

УТВЕРЖДАЮ

И.о. Проректора по научной работе

Санкт-Петербургского

государственного университета



Ярмош А.С.

«3» сентября 2021 г.

ОФИЦИАЛЬНЫЙ ОТЗЫВ

ведущей организации на диссертационную работу Рабчинского Максима Константиновича «СИНТЕЗ, ЭЛЕКТРОННАЯ СТРУКТУРА И ОПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПРОИЗВОДНЫХ ГРАФЕНА», представленной на соискание ученой степени кандидата физико-математических наук по специальности 01.04.07 – физика конденсированного состояния.

Несмотря на масштабные исследования в области графена и его производных, практическое применение этих материалов остается весьма ограниченным. Это связано с рядом проблем, основными среди которых являются нехватка хорошо воспроизводимых методов синтеза, а также сложности анализа распределения функциональных групп и дефектов и определения их совместного влияния на свойства. Диссертационная работа Рабчинского М.К. посвящена разработке новых практических подходов к решению указанных проблем и направлена на развитие понимания фундаментальных механизмов, определяющих взаимосвязь между химическим составом, морфологией, электронной структурой, электрофизическими и оптическими свойствами производных графена.

Производные графена – единичные графеновые слои, края и поверхность которых покрыта различными функциональными группами – рассматриваются в качестве одних из наиболее перспективных наноматериалов для различных практических применений, начиная от оптоэлектронных приборов и электрохимических систем накопления энергии, заканчивая газоаналитическими системами и биосенсорами. Однако,

до последнего времени отсутствие методик и технологий воспроизводимого синтеза новых графеновых материалов с заданной структурой и химическим составом, а также отсутствие фундаментального понимания влияния отдельных органических групп, структурных дефектов и их комбинаций на свойства производных графена, не позволяет раскрыть потенциал данного наноуглеродного материала. Применение производных графена, в том числе переход к коммерческому производству устройств на основе данных материалов, остается нерешенной задачей. Необходимость решения данных проблем определяет безусловную **актуальность** темы представленной диссертационной работы.

Целью работы является разработка фундаментальных основ и практических подходов создания новых производных графена, определение взаимосвязи их электронной структуры, электрофизических и оптических свойств с морфологией материала и его химическим составом.

Диссертация состоит из введения, пяти глав, заключения и списка литературы.

Во введении обоснована актуальность диссертационной работы, сформулированы цели и задачи исследования, сформулированы положения, выносимые на защиту.

Первая глава содержит обзор и анализ опубликованных результатов синтеза и исследований производных графена, в частности влияния состава функциональных групп и структурных дефектов на электронную структуру, электрофизические и оптические свойства графена. Обзор достаточно полно отражает основные направления исследований производных графена и ключевые результаты. На основе анализа рассмотренных работ формулируются задачи исследования.

Вторая глава посвящена описанию методики и техники экспериментов. Подробно описаны методы синтеза исследуемых производных графена, в частности легирования ОГ азотом в процессе синтеза методом Хаммерса и разработанные автором методы синтеза карбоксилированного (К-си) графена и карбонилированного (К-ни) графена. Дано краткое описание спектроскопических и микроскопических методов, использовавшихся для анализа химического состава, структуры, электронных и оптических свойств исследуемых производных графена. Следует отметить удачное использование взаимодополняющих методов исследования наноматериалов, современного оборудования, в том числе источника синхротронного излучения.

В третьей главе представлены результаты исследования процессов легирования ОГ азотом в процессе синтеза, преобразования азотных примесей (N-примесей) при термической обработке, ведущей к восстановлению ОГ, и влияния N-примесей на электронные свойства полученного восстановленного ОГ (вОГ).

Впервые продемонстрировано, что синтез ОГ на основе стандартного метода Хаммерса при использовании нитрата натрия приводит к легированию полученного ОГ с внедрением до 5 ат.% азота. Установлено, что в рамках данного процесса легирования ОГ азот внедряется в графеновый лист преимущественно в форме замещающего азота. Обнаружено, что термическое восстановление ОГ до вОГ при температурах 300-400 °C приводит к конвертации замещающего азота пиридиновую и пиррольную форму. Проведенный анализ температурной зависимости сопротивления образцов немодифицированного и легированного графена продемонстрировал, что оба материала характеризуются прыжковым механизмом проводимости согласно механизму Мотта. Показано, что вклад неподеленной электронной пары замещающего азота и пирролов в случае в ОГ легированного азотом приводит к почти двукратному росту проводимости материала.

В четвертой главе приведены результаты исследований состава функциональных групп и структурных особенностей карбоксилированного и карбонилированного графена, синтезированных на основе разработанных методов фотохимической и жидкофазной химической модификации ОГ. Используя ряд спектроскопических методов продемонстрировано, что примененные методы модификации ОГ приводят к практически полному удалению всех кислородсодержащих групп (содержание менее 5 ат.%) при увеличении концентрации карбоксильных (COOH) и карбонильных (C=O) групп до 9-10 ат.% в К-си графене и К-ни графене, соответственно. Установлено, что в обоих случаях процесс модификации сопровождается перфорацией графеновых слоев, а именно образованием массива наноразмерных отверстий. В случае К-си графена наблюдается образование массива отверстий с приведенным диаметром 50-100 нм, разделяющих слой графена на участки размерами 100 и более нм, что не приводит к нарушению планарности графенового слоя. В то же время, в К-ни графене перфорация приводит к появлению массива плотно расположенных отверстий с приведенным диаметром 2-5 нм и плотностью распределения $\sim 0.05 \text{ нм}^2$, наличие которых приводит к нарушению планарности графенового слоя, гофрированной поверхности графена с образованием многочисленных плотно расположенных складок.

В пятой главе представлены результаты анализа электрофизических свойств и электронной структуры ОГ, вОГ, К-си графена и К-ни графена. Демонстрировано, что несмотря на перфорированную структуру и присутствие COOH групп, К-си графен характеризуется высокой степенью π -сопряжения, аналогично наблюдаемой в бездефектном вОГ. Для К-ни графена напротив обнаружено, что плотное расположение отверстий приводит к разделению графенового слоя на массив отдельных локализованных

доменов с малой величиной π -сопряжения. Обнаружено, что несмотря на присутствие электроноакцепторных карбонильных групп, значение работы выхода в К-ни графене практически аналогично соответствующему значению в вОГ, составляя 4.5 эВ. Экспериментальные исследования структуры валентной зоны ОГ, вОГ, К-си и К-ни графена продемонстрировали, что присутствие С=О и СООН групп приводит к появлению системы новых электронных состояний области энергий от 4 до 13 эВ ниже уровня Ферми. Дальнейшее сравнение спектров ПЭС К-си и К-ни графена с модельными системами, представленными молекулами муравьиной кислоты и альдегида, соответственно, позволило установить, что природа всех новых электронных состояний определяется природой молекулярных орбиталей СООН и С=О групп. Полученные экспериментальные данные демонстрируют важную роль функциональных групп в формировании электронной структуры производных графена. С другой стороны, на основе сравнительного анализа спектров оптического поглощения образцов вОГ, ОГ, К-си графена и К-ни графена было установлено отсутствие зависимости интенсивности полосы поглощения в области 300 нм, классически связываемой с π - π^* электронными переходами в карбоксильных и карбонильных группах, от концентрации данных групп в материале.

В заключении формулируются основные результаты работы. Список литературы содержит 198 наименований.

Следует отметить высокую **научную и практическую значимость** работы, которая определяется разработанными автором методиками синтеза карбоксилированной и карбонилированной форм графена, а также полученными результатами исследований их электронных свойств. Полученные материалы могут быть использованы для создания сенсоров, пористых электродов в батареях и суперконденсаторах, в различных электронных и оптоэлектронных устройствах. Работа содержит также важные методические результаты, например, уточнение интерпретации спектров РФЭС различных производных графена, что представляет ценность для определения функционального состава углеродных наноматериалов в процессе исследований и практических разработок.

В целом, диссертационную работу Рабчинского М.К. можно оценить как завершённое научное исследование, выполненное на высоком уровне и представляющее решение ряда важных научных проблем синтеза и диагностики углеродных материалов. Диссертация построена логично, изложена грамотным языком и хорошо иллюстрирована. Тем не менее, в диссертационной работе можно отметить некоторые недостатки:

1. В работе многократно при описании процесса встраивания азота в структуру графена используется термин «допирование», тогда как данный термин не является общепринятым и предпочтительным является употребление термина «легирование». Использование термина «допирование» может оказаться не до конца понятным людям, которые интересуются данной диссертационной работой, т.к. этим термином обычно обозначают электронный эффект от легирования.
2. В диссертационной работе (Глава 3, часть 3.3, рисунок 3.8) при разложении $C 1s$ РФЭ-спектров образца графена легированного азотом среди спектральных особенностей не выделен пик C-N вблизи энергии связи 285.9 эВ, соответствующий присутствию углерод-азотных связей. Наличие данной спектральной особенности было продемонстрировано в ряде публикаций, посвященных исследованиям легированного азотом графена, методом РФЭС, и влияет на общий вклад спектральных особенностей кислород-содержащих групп (например пика C-OH(p) вблизи 286.2 эВ) и, соответственно, значению C/O, которое в дальнейшем используется для сравнения химического состава исследуемых производных графена.
3. В диссертационной работе (Глава 4, часть 4.2 и часть 4.3) при рассмотрении перфорации карбоксилированного и карбонилированного графена анализируется размер возникающих отверстий. Однако, использование понятия «размер» отверстия является неясным и более строгим является оперирование такие геометрические характеристики как диаметр (в случае круглых отверстий) или эквивалентный диаметр (для отверстий нерегулярной формы).
4. В Главе 5, части 5.1 диссертационной работы при анализе электрофизических характеристик производных графена приводятся только результаты измерений поверхностного сопротивления и удельной проводимости пленок данных материалов. В то же время, не рассматривается вопрос механизма проводимости на основе анализа температурной зависимости сопротивления исследуемых образцов, по аналогии с исследованиями, проведенными для образцов графена, легированного азотом и описанными в Главе 3. Подобные эксперименты для карбоксилированного и карбонилированного графена позволили бы более детально установить характер и величину влияния модифицирующих карбоксильных и карбонильных групп на электрофизические свойства производных графена.
5. В Главе 5, части 5.3 диссертационной работы экспериментально и теоретически установлено, что оптическое поглощение в ОГ и других производных графена не

зависит от присутствия хромофорных карбонильных и карбоксильных групп и определяется интегральной величиной π -сопряжения в производных графена, а также π -плазмоном. Однако, в методологии эксперимента отсутствует упоминание о том, учитывался ли вклад от рассеяния частиц производных графена при измерениях спектров оптической плотности. Оказывает ли рассеяние существенное влияние на спектры оптической плотности производных графена в виде суспензий или пленок на прозрачных подложках?

Приведенные замечания не снижают общий высокий уровень диссертационной работы. Представленные результаты прошли многократную апробацию на российских и международных конференциях. Список публикаций автора содержит статьи в ведущих рецензируемых зарубежных журналах, посвященных наноуглеродным материалам, большая часть которых относится к первому квартилю. Научные положения и результаты диссертации аргументированы и обоснованы, подходы к решению задач тщательно продуманы.

Полученные в диссертационной работе результаты содержат решение ключевых задач в технологии получения и прикладного использования производных графена и вносят существенный вклад в понимание физико-химических свойств данных наноуглеродных материалов в зависимости от их химического состава и структуры.

Полученные результаты целесообразно использовать в ФТИ им. А.Ф. Иоффе РАН, НИУ ИТМО, ИОФ РАН, СПбГУ, СПбПУ им. Петра Великого, СПбГТИ(ТУ), МГУ им. М.В. Ломоносова, ИОНХ РАН, ИХТТ УрО РАН, ФИЦ ХФ РАН, НИЦ «Курчатовский Институт», ИФП РАН в рамках проводимых этими организациями исследовательских программ.

Автореферат полностью отражает содержание диссертации.

Диссертационная работа М.К. Рабчинского "Синтез, электронная структура и оптические свойства производных графена" отвечает всем требованиям, предъявляемым к диссертациям на соискание ученой степени кандидата физико-математических наук по специальности 01.04.07 "Физика конденсированного состояния" согласно Положению о присуждении ученых степеней в Федеральном государственном бюджетном учреждении науки Физико-техническом институте им. А. Ф. Иоффе Российской академии наук, а ее автор М.К. Рабчинский заслуживает присуждения ему ученой степени кандидата физико-математических наук.

Отзыв подготовлен д. х. н., профессором кафедры лазерной химии и лазерного материаловедения института Химии СПбГУ Манышиной А.А.

Научное сообщение и отзыв ведущей организации по результатам диссертационной работы Рабчинского М.К. были заслушаны и обсуждены на заседании кафедры лазерной химии и лазерного материаловедения Института химии СПбГУ (протокол № 4 от 02 сентября 2021 г.)

Зав. кафедрой лазерной химии и лазерного материаловедения

Института химии СПбГУ

д.х.н., профессор



Ю.С. Тверьянович

Подписи заверяю:

ЗАМЕСТИТЕЛЬ НАЧАЛЬНИКА
УПРАВЛЕНИЯ КАДРОВ
ГУОРП
ОС СУВОРОВА



Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Санкт-Петербургский государственный университет»

Адрес: 199034, г. Санкт-Петербург, Университетская набережная, д. 7/9

Телефон (812) 328-97-01

E-mail: spbu@spbu.ru