

ОТЗЫВ

официального оппонента на диссертационную работу Красникова Дмитрия Викторовича «Новые методы создания и модификации углеродных материалов», представленную на соискание ученой степени доктора химических наук по специальности 1.4.15 – «Химия твердого тела»

Актуальность. В настоящее время проводится успешная разработка и внедрение углеродных наноматериалов в качестве элементной базы микроэлектроники, включая полевые транзисторы, термоэлектрические преобразователи, прозрачные и проводящие электроды, сенсоры, мембраны для ультрафиолетовой литографии и компонентов терагерцовой оптики. Однако, за тридцать лет изучения однослойных углеродных нанотрубок (ОУНТ) и за двадцать лет исследования графена задача воспроизводимого получения этих материалов с заданным набором структурных и функциональных характеристик полностью не решена. Применительно к ОУНТ проблемой является синтез нанотрубок с заданным распределением по диаметру и длине, отношением металлических и полупроводниковых нанотрубок, плотности и типу дефектов и морфологии тонких пленок. Применительно к однослойному графену необходимостью является синтез однослойные кристаллитов большого латерального размера с минимальной концентрацией дефектов. Диссертация Д.В. Красникова направлена на разработку новых методов создания и модификации ОУНТ и графена заданного строения с использованием аэрозольного химического осаждения из газовой фазы и методов машинного обучения. Научные и технологические результаты диссертации, полученные на основе отечественной технологии аэрозольного синтеза ОУНТ, способны конкурировать с зарубежными аналогами по комплексу характеристик.

К научной новизне диссертации следует отнести детальное исследование механизмов синтеза зародышеобразования ОУНТ разнообразных структур в зависимости от условий синтеза, что позволило сформировать обобщенный взгляд на механизм формирования ОУНТ в аэрозольных реакторах. Заложенные в работе теоретические представления о кинетике и механизме роста дают научное обоснование масштабирования аэрозольного синтеза до полупромышленного уровня. Предложенные Д.В. Красниковым тандемные реакторы технологичны и легко встраиваются в действующие производственные цепочки.

Практическую значимость работы можно оценить на примерах использования пленок ОУНТ в качестве материалов для создания устройств микроэлектроники. В частности, для получения прозрачных на 90 % в видимом диапазоне пленок имеющих рекордно низкое поверхностное сопротивление до 39 Ом/□. Описаны высокоэффективные термоэлектрические генераторы; полевые транзисторы с высоким отношением токов включения/выключения за счет обогащения ансамбля полупроводниковой фракцией; перестраиваемые элементы терагерцовой оптики на основе массивов спиральных зонных пластин.

Достоверность полученных результатов обеспечивается использованием взаимодополняющего комплекса современных физико-химических методов исследования (оптической спектроскопии и спектроскопии комбинационного рассеяния, инфракрасной и рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии, растровой и просвечивающей электронной микроскопии, атомно-силовой микроскопии, термогравиметрии, четырехконтактных электрических измерений, аэрозольной спектроскопии и др.). Во-вторых, корректностью обработки больших массивов экспериментальных данных, в том числе в рамках процедур машинного обучения. Также следует отметить согласованность экспериментальных результатов с термодинамическими и кинетическими расчетами и моделированием реактора методами вычислительной гидродинамики. Следует отметить широкую апробацию результатов диссертации на ведущих профильных международных и российских конференциях (главная отраслевая серия конференций «NT», ведущая национальная конференция по графену, профильные «Химреактор», белорусско-российские семинары по углеродным наноструктурам и др.), включая многочисленные приглашенные доклады.

Д.В. Красников выносит на защиту ряд положений, представляющих собой совокупность результатов, охватывающих ряд ключевых этапов создания углеродных наноматериалов — от элементарных каталитических актов до прикладных устройств. **Выносимые на защиту положения** являются новыми, научно обоснованными, внутренне согласованными и в совокупности образуют завершённую систему результатов, соответствующих требованиям, предъявляемым к докторской диссертации.

К наиболее значимым результатам, по моему мнению, следует отнести:

1) Определена кинетическая зависимость процесса синтеза ОУНТ на поверхности аэрозольного катализатора нанометрового размера и установлена количественная взаимосвязь скорости роста нанотрубок и скорости дезактивации катализатора. До настоящей работы переключение лимитирующей стадии в этом классе катализаторов не было экспериментально установлено и не было связано с фазовым переходом $\alpha\text{-Fe} \leftrightarrow \gamma\text{-Fe}$.

2) Разработана концепция тандемных реакторов с тремя различными режимами модификации аэрозоля — селективным окислением N_2O , функционализацией нанотрубок NO_2 и распределением в матрице оксидных частиц, что позволило перейти к целевой настройке свойств тонких пленок ОУНТ в процессе синтеза.

3) Разработан подход к синтезу однослойного графена с использованием реакции диспропорционирования CO при атмосферном или повышенном давлении, гарантирующий рост практически бездефектных монокристаллов графена.

Диссертация изложена на 375 страницах, включает 202 рисунка, 12 таблиц, список литературы из 567 наименований. Работа имеет логически выверенную структуру: введение, литературный обзор, экспериментальная часть, девять глав с результатами исследований, заключение и список публикаций.

Глава 1, представляющая собой литературный обзор, даёт критическое освещение современного состояния области строения и свойств ОУНТ и графена до методов их синтеза и многообразия продуктов и приложений на их основе. Экспериментальная часть (глава 2) подробно описывает аэрозольный реактор, тандемные реакторные конфигурации, технологии создания узоров и процедуры изготовления прототипов устройств. Глава 3, наиболее объёмная, посвящена аэрозольному синтезу ОУНТ с заданными характеристиками. В ней последовательно обсуждаются генерация катализаторных частиц искровым разрядом, сравнение *in situ* и *ex situ* подходов по формированию каталитических частиц, оптимизация введения ферроцена и времени контакта, влияние водорода на реакцию диспропорционирования CO ниже и выше $900\text{ }^\circ\text{C}$, а также гибридный источник углерода. В этой главе проведен термодинамический и кинетический анализ, построена кинетическая кривая и обнаружен фазовый переход в наночастицах железа. Глава 4 представляет интеграцию методов машинного обучения в технологию синтеза, включая поиск оптимального алгоритма и оптимального обучающего набора. Глава 5 раскрывает

особенности тандемного подхода, заключающийся в обработке аэрозоля ОУНТ, выходящего из реактора в другую установку. Автор обсуждает селективное окисление полупроводниковых ОУНТ, функционализацию аэрозоля, распределение в другой фазе, термо- и фотофоретическое осаждение, а также создание пленок с осажденным узором зонных пластинок. Глава 6 посвящена многофункциональным мембранам на основе свободностоящих пленок ОУНТ, в том числе их резистивной очистке и проведению химических реакций непосредственно на поверхности мембраны. Глава 7 раскрывает методы модификации пленок ОУНТ для прозрачных электродов (легирование V_2O_5 , $HAuCl_4$, электрохимическое легирование) и термоэлектрических генераторов. Глава 8 посвящена новому методу синтеза однослойного графена на основе реакции Будуара и глубокому анализу кинетических особенностей процесса. Глава 9 и Заключение корректно подводят итог проделанной работе и формулирует перспективы дальнейших исследований.

Достоверность результатов диссертации подтверждается публикацией 40 статей в ведущих высокорейтинговых научных изданиях по теме диссертации. Автореферат в полной мере отражает содержание текста диссертации.

К диссертации имеются следующие вопросы и замечания:

1. Автор диссертации разработана система подачи в аэрозольный реактор наночастиц железа из электрического разряда. Подробно проанализирован механизм зародышеобразования нанотрубок, формирования тонких пленок и их характеристики. Однако не указано, какова мощность и производительность установки. Какая мощность и частоты электрических разрядов, содержание наночастиц и выход нанотрубок на грамм катализатора? Целесообразно было бы привести количественные оценки масштабируемости тандемных подходов, например, диапазон производительности второго реактора.
2. Известно, что окисление однослойных нанотрубок кислородом или озоном приводит к селективному окислению металлических нанотрубок. Хотелось бы услышать мнение диссертанта, почему? В работе используется слабый окислитель N_2O , который вводится в поток аэрозоля в тандемном реакторе. Согласно РФЭС спектрам химического связывания азота и кислорода с нанотрубками не происходит. Однако данные указывают, что для образцов, полученные при $400\text{ }^\circ\text{C}$ происходит окисление углерода. Хотелось бы узнать, какие трубки и почему в этих реакциях становятся полупроводниковыми?

3. Введение NO_2 во вторую камеру tandemного реактора приводит к формированию пленок с низким сопротивлением. При этом постулируется отсутствие ковалентных взаимодействия между NO_2 и стенками нанотрубок. Как автор представляет себе структуру комплекса УНТ/ NO_2 ? Смещение $\text{C}1s$ спектров при разных температурах обработки описывается автором как красное смещение. Что, не корректно для фотоэлектронных спектров. Изменение асимметрии $\text{C}1s$ линии трактуется как появление окисленных состояний. Однако возможно, увеличение асимметрии линии происходит в следствие увеличения плотности электронов на уровне Ферми. Смещение $\text{C}1s$ линии может происходить вследствие переноса электронной плотности и изменения энергии уровня Ферми вещества.

4. Автор провел осаждение в аэрозольном реакторе частиц NMC622 и однослойных нанотрубок. Полученные таким образом композитные электроды ОУНТ/NMC были рассмотрены как катодный материал Li-ионных аккумуляторов и определены ряд электрохимических характеристик, включая влияние скорости разряда и стабильность циклирования. К сожалению зарядно-разрядные характеристики в работе не приводятся. На каком количестве электродного вещества проводились измерения? Какой весовая доля связующего углерода в электродах из NMC? Желательно было бы сравнить электрохимические характеристики предложенного анодного материала с образцами традиционного приготовления смеси ОУНТ/NMC. В чем различие и почему?

5. В диссертации приведено описание метода синтеза графена при атмосферном давлении в реакции диспропорционирования CO. Эта методика достаточно хорошо известна в литературе и приводит к синтезу на медных подложках больших монокристаллических островков графена. Не внятно описано, удалось ли получить образцы графена на не медных подложках?

Указанные замечания не снижают научной и практической значимости работы и не влияют на положительную оценку диссертации в целом.

Совокупность полученных результатов имеет существенное значение для науки. Работа Д. В. Красникова закладывает методологические основы перехода от эмпирического подбора режимов аэрозольного CVD к рационально спроектированному, кинетически обоснованному и алгоритмически оптимизируемому процессу. В работе изложены новые научно обоснованные технические и

технологические решения, внедрение которых вносит значительный вклад в развитие отечественной высокотехнологичной промышленности.

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 Дмитрий Викторович заслуживает присуждения учёной степени доктора химических наук по специальности 1.4.15 – «Химия твердого тела».

Официальный оппонент:

доктор физико-математических наук, профессор,
ФГБУН Институт неорганической химии им. А.В. Николаева Сибирского отделения
Российской академии наук, г. Новосибирск,
главный научный сотрудник, заведующий лабораторией физикохимии
наноматериалов, заведующий отделом химии функциональных материалов
Окотруб Александр Владимирович

Контактные данные:

Моб. тел.: _____,

Адрес места работы:

630090, Сибирский федеральный округ, Новосибирская область, г. Новосибирск,
проспект Академика Лаврентьева, д. 3.

Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН

Рабочий телефон: _____ ; e-mail: _____

А.В. Окотруб

25 мая 2026 г.