

МИНОБРНАУКИ РОССИИ

**ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ
УНИТАРНОЕ ПРЕДПРИЯТИЕ
«СПЕЦИАЛЬНОЕ КОНСТРУКТОРСКО-
ТЕХНОЛОГИЧЕСКОЕ БЮРО «ТЕХНОЛОГ»
(ФГУП «СКТБ «Технолог»)**

192077, г. Санкт-Петербург, вн. тер. г. муниципальный округ
Рыбацкое, тер. Усть-Славянка, пр-кт Советский, д.33а литера А
Тел.: (812) 244-73-73 (812) 700-23-10 факс: (812) 700-36-37
Электронная почта: info@sktb-technolog.ru
ИНН 7811000580 / КПП 781101001

В Диссертационный Совет ФТИ 34.01.01
Федерального государственного
бюджетного учреждения науки Физико-
технического института им. А.Ф. Иоффе
Российской Академии Наук по адресу:
194021, Санкт-Петербург,
Политехническая ул. 26

№ _____

ОТЗЫВ

официального оппонента на диссертационную работу
Трофимука Андрея Дмитриевича
на тему: «Формирование и структурные свойства двухкомпонентных систем
«Детонационный наноалмаз – оксид графена»,
представленной на соискание ученой степени кандидата физико-математических наук
по специальности 1.3.8 – физика конденсированного состояния

Уже 15 лет (с 2010 г) большой интерес исследователей вызывают графен и графеноподобные материалы в качестве возможного применения, в первую очередь, в новом поколении электронных устройств различного назначения. Диссертация Трофимука А.Д. посвящена разработке способов получения устойчивых двухкомпонентных систем на основе оксида графена (ОГ) и разноимённо заряженных коллоидно-стойких детонационных наноалмазов (ДНА), и подробному исследованию свойств таких систем. Диссертант использовал возможности получения аэрогелей и введения ДНА между графеновыми листами с целью разнесения листов графена на расстояние, препятствующее их слипанию. Данная работа крайне важна, актуальна и востребована научным и технологическим сообществом.

Научная новизна работы состоит в разработке:

- метода «самосборки» двухкомпонентной системы из положительно заряженных частиц ДНА и отрицательно заряженных нанопластин ОГ;
- систематического исследования особенностей формирования систем ДНА-ОГ в водной среде и их строения комплексными физико-химическими методами;
- предложения метода оценки количества слоёв графена в структуре ДНА-ОГ;
- демонстрации того, что структура ДНА-ОГ сохраняется после удаления воды и высокотемпературной обработки.

Теоретическая и практическая значимость диссертационной работы заключается в том, что предложенный метод позволяет получать структуры с равномерно распределёнными по листам графена наночастицами ДНА, препятствующими слипанию листов графена; получен sp^2 -углеродный материал, который можно использовать для изготовления сорбентов, фильтров и устройств накопления электрической энергии, включая изготовление суперконденсаторов.

Работа изложена на 98 страницах, иллюстрирована 25 рисунками и 5 таблицами.

Личный вклад автора состоит в формулировке и постановке задач; все эксперименты выполнены лично автором или при его непосредственном участии; интерпретации экспериментальных данных.

Автором опубликовано пять статей в профильных рецензируемых журналах по теме диссертации.

Достоверность полученных результатов обусловлена комплексной постановкой эксперимента, набором современных методов исследования, согласованием полученных результатов и данных из литературы.

Диссертация состоит из введения, 6 глав, заключения и списка литературы.

Первая глава содержит подробный литературный обзор, касающийся темы диссертации. Описана главная проблема – агрегация как листов графена (или ОГ) так и наночастиц ДНА. Описан перспективный подход – внедрение между листами графена моно- и поличастиц ДНА. Это позволит получить систему «свободно подвешенных» графеновых листов. Решение основной задачи осложнялось формированием в гидрозолях ДНА надструктур (вторичных кластеров).

В главе №2 подробно описаны образцы исходных и конечных продуктов и методы их исследования, способы получения деагрегированных и агрегированных ДНА («DND(ζ -)», «DND(ζ +)), «DND(ζ -)_gly») и, соответственно, их размера (изолирование ДНА – 4-5 нм, вторичные кластеры индивидуальных частиц ДНА – 30-40 нм и агрегаты ДНА в 40-80 нм). Описана авторская методика получения устойчивых агрегатов в ДНА в воде («DND_n»). Достаточная устойчивость в воде агрегатов ДНА достигается при ζ -потенциале – 35 мВ, размер агрегатов 70-100 нм.

Описаны разработанные автором методики обработки образца «DND_n» под вакуумом и высокой температуре («DND_n_vac1400») и затем – на воздухе («DND_n_vac1400air»).

В разделе 2.2.5 описана методика приготовления и охарактеризован оксид графена с ζ -потенциалом -90 ± 20 мВ (GO). Используемые методы исследования позволяют получить необходимый и достаточный набор данных о составе, структуре и свойствах как исходных ДНА и ОГ, так и двухкомпонентных систем из ОГ и ДНА, причём и в форме гидрозолей, и после удаления воды и нагрева.

В главе №3 описаны особенности формирования систем в водной среде из гидрозолей ДНА (ζ + и ζ -) и оксида графена (ОГ). Использование гидрозолей ДНА с разным знаком заряда позволило исследовать как гетерокоагуляцию (самосборку) (для «ДНА(ζ +)-ОГ»), так и образование двухкомпонентных структур из одноимённо заряженных частиц (для системы «ДНА(ζ -)-ОГ», в том числе установлена для системы «ДНА(ζ +)-ОГ» точка эквивалентности зарядов частиц (соответствует соотношению масс ($m_{\text{ДНА}}/m_{\text{ОГ}}=3,5$). Частицы ДНА (ζ +) сравнительно однородно распределены по листу ОГ. На ПЭМ – изображениях отчётливо видны участки, содержащие несколько слоёв ДНА, где находятся точки наибольшей плотности заряда на листе ОГ.

Установлено, что скручивание листов ОГ происходит в процессе получения аэрогелей. Лист ОГ при связывании с частицами ДНА ($\zeta+$) изгибается незначительно. Показано, что при формировании структур из ДНА ($\zeta+$) и ОГ, последние имеют размер кратно превосходящий размер листа ОГ. В то же время, частицы ДНА ($\zeta-$) при осаждении на лист ОГ формируют протяженные вытянутые структуры.

В главе №4 описаны исследования Диссертанта по структуре и свойствам двухкомпонентных систем из ДНА и ОГ после удаления воды и нагрева в вакууме.

Из коллоидов двухкомпонентных систем методом лиофильной сушки формировали аэрогели. Показано, что процесс формирования аэрогелей деформирует лист ОГ и наибольшей удельной поверхностью обладает образец, в котором соотношение масс компонентов соответствует точке электронейтральности в гидрозоле.

Диссертант также из коллоидов двухкомпонентных смесей выпаривал воду, а полученный сухой продукт нагревал и выдерживал до 1400 °С без доступа воздуха и дополнительно обрабатывал потоком CO₂. Показано что в структурах, содержащих частицы ДНА($\zeta+$), последние изолированы и распределены на листах графена практически однородно, а сами листы графена пространственно разнесены.

Для получения аэрогелей гидрозоли образцов «DND($\zeta+$)_GO_[XX]» и «DND($\zeta-$)_GO_[XX]» замораживали в жидком азоте а после – подвергали лиофильной сушке, такой подход позволяет избежать изменения сформировавшейся в суспензии структуры. Согласно данным РЭМ и СЭМ листы восстановленного ОГ обладают дефектностью в полученных аэрогелях. При использовании ДНА($\zeta+$) наблюдается скручивание и искривление листов восстановленного ОГ – образование нитей. Компенсация заряда ОГ зарядом частицы ДНА($\zeta+$) играет решающее значение в морфологии аэрогеля. Даже небольшое добавление частиц ДНА к ОГ приводит к многократному росту удельной поверхности аэрогелей. Варьируя соотношение масс ДНА к ОГ можно управлять ζ -потенциалом получаемых образцов.

Использование деагрегированного ДНА($\zeta+$) для разделения листов ОГ в гидрозолях при соотношении масс, соответствующему точной компенсации зарядов, позволяет получить трёхмерную пористую углеродную sp²-углеродную структуру, в которой свободно подвешенные листы восстановленного ОГ разделены частицами частично графитизированного наноалмаза. Таким образом, удельная поверхность двухкомпонентной системы при полной компенсации зарядов имеет максимальное значение 442 м²/г, выше, чем любые ДНА и ОГ по отдельности, при этом значение удельной поверхности аэрогеля в разы ниже.

Показано, что при формировании аэрогелей из смеси ОГ и ДНА($\zeta+$) частицы наноалмаза распределены по листам ОГ в виде поверхностных фракталов, причём листы ОГ деформируются и скручиваются. А в системе из агломерированного ДНА и ОГ поры внутри агломерированных ДНА сохраняются (после удаления воды и термообработки в вакууме).

В главе №5 показаны возможности управления структурой материала из ДНА и ОГ, исследовано влияние среднего количества слоев в исходном ОГ на структуру получаемых

композитов. Так, варьируя удельный заряд частиц ДНА и ОГ в водной среде, можно изменять плотность системы. Определена истинная плотность ОГ, равная $1,26 \text{ г/см}^3$. Показано, что для формирования устойчивой пространственно разделённой структуры к ОГ достаточно добавить ДНА(ζ^+) в количестве 15 масс. %.

Определена максимально возможная удельная поверхность двухкомпонентной системы в $470 \text{ м}^2/\text{г}$.

Показано, что при отношении масс компонентов ($m_{\text{ДНА}}/m_{\text{ОГ}}=3,5:1,0$ частицами ДНА покрывается ~50% поверхности листа ОГ.

В главе №6 определены возможности уменьшения медианного размера частиц ДНА. Размер частиц ДНА определяюще влияет на расстояние между листами графена в двухкомпонентных системах. Таким образом, варьирование размером ДНА открывает возможность управления диаметром пор. В работе предложены два подхода по уменьшению размера кристаллитов ДНА: непосредственное выделение наименьших частиц из полидисперсной гидрозоли и контролируемое удаление нескольких атомных поверхностных слоёв частиц наноалмазов двухэтапной обработкой.

Показано, что выделение наименьшей фракции из суспензии ДНА центрифугированием с вязким буфером (глицерином) позволяет получить гидрозоль частиц с медианой распределения 2-3 нм.

Для исследования возможности управления размером частиц ДНА образцы «DND_n» (устойчивые агрегаты ДНА) подвергали последовательному нагреву в вакууме и атмосфере воздуха.

Оценка удельного электрического сопротивления показала, что для образцов «DND_d», «DND_n» и «DND_n_vac1400_air» оно составило не менее $2 \cdot 10^7 \text{ Ом} \cdot \text{м}$, а для образца «DND_n_vac1400» только $2,00 \pm 0,05 \text{ Ом} \cdot \text{м}$.

Двухстадийная обработка ДНА приводит на первом этапе к формированию структуры типа bucky-diamond, а затем – к селективному удалению сформированного в верхних слоях частицы ДНА sp^2 -углерода.

Несмотря на безусловные достоинства работы, следует отметить очень упрощенный подход к модели на рис.25 формирования двух типов частиц ДНА в процессе детонационного синтеза: не указан фронт детонационной волны, где собственно, и начинается процесс образования праструктуры наноалмазов; в плазме зоны химических реакций (температура 3500-4300 К) не может быть кристаллитов алмаза (нет отвода тепла); не указана плоскость Чепмена-Жуге (окончание химических реакций). Время существования зоны химических реакций составляет 0,1-0,3 мкс, а процесс образования кристаллитов начинается далеко за пределами плоскости Чепмена-Жуге – через 1,8 мкс и далее. Чему соответствует время синтеза – непонятно, до плоскости Чепмена-Жуге условия в зоне химических реакций одинаковы (нет падения ни температуры, ни давления) – иначе процесс детонации ВВ затухает.

На основании изучения диссертации, автореферата и работ, опубликованных

Трофимуком А.Д. в печати по теме диссертации можно сделать следующие выводы:

- тема диссертации является актуальной;
- научные положения, выводы и рекомендации, сформулированные в диссертации, обоснованы и достоверны;
- представленное выше замечание не умаляет ценности проведённого исследования;
- содержание опубликованных работ соискателя и автореферата соответствует основным положениям диссертации.

Таким образом, диссертация «Формирование и структурные свойства двухкомпонентных систем «Детонационный наноалмаз – оксид графена» полностью соответствует требованиям, предъявляемым к диссертациям на соискание ученой степени кандидата физико-математических наук по специальности 1.3.8 "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, является самостоятельной научно-квалификационной работой, которая содержит в себе решение научной задачи, имеющей значение для развития науки по нанофизике. Автор исследования – Трофимук Андрей Дмитриевич – заслуживает присуждение ему учёной степени кандидата физико-математических наук.

Доктор технических наук,
Начальник научно-исследовательской
лаборатории В.Ю. Долматова,
ФГУП СКТБ «Технолог»

_____/Долматов В.Ю./

Специальность
1.14.15 – химия твёрдого тела
192077, г. Санкт-Петербург, вн. тер. г.
муниципальный округ
Рыбацкое, тер. Усть-Славянка, пр-кт
Советский, д.33а, литера А
Адрес эл.почты dolmatov@sktb-technolog.ru
Рабочий телефон +7(812)655-70-90
Дата подписания 04.06.2025

Подпись сотрудника В.Ю. Долматова заверяю:

ВРИО директора – главного конструктора
04.06.2025

_____/Душенков С.А../