



УТВЕРЖДАЮ

Проректор по научно-инновационной
работе КемГУ

доктор экономических наук, доцент

Е.А. Жидкова
Е.А. Жидкова

«20» ноября 2023 г.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования "Кемеровский государственный университет" по диссертации Вершининой Анны Игоревны «Получение и исследование проводящих сеток и волокон из функционализированных однослойных углеродных нанотрубок» на соискание ученой степени кандидата физико - математических наук по научной специальности 1.4.4. Физическая химия

Диссертация Вершининой Анны Игоревны «Получение и исследование проводящих сеток и волокон из функционализированных однослойных углеродных нанотрубок», представляемая на соискание ученой степени кандидата физико-математических наук по специальности 1.4.4 Физическая химия, выполнена в лаборатории углеродных наноматериалов научно-инновационного управления Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения "Кемеровский государственный университет".

В период подготовки диссертации Вершинина Анна Игоревна работала в ФГБОУ ВО «Кемеровский государственный университет» в должности ведущего инженера кафедры экспериментальной физики (с 2014-2018), а позже с 2020 г младшим научным сотрудником лаборатории углеродных наноматериалов научно-инновационного управления.

В 2011 г. окончила ГОУ ВПО «Кемеровский государственный университет» по специальности «Физика». Специализация – «Физическая информатика» Присуждена квалификация Физик. № ВСГ 5998977.

В 2013 г. с отличием окончила магистратуру в ФГБОУ ВПО «Кемеровский государственный университет» по направлению подготовки 011200 Физика. Присвоена квалификация магистр по направлению подготовки 011200 Физика. № 104224 0019308.

В 2018 г. Освоила программу подготовки научно-педагогических кадров в аспирантуре института фундаментальных наук по направлению подготовки 03.06.01 Физика и астрономия. Решением Государственной экзаменационной комиссии присвоена квалификация «Исследователь. Преподаватель-исследователь». Диплом об окончании аспирантуры выдан «11 июля 2018 г» ФГБОУ ВО «Кемеровский государственный университет». Регистрационный номер 104231 0034677.

Научный руководитель – Шандаков Сергей Дмитриевич, доктор ф.-м. наук, доцент, главный научный сотрудник лаборатории углеродных наноматериалов НИУ ФГБОУ ВО «Кемеровский государственный университет».

Диссертация «Получение и исследование проводящих сеток и волокон из функционализированных однослойных углеродных нанотрубок» рассмотрена на объединенном научном семинаре научно-инновационного управления и института фундаментальных наук Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования "Кемеровский государственный университет", на котором присутствовали:

к.ф.-м.н. Боровикова А.П. (председатель), д.ф.-м.н. Звекон А.А. (секретарь), д.ф.-м.н. Каленский А.В., д.ф.-м.н. Журавлев Ю.Н., д.ф.-м.н. Гордиенко А.Б., д.ф.-м.н. Шандаков С.Д., д.х.н. Альтшулер О.Г., д.х.н. Салищева О.В., к.ф.-м.н. Федоров И.А., к.ф.-м.н. Тупицын А. В, к.ф.-м.н. Кособуцкий А.В., к.х.н. Звиденцова Н.С., к.х.н. Иванова Н.В., м.н.с. Руссаков Д.М., м.н.с. Рыбаков М.С., м.н.с. Чиркова И.М., м.н.с. Гордая О.Р., ассистент Галкина Е.В. всего 18 человек, из них 6 докторов наук - членов диссертационного совета 24.2.315.09.

При обсуждении результатов, полученных в диссертационной работе, были заданы следующие вопросы:

1. д.ф.-м.н. Звекон А.А. — Протяженный минимум на ИК-спектрах, это особенность ваших образцов?

2. д.ф.-м.н. Звекон А.А. — На графике представлена зависимость коэффициента тензочувствительности, т.е, получается наиболее удобно для применения в датчиках волокна ОУНТ после обработки золотохлористоводородной кислотой?

3. д.ф.-м.н. Каленский А.В. — Какие электрические характеристики для сеток и волокон ОУНТ были представлены? Удельные?

4. д.ф.-м.н. Гордиенко А.Б. — Представленные литературные данные для коэффициента тензочувствительности были выбраны для объектов подвергшихся какой-либо обработке?

5. к.ф.-м.н. Тупицын А. В — Как измеряли процент пропускания для образцов сеток ОУНТ?

6. к.х.н. Иванова Н.В. — Какое количество измерений было для вычисления доверительного интервала?

7. д.ф.-м.н. Гордиенко А.Б. — Чем обусловлен такой выбор растворителей для формирования волокон ОУНТ ?

На все вопросы Вершининой А.И. были даны убедительные и аргументированные ответы.

По итогам обсуждения диссертационной работы принято следующее **закключение**:

Диссертация Вершининой Анны Игоревны «Получение и исследование проводящих сеток и волокон из функционализированных однослойных углеродных

нанотрубок» выполнена в лаборатории углеродных наноматериалов научно-инновационного управления и в институте фундаментальных наук Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения "Кемеровский государственный университет".

Личный вклад автора. Постановка задач, выбор методов решения, изучение и анализ литературных данных осуществлялись совместно с научным руководителем. Автором лично получены результаты работы, проведен совместно с научным руководителем анализ и обобщение полученных результатов. В статьях, опубликованных в соавторстве, автору принадлежат результаты, сформулированные в положениях, выносимых на защиту, результатах и выводах работы.

Высокая степень достоверности результатов проведенных Вершининой А.И. исследований основана на применении современных методик исследований наноматериалов, принятых в научном сообществе для исследования функционализированных углеродных нанотрубок, сравнении результатов исследования с экспериментальными данными других научных коллективов. Результаты работы прошли экспертную апробацию и опубликованы в рецензируемых журналах, индексируемых РИНЦ, международными базами Scopus и Web of Science.

Научная новизна работы состоит в следующем:

- Проведен сравнительный анализ электрических свойств функционализированных в газовой фазе сеток ОУНТ, полученных нами аэрозольным CVD-методом с использованием этанола и ферроцена.
- Последовательная обработка сеток УНТ в средах озона (O_3) и подкисленного раствора перманганата калия ($KMnO_4$) позволяет получать гибридные материалы на основе УНТ и наночастиц MnO_2 .
- Исследовано влияние различных растворителей (ацетон, этанол, диметилсульфоксид, тетрагидрофуран) на электрические и механические свойства волокон, получаемых из сеток ОУНТ методом «мокрого вытягивания».
- Установлено, что коэффициент тензочувствительности волокон ОУНТ, полученных из сеток ОУНТ методом «мокрого вытягивания», определяется типом выбранной обработки волокон (обработка раствором $HAuCl_4$ или скручивание).
- Установлено, что поглощаемая при разрыве волокна энергия имеет наиболее высокие значения для волокон из сеток ОУНТ, обработанных раствором $HAuCl_4$.

Теоретическая значимость работы 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 электриче-

ские, механические и электромеханические свойства волокон из сеток ОУНТ, получаемых методом «мокрого вытягивания».

Практическая значимость работы 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 K , существенно зависит от типа обработки. Максимальные значения K составили 0,2 и 2 в диапазоне деформаций до 4% для скрученного и обработанного раствором $HAuCl_4$ волокон соответственно, тогда как для нескрученного и недопированного волокна $K = 14$ при деформации 1%. Установлено, что циклическое растяжение волокна из сетки ОУНТ способствует более стабильному отклику образца, необходимому для практического использования.

Положения, выносимые на защиту:

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 ~2–6 нм и расположенных на их поверхности наночастиц MnO_2 с диаметром ~5–10 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 $HAuCl_4$.

Ценность научных работ соискателя состоит в применении аэрозольного CVD-метода синтеза для получения тонких проводящих сеток из ОУНТ с варьируемой толщиной на выходе. В проведении обработки сеток ОУНТ, полученных аэрозольным CVD-методом с использованием этанола и ферроцена, в газовых средах Cl_2 , NO_2 , O_3 , для улучшения их электрических характеристик. Установлено, что сочетание обработок сеток ОУНТ в средах O_3 и подкисленного раствора $KMnO_4$ при температуре 70 °С способствует не только функционализации ОУНТ кислородсодержащими группами, но и их декорированию наночастицами MnO_2 , имеющими близкую к сферической форму, с диаметрами ~5–10 нм. Исследовано влияние растворителей (этанол, ацетон, ТГФ, ДМСО) на форми-

рование волокон из сеток ОУНТ методом «мокрого вытягивания». Установлено, что электропроводность полученных волокон ОУНТ демонстрирует линейную зависимость от степени упаковки в рассмотренном диапазоне значений. Исследовано влияние скручивания и обработки в растворе HAuCl_4 на электромеханические свойства волокон ОУНТ. Установлено, что обработка сеток и волокон ОУНТ раствором HAuCl_4 приводит к *p*-допированию и способствует улучшению их электропроводности.

Ценность научных работ подтверждается 14 научными работами, опубликованными по результатам диссертационного исследования, из них 4 статьи в отечественных журналах перечня ВАК, 3 статьи в международных изданиях, индексируемых в базах научного цитирования Scopus и Web of Science, 7 тезисов докладов на всероссийских и международных конференциях. Основные материалы и результаты диссертационного исследования были представлены и обсуждены на всероссийских и международных научных конференциях:

1. Инновационный конвент Кузбасса - «КУЗБАСС: ОБРАЗОВАНИЕ, НАУКА, ИННОВАЦИИ – НАВСТРЕЧУ 75-ЛЕТИЮ КЕМЕРОВСКОЙ ОБЛАСТИ» (Кемерово 2017);
2. Двадцать четвертая Всероссийская научная конференция студентов-физиков и молодых ученых «ВНКСФ-24» (Томск 2018);
3. III International Workshop on Electromagnetic Properties of Novel Materials (Москва 2018);
4. First virtual Bilateral Conference on Functional Materials (BiC-FM) (Москва 2020);
5. XXIII Международная научно-практическая конференция студентов и молодых ученых имени выдающихся химиков Л.П. Кулёва и Н.М. Кижнера. Химия и химическая технология в XXI веке. (Томск 2022 г);
6. 15-й Международной конференции «Углерод: фундаментальные проблемы науки, материаловедение, технология» CFPMST 2023 (Москва, 2023 г);
7. 4-й российской конференции «Графен: молекула и 2D кристалл» (Новосибирск, 2023 г).

Полнота изложения материалов диссертации в опубликованных работах

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. Vershinina, 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. Verzhinina, 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: Verzhinina, A.I. The influence of CNT network functionalization in gaseous media Cl_2 , NO_2 , O_3 on their electrical properties / A.I. Verzhinina, 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. Verzhinina, 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: Verzhinina, A.I. Chloroauric acid effect on electrical properties of SWCN networks synthesized with anthracite addition using aerosol CVD method A.I. Verzhinina, 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. Verzhinina, 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. Asiyanbola, M. V. Lomakin, D.M. Mironov, B.S. Voloskov, B. Mikladal, D.O. Tsetserukou, F.S. Fedorov, A.I. Verzhinina, S.D. Shandakov, A.G. Nasibulin // Nanotechnology. – 2022. – Vol. 33, № 48. – P. 485501.

Тезисы докладов конференций различного уровня:

1. Вершинина, А.И. Разработка композитных материалов на основе сеток углеродных нанотрубок и диоксида марганца / А.И. Вершинина, М.В. Ломакин // Кузбасс: Образование, наука, инновации: инновационный конвент: материалы конф. – Кемерово, 2017. – С. 92-94.

2. Вершинина, А.И. Обработка углеродных нанотрубок в газовой фазе для улучшения электрических характеристик / А.И. Вершинина, М.В. Ломакин, И.М. Чиркова, М.С. Рыбаков // Всероссийская научная конференция студентов-физиков и молодых ученых (ВНКСФ): материалы конф. – Томск, 2018. – Вып. 1. – Т. 1. – С. 491.

3. Vershinina, A.I., The Influence of CNT network functionalization in gaseous media Cl_2 , NO_2 , O_3 on their electrical properties / A.I. Vershinina, M.V. Lomakin, M.S. Rybakov, S.D. Shandakov, O.G. Sevostyanov, D.M. Russakov, A.V. Kosobutsky // III International Workshop on Electromagnetic Properties of Novel Materials: Proceedings. – Moscow, 2018. – P. 149.

4. Vershinina, A.I., The influence of chlorine and chloroauric acid treatment on electro-mechanical properties of SWCNT fibers / A.I. Vershinina, O.R. Gordaya, M.V. Lomakin, S.D. Shandakov // First virtual Bilateral Conference on Functional Materials (BiC-FM): Proceedings. – Moscow, 2020. – P. 96.

5. Вершинина, А.И. Электродные материалы на основе волокон из сеток однослойных углеродных нанотрубок, допированных золотом / А.И. Вершинина, В.Г. Кривошеина, И.М. Чиркова, Д.М. Руссаков // Химия и химическая технология в XXI веке: материалы XXIII Международной научно-практической конференции студентов и молодых ученых имени выдающихся химиков Л.П. Кулёва и Н.М. Кижнера. – Томск: Изд-во Томского политехнического университета, 2022. – Т.2. – С. 363-364.

6. Вершинина, А.И. Электрохимические сенсоры на основе волокон из сеток однослойных углеродных нанотрубок, получаемых методом мокрого вытягивания / Вершинина А.И., Иванова Н.В., Мартынова Е.А., Рыскин А.А., Ломакин М.В., Гордая О.Р., Рыбаков М.С., Чиркова И.М. // 15-я Международная конференция «Углерод: фундаментальные проблемы науки, материаловедение, технология»: сб. тез. докл. – Москва, 2023. – С. 60-61.

7. Вершинина, А.И. Влияние механической и химической обработки на электро-механические свойства волокон из однослойных углеродных нанотрубок / А.И. Вершинина, О.Р. Гордая, М.В. Ломакин, М.С. Рыбаков, И.М. Чиркова // 4-я Российская конференция «Графен: молекула и 2D-кристалл»: сб. тез. докл. – Новосибирск, 2023. – С. 106.

Диссертация Вершининой Анны Игоревны «Получение и исследование проводящих сеток и волокон из функционализированных однослойных углеродных нанотрубок» является законченной научно-квалификационной работой, выполненной на высоком уровне, полученные новые данные диссертационного исследования дополняют знания в области создания новых функциональных материалов на основе сеток и волокон из ОУНТ. Автор диссертации Вершинина А.И. является сложившимся исследователем, хорошо ориентируется в научной литературе по теме работы, имеет необходимые навыки для решения поставленной научной задачи, способна планировать и осуществлять исследование физико-химических свойств полученных, функционализированных углеродных нанотрубок, обладает дисциплинированностью и ответственностью в проведении исследований. Основные положения, выносимые на защиту, результаты и выводы работы не вызывают сомнения.

Научная специальность, которой соответствует диссертация: 1.4.4 - Физическая химия (физико-математические науки). Диссертационная работа соответствует пунктам 1, 12 паспорта специальности 1.4.4. Физическая химия (физико-математические науки).

Диссертация 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).

Постановили: диссертация Вершининой Анны Игоревны «Получение и исследование проводящих сеток и волокон из функционализированных однослойных углеродных нанотрубок» отвечает требованиям пп. 9-14 Положения о присуждении ученых степеней, утвержденного постановлением Правительства Российской Федерации от 24.09.2013 г. № 842 и рекомендуется к защите на соискание ученой степени кандидата физико-математических наук по специальности 1.4.4 «Физическая химия».

Заключение принято на заседании объединенного научного семинара НИУ лаборатории углеродных наноматериалов ФГБОУ ВО "Кемеровский государственный университет".

Присутствовало на заседании 18 человек. Результаты голосования: "ЗА" - 18 чел., "ПРОТИВ" - 0 чел. "ВОЗДЕРЖАЛОСЬ" - 0 чел. Протокол № 1 от 20 ноября 2023 г.

Председатель семинара

Начальник научно-инновационного управления

к.ф.-м.н.

 / Боровикова Анастасия Павловна

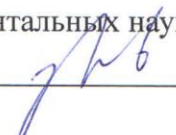
Секретарь семинара

профессор кафедры химии твердого тела

и химического материаловедения,

зам. директора института фундаментальных наук по НР

д.ф.-м.н., доцент

 / Звеков Александр Андреевич