

## ОТЗЫВ

официального оппонента на диссертационную работу Постнова Дмитрия Викторовича “Синтез и исследование протон-проводящих нанокомпозитов на основе Нафиона и фуллероидных материалов”, представленную на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.21 – Химия твердого тела

Диссертационная работа Д.В.Постнова посвящена исследованию легких фуллеренов ( $C_{60}$  и  $C_{70}$ ) и их водораствороимых производных, синтезированных чистых и функционализированных многослойных углеродных нанотрубок в роли допантов к иономеру Нафион, синтезу новых композиционных материалов и изучению физико-химических свойств последних.

**Актуальность** диссертационной работы Д.В.Постнова заключается в необходимости создания оригинальных композиционных органических высокомолекулярных твердых электролитов на основе перфторированного сульфокатионита Нафион, сочетающего высокую протонную проводимость с химической и термической устойчивостью, селективностью и механической прочностью. Допирование Нафиона упомянутыми углеродными нанокластерами может существенно влиять на транспортные характеристики последнего, в частности на рост протонной проводимости при относительно низкой влажности, за счет внедрения нанокластеров в пористую структуру Нафиона.

**Научная новизна** диссертационной работы Д.В.Постнова заключается в следующем:

- проведено исследование влияния наноуглеродных допантов (фуллеренов, многослойных нанотрубок) и их производных на пористую структуру Нафиона, что вызывает значительный рост удельной электрической проводимости;
- разработана методика синтеза оригинального кобальтсодержащего катализатора на основе аэросилогеля, каталитически активного в реакциях синтеза многослойных углеродных нанотрубок из газовой фазы. Синтезированные углеродные нанотрубки с внутренним диаметром 6-10 нм и внешним диаметром на 2-3 нм более, характеризуются высокой однородностью и степенью кристалличности.

**Практическая значимость** диссертационной работы Д.В.Постнова заключается в следующем:

- Разработаны оригинальные методы синтеза композитов, демонстрирующих высокую протонную проводимость в условиях низкой влажности, которые могут рассматриваться в качестве перспективных материалов при разработке протон-

проводящих мембран для низкотемпературных топливных элементов, или высокочувствительных элементов датчиков влажности;

- Разработанный метод синтеза кобальтсодержащего катализатора позволяет получать однородные многослойные углеродные нанотрубки методом химического осаждения из газовой фазы.

**Положения, выносимые на защиту** в диссертационной работе Д.В.Постнова, представляются оппоненту вполне обоснованными и вытекающими из содержания самой работы и автореферата.

**Цели и задачи**, поставленные в диссертационной работе Д.В.Постнова, реализованы полностью.

**Достоверность результатов и обоснованность выводов** диссертационной работы Д.В.Постнова обеспечивается использованием современных теоретических представлений и экспериментальных подходов, включая достаточно широкое использование современных методов физико-химического анализа, и также не вызывает у оппонента сомнений.

Содержание автореферата соответствует содержанию диссертационной работы.

Содержание диссертационной работы Д.В.Постнова соответствует специальности 02.00.21 – Химия твердого тела.

Содержание диссертационной работы Д.В.Постнова достаточно полно опубликовано в 6 статьях и 7 тезисах докладов Российских и международных конференций (5 статей из списка, рекомендованного ВАК РФ для защиты диссертаций).

По работе имеются следующие вопросы и замечания:

1. Чем вызван выбор в качестве допантов Наффона с целью увеличения электрической проводимости конкретных нанокластеров (фуллеренов, многослойных нанотрубок и их производных различного типа)? Эти нанокластеры кардинально отличаются по растворимости (например, нанотрубки способны лишь к флокации, фуллеренолы и эфиры двухосновных кислот растворимы в водных растворах и практически нерастворимы в органических растворителях, в частности, ароматических, сами фуллерены, наоборот, практически нерастворимы в водных фазах). Они также различаются по электрофизическим свойствам: нанотрубки – электронные анизотропные проводники, производные фуллеренов в водных растворах – умеренно слабые электролиты, сами фуллерены – полупроводники n типа, их растворы в органических растворителях – диэлектрики.
2. В работе в качестве допантов, в частности используются смешанные легкие фуллеренолы  $C_{60}(OH)_{24-26}$ ,  $C_{70}(OH)_{18-20}$  (рис.11 автореферата). Почему диссертант



использует производные с переменным составом? В литературе описано получение и выделение строго стехиометрических фуллеренолов постоянного состава, например:  $C_{60}(OH)_{12}$ ,  $C_{60}(OH)_{24}$ , ... $C_{60}(OH)_{60}$ , которые синтезируются, например, из галогенпроизводных легких фуллеренов.

3. Какие основные преимущества и недостатки исследованной группы нанougлеродных допантов можно отметить в сравнении с ранее изученными неорганическими модификаторами, например, с кислым фосфатом циркония, также применявшимся для модифицирования протонпроводящих ионообменных полимерных мембран?

4. На рис. 2, 3 автореферата, рис. 4.2, 4.3 диссертации представлены электронные микрофотографии углеродных нанотрубок, полученных с использованием катализаторов КСКГ ( $Co^{3+}$ ) и АСГ800 ( $Co^{3+}$ ). На рисунках хорошо видны длинные сильно искривленные относительно малослойные углеродные нанотрубки с внутренним диаметром до 10 нм. Из рисунка не видно, являются ли они двух или односторонне открытыми или все закрыты? Что представляют из себя непрозрачные включения в них (нанобаррели, нанолуковицы, нанобусины и т.д.), и где они расположены - внутри труб или на их поверхности? Какова их оценочная массовая доля? Сколько аморфного углерода остается в очищенных нанотрубках?

5. Использование термина “фуллероидные материалы” в названии и по тексту диссертации по отношению к фуллеренам (и их производным) представляется несколько неудачным или, во всяком случае, необщепринятым. Обычно к фуллеренам относят структуры, состоящие из гексагонов и пентагонов, причем пентагональный структурный мотив, определяющий кривизну поверхности, обязателен. К фуллероидным наноматериалам обычно относят структуры, обладающие пентагональным структурным мотивом только на части поверхности, обычно очень небольшой. Например однослойные нанотрубки, свернутые в цилиндр, состоят только из гексагонов, а пентагоны (искривление поверхности) имеет место только на концах структуры. Таким образом, двухсторонне открытые нанотрубки не имеют пентагонального мотива в структуре вообще. В частности, известный журнал *Fullerenes, Nanotubes and Carbon Nanostructures* четко разделяет фуллерены, нанотрубки и, например, нанолуковицы, и не объединяет их под общим названием “фуллероидные материалы”.

Высказанные вопросы и замечания не затрагивают существа диссертационной работы Д.В.Постнова, которая производит на оппонента самое благоприятное впечатление.

Диссертационная работа Д.В.Постнова **отвечает критериям п.7** “Положения о присуждении ученых степеней”. В работе содержится **решение задачи** разработки метода синтеза и исследовании протон-проводящих нанокompозитов на основе Нафиона и углеродных нанокластеров (и их производных).

Считаю, что диссертационная работа Д.В.Постнова отвечает всем требованиям ВАК РФ, предъявляемым к диссертация на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.21 – Химия твердого тела, а сам диссертант **заслуживает присуждения искомой степени.**

Профессор кафедры физической химии Санкт-Петербургского государственного технологического института (технического университета), доктор химических наук, профессор. Научная специальность 02.00.04 – физическая химия. Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Санкт-Петербургский государственный технологический институт (технический университет)». 190013, Россия, Санкт-Петербург, Московский проспект, д. 26. Тел. 8(909)5870760, e-mail: [ncharykov1986@yandex.ru](mailto:ncharykov1986@yandex.ru)  
10.05.2018



Чарыков

Николай

Александрович

Подпись Чарыкова Н.А. удостоверяю  
Начальник отдела кадров Труфанова



Т.Ю. Труфанова