

О Т З Ы В официального оппонента
на диссертацию на соискание учёной степени
доктора химических наук Красникова Дмитрия Викторовича
на тему «Новые методы создания и модификации углеродных
наноматериалов»
по специальности 1.4.15 – Химия твердого тела.

Актуальность темы диссертационного исследования. Активные исследования углеродных наноматериалов (УНМ) ведутся около 40 лет. Опубликованы тысячи работ. Накопленные результаты указывают на то, что углеродные нанотрубки (УНТ) среди прочих УНМ имеют наилучшие перспективы практического применения. В литературе предложено несколько способов синтеза УНТ, однако до сих пор не решены две существенные задачи. Нет методик направленного синтеза, позволяющих получать «чистые» фракции УНТ с заданными параметрами (длина, радиус, число слоев, хиральность). Недостаточно развиты подходы к физико-химическому описанию процессов синтезов. Можно сказать, что сейчас существуют лишь качественные описания, а не модели.

Работа Красникова Д.В. вносит вклад в решение двух этих проблем.

Научная новизна и значимость работы.

Работа Красникова Д.В. представляет собой экспериментальное исследование, сфокусированное на аэрозольном методе синтеза однослойных углеродных нанотрубок (ОУНТ). Это весьма значительное по объему (375 стр. текста, 40 публикаций) и многоплановое исследование. В работе сконструированы и описаны несколько установок для синтеза ОУНТ и изделий из ОУНТ, причем автор показывает, как можно масштабировать процесс, т.е. перейти к большим выходам продуктов. Тщательно прослеживается влияние различных факторов (способ подачи катализатора, влияние добавки водорода и углекислого газа, температура и т.д.) на ход реакции Будуара на железном катализаторе.

Продуктом такой реакции являются ОУНТ и, в определенных условиях графен.

Наиболее существенными и оригинальными результатами работы я считаю:

- разработку и использование тандемных реакторов, получение продукта ОУНТ, обогащенного полупроводниковой фракцией за счет селективного окисления металлических трубок закисью азота;
- использование нейронных сетей для оптимизации параметров синтеза ОУНТ;
- использование реакции Будуара для получения бездефектного графена;
- описание изменения хода процесса синтеза Будуара на аэрозольном железном катализаторе при температурах около 900 °С, установление лимитирующих стадий в различных температурных интервалах.

Работа точно соответствует паспорту специальности 1.4.14 (пункты 1,3).

Отмечу оригинальность выполненного исследования и самостоятельность авторских суждений во многих местах.

Степень обоснованности и достоверности результатов и выводов подтверждается воспроизводимостью результатов многочисленных экспериментов и согласованностью данных, полученных различными методами на различных приборах. Важным подтверждением качества результатов являются публикации автора в первоклассных международных журналах.

В работе есть и отдельные **недостатки**. Их я вижу в тех местах работы, где автор пытается описать (хотя бы качественно) механизмы наблюдаемых явлений. Ясно видны трудности, с которыми столкнулся автор при описании экспериментальных наблюдений на рутинном языке формальной кинетики (лимитирующая стадия, дезактивация катализатора, кинетическая кривая и

т.д.). В этом случае следовало бы бережнее относиться к своим экспериментальным данным. Некоторые экспериментальные результаты представлены недостаточно полно. Это затрудняет чтение, и понимание логики автора. В качестве примера приведу описание резкого изменения хода процесса синтеза ОУНТ при $T \approx 900$ °С. Это изменение зафиксировано экспериментально. Автор объясняет его фазовым превращением железа в аэрозольном катализаторе из α - в γ -форму. Достоверность эксперимента сомнений не вызывает, и авторское объяснение представляется разумным (особенно после экспериментов с добавкой водорода и углекислого газа). Однако, хотелось бы знать, как строилась «аррениусовская» зависимость» на рис.79а, стр. 125? Что такое величина $\ln \langle \text{yield} \rangle$, отложенная по одной из осей графика? Какие экспериментальные данные использованы при расчете $\langle \text{yield} \rangle$? В виду важности температурных зависимостей на рис.79а, разумно было привести значения $\langle \text{yield} \rangle$ в отдельной таблице. Как построены кривые на рис.79d?

Такие же вопросы есть к описанию другого интересного явления, селективного травления металлических трубок. На стр. 212 упоминается параметр R , который характеризует соотношение металлических и полупроводниковых ОУНТ в продукте синтеза. Почему этот параметр не рассчитан для спектров на рис. 132 (а)?

В работе встречаются погрешности в записи формул. Например, все термодинамические величины на стр.126-127 стандартные, т.е. следует писать, например, G^0 , а не просто G . Иначе формула (13) не работает.

Некоторые рассуждения автора по поводу описания кинетики наблюдаемых процессов кажутся не вполне корректными.

На стр. 131 описан термодинамический расчет состава пара, состоящего из нескольких частиц. Обосновывая возможность ограничиться при расчете тремя частицами, автор ссылается на правило Хоруги. Однако, это правило относится к описанию кинетики сложной реакции и к равновесию отношения

не имеет. В равновесии действует принцип детального равновесия и пренебрегать никакой реакцией нельзя. Другое дело, что есть ограничение по общему давлению в смеси, и «маленькие» давления в сумме можно не учитывать. В результате вывод авторы о том, что для описания равновесного пара достаточно трех частиц – верный. Ошибочна только ссылка на Хоруги.

На стр. 130 (второй параграф снизу) странным кажется рассуждение о катализаторе. Если железо реагирует с ферроценом, то оно уже не только катализатор, но и реагент. На стр. 131 реакция образования метана названа термодинамически невыгодной. А почему? В каком смысле?

Сделанные замечания не влияют на мою оценку диссертационной работы. Работа интересная и хорошего качества. Научный уровень диссертанта вполне соответствует искомой ученой степени доктора наук.

По моему мнению, рассматриваемая диссертационная работа Красникова Дмитрия Викторовича «Новые методы создания и модификации углеродных наноматериалов» по актуальности, научной новизне, теоретической и практической значимости, достоверности полученных результатов, обоснованности научных положений и выводов соответствует требованиям, предъявляемым к докторским диссертациям. Особенно отмечу качество публикаций.

Диссертация отвечает требованиям, установленным Московским государственным университетом имени М.В. Ломоносова к работам подобного рода. Содержание диссертации соответствует специальности 1.4.15. Химия твердого тела (по химическим наукам), а также критериям, определенным пп. 2.1-2.5 Положения о присуждении ученых степеней в Московском государственном университете имени М.В.Ломоносова. Диссертационное исследование оформлено согласно требованиям Положения о совете по защите диссертаций на соискание ученой степени кандидата наук,

на соискание ученой степени доктора наук Московского государственного университета имени М.В. Ломоносова.

Таким образом, соискатель Красников Д.В. заслуживает присуждения учёной степени доктора химических наук по специальности 1.4.15 – «Химия твердого тела».

Официальный оппонент:

Доктор химических наук (специальность 02.00.04)
профессор, профессор кафедры физической химии
Федерального государственного бюджетного
образовательного учреждения высшего
образования «Московский государственный
университет имени М.В. Ломоносова»

Коробов Михаил Валерьевич

09.06.2026

Контактные данные:

Тел.:

Специальность, по которой официальный оппонентом
защищена диссертация: 02.00.04 – Физическая химия

Адрес места работы:

119991, Москва, Ленинские горы, дом 1, строение 3, ГСП-1, МГУ,
химический факультет. Тел. , e-mail: l

Подпись сотрудника Химического факультета

Профессора Коробова М.В. удостоверяю: