

ОТЗЫВ

официального оппонента на диссертационную работу Сысоева Виталия Игоревича «Взаимодействие модифицированных графеновых слоёв с диоксидом азота и аммиаком», представленную в диссертационный совет D 003.051.01 на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.04 – физическая химия

Разработка высокочувствительных газовых сенсоров является актуальной задачей, т.к. они играют важную роль в нашей повседневной жизни и используются для детектирования токсических и взрывоопасных газов, охраны окружающей среды, обеспечения безопасности промышленных процессов, жилья и публичных помещений. Резистивные газовые сенсоры являются наиболее привлекательными благодаря простоте их производства, низкой стоимости, легкости и возможности миниатюризации. Использование графеновых материалов для сенсоров актуально благодаря низкой себестоимости таких материалов и высокой удельной поверхности, что обеспечивает большое отношение поверхностных атомов к объемным. Так как адсорбционные процессы протекают главным образом на поверхности материала, то количество поверхностных атомов является одним из основополагающих факторов при поиске материалов для создания газовых сенсоров. В последние годы, активно развиваются способы химической модификации графена различными атомами и функциональными группами. Ковалентная модификация графеновых материалов позволяет не только варьировать в широком диапазоне их электронные свойства и проводимость, но и обеспечивать места для адсорбции молекул, т.е. влиять на реакционную способность материала и энергию взаимодействия между адсорбированной молекулой и графеном. С другой стороны морфология поверхности и структура материала является другим важным фактором для регулирования сенсорных свойств материала. В результате сочетание химической модификации с регулированием структурных свойств графеновых материалов открывает возможность получать новые материалы, обладающие улучшенной чувствительностью, высокой селективностью к анализируемым газам, и быстро достигать адсорбционно-десорбционного равновесия, что является основой для создания сенсоров с улучшенными характеристиками.

Диссертационная работа Сысоева В.И. посвящена исследованию влияния морфологии, структуры и функционального состава графеновых материалов на их сенсорные свойства с анализом особенностей взаимодействия адсорбируемых молекул с функциональными группами на графеновой плоскости. На основании полученных результатов выявлены закономерности влияния содержания функциональных групп на процессы адсорбции и

ИНХ СО РАН
ВХ. № 15325-1638
ОТ 22.11.17

десорбции. Показано, что фторсодержащие группы имеют лучшие кинетические характеристики адсорбции и десорбции молекул газов по сравнению с кислородсодержащими группами, что делает фторид графена перспективным материалом для использования в качестве газовых сенсоров, работающих при комнатной температуре. Выбранные цели работы, объекты исследования, использованные методики эксперимента и аналитические подходы делают работу Сысоева В.И. актуальной и важной для развития физической химии и разработки материалов для сенсоров.

Рассматривая новизну исследования, полученных результатов, и выводов, сформулированных в диссертации, нужно отметить следующее. Проведено систематическое исследование продуктов восстановления фторида графена и показано, что сенсорные свойства получаемых материалов зависят от функционального состава, наличия вакансионных дефектов, количества слоев, и морфологии получаемых материалов. Также, выявлены закономерности изменения электрической проводимости пленок и изолированных частиц фторида графена с увеличением степени фторирования. Показано, что концентрация и тип функциональных групп влияют на величину переноса заряда и скорости адсорбции/десорбции молекул на поверхности графена и построены модели взаимодействия. Такой подход обеспечил высокую степень обоснованности научных положений, выводов и рекомендаций, сформулированных в диссертации. По теме диссертации опубликовано 6 статей в международных научных журналах, входящих в перечень индексируемых в международной системе научного цитирования Web of Science, и в материалах тезисов девяти российских и международных конференций. Часть журналов (Carbon и RSC Adv) имеют достаточно высокий импакт фактор. Публикации Сысоева В.И. цитируются, так, например, на статью, опубликованную в Phys. Chem. Chem. Phys. (2015), в настоящее время 12 ссылок, а на статью, опубликованную в RSC Advances (2014) – 9 ссылок.

Значимость полученных Сысоевым В.И. результатов для науки и практики может быть сформулирована следующим образом. Сравнительный анализ сенсорных свойств пленок модифицированного графена (частично восстановленных фторида графена, оксида графена и фтороксида графена) по отношению к адсорбции газов NO_2 и NH_3 и изучение механизма взаимодействия молекул с функциональными группами на поверхности графена позволили выработать рекомендации по выбору наиболее перспективного с точки зрения сенсорных свойств модифицированного графена. Это оказался частично фторированный графен, а варьирование его структурных параметров помогает увеличить отклик и уменьшить время регенерации материала. На основе кинетических характеристик и данных о структуре материала были построены модели взаимодействия адсорбент-адсорбат, что также дает базу для практического использования результатов работы Сысоева В.И.

Диссертация изложена на 121 страницах, содержит 42 рисунка и 7 таблиц, список литературы содержит 196 работ отечественных и зарубежных авторов. Работа состоит из введения, обзора литературы (гл. 1), экспериментальной части (гл. 2), результатов и их обсуждения (гл. 3) и выводов. Таким образом, основной частью работы является глава 3, которая более подробно обсуждается ниже.

Хотелось бы отметить высокое качество обзора литературы, и особенно таблицу 3, которая приводит данные по сравнению сенсорных характеристик резистивных сенсоров для различных графеновых материалов на аммиак и диоксид азота.

Недостатком обзора является то, что автор не обратил внимание на такой важный параметр свойств графеновых материалов, как толщина частиц, из которых формируется пленка. Как правило, для сенсоров используют не монослойные, а частицы содержащие несколько монослоев. Так, в таблице 1 для пленок, полученных из суспензии графена приводится подвижность носителей $1 \text{ см}^2/\text{Вс}$. Однако, такая подвижность или даже ниже характерна для частиц графена толщиной более 1 нм, в случае уменьшения толщины частиц менее 1 нм (1-3 монослоя), подвижность носителей увеличивается на 2 порядка. Этот пример демонстрирует важность такого параметра, как толщина частиц, из которых формируется пленка. Что касается сенсоров, отклик сенсора максимален, когда толщина частиц, формирующих пленку равна длине экранирования Дебая, т.е. составляет 1-2 нм для графена или несколько выше для модифицированного графена. В результате сенсорный отклик также может варьироваться на порядки.

Во второй главе изложены методы получения материалов и методики исследования. В третьей главе приведены все полученные автором результаты. Остановимся более подробно на третьей главе.

Хотелось бы отметить результаты по получению терморасширенного фторографена, когда, во-первых, были получены данные об уходе фтора вместе с атомами углерода с формированием вакансий при увеличении температуры процесса. Во вторых, при использовании более высоких температур терморасширения наблюдается значительный рост отклика сенсора и более длительная регенерация к начальному состоянию при продуве аргоном. Оба этих эффекта связаны с формированием более развитой системы пор, возникающей при высокой температуре эксфолиации. Кроме того, показано, что время, необходимое для насыщения сенсора при циклировании, уменьшается от цикла к циклу. В результате авторы продемонстрировали, насколько сильно структурные характеристики влияют на электрический отклик сенсора.

Не менее интересные результаты были получены при анализе сенсорных свойств плоского и изогнутого графена, которые были получены путем использования одинаковых методик окисления и последующего термического восстановления, но

различных прекурсоров. Относительный отклик изогнутого графена имеет примерно в три раза большую интенсивность (35%) по сравнению с откликом плоского (10%) при воздействии аммиака и более чем в два раза более полную регенерация. Столь существенное отличие, как было показано, связано с почти вдвое большей удельной площадью поверхности изогнутого графена. Таким образом, в целом, показаны пути решения проблем увеличения отклика сенсоров и уменьшения времени регенерации за счет изменения морфологии поверхности и структуры пленок, используемых в качестве сенсоров.

Мне также понравился экспериментальный факт, что при восстановлении верхнего слоя фторированного графита, из-за поликристалличности материала, на границах доменов или вблизи дефектов происходит объемное восстановление. Это было установлено из зависимости сопротивления от времени восстановления, которую, как оказалось, можно разбить на несколько составляющих, первая отвечает быстрому процессу восстановлению поверхности; вторая - восстановлению приповерхностных слоёв, происходящему из-за наличия трещин, и третья - самому медленному процессу, отвечающему объемному восстановлению. Кроме того, показано, что варьируя время восстановления фторида графита можно достичь оптимального значения отношения сигнала к шуму.

Сравнительное исследование пленочных материалов, полученных из фторида графита и оксифторида графита, выявило более быструю кинетику сенсорного отклика и низкую энергию адсорбции молекул аммиака и диоксида азота для фторированного графенового материала. Отсутствие адсорбированных молекул на поверхности фторида графита указывает на его перспективу для получения сенсора с высокой скоростью регенерации при комнатной температуре.

Среди недостатков диссертации следует отметить следующее.

Как было уже отмечено выше, толщина частиц функционализированного графена, из которых формируется пленка, является важным структурным параметром, который существенно влияет на чувствительность пленки в целом. Причем толщина пленки и толщина ее элементов это два разных параметра. Отсутствие контроля данного параметра в ряде случаев затрудняет сравнение отклика разных функциональных материалов и может приводить к систематической ошибке. С другой стороны, конечно, автор старался, насколько позволяли использованные методы получения материалов, сравнивать пленки аналогичные по всем параметрам, включая толщины.

В работе часто используется соотношение интенсивностей пиков D и G из спектров КРС для оценок количества дефектов в исследуемом материале. Однако эта зависимость,

как известно, не монотонна. Автор сам отмечает этот факт в работе, но широко использует такой подход для сравнения материалов.

Из более мелких недостатков следует отметить следующее:

1. На рис.10 б,в представлены некие расчетные зависимости, которые должны были объяснять экспериментальную зависимость 10а. Однако, неизвестно какие выражения были использованы, какие параметры менялись на рис.10 б,в, какие параметры материала были взяты для расчета. И на рис.16б,в нет информации чему соответствуют разные кривые.

2. Стр.73. «При увеличении времени восстановления фторида графита в гидрозине происходит экспоненциальный рост сопротивления образца», тогда как на рис. 22 (а) видно, что, как и положено, сопротивление уменьшается.

3. Стр 81. Отсутствие масштаба по высоте на рис. 25в значительно снижает информативность рисунка.

Указанные замечания и вопросы не ставят под сомнение общую положительную оценку работы и должны рассматриваться, прежде всего, в плане обсуждения дальнейших перспектив исследования, а также как выражение неподдельного интереса оппонента к теме работы.

Достоверность полученных Сысоевым В.И. результатов несомненна и она основана на корректном применении современных методов получения материалов и анализа их свойств, а также грамотным применением различных методов определения параметров материалов и процессов на основе существующих и предлагаемых автором моделей. Более того, такое сочетание богатого экспериментального материала с различными оценками и модельными расчетами, помогающими при интерпретации результатов, позволяет говорить о высокой квалификации автора.

Содержание глав и параграфов соответствует задачам работы и в своей совокупности они образуют научный текст, обладающий внутренним единством. Экспериментальные исследования, вошедшие в диссертационную работу, получены лично соискателем. Обработка результатов исследований, анализ литературных данных по теме диссертации также выполнены лично автором. Диссертация и автореферат Сысоева В.И. написаны, в целом, хорошим четким языком. Представленный автореферат достаточно полно и точно отражает содержание диссертации, а объем и оформление диссертации не вызывает замечаний (кроме перечисленного выше).

На основании изложенного выше считаю, что работа Сысоева Виталия Игоревича «Взаимодействие модифицированных графеновых слоёв с диоксидом азота и аммиаком», отвечает требованиям, предъявляемым ВАК к диссертациям на соискание ученой степени

кандидата наук, а ее автор, Сысоев Виталий Игоревич, заслуживает присуждения ему
искомой ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.04 –
физическая химия

официальный оппонент:

Антонова Ирина Вениаминовна

доктор физико-математических наук

ведущий научный сотрудник лаборатории

физики и технологии трехмерных наноструктур,

федеральное государственное учреждение науки

Институт физики полупроводников им.А.В.Ржанова

Сибирского отделения Российской академии наук

Адрес: 630090, Новосибирск, пр. Лаврентьева 13,

Тел: 8-(383) 333-06-99

Факс: 8-(383) 333-27-71

Эл. почта: antonova@isp.nsc.ru

15 ноября 2017 г.



И.В. Антонова

Подпись Антоновой И.В., д.ф.- м.н. удостоверяю



А.В. Каламейцев