

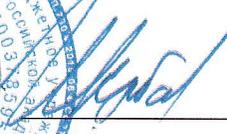
ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ НАУКИ
ИНСТИТУТ ОБЩЕЙ ФИЗИКИ им. А.М. ПРОХОРОВА РОССИЙСКОЙ
АКАДЕМИИ НАУК (ИОФ РАН)

Российская Федерация, 119991, Москва, ул. Вавилова, дом 38

«УТВЕРЖДАЮ»

Директор Федерального бюджетного
учреждения науки Института общей
физики им. А.М. Прохорова (ИОФ РАН)




_____ академик И. А. Щербаков

«11» декабря 2017 г.

ОТЗЫВ ВЕДУЩЕЙ ОРГАНИЗАЦИИ

о диссертации Сысоева Виталия Игоревича «Взаимодействие модифицированных графеновых слоев с диоксидом азота и аммиаком», представленной на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.04 – физическая химия

Оценка актуальности темы диссертационной работы

Исследование взаимодействия поверхности графеновых материалов с молекулами в газовой фазе является актуальной задачей при создании эффективных газовых сенсоров, работающих при комнатной температуре. При взаимодействии молекул с поверхностью графена немаловажным фактором является электронное состояние поверхности, наличие структурных дефектов и функциональных групп, которые определяют кинетику и термодинамику адсорбции молекул. Диссертационная работа Сысоева В.И. посвящена исследованию влияния функционального состава графеновых материалов на сенсорные характеристики по отношению к аммиаку и диоксиду азота. В работе рассматриваются методы восстановления и расщепления

модифицированных графитов, необходимых для получения проводящего чувствительного материала, исследование структурных особенностей продуктов восстановления и состава поверхности, подкрепленные квантово-химическим моделированием и спектроскопическим исследованием процессов адсорбции/десорбции молекул. Тема исследования является актуальной и представляет интерес в области изучения физических свойств материалов и материаловедения.

Объем и структура диссертационной работы

Работа изложена на 118 страницах машинописного текста, состоит из введения, трех глав, заключения, выводов, списка цитируемой литературы из 212 источников, содержит 36 рисунков и 7 таблиц.

Во введении сформулированы актуальность, цель и задачи исследования.

В первой главе (литературный обзор) рассмотрены методы получения графеновых материалов, их свойства и возможные пути их ковалентной модификации. Рассмотрены теоретические и экспериментальные подходы изучения взаимодействия поверхности графена с электрон-донорными и электрон-акцепторными молекулами. Сопоставлены сенсорные свойства графеновых материалов, модифицированных различными функциональными группами, используемых для увеличения чувствительности и быстродействие получаемого материала. На основании анализа литературных данных сформулированы цели и задачи исследования, проведенного в рамках выполняемой работы.

Во второй главе (экспериментальная часть) описаны используемые реактивы, установки, методы синтеза материалов, методики получения дисперсий и изготовления тонких пленок модифицированного графена, а также методы характеристики состава и структуры получаемых материалов. Представлены схемы измерения электрической проводимости и описаны эксперименты по измерению сенсорных свойств.

Третья глава (результаты и их обсуждение) посвящена исследованию сенсорных свойств и соотнесение реакционной способности поверхности с функциональным составом, морфологией частиц и структурой модифицированных графеновых материалов. Проведена оценка силы взаимодействия адсорбат-адсорбент, кинетических характеристик сенсорного отклика и построены модели

взаимодействия молекул с функциональными группами графена. Первый раздел посвящен взаимосвязи между удельным сопротивлением пленок фторида графена и стехиометрией получаемых соединений. Второй раздел посвящен исследованию сенсорного отклика графеновых материалов, полученных из оксида графита и фторида графита, показано влияние морфологии частиц и удельной поверхности на чувствительность сенсорного материала и регенерацию. В последнем разделе представлено исследование влияния стехиометрии и функционального состава модифицированного графена на кинетические характеристики адсорбции, построены модели взаимодействия на основе структуры и экспериментальных данных сенсорного отклика. Из экспериментальных данных оценены энергии адсорбции молекул на функциональных группах графена, показано что функциональные группы формируют энергетически более выгодные адсорбционные места на плоскости графена. Для подтверждения результатов проведено моделирование взаимодействия молекул с функциональными группами и *in situ* рентгеновские фотоэлектронные исследования адсорбции/десорбции.

Научная новизна работы

Проведено систематическое исследование продуктов восстановления фторированного графена и показано, что сенсорные свойства получаемых материалов зависят от функционального состава, наличия вакансионных дефектов, количества слоёв, а также морфологии получаемых материалов. Показано, что концентрация и тип функциональных групп влияют на величину переноса заряда и скорости адсорбции/десорбции молекул на поверхности графена и сделаны оценки силы взаимодействия молекул с функционализированной поверхностью.

Практическая значимость работы

Разработаны методики для получения чувствительных материалов из химически модифицированных графитовых материалов для определения аммиака и диоксида азота, работающих при температурах близких к комнатной. Рассчитанные кинетические характеристики могут быть использованы для создания простых, недорогих датчиков на донорные и акцепторные молекулы в газовой фазе. На основе полученных данных выявлены закономерности влияния содержания функциональных групп на процессы адсорбции и десорбции NH_3 и NO_2 .

Достоверность полученных результатов

Применение современных физико-химических методов исследования, согласие экспериментальных данных с исследованиями других научных групп говорит о достоверности полученных результатов. Основные результаты работы опубликованы в рецензируемых зарубежных журналах, индексируемых в международной системе научного цитирования Web of Science, а также представлены в материалах российских и зарубежных конференций.

Замечания

К работе имеется ряд замечаний:

1. При термическом восстановлении образцов оксида графита, синтезированных модифицированным методом Хаммерса из природного графита и из механически обработанного природного графита, получены плоские и изогнутые графеновые чешуйки, которые предлагается использовать в качестве сенсоров. При этом для изогнутых образцов регенерация в каждом цикле составляет 85%, а для плоских – 40%. Возникает вопрос, целесообразно ли использовать такие материалы в качестве сенсоров?

2. При изучении пленок фторированного и оксифторированного графена отмечено, что КРС-спектроскопия демонстрирует высокую степень функционализации образцов. Однако, конкретные признаки функционализации в спектрах КРС указаны не были. Хотелось бы получить более подробную информацию об этом эффекте.

Однако, отмеченные недостатки не снижают общую положительную оценку работы.

Заключение

На основании вышеизложенного можно сделать заключение о том, что диссертационная работа Сысоева В.И. «Взаимодействие модифицированных графеновых слоев с диоксидом азота и аммиаком» актуальна, нова и содержит достоверные полученные результаты и обоснованные научные положения и выводы, а также имеет практическую ценность.

Работа отвечает критериям Положения ВАК РФ о порядке присуждения ученых степеней, предъявляемым к кандидатским диссертациям, а ее автор В.И. Сысоев заслуживает присуждения ему ученой степени кандидата физико-математических наук по специальности 02.00.04 – физическая химия.

Диссертация доложена и обсуждена на семинаре лаборатории спектроскопии наноматериалов Института общей физики им. А.М. Прохорова РАН "08" ноября 2017 г.

Старший научный сотрудник
Федерального государственного
бюджетного учреждения науки
"Институт общей физики
им. А.М. Прохорова РАН"
119991, г. Москва, ул. Вавилова, д. 38
к.ф.-м.н.
e-mail: bokova.sirosh@gmail.com



Софья Николаевна Бокова-Сирош