

## ОТЗЫВ

Официального оппонента д.ф.-м.н. Окотруба Александра Владимировича на диссертацию Вершининой Анны Игоревны на тему:

«Получение и исследование проводящих сеток и волокон из функционализированных углеродных нанотрубок», представленную на соискание ученой степени кандидата физико-математических наук

по специальности 1.4.4 – физическая химия

В настоящее время активно создаются технологии применения углеродных нанотрубок (УНТ) в самых разных областях. Широко известно улучшение механических и электрических свойств композиционных материалов при добавлении УНТ, улучшение свойств Li-ионных батарей и систем накопления энергии. Неоднократно рассматривалась возможность использования однослойных углеродных нанотрубок (ОУНТ) в разработках новых электронных систем. Метод CVD синтеза с использованием плавающего катализатора был развит в Финляндии с участием российских ученых.

Особенно перспективной кажется реализация на их основе гибкой электроники, что обуславливает ее **актуальность работы**. На основе ОУНТ разрабатываются миниатюрные устройства, чувствительных элементов тензодатчиков, химических и биологических сенсоров. В диссертации представлены элементы технологии получения пленок (сеток) УНТ. Сетки УНТ сохраняют во многом свойства отдельных нанотрубок. Измерение таких пленок гораздо легче, чем индивидуальных нанотрубок. Автор ставит задачу исследования, как изменяется структура и электрические свойства пленок ОУНТ при их химической функционализации.

**Научная новизна** диссертации связана с разработкой неприменяемых ранее методов и реагентов для функционализации пленок ОУНТ, включая окисление и осаждения наночастиц  $MnO_2$ . Авторы провели выбор растворителя для улучшения электрических и механических свойств волокон, получаемых из сеток ОУНТ методом «мокрого вытягивания». Впервые установлены коэффициенты тензочувствительности таких волокон ОУНТ.

**Практическая значимость** работы заключается в разработке методов повышения электрической проводимости сеток ОУНТ в 9,7 раз после обработки газообразным хлором,  $NO_2$ ,  $O_3$ . Для волокон, полученных методом «мокрого вытягивания» из сеток ОУНТ установлено, что чувствительность сопротивления к деформации, характеризуемая коэффициентом тензочувствительности  $K$ , существенно зависит от типа обработки. Для волокон, полученных методом «мокрого вытягивания» из сеток ОУНТ установлено, что чувствительность сопротивления к деформации, характеризуемая коэффициентом тензочувствительности  $K$ , существенно зависит от типа обработки. Установлено, что циклическое растяжение волокна из сетки ОУНТ способствует более стабильному отклику образца, необходимому для практического использования.

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

**Во введении** обоснована актуальность работы, сформулированы основные цели и задачи исследования, научная новизна, теоретическая и практическая значимость работы, представлены положения, выносимые на защиту.

**Первая глава диссертации** представляет собой обзор сведений об УНТ. Литературный обзор представляет собой достаточно подробное рассмотрение опубликованных источников с анализом методов модификации УНТ. Представлены основные сведения об УНТ: их классификация, методы получения, электрические и электромеханические свойства УНТ и волокон на основе УНТ. Уделено внимание литературным данным для коэффициента тензочувствительности как для индивидуальных УНТ, так и для волокон, полученных из многослойных нанотрубок путем метода сухого прядения, аэрогеля и в композициях с полимерами. К сожалению, в заключении к первой главе не приводятся постановки задачи исследования.

**Вторая глава диссертации** посвящена описанию методов синтеза сеток ОУНТ аэрозольным CVD-методом и общие свойства получаемых образцов. Описаны используемые экспериментальные установки для CVD- синтеза тонких сеток ОУНТ с использованием этанола и ферроцена (либо монооксида углерода и ферроцена) в качестве источника углерода и прекурсора катализатора, соответственно. В этой главе также описаны методы измерения механических и электромеханических характеристик волокон ОУНТ.

**В третьей главе** описаны методики получения функционализированных сеток и волокон ОУНТ. Обработка сеток в газах  $\text{Cl}_2$ ,  $\text{NO}_2$ ,  $\text{O}_3$ ,  $\text{NH}_3$ . А также в растворе  $\text{KMnO}_4$ , нитрующей смеси. Важной частью диссертации является описание метода «мокрого вытягивания» для получения волокон из ОУНТ. Как оказалось, важным является химическая природа растворителя. Оригинальной является методика скручивания нанотрубок. Приведены детали процедур механического уплотнения и методик обработки в растворе  $\text{HAuCl}_4$  для полученных образцов, описана методика модификации УНТ наночастицами оксида марганца.

**В четвертой главе** основной акцент сделан на экспериментальном исследовании функционализированных сеток ОУНТ. Представлены результаты исследований образцов методами ИК-Фурье и КР- спектроскопии, ПЭМ, четырехзондовым методом измерения сопротивления. Модификация сеток ОУНТ в газовой среде хлора показала хорошие результаты в отношении снижения поверхностного сопротивления. Показано, что сочетание последовательной обработки сеток в средах озона и раствора перманганата калия позволяет декорировать УНТ наночастицами оксида марганца с формой, близкой к сферической. К недостаткам описания является отсутствие описания химических реакций.



*В пятой главе* представлены результаты исследований электрических, механических и электромеханических свойств полученных волокон из ОУНТ. Показано, что электрические характеристики волокон зависят от степени упаковки нанотрубок в волокне. Из серии проведенных экспериментов удалось достичь значения электропроводности  $1,53 \cdot 10^3$  См/см для допированного и уплотненного волокна. Полученная удельная прочность (0,6–0,8 Н/текс), поглощаемая энергия при разрыве (до 127 Дж/г) и удельная электропроводность (0,5–1,2 кСм·м<sup>2</sup>/кг) во многих случаях сравнимы с опубликованными данными для волокон, полученных более ресурсоемкими методами. Также показана возможность модификации электромеханических свойств волокон путем химической обработки или механического уплотнения, что может быть полезно для создания тензорезисторных датчиков.

Достоверность полученных результатов не вызывает сомнений. Эксперименты выполнены на высоком уровне с использованием современных исследовательских методов. Полученные результаты могут быть использованы при создании устройств гибкой, портативной электроники.

Важность работы и полученных результатов для данной области исследований подтверждается публикациями в высокорейтинговых журналах, входящих в базу цитирования Web of Science. По результатам диссертационной работы опубликовано 7 статей. Результаты диссертации были апробированы на всероссийских и международных конференциях. Содержание автореферата соответствует содержанию диссертационной работы. Оформление диссертации и автореферата соответствует установленным требованиям.

Положения, выносимые на защиту, не вызывают возражений, обладают научной новизной, обоснованы и экспериментально доказаны. Выводы по работе соответствуют содержанию диссертации и не противоречат литературным данным. Поставленная цель была достигнута, а задачи исследования выполнены в полном объеме.

Проведен большой объем экспериментальных исследований. Работа выполнена на высоком научном уровне, однако по материалу диссертации можно сделать следующие замечания:

1. Важным является представление о структуре исходного материала, свойства которого изучаются в диссертации. В частности, следовало бы представить во второй главе диссертации более подробно сведения о строении нанотрубок, о содержании однослойных и многослойных нанотрубок, распределении нанотрубок по диаметру и т.п.

2. При измерениях изменение поверхностного сопротивления образцов пленок ОУНТ под действием химически активных газов не рассматривается вопрос об влиянии окружающей атмосферы и паров воды в газе.

3. Коэффициент тензочувствительности определялся только при фиксированной скорости удлинения образцов. Однако механические свойства могут зависеть от скорости деформирования.

4. Автор использует не вполне понятный термин «степень упаковки» ОУНТ в волокнах. Однако при рассмотрении оказывается речь идет о плотности материала волокон.

Сделанные замечания не являются принципиальными и не снижают значимости полученных Вершининой А.И. результатов.

По объему, актуальности, уровню научных и практических результатов, представленная к защите диссертационная работа «ПОЛУЧЕНИЕ И ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОВОДЯЩИХ СЕТОК И ВОЛОКОН ИЗ ФУНКЦИОНАЛИЗИРОВАННЫХ ОДНОСЛОЙНЫХ УГЛЕРОДНЫХ НАНОТРУБОК» 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 присуждения ученой степени кандидата физико-математических наук по специальности 1.4.4 – физическая химия.

Официальный оппонент

ФИО: Окотруб Александр Владимирович

Ученая степень: доктор физико-математических наук

Специальность: 02.00.04 – физическая химия

Ученое звание: профессор по специальности физическая химия

Должность: 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: 630090, 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

16.01.2024 г.

Подпись Окотруба А.В. заверяю  
ученый секретарь ИНХ СО РАН,  
д.х.н.



Окотруб А.В.

Герасько О.А.