

Утверждаю

Ректор Федерального государственного
бюджетного образовательного учреждения
высшего образования «Российский
химико-технологический университет
имени Д.И. Менделеева»



Мажуга А.Г.

» исходя 2019 г.

ОТЗЫВ

Ведущей организации –

Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева»
на диссертационную работу Кукушкина Дмитрия Юрьевича
«Разработка физико-технических основ электроимпульсного метода синтеза наночастиц металлов и сплавов в жидкой диэлектрической среде», представленную на соискание
учёной степени
кандидата технических наук по специальности
05.27.06- «Технология и оборудование для производства полупроводников, материалов и приборов электронной техники».

Диссертационная работа Кукушкина Д.Ю. посвящена исследованию и разработке электроимпульсного метода получения наночастиц металлов и сплавов (Ag, Ni, Ti, Cu-Co) в жидкой диэлектрической среде (дистиллированная вода, спирт, глицерин), созданию наноматериалов на их основе, исследованию их свойств и возможности обработки поверхности твердого тела наночастицами металлов, включая обработку порового пространства материалов с высокой удельной поверхностью (более $1000 \text{ м}^2/\text{г}$). Для выполнения поставленной задачи необходимо разработать метод синтеза наночастиц в жидких диэлектрических средах, которые, проникая внутрь порового пространства, обеспечивают позиционирование наночастиц металла на поверхности материала с высокой удельной поверхностью. Количество методов и технологий синтеза наночастиц металлов в последнее время резко увеличилось. Поэтому актуальной и своевременной является разработка унифицированного, физического, электроимпульсного метода синтеза наночастиц металлов в жидкой диэлектрической среде из исходно чистого металла, исследование их свойств и возможности обработки поверхности твердого тела наночастицами металлов, включая обработку порового пространства материалов с высокой удельной поверхностью (более $1000 \text{ м}^2/\text{г}$). Решение этой задачи обеспечивает создание электродных материалов для суперконденсаторов с высокой энергоёмкостью (выше $20 \text{ Вт} \cdot \text{час}/\text{кг}$), а также биоцидных технологических сред для микроэлектроники и биотехнологии. Полученные результаты представляются крайне важными и имеют высокую научную значимость.

Проведенные исследования импульсных микросекундных процессов в электрических разрядах с наносекундным фронтом в жидких диэлектрических средах позволило автору создать уникальное электроимпульсное оборудование генерации наночастиц металлов в жидкой диэлектрической среде. Изучение электрофизических и биологических свойств наночастиц серебра, титана и никеля в воде, а также проведение медико-биологических исследований обеспечило создание на их основе биоцидных

технологических сред для микроэлектроники и профилактической медицины. Разработка физико-технологических основ нанесения металлических покрытий в поровое пространство материалов с высокой удельной поверхностью (более $1000 \text{ м}^2/\text{г}$) позволила создать электродные материалы электролитических суперконденсаторов с высокой энергоёмкостью (выше 20 (Вт*час/кг)). Впервые определено влияние длительности разрядного импульса (от 250 нс до 2 мкс), величины разрядного промежутка (от 20 мкм до 200 мкм), амплитуды напряжения на электродах (от 3 кВ до 10 кВ) на технологический процесс и качество получаемого продукта. Созданы жидкие диэлектрические среды, содержащие наночастицы металлов и сплавов с концентрацией до $150\text{-}200 \text{ мг/л}$ без использования ПАВ. Исследовано влияние основных технологических параметров синтеза наночастиц металлов и их окислов (Ag , Ni , Ti , Cu-Co) на распределение частиц по размеру и седиментационную устойчивость гидрозолей. Исследованы их электрофизические и биологические свойства. Показано, что наночастицы имеют положительный электрический заряд, кристаллическую структуру и обладают бактерицидными свойствами при концентрациях от 10 мг/л и выше при распределении частиц по размерам в диапазоне от 5 до 50 нм .

Стоит отметить наглядную демонстрацию практической значимости проведенных исследований. На основе гидрозолей серебра созданы биоцидные технологические среды для микроэлектроники и профилактической медицины. Разработана методика контроля растворов НЧ серебра на базе поверхностного плазмонного резонанса и сформирован измерительный комплекс для первичного исследования их свойств.

Оборудование и технология производства гидрозоля серебра с концентрацией $35\text{-}50 \text{ мг/л}$ внедрены на предприятии ООО Аргентех, г. Вологда. Результаты выполненной работы используются в учебном процессе в курсе лекций «Наноматериалы и нанотехнологии в производстве изделий электронной техники».

Диссертация содержит введение, 4 главы, заключение, список использованных источников. Работа изложена на 149 страницах машинописного текста, содержит 11 таблиц и 101 иллюстрацию. Список используемой литературы включает 111 наименований.

Во введении формулируется цель работы, обосновывается ее актуальность, научная и практическая значимость, научные положения, выносимые на защиту, определяются задачи исследования.

В первой главе представлен обзор литературы. Рассмотрены современные исследования в области синтеза НЧ, отмечены ключевые направления. Определены достоинства и недостатки существующих методов синтеза НЧ металлов. Выбраны наиболее перспективные направления дальнейших исследований. Показано, что существующие методы синтеза на основе механического измельчения не обеспечивают, получения высокостабильных, особо чистых НЧ металлов. Перспективными являются физические методы синтеза, такие как импульсная лазерная абляция и плазменные методы на основе электроимпульсного разряда. Методы на основе импульсной лазерной абляции активно разрабатываются и уже показано, что у них проявляются ограничения при локализации энергии на поверхности исходного материала в зависимости от жидкой среды, а механизм формирования НЧ определяется агрегацией атомов металла в жидкой среде, в связи с чем не удаётся получать наночастицы металлов размером ниже 50 нм . Поэтому актуальной задачей в этой области является разработка плазменных методов на основе электро-импульсного разряда, которые обеспечивают создание простой и воспроизводимой технологии, позволяющей формировать массивы сплавных наночастиц определенного состава и размера. В целом, в обзоре литературы подробно и доходчиво описано состояние дел в исследуемой области, после его прочтения не составляет труда понять дальнейшее изложение исследовательского материала и оценить его научную значимость.

Во второй главе представлены исследования электрического разряда в жидкой среде. Разработано и создано оборудование для генерации наночастиц в жидкой среде и структур на их основе.

Для формирования напряжения с наносекундным временем нарастания фронта импульса для генерирования наночастиц металла в водных растворах применена схема на основе воздушного разрядника с плоскими электродами и разрядной камеры с вращающимися металлическими электродами. Разработана структурная схема экспериментальной установки для получения электрических разрядов в жидкой среде. Проведен комплекс оригинальных исследований, позволившие автору разработать базовые элементы конструкции и создать опытно-промышленный образец электроимпульсной установки.

В третьей главе приведены результаты исследований жидких сред, содержащих НЧ металлов. В ходе исследования использовались как традиционные методы контроля, так и специально разработанные. Исследования параметров получаемых наночастиц проводились современными методами на следующем оборудовании: электронная сканирующая и просвечивающая микроскопия (Joel JEM 2100, Zeiss EVO 40), сканирующая туннельная микроскопия (НТК СТМ "Умка"), анализатор размера частиц (Malvern ZetaSizerNano ZS, Photocor Complex), анализ спектральных характеристик растворов (Varian B.V. Cary-5000, Hitachi U-3400). Разработана методика контроля растворов НЧ серебра на базе поверхностного плазмонного резонанса и сформирован измерительный комплекс для первичного исследования их свойств.

Проведены исследования состава и структуры полученных материалов. Показано, что характерные размеры получаемых наночастиц металлов находятся в диапазоне 5÷10 нм. Представлены экспериментальные результаты для дисперсного серебра, подтверждающая отсутствие в нём посторонних примесей. Из электронограммы, представленной в диссертации следует, что наночастицы состоят из кристаллического серебра. Седиментационная стабильность была исследована при воздействии на раствор температуры, освещенности, добавках ПАВ. Измерения проводились на длине волны 395 нм, отвечающей плазмонному поверхностному резонансу (ППР) наночастиц серебра в водной среде. Основным фактором, влияющим на агрегативную устойчивость раствора, является освещенность. В связи с этим, наиболее благоприятными условиями хранения растворов являются пониженная температура (5÷10°C) и нахождение в темном месте. Также было отмечено, что добавление ПАВ в коллоидный раствор серебра увеличивает его срок хранения и снижает скорость коагуляции в растворе.

В четвертой главе исследованы электрофизические и биологические свойства новых материалов, полученных на базе растворов наночастиц металлов в жидкой среде. Показаны два направления применения полученных наночастиц. В области электроники это применение в накопителях электрической энергии на двойном электрическом слое путем модификации электродных материалов на основе углеродной ткани типа Бусофит», а также в биотехнологии и медицине – как препарат, обладающий высокими биоцидными свойствами. Разработана лабораторная технология модификации порового пространства углеродных материалов с удельной поверхностью более 1000 м²/г наночастицами серебра и никеля для снижения внутреннего сопротивления конденсаторных структур на двойном электрическом слое.

Поскольку разработанный метод синтеза позволяет получать коллоидные растворы металлов с узким распределением частиц по размерам и высокой степенью чистоты, были проведены работы по оценке применимости полученных НЧ металлов в области биотехнологий и медицины, где параметр чистоты получаемых продуктов является наиболее приоритетным среди прочих. Установлено, что под влиянием коллоидных растворов серебра происходит фрагментация клеточной стенки бактерии с последующей деструкцией бактериальной клетки. Деструкция клеточной стенки псевдомонад наступает спустя 4 часа после взаимодействия с наночастицами серебра, а бацилл – через 48 часов.

Дезинфицирующие свойства препаратов определяли в опытах с искусственно загрязненными бактериями *Staphylococcus aureus* и *Escherichia coli* тест-объектами из различного материала.

Разработанное оборудование и технология внедрены на предприятии ООО Аргентех, г. Вологда в производство биоцидных материалов, а разработанные в рамках диссертационной работы электродные материалы на основе углеродные ткани типа «Бусофит» использованы при создании конденсаторов высокой емкости в рамках ПНИЭР «Исследование и разработка конструктивно-технологических решений, обеспечивающих создание систем накопления электрической энергии с удельной энергоёмкостью 220-500 Вт. час/кг. и выше для трубопроводного транспорта» выполняемой при финансовой поддержке государства в лице Минобрнауки России. Соглашение о предоставлении субсидии №14.577.21.0275 от 26.09.2017 г. Уникальный идентификатор работ (проекта) RFMEFI57717X0275

Результаты диссертационной работы обсуждены на конференциях всероссийского и международного уровней и достаточно полно опубликованы в 31 печатной работе, из них 7 статей в журналах, рекомендованных ВАК и 9 зарубежных изданиях.

Автореферат полностью отражает содержание диссертации. Диссертация написана четким и понятным языком, хорошо оформлена, хотя, как в тексте работы, так и в рисунках, имеется ряд грамматических и пунктуационных ошибок. В работе подробно представлены теоретическое описание и используемые экспериментальные методики. Основные замечания и пожелания по существу проведенной научной работы:

1. В работе проведены только первичные результаты исследования кристаллической структуры наночастиц одного размера. Представляло бы интерес изучить размерный эффект, в том числе исследовать влияние размеров наночастиц, условий их получения и свойств диэлектрической среды на кристаллическую структуру.

2. В работе не представлены результаты оценки степени воспроизводимости параметров (например, величина доверительного интервала) получаемых коллоидных растворов серебра, в том числе размеров НЧ и их концентрации.

3. В работе не представлены данные по концентрации ионов серебра в полученном продукте с биоцидными свойствами. Это важно, поскольку именно ионы серебра могут отвечать за биоцидную активность полученных коллоидных растворов.

4. Не представлены результаты по оценке прочности связи наночастиц металлов с углеродными нитями, что является очень важным с точки зрения дальнейшего использования углеродной ткани, модифицированной наночастицами.

Сделанные замечания имеют рекомендательный характер и не влияют на высокую оценку диссертационной работы Кукушкина Д.Ю. Работа выполнена на высоком теоретическом и экспериментальном уровне, полученные результаты являются новыми и имеют научную и практическую значимость. Достоверность результатов не вызывает сомнений и подтверждается их согласованностью с литературными данными. Это позволяет утверждать, что обозначенные в работе цели и задачи исследования достигнуты, а положения, выносимые на защиту, экспериментально доказаны.

Диссертационная работа «Разработка физико-технических основ электроимпульсного метода синтеза наночастиц металлов и сплавов в жидкой диэлектрической среде», представленная на соискание ученой степени кандидата технических наук, соответствует требованиям Положения о порядке присуждения ученых степеней в Национальном исследовательском технологическом университете "МИСиС".

Соискателю Кукушкину Дмитрию Юрьевичу может быть присвоена степень кандидата технических наук по специальности 05.27.06- «Технология и оборудование для производства полупроводников, материалов и приборов электронной техники».

Выступление соискателя заслушано на научном семинаре кафедры наноматериалов и нанотехнологии 25 ноября 2019 года. Отзыв ведущей организации о диссертации Кукушкина Д.Ю. подготовлен заведующим кафедрой наноматериалов и нанотехнологии

чл.-корр. РАН д.х.н. проф. Юртовым Е.В. и доцентом кафедры наноматериалов и нанотехнологии к.х.н. доц. Мурашовой Н.М., рассмотрен и утвержден на заседании кафедры наноматериалов и нанотехнологии РХТУ им. Д.И.Менделеева 25 ноября 2019 года, протокол № 6.

Доктор химических наук, профессор,
член-корреспондент РАН, заведующий
кафедрой наноматериалов и
нанотехнологии Федерального
государственного бюджетного
образовательного учреждения высшего
образования «Российский химико-
технологический университет имени
Д.И. Менделеева»,
тел. +7 (499) 978-86-60.
Адрес: 125047, Москва, площадь
Миусская, 9.
E-mail: yurtov@muctr.ru

Юртов Евгений Васильевич



Кандидат химических наук, доцент, доцент
кафедры наноматериалов и нанотехнологии
Федерального государственного
бюджетного образовательного учреждения
высшего образования «Российский химико-
технологический университет имени
Д.И. Менделеева»,
тел. +7 (499) 978-86-60.
Адрес: 125047, Москва, площадь Миусская,
9.
E-mail: namur@muctr.ru

Мурашова Наталья Михайловна



Подпись Юртова Е.В. и Н.М. Мурашовой заверяю.

уполномоченный секретарь



Н. К. Каменищев