

## **ОТЗЫВ ОФИЦИАЛЬНОГО ОППОНЕНТА**

к.ф.-м.н. Пономарева Александра Николаевича  
на диссертацию Вершининой Анны Игоревны

### **«Получение и исследование проводящих сеток и волокон из функционализированных однослойных углеродных нанотрубок»,**

представленную на соискание ученой степени кандидата физико-математических наук  
по специальности «1.4.4. – физическая химия»

#### **Актуальность.**

Диссертационная работа Вершининой Анны Игоревны посвящена получению и исследованию электрофизических свойств функционализированных сеток и волокон из однослойных углеродных нанотрубок (ОУНТ) с улучшенными электрическими характеристиками. Аэрозольный CVD-метод синтеза с плавающим катализатором применялся в работе для получения сеток ОУНТ, которые являются готовым электродным материалом и могут быть использованы в микроэлектронике. Химическая модификация ОУНТ может значительно изменять их электрические характеристики. В связи с этим, тема диссертационной работы Вершининой А.И. является актуальной.

#### **Структура и содержание диссертационной работы.**

Диссертация изложена на 122 страницах и включает в себя введение, 5 глав, заключение, список сокращений и условных обозначений, содержит 9 таблиц, 50 рисунков и списка литературы из 157 наименований.

**Цель диссертационной работы** является получение и исследование физико-химических свойств функционализированных сеток и волокон из ОУНТ, синтезируемых аэрозольным CVD-методом, с акцентом на практически значимые электрические характеристики.

**Во введении** представлена актуальность и степень разработанности темы исследования, сформулированы цель и задачи исследования, научная новизна, теоретическая и практическая значимость диссертационного исследования, защищаемые положения, личный вклад автора, сведения о публикациях и апробация результатов работы.

**В первой главе** автором рассматривается аналитический обзор научных публикаций по теме диссертации. Обзор структурирован и представляет собой следующее: структура и классификация УНТ, методы их получения, сопоставление методов получения технических углеродных волокон и волокон из УНТ, электрические и электромеханические свойства УНТ. Автором приведен достаточный анализ опубликованных методов функционализации

УНТ. В заключении обзора автор обобщает недостатки описанных методов применительно к своим объектам исследования и формулирует цель исследования.

**Во второй главе** автор описывает используемые экспериментальные методы и установки для CVD-синтеза сеток ОУНТ с использованием ферроцена и этанола, ферроцена и СО. Кроме того, автор приводит данные, полученные спектроскопии комбинационного рассеяния света (КРС), просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) для характеристики полученных образцов нанотрубок. Автор приводит расчетные данные такие как индексы хиральности, диаметр, хиральный угол, энергии электронных переходов для УНТ. Далее автор приводит описание другого оборудования, в том числе и вспомогательного используемого для исследования образцов функционализированных сеток и волокон ОУНТ.

**В третьей главе** описаны методики и параметры газофазной функционализации применительно к сеткам ОУНТ в средах  $\text{Cl}_2$ ,  $\text{NO}_2$ ,  $\text{O}_3$ ,  $\text{NH}_3$ . Автор представляет методику для модификации УНТ наночастицами  $\text{MnO}_2$ . Описан метод «мокрого вытягивания», позволяющий формировать волокна из сеток ОУНТ с использованием растворителей. Данный метод достаточно прост и позволяет масштабирование. Автор приводит параметры процедуры механического уплотнения волокон ОУНТ, методику обработки сеток и волокон ОУНТ в растворе золотохлористоводородной кислоты, параметры, при которых была произведена обработка сетки ОУНТ в нитрующей смеси.

**Четвертая глава** посвящена экспериментальному исследованию функционализированных сеток ОУНТ, такими методами как ИК-Фурье-, КР-спектроскопия, ПЭМ, двух- и четырехзондовый метод измерения сопротивления.

Наиболее важными результатами является то, что обработка сеток ОУНТ в газовой среде  $\text{Cl}_2$  показала хорошие результаты в отношении снижения поверхностного сопротивления по сравнению с другими газами в  $\sim 10$  раз. Показано, что комбинация последовательной обработки сетки ОУНТ в среде  $\text{O}_3$  и раствора  $\text{KMnO}_4$  позволяет получить гибридный материал УНТ/ наночастицы  $\text{MnO}_2$ . Наночастицы имели форму близкую к сферической и диаметр  $\sim 5\text{--}10$  нм. Также автор указывает на то, что применительно к сеткам ОУНТ метод обработки в нитрующей смеси оказался малоподходящим вследствие невозможности сохранения механической целостности образца как во время функционализации, так и после нейтрализации реагента с поверхности сетки ОУНТ.

**В пятой главе** приведены данные исследования электрических, механических и электромеханических характеристик сформированных волокон из сеток ОУНТ с использованием растворителей (этанол, ацетон, диметилсульфоксид, тетрагидрофуран). В результате проведенного анализа экспериментальных данных, автором было установлено,

что электрические характеристики волокон зависят от степени упаковки УНТ. Выполненные эксперименты в работе показали, что средние значения электропроводности механически уплотненных и модифицированных раствором  $\text{HAuCl}_4$  волокон из сеток ОУНТ могут достигать значения электропроводности  $1,53 \cdot 10^3$  См/см для волокон, сформированных из этанола, и  $1,23 \cdot 10^3$  См/см для волокон ОУНТ, сформированных из ацетона соответственно. Было также установлено, что удельная прочность при растяжении слабо зависит от условий изготовления волокон ОУНТ. Наибольшие значения поглощаемой энергии при разрыве продемонстрировали модифицированные волокна ОУНТ, сформированные из этанола – 127 Дж/г при деформации 23% и 103 Дж/г при деформации 22% сформированные из ацетона.

Автором показано, что чувствительность сопротивления к деформации волокон (коэффициент тензочувствительности) ОУНТ может быть настроен путем химической модификации или механического уплотнения.

К тексту диссертации имеется ряд замечаний и вопросов:

1. В главе 1 (раздел 1.4) при описании разброса значений электрического сопротивления различных форм УНТ, которые обусловлены условиями их синтеза, необходимо сравнивать удельное сопротивление.

2. В главе 2 (раздел 2.2) не ясно, с чем связано снижение интенсивности G-пика при температуре синтеза  $1000$  °С по сравнению с температурой  $925$  °С, хотя при росте температур синтеза от  $700$  до  $925$  °С интенсивность G-пика возрастала (рис 2.6).

3. Также в главе 2 (раздел 2.2) не объяснено, с чем связано расщепление G-пика в исследуемых ОУНТ на два пика –  $G^+$  и  $G^-$  при  $1591$   $\text{см}^{-1}$  и  $\sim 1550$   $\text{см}^{-1}$  соответственно.

4. В главе 4 не объяснена причина роста удельного электрического сопротивления сеток ОУНТ в среде  $\text{O}_3$  при обработке более 30 минут.

**Заключение.** Сделанные выше замечания не влияют на общую положительную оценку диссертации Вершининой А.И. Диссертация представляет собой законченное научное исследование. В диссертации получены новые научные результаты, которые могут быть использованы в практических целях для создания устройств микроэлектроники. Автореферат и опубликованные работы полностью и точно отражают содержание диссертации. Степень достоверности результатов работы, сделанных выводов и рекомендаций высокая, поскольку работа выполнена на современном оборудовании с применением ряда информативных физических методов, результаты которых согласуются

между собой. Защищаемые положения и выводы, сформулированные в диссертации, обоснованы.

На основании вышеизложенного можно сделать вывод, что по актуальности, научной новизне и практической значимости диссертационная работа «Получение и исследование проводящих сеток и волокон из функционализированных однослойных углеродных нанотрубок» удовлетворяет 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 присуждения ученой степени кандидата физико-математических наук по специальности 1.4.4 – физическая химия.

Официальный оппонент

ФИО: Пономарев Александр Николаевич

Ученая степень: кандидат физико-математических наук

Специальность: 01.04.07 – физика конденсированного состояния

Должность: Заведующий лабораторией молекулярного имиджинга и фотоакустики

Наименование организации: Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт физики прочности и материаловедения Сибирского отделения Российской академии наук

Адрес: 634055, Россия, Томская область, г. Томск, пр. Академический, 2/4

Тел.: + 8 (382) 249-21-25

e-mail: [alex@ispms.ru](mailto:alex@ispms.ru)

Пономарев Александр Николаевич

15.01. 2024 г.

Подпись Пономарева А.Н. удостоверяю

