ОУНТ. Были произведены расчеты важнейших характеристик ОУНТ, таких как индексы хиральности, диаметр, хиральный угол, энергии электронных переходов на основе полученных КР-спектров сеток ОУНТ, полученных с помощью этанола и ферроцена. Также приведено описание оборудования и способы подготовки

образцов сеток ОУНТ для измерения различных характеристик. Описаны установки и методы для измерения электрических, механических и электромеханических свойств волокон из ОУНТ.

В третьей главе описаны методы функционализации сеток ОУНТ в газовых средах Cl_2 , NO_2 , O_3 , NH_3 . Представлена методика получения гибридного материала на основе сеток УНТ и наночастиц MnO_2 . Представлена методика обработки сеток ОУНТ в нитрующей смеси. Описан метод «мокрого вытягивания», позволяющий формировать волокна из сеток ОУНТ с использованием различных растворителей (этанол, ацетон, диметилсульфоксид (ДМСО), тетрагидрофуран (ТГФ)). Представлена методика обработки раствором HAuCl_4 сеток и волокон ОУНТ, а также описан процесс механического уплотнения волокна ОУНТ. Приведены геометрические характеристики получаемых волокон ОУНТ.

В четвертой главе представлены результаты исследований методами ИК Фурье-спектроскопии (ИКС), спектроскопии комбинационного рассеяния света (КРС), ПЭМ функционализированных сеток ОУНТ. Результаты исследований методами ИКС, КРС показали осуществление функционализации сеток ОУНТ в газовых средах хлора, диоксида азота, озона. Исследования четырехзондовым методом измерения поверхностного сопротивления показали существенное уменьшение сопротивления образцов вследствие (как полагает соискатель) допирования р-типа после обработки в средах (**защищаемое положение 1**). Также представлены результаты, полученные при последовательной обработке в среде озона и подкисленным 0,1 М раствором KMnO_4 при 70 °С, что приводит как к функционализации УНТ кислородсодержащими группами, так и к декорированию УНТ наночастицами MnO_2 (как считает соискатель). Данные КР-спектроскопии и ПЭМ показали присутствие частиц MnO_2 на поверхности УНТ, имеющих близкую к сферической форму, с диаметрами ~5–10 нм (**защищаемое положение 2**).

В пятой главе представлены результаты исследований электрических, механических и электромеханических характеристик волокон из сеток ОУНТ, полученных «методом мокрого вытягивания» с использованием различных «растворителей». Представлена методика расчета степени упаковки f для волокон из сеток ОУНТ с пропусканием 60% (при 550 нм). Было установлено, что зависимость электропроводности волокон ОУНТ от степени упаковки f имеет линейный характер в рассмотренном диапазоне значений f (**защищаемое положение 3**). Приведены полученные данные удельных механических характеристик для волокон из сеток ОУНТ с наилучшей электропроводимостью.

Представленные данные для коэффициента тензочувствительности волокон из сеток ОУНТ демонстрируют, что коэффициент тензочувствительности зависит от типа обработки (механическое уплотнение или обработка раствором HAuCl_4 волокон) (**защищаемое положение 4**). Полученные значения «поглощаемой при разрыве образцов волокон энергии» имели наибольшие величины для волокон, обработанных раствором HAuCl_4 (**защищаемое положение 5**).

В заключении сформулированы основные результаты и выводы работы.

Теоретическая и практическая значимость работы:

Теоретическая значимость работы Вершининой А.И. заключается в том, что полученные новые данные диссертационного исследования дополняют знания в области создания новых функциональных материалов на основе сеток и волокон из ОУНТ. Проведенные исследования позволили установить влияние выбора растворителя и различных видов обработки (механической обработки путем

скручивания образца с целью его уплотнения, либо химической обработки в растворе HAuCl_4 с целью функционализации УНТ) на электрические, механические и электромеханические свойства волокон из сеток ОУНТ, получаемых методом «мокрого вытягивания».

Практическая значимость состоит в том, что новые данные о свойствах модифицированных сеток и волокон позволяют целенаправленно планировать процедуры обработки данных материалов для получения требуемого эффекта. Достигнут эффект уменьшения поверхностного сопротивления сеток ОУНТ в 9,7 раз после обработки газообразным хлором. Получены гибридные материалы на основе УНТ и наночастиц MnO_2 сопоставимого диаметра. Для волокон, полученных методом «мокрого вытягивания» из сеток ОУНТ установлено, что чувствительность сопротивления к деформации, характеризуемая коэффициентом тензочувствительности, существенно зависит от типа обработки. Установлено, что циклическое растяжение волокна из сетки ОУНТ способствует более стабильному отклику образца, необходимому для практического использования.

Достоверность обеспечена использованием апробированных методик экспериментального исследования структурных, механических, электрических свойств материалов и современного измерительного оборудования. Полученные экспериментальные данные, представленные в диссертационной работе, согласуются с исследованиями других научных групп.

Апробация работы и публикация результатов

Результаты диссертации докладывались на 7 конференциях различного уровня, изложены в 14 научных работах, в том числе в 7 статьях в журналах, рекомендованных ВАК для публикации основных научных результатов диссертации. Работа выполнена при поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации (проект № FZSR-2020-0007 в рамках государственного задания № 075-03-2020-097/1, проект № 3.6418.2017/8.9, проект № 3.6418.2017/БЧ), а также при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 18-29-19169).

Диссертационная работа соответствует заявленной отрасли наук – физико-математические науки и паспорту специальности 1.4.4 – Физическая химия в части определения структурных и спектральных характеристик исходных и химически модифицированных материалов **«Экспериментально-теоретическое определение энергетических и структурно-динамических параметров строения молекул и молекулярных соединений, а также их спектральных характеристик»** (п. 1 паспорта научной специальности 1.4.4 – Физическая химия), энергии разрыва наноструктурированных материалов **«Экспериментальное определение термодинамических свойств веществ, расчет термодинамических функций простых и сложных систем, в том числе на основе методов статистической термодинамики, изучение термодинамики фазовых превращений и фазовых переходов синтеза новых материалов»** (п. 2 паспорта научной специальности 1.4.4 – Физическая химия), формирования новых материалов **«Физико-химические основы процессов химической технологии и синтеза новых материалов»** (п. 12 паспорта научной специальности 1.4.4 – Физическая химия).

Достоинствами работы являются применение широкого набора современных методов исследования ОУНТ, а также использование систематического подхода при проведении исследований.

По работе Вершининой А.И. имеются следующие замечания.

Замечания сгруппированы по главам диссертации, в завершение – по пунктам раздела «общая характеристика работы» и замечания общего характера.

Вторая глава работы:

1. В чем состоит анонсированная в автореферате оригинальность установок, использованных для получения сеток ОУНТ CVD-методом – их в литературе описано множество.

2. К топологии и в целом – к характеристике объектов исследования – а) каковы доли ОУНТ и многостенных трубок, так как, судя по приведенным микрофотографиям и диапазону диаметров УНТ (1-5 нм), налицо смесь одностенных и многостенных; б) размеры пучков и волокон – длина пучков 2-5 мкм, волокон – до 1 см (стр. 9 автореферата), т.е. последние составлены (по длине) их многих пучков, однако это не усматривается из рис. 7а; в) так называемая степень упаковки трубок в волокна – судя по приводимым результатам, они очень рыхлые (f в области от сотых долей до примерно 0,15). Но это не согласуется с рис. 7 и нашими данными [1-2] о высокой коалесценции ОУНТ внешними стенками; при этом не описана процедура оценки f (измерение массы и объема волокон при известном их количестве), а также оценка коэффициента 0,83, соответствующего примеси частиц железа 17 масс.%; само содержание примесного железа очень велико. Каково содержание иных примесей (элементный анализ объектов). С такой низкой характеристикой объекта встает вопрос – речь идет о смесях собственно ОУНТ и многостенных трубок с неизвестным содержанием других элементов (в т.ч. захваченный O_2) и количеством примесного железа, многократно превышающим его содержание в ОУНТ, в т.ч. выпускаемых промышленно (например, марки Tuball, меньше 1%)? Без достаточного основания сделаны оценки хиральности, диаметров трубок и энергии электронных переходов (какова их природа?) полученных С-трубок – подбор коэффициентов в выражениях 2.1-2.3 (текст диссертации), учет неоднотенности трубок по диаметру, числу стенок и их коалесценции, следующей из микрофотографий. Изложенное говорит о недостаточности характеристики объекта и противоречивости приводимых результатов.

К третьей главе работы:

В автореферате и тексте диссертации не имеется четких доказательств сорбции, не имеется оценок количества сорбированных на трубках газов, т.е. остается вопрос об анонсированной соискателем «высокой эффективности функционализации» поверхности трубок. Остается неясным утверждение об образовании на поверхности наночастиц именно MnO_2 – в ряде работ показано, что при восстановлении $KMnO_4$ на поверхности С-матриц образуется смесь оксидов Mn разной валентности. Суть процесса – восстановление перманганата на С-матрице. В чем смысл обработки восстановителя озоном?

К четвертой главе работы: а) В ряде случаев говорится о донорно-акцепторном влиянии сорбированных газов, «рдопировании» и т.д. Вместе с этим, не установлен дырочный характер проводимости УНТ и даже нет оснований для отнесения их к полупроводникам. В этом отношении приводимые величины RS не информативны ввиду использования размерности Ом/кв и отсутствия данных о зависимости RS от температуры (не говоря уже о прямом определении знака носителей заряда); б) Если пики в области 500-650 cm^{-1} характерны для колебаний $Mn=O_2$, то каковы частоты для связи O_2 с Mn в иных степенях валентности? в) Утверждается о сорбции анионов

AuCl₄ - на стенках УНТ и в то же время отмечено формирование Au-наночастиц на поверхности трубок, как итог восстановления H₂AuCl₄ углеродом (факт известный из многих работ, в том числе наших). Так восстанавливается кислота, что показано экспериментально, либо, диссоциируя (но К_д мала – кислота очень слабая?), сорбируется, не восстанавливаясь (чем последнее доказано?); г) Почему при обработке в растворах H₂AuCl₄ наблюдается деградация RBM-полос, присущих самим ОУНТ? д) На рис. 5 и 6 автореферата не наблюдается в КР-спектрах обработанных трубок, вопреки утверждению в тексте, ни уширения G-полосы, ни ее модификации; е) Почему отношение ID/IG в обработанных растворами H₂AuCl₄ трубках весьма мало, а в обработанных озоном и KMnO₄ гораздо выше, и какова физика связи этих эффектов, как утверждается в автореферате и в диссертации, с трансляционной симметрией ОУНТ и изменениями константы электрон-фононного взаимодействия?

К пятой главе работы – здесь больше всего замечаний и недоумений: а) рис. 7 не согласуется с представленными на стр 8 автореферата и результатами оценок f в части длины пучков УНТ и степени их «рыхлости»; б) Не ясно, как рассчитывались значения удельной электропроводности волокон. Каков механизм переноса зарядов в УНТ, объясняющий зависимости на рис. 8; в) Недоумения вызывают разделы о свойствах волокон при механических нагрузках. В работе, включая текст диссертации, не приводятся кривые нагрузок; без этого обсуждать сделанные заключения практически невозможно. Из приводимых значений относительной деформации волокон следует, что материал является сверхпластичным. Область выполнения закона Гука не известна. Приводимые значения «модуля упругости» весьма низки, гораздо ниже модуля Юнга ОУНТ – что это за «модуль упругости» и вообще, имеет ли место явление упругости у волокон; в чем смысл величины E_s для сверхпластичных образцов. Для таких систем наблюдается зависимость оцениваемых по приводимому выражению величин E_s от скорости нагружения образца. И вообще – смысл E_s для систем, деформация которых при нагружении протекает по разным механизмам – область упругости, область текучести, область сверхпластичности, переход к разрыву, сам разрыв. Ясно, что в случае соискателя речь не идет о деформации и разрыве УНТ, а о значительно более сложном процессе при растягивающем нагружении длинных волокон, сложенных (по длине) из пучков, в свою очередь состоящих из УНТ разного диаметра, в отдельных случаях со сформированными на поверхности волокон наночастицами Au, Mn₂O₃. Кривые нагружения формируются, вероятно, участками ограниченной упругости этих слагающих волокна фрагментов, но в основном – участками их проскальзывания. Рис. 10 демонстрирует практическую независимость так называемой «поглощаемой при разрыве энергией» от вида обработки волокон (за исключением одной выпадающей кривой); - по изложенным причинам говорить о коэффициентах «тензочувствительности» не имеет смысла; к тому же эффекты изменений R практически наверняка не обратимы. Рассуждения типа «...объясняется происходящей структурной модификацией волокна и изменением проводимости индивидуальных УНТ при деформации» или «Большие деформации разрыва ... можно связать с повышением сцепления между отдельными ОУНТ за счет взаимодействия с ионами [AuCl₄] - , адсорбированными в области межтрубных контактов», как и ряд других, являются бездоказательными.

В связи с изложенным, ряд положений разделов «Общая характеристика работы» и «Заключение» выступают как не доказанные и требуют изменений,

в том числе: - «выбор наиболее оптимальных методов функционализации сеток ОУНТ» – в чем он заключается (актуальность работы); - «Одним из эффективных средств р-допирования УНТ является адсорбция комплексов золота, что обусловило выбор HAuCl_4 в настоящей работе» - факт этого не доказан; - «Синтезировать сетки из случайно ориентированных ОУНТ с помощью аэрозольного CVD-метода» (задача 1), а также задача 2 – подобные задачи решались в целом ряде уже выполненных работ; - Разделы 2 и 5 научной новизны; - К физике эффекта при циклическом растяжении волокон (рис. 5.8 из диссертации и разделы «Значимости результатов» и «Методологии исследований») – в чем причины наблюдаемого, т.к. относительное удлинение даже в размере 2%, как и сообщаемые значения «модуля упругости», существенно иные, чем у ОУНТ?

Автореферат соответствует содержанию диссертации, кратко отражая ее суть.

Заключение

В целом считаем, что, несмотря на сделанные замечания, диссертационная работа Вершининой А.И. является завершенной научно-квалификационной работой, в которой содержится решение задачи получения и исследования физико-химических свойств функционализированных сеток и волокон из ОУНТ, синтезируемых аэрозольным CVD-методом, с акцентом на практически значимые электрические характеристики.

По актуальности, новизне, теоретической и практической значимости, объему проведенных исследований и уровню обсуждения полученных результатов диссертационная работа «Получение и исследование проводящих сеток и волокон из функционализированных однослойных углеродных нанотрубок» полностью соответствует требованиям, предъявляемым к кандидатским диссертациям «Положением о порядке присуждения ученых степеней» (пункты 9-11, 13, 14), утвержденном постановлением Правительства Российской Федерации № 842 от 24 сентября 2013 (в действующей редакции), а ее автор Вершинина Анна Игоревна заслуживает присвоения ей ученой степени кандидата физико-математических наук по специальности 1.4.4 – физическая химия.

Диссертация была рассмотрена и обсуждена на заседании Научного семинара УС ИУХМ ФИЦ УУХ СО РАН, протокол № 13 от «27» декабря 2023 г.

Отзыв подготовил Зав.лаб. ННМ ФИЦ УУХ СО РАН,
чл.-корр. РАН, д.х.н.

Захаров Ю.А.



Сведения о ведущей организации:

Федеральное государственное бюджетное научное учреждение «Федеральный исследовательский центр угля и углехимии Сибирского отделения Российской академии наук» 650000, г. Кемерово, пр. Советский, 18, тел. 8 (3842) 36-69-04.
<http://www.coal.sbras.ru/>, centr@coal.sbras.ru