

О Т З Ы В

официального оппонента Томаева Владимира Владимировича на диссертационную работу Постнова Дмитрия Викторовича "Синтез и исследование протонпроводящих нанокompозитов на основе Нафиона и фуллероидных материалов", представленной на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.21 – Химия твердого тела

Диссертационная работа Постнова Д.В. посвящена системному исследованию углеродных наночастиц – легких фуллеренов C_{60} и C_{70} и ряда их водорастворимых производных, а также углеродных нанотрубок (УНТ), синтезированных по оригинальной методике (в том числе функционализированных) в качестве модификаторов полиэлектролита Нафион, включающему разработку методов получения соответствующих композиционных материалов и изучение их физико-химических свойств.

Актуальность темы диссертации

В перфторированном сульфокатионите Нафион одновременно сочетаются высокая протонная проводимость с химической и термической устойчивостью, селективностью и механической прочностью. Тем не менее, использование Нафиона в различных процессах и электрохимических устройствах имеет ряд ограничений, достаточно существенным среди которых является резкое снижение электропроводности материала при дегидратации. Перспективным подходом для улучшения эксплуатационных качеств Нафиона является создание композиционных материалов на его основе путем введения в матрицу полимера наноразмерных частиц с целью изменения структуры пор и каналов электролита, отвечающих за его транспортные свойства, а также для улучшения влагоудерживающей способности полимерных мембран. В настоящее время наиболее полно охарактеризованы мембраны Нафион, допированные наночастицами оксидов, неорганическими солями, гетерополикислотами.

С другой стороны фуллероидные материалы, к которым относят фуллерены и их производные, а также углеродные нанотрубки различной морфологии (в том числе с привитыми кислотными группами), изучены в

качестве допантов в полимерные протонпроводящие матрицы относительно мало и сведения о свойствах подобных материалов в существующей литературе достаточно фрагментарны. Поэтому, указанная группа материалов может быть с перспективой исследована в качестве допантов в полимер Нафион. Повышенный интерес к данной группе модификаторов обусловлен также тем, что размеры углеродных наночастиц близки к размерам пор и проводящих каналов Нафиона, и, очевидно, они, внедряясь в эти каналы, могут существенно влиять на структуру и характеристики синтезируемых гибридных материалов. В этой связи актуальным является синтез и исследование физико-химических свойств композитов на основе Нафиона и различных фуллероидных наполнителей.

Получение и исследование такого класса материалов, которые рассмотрены в диссертационной работе Д.В. Постнова, входит в перечень критических технологий Российской Федерации – «Нанотехнологии и наноматериалы».

Учитывая вышеизложенное, актуальность темы диссертационной работы не вызывает сомнений.

Новизна проведенных исследований и полученных результатов

Получены интересные результаты, из которых наиболее значимыми являются следующие.

1. Впервые проведено систематическое исследование влияния наноуглеродных допантов (индивидуальные фуллерены C_{60} и C_{70} , многослойные углеродные нанотрубки различной морфологии, в т.ч. синтезированные по оригинальной методике а также с привитыми группами ($-COOH$, $-SO_3H$), водорастворимые производные фуллеренов $C_{60}(OH)_{24-26}$, $(C_{70}(OH)_{18-20}$, $C_{60}(CH_2CH_2CH_2CH_2SO_3H)_6$, $C_{60}[C(COOH)_2]_3$, $C_{70}[C(COOH)_2]_3$) на свойства композитов. Выявлено, что главной причиной улучшения проводящих свойств Нафиона при допировании является изменение структуры пор и проводящих каналов электролита;

2. Предложен новый катализатор на основе аэросилогеля, модифицированного ионами кобальта, полученный техникой ионного обмена для синтеза углеродных нанотрубок методом химического осаждения из газовой фазы;

3. Образцы углеродных нанотрубок, синтезированные с использованием предложенного катализатора демонстрируют высокую однородность структуры, диаметр 6-8 нм и низкое содержание аморфного углерода.

Степень обоснованности и достоверности научных положений, выводов, рекомендаций и заключений

Достоверность и обоснованность полученных данных подтверждается воспроизводимостью результатов анализа синтезированных материалов, согласием с существующими литературными данными, положительными результатами промышленных испытаний резистивных сенсоров влажности на основе разработанных композитов.

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

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

Значимость результатов, полученных в диссертации, для науки и практики

1. Получены полимерные композиционные электролиты, демонстрирующие более высокую протонную проводимость в условиях низкой влажности, которые могут рассматриваться в качестве перспективных материалов при разработке протонпроводящих мембран для низкотемпературных топливных элементов, либо чувствительных элементов сенсоров влажности;

2. Выявленные причины изменения электропроводности иономера Нафийон при модификации могут позволить прогнозировать свойства аналогичных систем «проводящий полимер - модификатор»;

3. Предложенный в работе кобальтсодержащий катализатор позволил получить высококачественный наноуглеродный материал методом химического осаждения из газовой фазы. Синтезированные углеродные нанотрубки обладали высокой однородностью и малым количеством слоев, что в сочетании с простотой реализации метода открывает перспективы использования катализатора в промышленном масштабе.

Научные замечания и вопросы по диссертационной работе в целом

1. Углеродные наночастицы, являясь близкими по размерам к порам и каналам Нафiona, должны с изменением концентрации активно влиять (и часто не в лучшую сторону) на транспортные и другие эксплуатационные свойства синтезируемых гибридных материалов. Как диссертантом были учтены эти условия в проведенной работе?

2. Чем был продиктован выбор именно кремнезема в качестве носителя катализатора для выращивания нанотрубок? Известно, что для этой же цели можно применять и другие нелетучие оксиды Al, Mg, Ca, Ti, La и др.

3. На спектрах импеданса (рисунок 4.28 в тексте диссертации) отсутствуют единицы измерения на подписях к осям Z' и Z'' . Из текста следует, что величины сопротивлений выражены в Омах, однако желательно избегать подобных недочетов.

4. На микрофотографиях композитных пленок, содержащих углеродные нанотрубки (рисунки 2.9, 2.10, 2.11 в тексте диссертации) количество углеродных частиц очевидно меньше количества частиц коллоидного фуллерена (рисунок 2.12 диссертации), при этом, все исследованные пленки содержат одинаковое количество модификатора (1 %). Чем это можно объяснить?

5. В работе утверждается, что предложенный катализатор на основе аэросилогеля оказался эффективным при выращивании МУНТ по причине того, что позволил сформировать на своей поверхности частицы кобальта малого размера (5-10 нм), которые в последствии являлись центрами роста нанотрубок малого диаметра. Наличие металлических частиц на поверхности катализатора

косвенно подтверждается данными элементного анализа и микроскопических исследований синтезированного наноуглеродного материала, хотя с точки зрения логики исследования было бы правильнее искать частицы металла-катализатора непосредственно на поверхности подготовленного аэросилогеля (после восстановления соединений кобальта водородом и перед выращиванием МУНТ в реакторе). Каково мнение диссертанта по этому вопросу и проводились ли какие-то исследования в этом направлении?

Общая характеристика диссертационной работы

В целом, несмотря на отмеченные недостатки и замечания, представленная диссертация выполнена на высоком научно-техническом уровне и представляет собой законченную научно - квалификационную работу, выполненную на актуальную тему, связанную с разработкой, теоретическим и экспериментальным обоснованием результатов.

Особо следует отметить получение Постновым Д.В. акта об испытании и внедрении 120 датчиков влажности на основе твёрдых полиэлектролитов, разработанных на кафедре химии твёрдого тела Института химии Санкт-Петербургского государственного университета и внедрённых им на предприятии «NTechno» (Латвийская республика).

Результаты диссертационной работы, выносимые на защиту, прошли успешную апробацию. Основные результаты работы в достаточной степени отражены в 6 статьях в рецензируемых научных журналах, а также в тезисах 7 докладов на конференциях.

Автореферат полностью отражает содержание диссертации.

Диссертация и автореферат оформлены аккуратно.

Содержание диссертации Д.В. Постнова соответствует специальности 02.00.21-Химия твердого тела.

Учитывая актуальность выполненных исследований, научную новизну и практическую значимость полученных результатов, считаю, что представленная диссертационная работа удовлетворяет всем требованиям Положения о присуждении ученых степеней (Утверждено постановлением

Правительства Российской Федерации от 24 сентября 2013г. N 842), а ее автор –
Постнов Дмитрий Викторович – заслуживает присуждения ученой степени
кандидата химических наук по специальности 02.00.21 – Химия твердого тела.

Доцент кафедры общей и технической физики
Санкт-Петербургского горного университета
кандидат физико-математических наук.
Научная специальность:
01.04.10. –Физика полупроводников
и диэлектриков.

Томаев Владимир Владимирович

199106, Санкт-Петербург,
Васильевский остров,
21 линия д.2
e-mail: tvaza@mail.ru
Телефон +7 (812) 328-9019
8 мая 2018 г.

Подпись В.В. Томаева заверяю

подпись и ФИО лица, заверившего подпись

Печать организации



В.В. Томаева

[Signature]

Е.Р. Яновицкая

" 08 " 05 20 18 г.