

ЗАКЛЮЧЕНИЕ ДИССЕРТАЦИОННОГО СОВЕТА 24.2.315.09,
СОЗДАННОГО НА БАЗЕ ФЕДЕРАЛЬНОГО ГОСУДАРСТВЕННОГО БЮДЖЕТНОГО
ОБРАЗОВАТЕЛЬНОГО УЧРЕЖДЕНИЯ ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ
«КЕМЕРОВСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ»
МИНИСТЕРСТВА НАУКИ И ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ
РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ,
ПО ДИССЕРТАЦИИ НА СОИСКАНИЕ УЧЕНОЙ СТЕПЕНИ
КАНДИДАТА НАУК

аттестационное дело N _____
решение диссертационного совета от 02 февраля 2024 года N 11

О присуждении Вершинине Анне Игоревне, гражданке Российской Федерации ученой степени кандидата физико-математических наук.

Диссертация «Получение и исследование проводящих сеток и волокон из функционализированных однослойных углеродных нанотрубок» по специальности 1.4.4. Физическая химия принята к защите 29 ноября 2023 года (протокол заседания № 8) диссертационным советом 24.2.315.09, созданным на базе Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Кемеровский государственный университет» Министерства науки и высшего образования РФ, 650000, г. Кемерово, ул. Красная, 6, действующим на основании приказа Министерства науки и высшего образования РФ № 818/нк от 20 апреля 2023 года.

Соискатель Вершинина Анна Игоревна, 09 апреля 1989 года рождения, в 2013 году окончила Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Кемеровский государственный университет», получив диплом магистра с отличием по направлению «Физика».

В период подготовки кандидатской диссертации соискатель Вершинина А.И. являлась аспирантом кафедры теоретической физики по направлению подготовки «Физика и астрономия» Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Кемеровский государственный университет», с окончанием аспирантуры в 2018 году, диплом № 104231 0032762.

С 11 марта 2020 г и по настоящее время соискатель работает младшим научным сотрудником в лаборатории углеродных наноматериалов научно-инновационного управления Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Кемеровский государственный университет» Министерства науки и высшего образования РФ.

Диссертация выполнена на кафедре общей и экспериментальной физики института фундаментальных наук и в лаборатории углеродных наноматериалов научно-инновационного управления Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения «Кемеровский государственный университет» Министерства науки и высшего образования РФ.

Научный руководитель - доктор физико-математических наук, доцент Шандаков Сергей Дмитриевич главный научный сотрудник лаборатории углеродных наноматериалов научно-инновационного управления Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения «Кемеровский государственный университет».

Официальные оппоненты:

Окотруб Александр Владимирович – доктор физико-математических наук, профессор, заведующий лабораторией физикохимии наноматериалов Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института неорганической химии имени А.В. Николаева Сибирского отделения Российской академии наук;

Пономарев Александр Николаевич – кандидат физико-математических наук, заведующий лабораторией молекулярного имиджинга и фотоакустики Федерального

государственного бюджетного учреждения науки Института физики прочности и материаловедения Сибирского отделения Российской академии наук

дали положительные отзывы на диссертацию.

Ведущая организация Федеральное государственное бюджетное научное учреждение «Федеральный исследовательский центр угля и углехимии Сибирского отделения Российской академии наук» (ФИЦ УУХ СО РАН), г. Кемерово, в своем положительном отзыве, подписанном заведующим лабораторией неорганических наноматериалов ФИЦ УУХ СО РАН, членом-корреспондентом РАН, доктором химических наук, профессором, заслуженным работником высшей школы РФ, заслуженным деятелем науки РФ Юрием Александровичем Захаровым и утвержденным директором к.т.н. Кочетковым Валерием Николаевичем, указала, что:

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 однослойных углеродных нанотрубок (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.

Соискатель Вершинина А.И. имеет 14 опубликованных работ по теме диссертации. Из них в рецензируемых научных изданиях опубликовано 7 работ с суммарным объемом публикаций 4,29 п.л., в том числе вклад Вершининой А.И. составляет 0,50 п.л. Сведения об опубликованных по теме диссертации научных работах указаны соискателем достоверно.

Наиболее значительные публикации Вершининой А.И. по теме диссертации:

1. Шандаков, С.Д. Декорирование углеродных нанотрубок наночастицами MnO_2 при обработке перманганатом калия / С.Д. Шандаков, **А.И. Вершинина**, М.В. Ломакин, Д.М. Руссаков, И.М. Чиркова, А.В. Кособуцкий // Известия высших учебных заведений. Физика. – 2017. – Т. 60, № 5. – С. 154-156. *Переводная версия статьи*: Shandakov, S.D. Decoration of carbon nanotubes with MnO_2 nanoparticles under potassium permanganate treatment / S.D. Shandakov, **A.I. Verшинina**, M.V. Lomakin, D.M. Russakov, I.M. Chirkova, A.V. Kosobutsky // Russian Physics Journal. – 2017. – Vol. 60, № 5. – P. 915-916.

2. Ломакин, М.В., Обработка углеродных нанотрубок в газовой среде для улучшения характеристик электродов суперконденсаторов / М.В. Ломакин, **А.И. Вершинина**, С.Д. Шандаков // Известия высших учебных заведений. Физика. – 2017. – Т.60, № 5. – С. 157-158. *Переводная версия статьи*: Lomakin, M.V. Treatment of carbon nanotubes in a gaseous medium to improve the characteristics of supercapacitor electrodes/ M.V. Lomakin, **A.I. Verшинina**, S.D. Shandakov // Russian Physics Journal. – 2017. – Vol. 60, №. 5. – P. 919-920.

3. **Вершинина, А.И.** Влияние функционализации сеток УНТ в газовой среде Cl_2 , NO_2 , O_3 на их электрические свойства / А.И. Вершинина, М.В. Ломакин, Д.М. Руссаков, И.М. Чиркова, Н.С. Звиденцова, Ю.С. Попов, С.Д. Шандаков // Известия высших учебных заведений. Физика. – 2018. – Т.61, № 6. – С. 164-166. *Переводная версия статьи*: **Verшинina, A.I.** The influence of CNT network functionalization in gaseous media Cl_2 , NO_2 , O_3 on their electrical properties / **A.I. Verшинina**, M.V. Lomakin, D.M. Russakov, I.M.

Chirkova, N.S. Zvidentsova, Yu. Popov, S.D. Shandakov // Russian Physics Journal. – 2018. – Vol. 61, № 6. – P. 1185-1188.

4. Shandakov, S.D. Effect of gaseous and condensate products of ethanol decomposition on aerosol CVD synthesis of single-walled carbon nanotubes / S.D. Shandakov, A.V. Kosobutsky, M.S. Rybakov, O.G. Sevostyanov, D.M. Russakov, M.V. Lomakin, **A.I. Vershinina**, I.M. Chirkova // Carbon. – 2018. – Vol. 126. – P. 522-531.

5. **Вершинина, А.И.** Влияние HAuCl_4 на электрические свойства сеток однослойных углеродных нанотрубок, синтезируемых аэрозольным методом с добавками антрацита / А.И. Вершинина, М.С. Рыбаков, М.В. Ломакин, И.М. Чиркова, Н.С. Звиденцова, С.Д. Шандаков // Известия высших учебных заведений. Физика. – 2019. – Т.62, №5. – С. 175-176. *Переводная версия статьи: Vershinina, A.I.* Chloroauric acid effect on electrical properties of SWCN networks synthesized with anthracite addition using aerosol CVD method **A.I. Vershinina**, M.S. Rybakov, M.V. Lomakin, I.M. Chirkova, N. S. Zvidentsova, S. D. Shandakov // Russian Physics Journal. – 2019. – Vol. 62, № 5. – P. 922-924.

6. Shandakov, S.D. Electromechanical properties of fibers produced from randomly oriented SWCNT films by wet pulling technique / S.D. Shandakov, A. V. Kosobutsky, **A.I. Vershinina**, O.G. Sevostyanov, I.M. Chirkova, D.M. Russakov, M.V. Lomakin, M.S. Rybakov, T.V. Glushkova, E.A. Ovcharenko, M.A. Zhilyaeva, A.G. Nasibulin // Materials Science and Engineering: B. – 2021. – Vol. 269. – P. 115178.

7. Zhilyaeva, M.A. Tunable force sensor based on carbon nanotube fiber for fine mechanical and acoustic technologies / M.A. Zhilyaeva, O.A. Asiyambola, M. V. Lomakin, D.M. Mironov, B.S. Voloskov, B. Mikladal, D.O. Tsetserukou, F.S. Fedorov, **A.I. Vershinina**, S.D. Shandakov, A.G. Nasibulin // Nanotechnology. – 2022. – Vol. 33, № 48. – P. 485501.

На диссертацию и автореферат поступили отзывы:

- **Гольдт Анастасия Евгеньевна**, кандидат химических наук, старший научный сотрудник, лаборатория наноматериалов некоммерческая образовательная организация высшего профессионального образования «Сколковский институт науки и технологий». Отзыв положительный, имеются замечания:

1. Из реферата не до конца ясно как обработка Cl_2 и O_3 может улучшать электрические характеристик сеток. Какой механизм легирования хлором и озоном и как отношение I_D/I_G («дефектность») после обработки коррелирует с легированием ОУНТ?

2. Проводилась ли предварительная очистка сеток ОУНТ с целью десорбции адсорбированных молекул?

3. Как выглядит диаграмма деформации для образцов ОУНТ волокон, вытянутых из разных растворителей? Наблюдается ли разница между областями упругой деформации и текучести, как измерялась деформация волокон?

- **Маринова Софья Андреевна**, кандидат физико-математических наук, доцент кафедры физики ФГБОУ ВО Российский государственный аграрный университет — МСХА им. К. А. Тимирязева. Отзыв положительный, замечаний нет.

- **Подъячева Ольга Юрьевна**, доктор химических наук, ведущий научный сотрудник отдел гетерогенного катализа ФГБУН Институт катализа им. Г.К. Борескова Сибирского отделения РАН. Отзыв положительный, имеются следующие замечания:

1. Из автореферата не ясно почему значения поверхностного сопротивления сеток ОУНТ до обработок в газовых средах изменяются в широком интервале (от 356-677 ом/кв, Таблица 1). Может ли это быть связано с неоднородностью получаемых ОУНТ.

2. Автор делает вывод, что после всех обработок увеличивается дефектность трубок вследствие частичного перехода углерода из sp^2 - в sp^3 -гибридизованное состояние. Этот вывод с большей долей вероятности может быть справедлив при использовании только NO_2 и O_3 обработок и требует подтверждения с помощью сравнительного анализа C1s спектров исходных и функционализированных образцов.

- **Чернозатонский Леонид Александрович**, доктор физико-математических наук, профессор, главный научный сотрудник отдела новых методов биохимической физики ФГБУН Институт биохимической физики РАН. Отзыв положительный, но имеются следующие замечания:

1. В теоретической значимости желательно привести физико-химические модели изменения свойств сеток ОУНТ после их обработки.

2. В практической значимости желательно сравнить полученные результаты с имеющимися в литературе, а также указать на более простое их получение.

- **Антонова Ирина Вениаминовна**, доктор физико-математических наук, ведущий научный сотрудник Института физики полупроводников им. А.В. Ржанова СО РАН, **Небогатикова Надежда Александровна**, кандидат физико-математических наук, старший научный сотрудник Института физики полупроводников им. А.В. Ржанова СО РАН. Отзыв положительный, имеются замечания:

1. В автореферате отсутствует схема ростовой установки и информация о параметрах роста ОУНТ. Также в автореферате отсутствует информация о толщине формируемых сеток, хотя эта информация представляется важной для лучшего понимания структуры исследуемых в работе материалов.

2. В автореферате отсутствует информация о том, что дает использование в работе именно ОУНТ, и отсутствует сравнение с другими видами нанотрубок.

3. Отсутствует сравнение полученных цифр с известными из литературы для значений проводимости и удельного модуля упругости, не смотря на наличие в формулировке цели работы «с акцентом на практически значимые электрические характеристики».

4. Из текста автореферата недостаточно ясно, почему скорость испарения растворителей влияет на итоговое изменение проводимости формируемых волокон.

Все отзывы оканчиваются выводом, что соискатель заслуживает присвоения ученой степени кандидата физико-математических наук по специальности 1.4.4 – физическая химия. Во всех отзывах, кроме отзыва Мариновой Софьи Андреевны, отмечается соответствии работы 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).

Выбор официальных оппонентов и ведущей организации обосновывается тем, что Окопуб Александр Владимирович является признанным и ведущим специалистом в области синтеза и исследования физико-химических свойств углеродных наноматериалов, соавтором цикла публикаций по модификации углеродных нанотрубок; Пономарев Александр Николаевич является признанным специалистом и соавтором цикла работ, посвященных исследованию электронных и тепловых свойств углеродных нанотрубок;

Федеральное государственное бюджетное научное учреждение «Федеральный исследовательский центр угля и углекислоты Сибирского отделения Российской академии наук», (ФИЦ УУХ СО РАН), г. Кемерово ведет обширные исследования в области физико-химических свойств углеродных материалов, композитов и наноструктур на их основе.

Диссертационный совет отмечает, что на основании выполненных соискателем исследований:

доказаны:

- линейная зависимость между электропроводностью углеродных волокон, сформированных из тонких пленок ОУНТ методом мокрого вытягивания, и степенью упаковки нанотрубок в волокне в интервале степени упаковки от 0 до 0,16;

- эффективность обработки волокон раствором HAuCl_4 для одновременного увеличения их электропроводности и поглощаемой при разрыве волокна энергии;

- наличие наночастиц MnO_2 , имеющих близкую к сферической форму, в гибридных материалах на основе УНТ, получаемых путем последовательной обработки в средах озона и подкисленного раствора перманганата калия.

Теоретическая значимость исследования обоснована тем, что:

применительно к проблематике диссертации результативно (эффективно, то есть с получением обладающих новизной результатов) использован комплекс физико-химических методов исследования исходных и функционализированных углеродных нанотрубок, позволяющий установить взаимосвязь между структурой, составом объекта и его механическими и электромеханическими свойствами,

изложены условия химической обработки сеток на основе ОУНТ, позволяющие уменьшить поверхностную проводимость ОУНТ.

Значение полученных соискателем результатов исследования для практики подтверждается тем, что:

определены пределы изменения в зависимости от типа обработки сопротивления сеток ОУНТ в газовых атмосферах хлора, диоксида азота и озона, а также пределы изменения коэффициента тензочувствительности для волокон, полученных методом мокрого вытягивания из сеток ОУНТ,

представлены методические рекомендации по регулированию коэффициента тензочувствительности объектов на основе сеток углеродных нанотрубок.

Оценка достоверности результатов исследования выявила:

Результаты получены с использованием апробированных методик экспериментального исследования структурных, механических и электрических свойств материалов с использованием современного измерительного оборудования,

идея базируется на анализе и обобщении мирового опыта исследования функционализированных углеродных наноматериалов,

использовано сравнение авторских результатов и данных, полученных другими коллективами, по модифицированным углеродным материалам,

установлено качественное согласие авторских результатов с результатами других авторов по изменениям электрических и механических свойств УНТ при обработке в сходных условиях.

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).

Личный вклад соискателя состоит в изучении и анализе литературных данных по теме работы, планировании эксперимента, проведении исследований, получении экспериментальных данных работы, подготовке публикаций по выполненной работе. Выбор направления исследований, формулировка задач, обсуждение результатов, анализ и интерпретация полученных данных проводились совместно с научным руководителем. В статьях, опубликованных в соавторстве, автору принадлежат результаты, сформулированные в основных положениях, выносимых на защиту и выводах работы.

В ходе защиты диссертации были высказаны следующие критические замечания:

1. Металлическое золото при взаимодействии с нанотрубками должно приводить к п-допированию, но в работе идет речь о р-допировании и изменении проводящих свойств ОУНТ.

2. Недостаточно аргументирована разная продолжительность обработки сеток ОУНТ рассматриваемыми газами.

3. В ряде случаев подробно исследован эффект химического воздействия газов и декорирования на механические и электромеханические свойства сеток нанотрубок, однако, уделено недостаточное внимание химической природе происходящих изменений в образце.

Соискатель Вершинина А.И. ответила и частично согласилась с замечаниями на задаваемые ей в ходе заседания вопросы и привела собственную аргументацию по двум из замечаний:

1. По КР-спектроскопии установлено, что происходит именно р-допирование при обработке раствором золотохлористоводородной кислоты.

2. Мы исходили из оптимального выбора времени из литературных данных.

3. С замечанием согласна, подробной интерпретации будут посвящены последующие работы лаборатории.

На заседании 02 февраля 2024 года диссертационный совет принял решение присудить Вершининой А.И. ученую степень кандидата физико-математических наук за решение научной задачи, имеющей важное значение для развития физической химии наноструктурированных углеродных материалов, а именно, исследования изменений структуры и электрических свойств пленок ОУНТ и волокон на их основе при их химической функционализации, в том числе с разработкой неприменяемых ранее методов и реагентов для функционализации пленок ОУНТ.

При проведении тайного голосования диссертационный совет в количестве 12 человек, из них 12 докторов наук по специальности 1.4.4 – физическая химия, участвовавших в заседании, из 13 человек, входящих в состав совета, дополнительно введены на разовую защиту 0 человек, проголосовали: за 12, против 0, недействительных бюллетеней 0.

Председатель диссертационного совета
д.ф.-м.н., профессор

Ученый секретарь
диссертационного совета

д.ф.-м.н., доцент
02 февраля 2024 года



Каленский Александр Васильевич

Звеков Александр Андреевич