

## **ОТЗЫВ**

официального оппонента

на диссертацию

Сысоева Виталия Игоревича

«Взаимодействие модифицированных графеновых слоёв с диоксидом азота и аммиаком», представленную на соискание  
ученой степени кандидата химических наук  
по специальности 02.00.04 – физическая химия

### **Актуальность темы диссертации**

Определение концентраций вредных газов на основании хеморезистивного отклика графеновых слоев является одной из актуальных задач современной физической химии. Усиление адсорбции газов на поверхности графенов может быть достигнуто путем использования функционализации, что отражается на электронных свойствах и проводимости материалов, и требует нахождения важных физико-химических закономерностей, которые рассмотрены в работе Сысоева В.И. При этом экспериментальные и теоретические исследования адсорбции молекул газов с поверхностью функционализированного графена позволяет установить механизм адсорбции, что, безусловно, важно с точки зрения создания устройств и материалов для защиты окружающей среды, противодействия возникновению аварий на химических производствах.

Важной задачей является установление закономерностей адсорбции и формирования активных центров на поверхности графеновых слоев, которая представляет большую важность не только с фундаментальной, но и прикладной точки зрения, что может быть использовано для создания газовых сенсоров аммиака и диоксида азота, обладающих экстремально высокими характеристиками.

В этой связи работа Сысоева В.И., посвященная взаимодействию модифицированных графеновых слоев с диоксидом азота и аммиаком, является актуальной.

## **Объем и структура диссертации**

Диссертационная работа выполнена в Федеральном государственном бюджетном учреждении науки Институте неорганической химии им. А.В. Николаева Сибирского отделения Российской академии наук. Диссертационная работа состоит из введения, 3 глав, списка из 212 использованных литературных источников, изложена на 118 страницах машинописного текста и содержит 36 рисунков и 7 таблиц.

*Во введении* приведена актуальность работы, сформулированы основные цели и задачи исследования, научная новизна и практическая значимость работы.

*Первая глава (Литературный обзор)* посвящена анализу опубликованных литературных данных по теме диссертационной работы. Литературный обзор представляет собой достаточно глубокое рассмотрение опубликованных источников с анализом способов синтеза, модификации графенов и родственных материалов. Проведен анализ литературных данных о влиянии структурных дефектов на сенсорные свойства графена. Литературный обзор заканчивается заключением и постановкой задачи.

Положительным качеством литературного обзора является точность изложения, описания подходов и методик, опубликованных в литературе. Структура литературного обзора логически связана со структурой экспериментальной части.

*Во второй главе (Экспериментальная часть)* описаны используемые реактивы, материалы, методы синтеза материалов (фторированный графит, термически расщепленный фторид графита, оксифторид графита, оксид графита), методы получения дисперсий в различных растворителях, методы изготовления тонких пленок модифицированного графена, методы определения состава и структуры материалов. Приведены схемы измерения сенсорного отклика пленок исследуемых материалов и электрической проводимости активных материалов сенсоров.

*Третья глава (Результаты и их обсуждение)* посвящена исследованию влияния степени ковалентной модификации фторида графена на его электрофизические свойства. Обнаружена взаимосвязь между удельным

сопротивлением пленок фторида графена и концентрацией фтора. Представлены результаты изменения сенсорных свойств фторированного высокоориентированного графита при воздействии низкоэнергетическим электронным пучком. Подраздел 3.2.2 посвящен сенсорным свойства пленок термически расширенного фторированного графита, который был получен термическим расщеплением при 600, 700 и 800°C. Методом спектроскопии комбинационного рассеяния света проведен анализ преобладающего типа дефектов функционализированного и дефектного графенов. Сформулировано предположение о связи порового состава образцов термически расширенного фторированного графита и регенерацией газовых сенсоров. Подраздел 3.2.3 посвящен сенсорным свойствам термически восстановленного оксида графена плоской и изогнутой формы. Для подтверждения экспериментальных результатов, было проведено DFT-моделирование адсорбции аммиака на поверхности листа плоского и изогнутого графена. Раздел 3.3 посвящен влиянию функционального состава графенов на их сенсорные свойства. Данные концентрационной зависимости отклика фторида графена по отношению к аммиаку были обработаны с использованием изотермы Ленгмюра, рассчитаны константы адсорбции. В подразделе 3.3.2 методом спектроскопии комбинационного рассеяния света показаны трансформации структуры фторида графена и оксифторида графена. Подраздел 3.3.3 посвящен *in situ* исследованию процессов адсорбции  $\text{NO}_x$  на модифицированном графене методом рентгенофотоэлектронной спектроскопии.

### **Научная новизна и достоверность полученных результатов**

Впервые проведено исследование сенсорных свойств графена, полученного из восстановленного фторида графена, и показано преимущество таких материалов перед графеном, полученным на базе оксида графена. Установлена взаимосвязь между химическим составом поверхности графенов и их сенсорными свойствами. Впервые выявлены закономерности изменения электропроводности пленок фторида графена от содержания фтора. Установлена взаимосвязь между химическим составом поверхности и динамикой процессов адсорбции/десорбции.

На основании квантово-химических расчетов получены оригинальные данные о взаимодействии молекул аммиака и диоксида азота с функционализированной поверхностью графена.

**Достоверность полученных результатов** не вызывает сомнений. Эксперименты выполнены на высоком уровне с использованием современных физико-химических методов: атомно-силовая микроскопия, сканирующая электронная микроскопия, просвечивающая электронная микроскопия, спектроскопия комбинационного рассеяния света, порошковая рентгеновская дифракция, рентгеновская спектроскопия, термический анализ, низкотемпературная адсорбция азота. Использованные приборы, реактивы и методы исследования адекватны намеченной цели и задачам. Полученные в работе результаты сопоставлены с известными данными, на которые в тексте диссертации имеются ссылки.

#### **Обоснованность положений, выносимых на защиту и выводов по работе**

Положения, выносимые на защиту, не вызывают возражений, обладают научной новизной, теоретически обоснованы и экспериментально доказаны. Выводы по работе соответствуют содержанию диссертации, не противоречат литературным данным, на которые имеются соответствующие ссылки в тексте диссертации, и базируются на экспериментальном материале.

#### **Практическая значимость работы**

Полученные результаты могут быть использованы при создании и исследовании характеристик газовых сенсоров для определения аммиака и диоксида азота, работающих при комнатной температуре. Установленные параметры синтеза графеновых материалов могут использоваться для создания активных материалов для сенсоров с высоким быстродействием. Данные кинетических зависимостей отклика могут быть полезными для оценки скорости отклика и регенерации сенсоров при масштабировании их производства и проведении пилотных испытаний. Данные о селективном взаимодействии

молекул  $\text{NO}_x$  с функциональными группами полностью подходят для создания селективных активных слоев для газовых сенсоров.

### **Значение результатов диссертационной работы для науки и производства**

Полученные в диссертационной работе Сысоева В.И. результаты имеют теоретическое и практическое значение для развития научных исследований по детекции токсичных газов на графене и родственных материалах. Соискателем предложены подходы по описанию сенсорных свойств графеновых пленок при их взаимодействии с аммиаком и диоксидом азота. Экспериментальные данные, полученные соискателем, могут использоваться для получения новых графеновых материалов с управляемыми электронными свойствами и химическим составом поверхности для адсорбционных приложений. Подходы, используемые для синтеза и функционализации графенов, полученных из фторида графита и оксида графена, могут быть успешно использованы в лабораториях, занимающихся исследованиями адсорбентов, биосенсоров и газовых сенсоров.

Важность работы и полученных результатов для науки в определенной степени подтверждается публикациями в высоко-рейтинговых журналах, таких как Carbon, Journal of Nanophotonics, Physical Chemistry Chemical Physics. По материалам диссертации опубликовано 6 статей, входящих в базу цитирования Web of Science. Результаты диссертационной работы были апробированы на всероссийских и международных конференциях (10 тезисов докладов). Содержание автореферата соответствует содержанию диссертационной работы. Оформление диссертации и автореферата соответствует установленным требованиям; работа изложена логично и оформлена аккуратно.

В работе приведен достаточно большой объем экспериментальных и теоретических данных, представлена их полная интерпретация, однако по материалу диссертации можно сделать следующие замечания:

1. На рисунке 27 (стр. 83) представлены кривые термогравиметрии образцов фторированного и оксифторированного графита, однако в тексте не

объяснено, с чем связан рост массы оксифторида графита при нагреве до температуры выше 600°C.

2. На стр. 78 указано, что не исключается проникновение молекул аммиака в пространство между слоями и взаимодействия молекулы с CF-группами с образованием водородных связей, схожих с оксидом графена. Однако не приведено экспериментального подтверждения данного эффекта.

3. В главе 3 указано, что образец FLG800 имеет больший размер пор и следовательно лучшую регенерацию, но не приведены численные значения размера пор или порового состава не только для этого образца, но и для набора образцов фторида графита. Вопрос о влиянии вида пор и их размера на отклик и регенерацию сенсоров на базе фторида графита и других материалов, используемых в работе, также остается без ответа.

4. В главе 2 «Экспериментальная часть» не приведено описание функции, описывающей форму базовой линии, используемой для обработки данных отклика: изменение сопротивления активного материала газового сенсора от времени при подаче чистого газа-носителя (аргона).

5. Несмотря на то, что в работе показано влияние температуры подложки на сенсорный отклик оксифторида графена, вопрос о роли температуры в формировании отклика и динамики регенерации сенсоров на базе фторида графена, восстановленного оксида графена не был рассмотрен.

6. Не приведено аргументирование использования аргона, в качестве газа-носителя, в котором проводили тестирование отклика газовых сенсоров. Для этих целей мог быть использован воздух или смесь чистых азота и кислорода.

Сделанные замечания не являются принципиальными и не снижают общей положительной оценки диссертации. Поставленная цель была достигнута, а задачи исследования выполнены в полном объеме. В работе представлен большой объем экспериментальных данных, интерпретация которых подтверждает обоснованность выводов и говорит о высоком научном уровне работы, представляемой к защите.

Диссертационная работа Сысоева В. И. представляет собой завершённую научно-квалификационную работу на актуальную тему, содержащую большой теоретический и экспериментальный материал с высокой научной новизной и практической значимостью. На основании выполненных автором исследований решены задачи изучения механизма взаимодействия молекул газов с F– и NO– группами графена, что имеет важное значение для развития технологий защиты окружающей среды, обнаружения вредных газов, контроля загрязнённости воздуха.

По объёму, актуальности, уровню научных и практических результатов, представленная к защите диссертационная работа «Взаимодействие модифицированных графеновых слоёв с диоксидом азота и аммиаком» соответствует критериям п. 9 «Положения о присуждении ученых степеней», утвержденного Постановлением Правительства РФ от 24 сентября 2013 г. №842, предъявляемым к кандидатским диссертациям, а ее автор – Сысоев Виталий Игоревич заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.04 – физическая химия.

Кандидат технических наук, доцент кафедры  
химии и химической технологии  
ФГБОУ ВО «Новосибирский государственный  
технический университет»

630073, г. Новосибирск,

Пр. К. Маркса 20,

тел. +7-383-346-08-01

 /Баннов Александр Георгиевич/

06.10.2017 г.

    