

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»

Углеродные нано-структурированные материалы являются одним из наиболее активно изучаемых материалов трех последних десятилетий. В частности, однослойные углеродные нанотрубки (ОУНТ) и графен занимают одно из центральных мест в современной науке о материалах. Уникальное сочетание электронных, механических и оптических свойств открывает перспективы их применения в гибкой электронике, прозрачных электродах, сенсорах, преобразователях энергии и хранении заряда. Несмотря на огромный научный интерес и соответствующий объем исследований, данные материалы до сих пор не нашли широкого применения. Это связано с тем, что до сих пор при масштабируемом синтезе не удается достичь воспроизводимости в диаметре и хиральности нанотрубок, равно как и в эксплуатационных характеристиках графена. Отсутствие общепринятых, обоснованных методов стандартизации ОУНТ также является критическим барьером для промышленного использования материалов на их основе. В связи с этим систематическое исследование взаимосвязи структуры и свойств является особенно актуальным. Диссертация Красникова Д.В. направлена в том числе на устранение этих пробелов.

Исследование, выполненное, судя по публикациям, в последние 7 лет отвечает на ряд задач, стоящих перед сообществом в области наноматериалов: переход от эмпирических подходов к синтезу к управлению процессом на основе накопления массивов данных, разработку отечественных технологий производства ОУНТ и создание функциональных материалов на их основе. Тематика диссертации органично вписывается в приоритеты российской науки и международные программы в области наноматериалов.

Результаты, представленные в диссертации, несомненно, обладают **научной новизной**. В частности, систематически исследован механизм CVD синтеза ОУНТ из СО в присутствии катализатора на основе железа: установлена роль фазовых переходов $\alpha\text{-Fe} \rightarrow \gamma\text{-Fe}$ в формировании нанотрубок, доказано влияние параметров активации катализатора на свойства получаемых нанотрубок.

Новым направлением в области модификации нанотрубок является и тандемный подход. Автор предложил набор оригинальных методов, объединенных общей идеологией и демонстрирующих многогранность предлагаемого в диссертации подхода. Применение методов машинного обучения для предсказания характеристик ОУНТ по параметрам реактора является оригинальным для данной области. Несомненно, новым является и метод синтеза графена на основе реакции Будуара, который позволяет решить ряд проблем классических технологий.

Практическая ценность диссертации определяется несколькими аспектами, среди которых как наличие охранных документов (патенты РФ: 2800380, 2786874, 2757239; РСТ: WO2020176019, WO2021002770A1). Особенно ценным с точки зрения оппонента является изготовление и демонстрация прототипов устройств из тонких ОУНТ-пленок, что является довольно редким в литературе по УНТ.

Результаты диссертации опубликованы в 40 рецензируемых статьях в международных журналах с высоким ИФ, представлены на ведущих отечественных международных конференциях и активно цитируются. Разработки реализованы в сотрудничестве с ведущими российскими и зарубежными лабораториями, что свидетельствует об их практической востребованности.

Диссертация оформлена в соответствии с требованиями, предъявляемыми к работам на соискание учёной степени доктора наук. Работа хорошо структурирована: введение содержит чёткую постановку цели и задач, перечень положений, выносимых на защиту, обоснование актуальности и научной новизны. Библиографический список насчитывает более 560 источников, охватывающих актуальную отечественную и зарубежную литературу.

Достоверность научных положений обеспечена применением комплекса современных взаимодополняющих методов анализа: спектроскопии КРС, поглощения в видимом и инфракрасном диапазонах, просвечивающей и сканирующей электронной микроскопиями, рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС), измерений поверхностного сопротивления и др. Экспериментальные данные получены на сертифицированном оборудовании с применением обоснованных подходов к калибровке.

Воспроизводимость результатов подтверждена статистической обработкой массивов данных и верификацией моделей машинного обучения на тестовых выборках. Выводы диссертации согласуются с опубликованными данными ведущих международных групп. Шесть положений, выносимых на защиту,

логически вытекают из представленных экспериментальных данных и теоретического анализа. Таким образом, научные положения, выводы и рекомендации диссертации следует признать достоверными.

Диссертация объемом 375 страниц оформлена в классическом стиле и включает введение, девять глав основного содержания, включая заключение, списки публикаций, сокращений и литературы. Во введении обоснована актуальность темы, сформулированы цель и задачи исследования, а также его значимость.

Глава 1 представляет аналитический обзор современного состояния науки об углеродных наноматериалах. Рассмотрены методы синтеза, ключевые физико-химические свойства и потенциальные области применения материалов. Обзорная часть написана компетентно, что отражает глубокое понимание соискателем основных положений в теме исследования, включая самые последние работы.

Глава 2 посвящена описанию экспериментальных установок, протоколов и методов исследования. Автор подробно обсуждает реакторы (реактор «с генератором искрового разряда», «ферроценовый» реактор, «графеновый» реактор, тандемные установки), системы газоподготовки с указанием чистоты газов и модификации пленок. Также в разделе 2.6 обсуждаются двенадцать методов анализа, использованных в диссертации.

Главы 3 и 4 составляют ядро диссертации. В главе 3 систематически исследовано влияние параметров CVD синтеза (температура, состав газовой смеси, дизайн реактора) на структурные характеристики ОУНТ. Глава 4 посвящена разработке и верификации моделей машинного обучения для предсказания свойств получаемых углеродных нанотрубок. Эти две главы представляют наиболее подробный и глубокий раздел работы.

Глава 5 обсуждает как настройку тонких пленок нанотрубок путем модификации аэрозоля ОУНТ до его сбора (тандемный подход), так и создание узоров для приложений в ТГц оптике и прозрачных электродах. Глава завершается формулировкой многоуровневого подхода по настройке материалов на основе нанотрубок.

Глава 6 посвящена свободностоящим пленкам ОУНТ. Разработан оригинальный метод резистивного нагрева, который позволяет, с одной стороны, обеспечивать очистку от примесей в широком диапазоне температур, а с другой проводить химические реакции на поверхности нанотрубок (пиролиз этилена).

Модификация пленок нанотрубок для создания оптоэлектронных устройств рассмотрена в главе 7. Предложено несколько подходов как для

снижения сопротивления пленок, так и для создания перестраиваемых устройств, что является особенно интересным в контексте развития многофункциональных материалов.

Глава 8 посвящена синтезу монослойного графена и дырчатого графена с помощью реакции Будуара. Представлены анализ свойств получаемого графена, а также проведено детальное исследование кинетики роста.

Завершает диссертацию глава 9, в которой систематизированы основные результаты, выводы и будущие перспективы развития представленных исследований. Необходимо также отметить, что содержание текста диссертации в полной мере отражено в автореферате.

При общей высокой оценке работы считаю необходимым высказать ряд замечаний:

1. В диссертации в качестве метрики дефектности углеродных наноматериалов активно используется I_G/I_D . Вместе с тем в тексте не обосновывается её выбор и ограничения. В частности, не указано что понимается под интенсивностью: высота пиков или интегральная площадь.
2. Наиважнейшим вопросом в синтезе ОУНТ для их потенциального применения является контроль над хиральным набором образующихся нанотрубок. К сожалению, данному вопросу в работе не уделено должного внимания. В тесте диссертации соискатель периодически отмечает потенциальный вклад соотношения металлических и полупроводниковых нанотрубок на величину эффекта Шоттки, и как следствие, на проводимость пленок. Однако, в работе обсуждается преимущественно длина нанотрубок и I_G/I_D соотношение, даже в разделе 3.5 посвященном «структурным характеристикам нанотрубок». Между тем набор дыхательных мод в спектроскопии КРС, и спектр поглощения в видимой области, продемонстрированные в ряде рисунков, дают всю необходимую информацию для изучения данного вопроса. Таким образом, в работе упущена уникальная возможность изучения влияния условий синтеза ОУНТ на их хиральный состав.
3. В разделе 2.6.9 при обсуждении четырехконтактного метода измерения поверхностного сопротивления пленок нанотрубок не обсуждается процедура измерений и их точность.
4. При обсуждении тандемного метода с использованием N_2O для обогащения полупроводниковой фракцией ОУНТ не приведены количественные данные о степени обогащения (соотношение металлических/полупроводниковых

нанотрубок до и после обработки в числовом выражении), что затрудняет полноценное сравнение с альтернативными методами разделения.

Указанные замечания не влияют на общую высокую оценку работы и её значимость. Для российской науки значение диссертации определяется несколькими факторами. Во-первых, создание технологических заделов для отечественного производства ОУНТ и графена с заданными свойствами, защищённых охранными документами. Во-вторых, развитие научной школы, базирующейся в Сколтехе, по синтезу и модификации тонких пленок нанотрубок. В-третьих, широкая сеть международной кооперации как внутри РФ, так и на международном уровне, что способствует интеграции российских исследований в международный научный контекст.

Диссертация формирует несколько новых исследовательских направлений, среди которых можно выделить применение методов машинного обучения для управления CVD синтезом наноматериалов, разработку тандемных подходов и создание свободностоящих мембран из нанотрубок с рекордными механическими характеристиками. Важным достижением является и новый метод синтеза графена при атмосферном или повышенном давлении.

К числу сильных сторон диссертации относятся: (1) системный и строгий подход к характеристике, опирающийся на набор взаимодополняющих методов анализа; (2) органичное сочетание фундаментальных исследований механизмов синтеза с прикладными разработками; (3) высокий публикационный уровень (*Advanced Materials*, *Carbon*, *Chemical Engineering Journal*, *Journal of Physical Chemistry Letters*); (4) наличие охранных документов, подтверждающих практическую значимость; (5) использование современных методов науки о данных в контексте оптимизации наноматериалов.

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 химических наук, ведущий научный сотрудник

НИЛ «Материалы для зеленой энергетики»

Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Казанский (Приволжский) федеральный университет»,
Химический институт им. А. М. Бутлерова,

Димиев Айрат Маратович

Контактные данные:

Личный телефон: _____, личный email: _____

25 мая 2026