



Department of Chemistry & Biochemistry
601 University Drive * San Marcos, Texas 78666-4606
512-245-2156 * 512-245-2374 (fax)

To Whom It May Concern

**REVIEW
of the foreign scientific consultant Doctor of physical-chemistry
Professor G.W. Beall**

for the thesis of Tulegenova Malika Askarovna

**"Anticorrosion protective coatings based on graphene nanostructures"
submitted for the degree of Doctor of Philosophy (PhD)
in the specialty**

6D071000 – Materials Science and Technology of New Materials

Exposure to aggressive environmental factors most often leads to corrosion of metal products and structures. Corrosion can lead not only to the deterioration of physical and mechanical characteristics, but even to the complete destruction of metallic materials. That is why metal corrosion is one of the important problems of our time, especially in industrialized countries with a large number of enterprises. For most countries in the near future one of the tasks of the economy may be to ensure the safety of the metal stock. To solve this problem Nobel Prize laureate K.S. Novoselov proposed to use graphene nanostructures as a very effective ultrathin anticorrosion coating. Graphene nanostructures show excellent protective properties due to their chemical inertness and impermeability to standard gases, including even helium.

However, obtaining a perfect graphene film of large dimensions is difficult to achieve on an industrial scale. Functionalized graphene nanostructures (FGNS) can be an excellent alternative to the ideal graphene. Production of FGNS on an industrial scale is much easier, and their properties can be almost as good as those of graphene. One of the most prominent representatives of FGNS is graphene oxide (GO), which is easily enough applied to various surfaces, which is a great advantage in the coating technology.

Thesis of Tulegenova M.A. "Anticorrosion protective coatings based on graphene nanostructures" is devoted to the theoretical and experimental studies of anticorrosion protective coatings based on graphene nanostructures. During the theoretical part, the computer simulation of graphene nanostructures and the

calculation of the effectiveness of their corrosion protection properties using the "first-principles" methods was performed. During the experimental work the anticorrosion protective coatings based on graphene nanostructures were obtained. The study of the anticorrosion properties of the obtained coatings by energy dispersive X-ray spectroscopy under the influence of various external factors was carried out. During the thesis work Tulegenova M.A. developed a specialized Auger analyzer, which made possible the sensitive analysis to the light elements of the thin near-surface layers of coatings based on graphene nanostructures.

Tulegenova M.A. had a scientific internship from June 15 to September 15, 2019 under my supervision at Texas State University, San Marcos, Texas, USA. During the scientific internship Tulegenova M.A. performed experimental work on the topic of her thesis. During the experimental part, she carried out studies of GO samples obtained by the modified Hummers' method. The samples were studied by thermogravimetric analysis on the TA Discovery SDT 650 device. The GO samples were placed inside a platinum cup and heated in a nitrogen atmosphere to a final temperature of 900°C. The resulting TGA data showed a typical loss of mass as a function of temperature. The mass loss was due to evaporation of adsorbed water, removal of thermally unstable oxygen functional groups and other various functional groups. In carrying out thermogravimetric analysis the optimal modes of thermal treatment of GO were determined. Also Tulegenova M.A. evaluated the interplanar distance d of obtained initial GO and GO after TGA (T-RGO) on X-ray diffractometer Bruker D8 ADVANCE ECO A25. There was a decrease in the interplanar distance of GO, which indicates a decrease in the number of H_2O molecules, oxygen and other functional groups after temperature exposure in a nitrogen atmosphere.

Tulegenova M.A. perfectly coped with the tasks assigned to her. Also, during the thesis work she showed such personal qualities as responsible attitude to work, attentiveness and independence. The thesis research has a well-organized logical sequence and thoughtfulness, which is confirmed by a well-structured, coherent and complete work. According to the results we can say that anticorrosion protective coatings based on graphene nanostructures show high efficiency, which is of great practical interest to industrial, shipbuilding, oil and gas and other companies.

Thesis of Tulegenova M.A. contains a significant amount of experimental material based on a comprehensive and integrated approach to solving problems. The results of the thesis work have been repeatedly presented at national and international conferences, there were also published 3 articles in the journals recommended by the Committee for Control of Education and Science of the Ministry of Education and Science of the Republic of Kazakhstan, 3 articles in international peer-reviewed journals included in the Scopus database and 1 article in an international journal.

As a scientific co-supervisor of Tulegenova M.A., given the above, I believe that the level of results obtained in the thesis work, personal qualities of the applicant, the thesis work of Tulegenova Malika Askarovna "Anticorrosion protective coatings based on graphene nanostructures" meets the qualification

requirements of international standard for Ph.D. and I strongly support it for submission to the thesis board of your university, and its author deserves a Ph.D. degree on specialty 6D071000 – “Materials Science and Technology of New Materials”.

Sincerely yours,
A foreign scientific advisor
Doctor of physical-chemistry
Professor



G.W. Beall



Department of Chemistry & Biochemistry
601 University Drive * San Marcos, Texas 78666-4606
512-245-2156 * 512-245-2374 (fax)

ОТЗЫВ

зарубежного научного консультанта доктора физико-химических наук, профессор G.W. Beall
на диссертационную работу Тулегеновой Малики Аскаровны «Антикоррозионные защитные покрытия на основе графеновых наноструктур» представленную на соискание степени доктора философии (PhD) по специальности
6D071000 – «Материаловедение и технология новых материалов»

Воздействие агрессивных факторов внешней среды чаще всего приводит к коррозии металлических изделий и конструкций. Коррозия может привести не только к ухудшению физико-механических характеристик, но и даже к полному разрушению металлических материалов. Именно поэтому коррозия металлов является одним из немаловажных проблем современности, особенно в промышленно развитых странах, имеющих большое количество предприятий. Перед большинством стран в недалеком будущем одной из задач экономики может стать обеспечение сохранности металлического фонда. Для решения этой проблемы лауреат Нобелевской премии К.С. Новоселов предложил использовать графеновые наноструктуры в качестве очень эффективного ультратонкого антикоррозионного покрытия. Графеновые наноструктуры показывают отличные защитные свойства благодаря своей химической инертности и непроницаемости к стандартным газам, включая даже гелий.

Тем не менее, получение идеальной графеновой пленки больших размеров труднодостижимо в промышленных масштабах. Функционализированные графеновые наноструктуры (ФГНС) могут стать отличной альтернативой идеальному графену. Получение ФГНС в промышленных масштабах значительно проще, а по свойствам они могут практически не уступать графену. Одним из наиболее ярких представителей ФГНС является оксид графена (ОГ), который достаточно легко наносится на различные поверхности, что является большим преимуществом в технологиях покрытий. Диссертационная работа Тулегеновой М.А. на тему «Антикоррозионные защитные покрытия на основе графеновых наноструктур» посвящена теоретическим и экспериментальным исследованиям антикоррозионных

защитных покрытий на основе графеновых наноструктур. Во время выполнения теоретической части было выполнено компьютерное моделирование графеновых наноструктур и произведены расчеты эффективности их антакоррозионных свойств с использованием методов «из первых принципов». Во время экспериментальной работы были получены антакоррозионные защитные покрытия на основе графеновых наноструктур. Было проведено исследование антакоррозионных свойств получаемых покрытий методом энергодисперсионной спектроскопии под воздействием различных внешних факторов. При выполнении диссертационной работы Тулегеновой М.А. был разработан специализированный Оже-анализатор, благодаря которому стал возможен чувствительный анализ к легким элементам тонких приповерхностных слоев покрытий на основе графеновых наноструктур.

Тулегенова М.А. проходила научную стажировку в период с 15 июня по 15 сентября 2019 года под моим руководством в Техасском государственном университете г. Сан Маркос, штат Техас, США. Во время научной стажировки Тулегенова М.А. выполняла экспериментальные работы по теме диссертации. В ходе выполнения экспериментальной части она проводила исследования образцов ОГ, полученных модифицированным методом Хаммерса. Образцы были исследованы термогравиметрическим анализом на приборе TA Discovery SDT 650. Образцы ОГ помещали внутрь платиновой чашки и производили нагрев в атмосфере азота до конечной температуры 900°C. Полученные данные ТГА показали типичную потерю массы в зависимости от температуры. Потеря массы связана с испарением адсорбированной воды, удалением термически нестабильных кислородных функциональных групп и других различных функциональных групп. При проведении термогравиметрического анализа были определены оптимальные режимы термической обработки ОГ. Также Тулегенова М.А. оценивала межплоскостное расстояние d полученного исходного ОГ и ОГ после ТГА (T-RGO) на рентгеновском дифрактометре Bruker D8 ADVANCE ECO A25. Произошло уменьшение межплоскостного расстояние ОГ, что свидетельствует об уменьшении количества молекул H_2O , кислородных и других функциональных групп после температурного воздействия в атмосфере азота.

Тулегенова М.А. отлично справилась с поставленными перед ней задачами. Также во время выполнения диссертационной работы она проявила такие личные качества, как ответственное отношение к работе, внимательность и самостоятельность. Выполненное диссертационное исследование имеет грамотно выстроеною логическую последовательность и продуманность, что подтверждается хорошой структурированностью, целостностью и законченностью работы. Согласно полученным результатам можно сказать, что антакоррозионные защитные покрытия на основе графеновых наноструктур показывают высокую эффективность, что представляет большой практический интерес для промышленных, судостроительных, нефтегазовых и других компаний.

Диссертация Тулегеновой М.А. содержит значительное количество экспериментального материала, основанного на всестороннем и комплексном подходе к решению поставленных задач. Результаты диссертационной работы были неоднократно представлены на национальных и международных конференциях, также были опубликованы 3 статьи в журналах, рекомендованных Комитетом по контролю в сфере образования и науки Министерства образования и науки РК, 3 статьи в международных рецензируемых журналах, входящих в базу данных Scopus и 1 статья в международном журнале.

Как научный со руководителем Тулегеновой М.А., учитывая выше сказанное, считаю, что по уровню полученных в диссертационной работе результатов, личных качеств соискателя, диссертационная работа Тулегеновой Малики Аскаровны «Антикоррозионные защитные покрытия на основе графеновых наноструктур», соответствует квалификационным требованиям международного стандарта для доктора философии Ph.D. и я решительно поддерживаю это для представления в диссертационный совет вашего университета, а его автор заслуживает степени доктора философии Ph.D. по специальности 6D071000 – «Материаловедение и технология новых материалов».

Зарубежный научный консультант
Доктор физико-химических наук
Профессор



G.W. Beall