



УТВЕРЖДАЮ

Директор Центра

Ю.А. ДЬЯКОВА

«12» марта 2026г.

## ОТЗЫВ

ведущей организации федерального государственного бюджетного учреждения «Национальный исследовательский центр «Курчатовский институт» (НИЦ «Курчатовский институт») на диссертацию Афзал Аси Мохаммадовны «Получение мелкозернистой керамики из композитных наноструктурированных порошков на основе графена и оксида циркония», представленную на соискание ученой степени кандидата технических наук по научной специальности 2.6.5. Порошковая металлургия и композиционные материалы

Диссертационная работа Афзал Аси Мохаммадовны посвящена изучению закономерностей формирования наноструктурированных композитных порошков на основе бескислородного графена и оксида циркония и разработке научных основ технологии новых мелкозернистых керамических материалов, востребованных в энергетике, микроэлектронике, промышленном катализе и др.

**Актуальность темы диссертации.** В настоящее время при разработке новых экономичных материалов для топливных элементов, солнечных батарей, суперконденсаторов, транзисторов, малоразмерной электроники, устройств для хранения данных, гибких преобразователей энергии, электродов литий-ионных аккумуляторов и др. все чаще обращаются к использованию более экономичного по сравнению с благородными металлами оксида циркония ( $ZrO_2$ ). Обычно выбор оптимальных технологических режимов получения наноструктурированных порошков и мелкозернистой керамики осуществляется эмпирическим путем и направлен на решение конкретной практической задачи, тогда как компактирование и спекание наноструктурированных порошков требуют совершенно новых технологических подходов, основанных на результатах деформационных исследований и тщательном подборе режимов уплотнения и спекания. Актуальность постановки задачи диссертационной работы и ее научно обоснованного решения становится очевидной с учетом перечисленных обстоятельств. Разработанная тематика соответствует приоритетным направлениям Стратегии научно-технологического развития РФ, а ее результаты являются весьма важными при создании технологий производства материалов специального назначения в рамках программы импортозамещения.

### **Научная новизна полученных результатов и сделанных выводов:**

1) впервые синтезированы композиты на основе нанокристаллического оксида циркония и бескислородного графена путем сочетания модифицированного золь-гель синтеза и сонохимии, что позволило решить проблему равномерного распределения 2D форм графена в наноструктурированных композитах;

2) синтезированы гибридные наноструктуры на основе  $ZrO_2$ , представляющие собой Ван-дер-Ваальсовы системы, где листы бескислородного графена «защищены» от окисления и сохраняют свою  $sp^2$ -электронную систему, обеспечивающую его уникальные электронные свойства и в составе композита;

3) впервые показано, что введение менее 1 масс.% бескислородного графена в нанопорошок  $ZrO_2$  способствует снижению уплотняемости последнего почти в 2 раза благодаря упругости листов графена;

4) установлено, что нанокристаллический  $ZrO_2$ , сформированный на листах графена, по морфологии и фазовому составу отличается от  $ZrO_2$ , сформированного в объеме коллоида;

5) впервые показаны деформационные особенности наноструктурированных композитных порошков на основе  $ZrO_2$  и графена;

6) установлено, что графен способствует не только формированию мелкозернистой керамики с высокой однородностью состава на наноуровне, но и выполняет «защитную роль», способствуя сохранению нанокристаллическости  $ZrO_2$  в ходе спекания;

7) впервые показано, что присутствие листов графена и способ их введения в нанопорошок оказывают влияние на энергию активации спекания  $ZrO_2$  и механизм массопереноса.

Результаты диссертационной работы отличаются высокой степенью научной новизны, подтверждены большим объемом экспериментальных данных и могут служить практическими рекомендациями для разработчиков материалов электротехнического и специального назначения.

### **Теоретическая и практическая значимость работы:**

1) разработаны основы отечественной импортозамещающей технологии получения облегченных и одновременно упрочненных керамических материалов на основе бескислородного графена и  $ZrO_2$ ;

2) разработанные наноструктурированные композитные порошки содержат листы бескислородного графена, сохраняющего уникальные электронные свойства, что выгодно отличает их от используемых порошков на основе окисленного или восстановленного окисленного графена;

3) предложенный способ решает на наноуровне проблему равномерного распределения графена в объеме графен-керамического композита;

4) в случае производственной реализации предложенный способ не требует использования сложного и дорогостоящего оборудования и является более экологически безопасным, так как не предполагает использования жестких окисляющих и токсичных реагентов, а отсутствие стадии промывки водой обеспечивает экономичность процесса в целом.

Результаты работы используются в специализированных организациях ООО «ГРАФЕНОКС» и ООО «СИЛУР».

Следует констатировать, что результаты исследования имеют значительную практическую ценность, подтвержденную внедрениями и патентной защитой: получено 2 патента РФ.

**Достоверность результатов и обоснованность выводов.** Достоверность полученных диссертантом результатов не вызывает сомнений, так как обеспечена со слов диссертанта их высокой воспроизводимостью, количеством проведенных опытов, систематическим характером исследований, а также современным уровнем использованного аналитического оборудования, использования взаимодополняющих методов физико-химического анализа с применением высокоточных приборов и средств измерения. Достоверность фактов, изложенных в диссертации, подкреплена обсуждением полученных результатов на большом количестве российских и международных конференций (35 публикаций в материалах конференций в виде статей или тезисов, временной охват 2019-2025 гг) и публикациями в высокорейтинговых международных изданиях. По материалам диссертации опубликовано 2 статьи в журналах, индексируемых в RSCI, и 7 – в журналах, индексируемых в Web of Science и Scopus, приравненных к журналам категории K1 ВАК, из них 5 – в журналах Q1. Часть публикаций у Афзал А.М. в составе большого авторского коллектива, однако во многих случаях она выступает первым или последним автором, или автором ответственным за переписку.

**Использование результатов.** Результаты работы могут быть использованы предприятиями и проектными организациями, специализирующимися на разработке материалов для топливных элементов, солнечных батарей, суперконденсаторов, транзисторов, малоразмерной электроники, устройств для хранения данных, гибких преобразователей энергии, электродов литий-ионных аккумуляторов, мелкозернистой керамики специального назначения.

**Общая характеристика диссертационной работы.** Представленная диссертация А.М. Афзал состоит из введения, 3 глав, выводов, списка сокращений и условных обозначений, списка цитируемой литературы, включающего 231 ссылку. Диссертация изложена на 230 страницах, включает 28 таблиц, 130 рисунков, 13 формул и 3 приложения.

**Во введении** обоснована актуальность разработанной темы, обусловленная все возрастающим интересом разработчиков новых материалов к графен-содержащим наноструктурированным композитам, сформулированы цель и задачи исследования в свете современных воззрений на влияния структуры композитов на их физико-химические свойства, научная новизна и практическая значимость полученных результатов, перечислены выносимые на защиту положения, приведены сведения об апробации работы и публикациях, а также о достоверности полученных результатов, отмечен личный вклад автора, приведены данные о структуре и объеме диссертации, а также благодарности автора.

**В первой главе** представлен аналитический обзор научных публикаций (1999-2024 гг.), касающихся исследований графена, наноструктурированных композитных порошков на основе графена и оксида циркония и способов получения керамики из них. Большая часть источников относятся к 2000-2024 гг. и дает исчерпывающую картину состояния исследований на текущий момент. Отмечается, что рассматриваемые системы являются актуальными полупродуктами для производства инновационных керамических материалов и функциональных покрытий для энергетической и электронной промышленности, а также для разработки материалов для химической промышленности и материалов специального назначения с улучшенными эксплуатационными

характеристиками. Рассмотрены способы получения бескислородного графена и композитов графен-ZrO<sub>2</sub>, а также особенности компактирования и спекания материалов на основе графена и ZrO<sub>2</sub>. Особое внимание уделено формированию гибридных структур и режимам спекания порошков с целью получения керамики, знание которых является необходимым для создания новых технологических подходов. Рассмотрено влияние добавки графена на свойства керамических материалов, полученных из наноструктурированных композитных порошков, и оценены перспективы их использования. Обозначены малоизученные на сегодняшний день области исследований, без которых невозможны полноценное использование графена и создание научно обоснованных технологий производства функциональных материалов с улучшенными физико-химическими характеристиками. Обоснована постановка задач исследования.

**Во второй главе** описан разработанный способ синтеза наноструктурированных композитов графен-ZrO<sub>2</sub>, в основу которого положено сочетание золь-гель и сонохимической техник. Синтез гибридных наноструктур проводили двумя способами: из Zr-содержащего золя и суспензии графена или из суспензий нанокристаллического ZrO<sub>2</sub> и графена. Суспензии графена получали путем ультразвуковой обработки графита в органических и водно-органических средах, содержащих диметилноктиламин (ДМОА), додециламин (ДДА), диметилформамид (ДМФА) или изопропанол. В качестве источника циркония использовали водные растворы нитрата или хлорида циркония в виде 0,05-0,30М растворов в деионизованной воде. Для характеристики синтезированных систем были использованы: просвечивающая электронная микроскопия (ПЭМ), дифракция электронов (SAED), ПЭМ высокого разрешения (ПЭМВР), спектроскопия характеристических потерь энергии электронами (EELS), энергодисперсионная рентгеновская спектроскопия (EDS), динамическое рассеяние света (ДРС), ИК-Фурье спектроскопия, спектроскопия комбинационного рассеяния света (КРС), УФ-Вид. спектроскопия, диффузионная аэрозольная спектрометрия (ДАС), синхронный термический анализ с масс-спектрометрией, рентгеновская дифракция, элементный анализ, адсорбция-десорбция азота. Влияние листов графена на деформационные свойства и спекаемость ZrO<sub>2</sub> исследовали с использованием машины «Instron 5581» и дилатометрии. Модельные керамические образцы из композитных порошков получали горячим прессованием, вакуумным и искровым плазменным спеканием (ИПС). Исследование микроструктуры керамических образцов на сколе проводили с использованием РЭМ.

**В третьей главе** проведено обсуждение полученных результатов, оно включает исследование деталей морфологии полученного графена и композитов графен-ZrO<sub>2</sub>, особенности условий компактирования и спекания синтезированных композитных систем. Установлены и теоретически обоснованы эффективность использования ДМОА, ДДА, ДМФА и изопропанола для фиксации графеновых листов в (водно)органических средах. Показана возможность получения мелкозернистой керамики широкого спектра назначения из разработанных наноструктурированных композитных порошков. Разработаны предпосылки создания отечественных инновационных технологий получения гибридных графен-керамических композитов, включающих приемы молекулярного дизайна.

По данным КРС и EELS, во всех случаях разработанным способом был получен бескислородный графен. Предложены механизмы сонохимического формирования суспензий графена в различных (водно)органических смесях и структуры образующихся при этом комплексов с участием листов графена.

Проведено поэтапное исследование синтеза композитов из Zr-содержащего золя и суспензий графена разной концентрации, включая стадию формирования геля-интермедиата, с использованием масс-спектрометрии и термоанализа. Описана динамика золеобразования, золь→гель перехода и ступенчатого термолиза геля. С привлечением ПЭМ для сравнительного исследования структур ксерогеля-интермедиата (340°C) и закристаллизованного композита графен-ZrO<sub>2</sub> (500°C) исследована динамика формирования слоистой структуры последнего. Описаны различия фазового состава и дисперсности оксида циркония в чистом виде и в составе композита с графеном, которые автор объясняет условиями кристаллизации оксида циркония на листах графена. Подтверждено отсутствие 3D-углеродной фазы в составе композита. Методом ПЭМВР показано, что регулярная электронная структура листа бескислородного графена проявляется в расположении и ориентации кристаллитов ZrO<sub>2</sub>, формирующихся на нем в результате сорбции частиц Zr-содержащего золя и последующего золь→гель перехода. Показано, что установленные эффекты усиливаются по мере повышения содержания графена в композите.

При получении композитов из суспензий нано-ZrO<sub>2</sub> и графена, по данным SAED, РФА, ПЭМВР и ПЭМ, распределение дискретно адсорбированных кристаллитов и наноразмерных агломератов менее регулярно, чем в случае кристаллизации оксида циркония на графене.

Далее были предложены механизмы формирования композитов для обоих вариантов синтеза. Показано, что в обоих случаях происходит формирование ван-дер-ваальсовых систем, из чего следует, что графен сохраняет свои уникальные электронные свойства, будучи зафиксированным в гетероструктуре без деформации sp<sup>2</sup>-электронной системы, независимо от способа получения.

Для изучения деформационных особенностей наноструктурированных композитных порошков проведено сравнительное исследование уплотняемости композитов, полученных из Zr-золя и из нанокристаллического ZrO<sub>2</sub>. Анализ реологических данных показал, что уплотняемость композитов независимо от способа получения, затруднена по сравнению с уплотняемостью порошка чистого нано-ZrO<sub>2</sub>, по-видимому, по причине низкой эластичности графеновых листов, что ярко проявляется в области упругопластической деформации. Для установления оптимальных параметров процесса спекания проведено dilatометрическое исследование композитов и нанокристаллического ZrO<sub>2</sub>. Показано, что динамика спекания композитов отличается от динамики спекания чистого ZrO<sub>2</sub> в интервале температур до 1000°C, по-видимому, благодаря присутствию листов графена в структуре материала, при этом существенное влияние оказывает способ синтеза композитов. На основании анализа dilatометрических данных и результатов кинетического расчета предложены механизмы спекания синтезированных гибридных наносистем, а также доказано влияние листов графена на динамику спекания нано-ZrO<sub>2</sub> и механизм массопереноса в этом процессе.

На заключительном этапе работы были получены модельные керамические образцы методами горячего прессования, вакуумного спекания и ИПС. Во всех случаях они на 100% состояли из моноклинного бадделеита ( $\alpha$ -ZrO<sub>2</sub>) и содержали 0,01-0,03 масс.% углерода. При этом в керамике, спеченной из композита, размеры кристаллитов  $\alpha$ -ZrO<sub>2</sub> были на 36% меньше, чем в аналоге, полученном из чистого нанокристаллического ZrO<sub>2</sub>. Установлено, что использование гибридного порошка позволяет получить мелкозернистую керамику с высокой однородностью структуры, при этом средний размер зерна зависит от способа

спекания и составляет: 0,4 микрона при горячем прессовании, 1-2 микрона при вакуумном спекании и 0,6-1,5 микрона в случае ИПС. В двух последних случаях отмечается слоистая структура зерен керамики при толщине слоев 0,03-0,04 микрона после вакуумного спекания и 0,8-0,9 микрона после ИПС. В последнем случае удалось достигнуть 98% относительной плотности керамики. Автор делает предположение, что листы графена оказывают влияние на механизм спекания и обеспечивают послойное спекание зерен.

В разделе ВЫВОДЫ представлены в обобщенном виде научные и практические выводы из анализа полученных результатов. Выводы полностью обоснованы и соответствуют проделанной работе.

В ПРИЛОЖЕНИЯХ представлены патенты, продемонстрирована работа электрохимических ячеек, в которых работают опытные электроды из разработанных композитов на основе бескислородного графена и  $ZrO_2$ , и письма организаций, подтверждающие использование результатов диссертационной работы.

#### **Дискуссионные вопросы и замечания по диссертационной работе.**

Ведущая организация, наряду с общей положительной оценкой диссертации, считает необходимым обратить внимание на некоторые недочеты и ряд спорных моментов.

1. На наш взгляд, автору в тексте диссертации нужно было бы яснее и убедительнее изложить проблематику и приобретённые положительные качества керамики на основе диоксида циркония полученные из композитных порошков в результате того или иного способа введения графена или его производных в порошки  $m-ZrO_2$ . Кроме того, по работе и выводам (пп. 1 и б) проходит красной нитью, что оптимальным количеством являются малые добавки графена (менее 1 мас.%). Тогда как в приложенных двух письмах поддержки от промышленных партнёров указано, что речь идет уже про довольно широкие концентрационные интервалы до 6-10 мас.%. Нет ли тут скрытого противоречия?

2. Считаю, что нужно очень осторожно использовать эпитеты, такие как «экологически безопасный», «отсутствие токсичных реагентов», «экономичность», «инновационный» по отношению к разработанным новым синтетическим методам и подходам. Всегда нужно четко и конкретно проговаривать с чем именно сравнивается (например, с ранее описанными методами синтеза высокодисперсных порошков  $m-ZrO_2$ , растворные методы получения графена или композитных порошков) и по какой именно характеристике. Ибо в общем случае сложно назвать методы использующие едкие органические вещества (амины) полностью экологически безопасными.

3. Что автор понимает под «упрочненным керамическим материалом» в своей работе, если механические свойства полученной керамики изучены ограниченным набором методов?

4. Применение таких передовых методов компактирования и спекания мелкозернистой и плотной керамики как горячее прессование и ИПС, позволило ли получить керамику с необходимыми для заявленных областей применения свойствами?

5. Признаем, что сильной и яркой стороной работы является подробное изучение микроструктуры синтезированных порошков и сколов керамики методами электронной микроскопии. В то же самое время отметим, что с методологической зрения правильно было бы дополнительно приготовить и изучить полированные шлифы керамики для статистически корректной оценки размера зерна (построения распределения зерен по размерам).

6. В главе 3 обсуждение результатов по сути отсутствует систематическое сравнение свойств и микроструктуры полученной в работе керамики на основе диоксида

циркония в моноклинной модификации с характеристиками известной из литературы. Например, с такой классической работой как Srdic V.V., Winterer M., Hahn H. J. Am. Ceram. Soc., 2000, vol. 83, № 4, p. 729 или какой-либо другой из многочисленного списка литературы. Позиции из списка литературы 1-202 в главе 3 вообще не упоминаются, почему?

7. В таблицах 25 и 26 отсутствуют погрешности (доверительный интервал) для расчетных значений параметров кристаллической решетки и размера ОКР фаз диоксида циркония. Не приведено сравнение с табличными (ожидаемыми) величинами, известными из литературы. Аналогичное замечание об отсутствии погрешности справедливо и для группы данных из таблицы 27. Необходимо как минимум указать в тексте относительную или абсолютную погрешность, например, что погрешность составляет 1-2 значащих единицы в последнем знаке или иным образом. Кроме того, в таблице 19 параметры кристаллической решетки указаны с точностью до четвертого знака после запятой, тогда как в таблицах 18, 25, 26 и далее по тексту указано лишь два знака после запятой. Почему?

8. Сноски по тексту диссертации не имеют единой нумерации.

9. В работе присутствуют отдельные описки и опечатки: например, в таблице 19 явно вместо 817 в одной из ячеек таблицы, нужно указать 81,7 мас.% (пропущен знак десятичного разделителя). Также есть неточности при оформлении отдельных рисунков: например, на рис. 115 отсутствуют риски на вертикальных и горизонтальных осях. Остается не ясным на основе каких данных (дискретных или непрерывных) получен набор приведенных кривых на этом рисунке.

10. Список литературы диссертации оформлен весьма качественно и строго, однако не лишен ряда мелких опечаток в библиографических данных и / или представленных аббревиатурах журналов. Например, встречается не стандартное сокращение: *J. Eur. Cer. Soc.* (п. 118), или название журнала написано полностью *Surfaces and Interfaces* (пп. 30 и 201). Отсутствует единообразие для применения *Part A, B etc.*, где-то это часть названия журнала, где это стоит между номером и диапазоном страниц. Однако отметим, что таких примеров единичные количества. Считаем, что ссылки 222 и 229, наверно стоило бы дать на русскоязычные (оригинальные) источники. Кроме того, стоит отметить, что в целом на работы российских ученых в отечественных журналах ссылки практически отсутствуют. Желательно было бы оформить список литературы согласно ГОСТ Р 7.0.110—2025 или его предыдущей версии.

11. После ознакомления с диссертацией остался не ясным вопрос, возможно ли описанными методами синтезировать тонкие порошки стабилизированного диоксида циркония с тетрагональной и/или кубической структурой, например с добавкой оксида иттрия. А ведь именно эти составы и кристаллические модификации плотных керамик на основе  $ZrO_2$  имеют максимально широкое применение в различных областях науки и техники. Надеемся, что это данное перспективное направление не останется без дальнейшего внимания.

12. Вызывает определённые вопросы способ расчета энергии активации спекания и получаемая величина. Применимы ли расчеты, полученные из дилатометрических экспериментов в атмосфере аргона, то есть, по сути, свободное спекание, для совершенно иных методов спекания таких как горячие прессование, ИПС и спекание в вакууме?

Несмотря на указанные замечания, представленная диссертационная работа делает важный вклад в развитие технологий получения инновационных материалов для широкого круга приложений, включающего топливные элементы, солнечные батареи,

суперконденсаторы, транзисторы, малоразмерную электронику, устройства для хранения данных, гибкие преобразователи энергии, электроды литий-ионных аккумуляторов и др. Автором успешно разработаны научные основы технологии получения наноструктурированных композитов на основе графена и  $ZrO_2$ , охватывающие весь цикл превращений: от составления исходных растворов соли циркония до получения высококачественного в настоящее время полупродукта в виде композитного порошка на основе бескислородного графена и наноразмерного оксида циркония, а также высокоплотной мелкозернистой керамики и получения материала электродов литий-ионных батарей. Следует отметить важную особенность предложенной технологии, заключающуюся во включении стадии получения суспензий графена в технологическую цепочку, что значительно повышает экономичность продукции, упрощая логистику. Перечисленные преимущества предложенной технологии делают ее привлекательной при создании отечественной технологической платформы для разработки и создания инновационных материалов, в том числе для критической инфраструктуры.

**Соответствие работы требованиям, предъявляемым к диссертационным работам.** Выполнены все требования, предъявляемые к диссертационным работам, представленным на соискание ученой кандидата технических наук. В литературном обзоре проведен подробный анализ состояния исследований и степени их технологического воплощения в области графен-содержащих керамических материалов. Результаты экспериментов четко представлены в виде микроснимков, полученных с использованием ПЭМ, ПЭМВР и РЭМ, рентгеновских и электронных дифрактограмм, графиков, колебательных и EELS-спектров. На основе комплексного анализа результатов исследования полученных объектов инструментальными методами предложены механизмы формирования суспензий графена под действием ультразвука, формирования гибридных структур и спекания разработанных наноструктурированных порошков. Текст диссертации написан хорошим научным языком и ярко проиллюстрирован. Диссертация и автореферат содержат необходимые разделы и соответствуют друг другу.

Тематика диссертации Афзал А.М., ее содержание, цель, научная новизна, практическая значимость и полученные результаты полностью соответствуют паспорту научной специальности 2.6.5 – Порошковая металлургия и композиционные материалы и требованиям ВАК РФ, пп. 9-14 Положения «О порядке присуждения ученых степеней», утвержденного Постановлением Правительства Российской Федерации от 24.09.2013 № 842. Автор Афзал Ася Мохаммадовна заслуживает присуждения искомой степени кандидата технических наук по специальности 2.6.5. Порошковая металлургия и композиционные материалы.

Отзыв составили кандидат химических наук, старший научный сотрудник лаборатории неорганических технологий отдела неорганических технологий Курчатовского комплекса физико-химических технологий Соколов Пётр Сергеевич, кандидат химических наук, заместитель начальника отдела неорганических технологий Курчатовского комплекса физико-химических технологий Комендо Илья Юрьевич.

Отзыв рассмотрен и одобрен на заседании Курчатовского комплекса физико-химических технологий НИЦ «Курчатовский институт», протокол от 18.02.2026 № 3 (в обсуждении приняли участие 14 специалистов, в том числе 9 кандидатов и 1 доктор наук).

Отзыв составили:

Старший научный сотрудник  
Лаборатории неорганических  
технологий Отдела неорганических  
технологий Курчатовского комплекса  
физико-химических технологий,  
кандидат химических наук

Соколов  
Пётр Сергеевич  
тел.: +7 (495) 963-75-73  
e-mail: sokolov-petr@yandex.ru

Заместитель начальника Отдела  
неорганических технологий  
Курчатовского комплекса  
физико-химических технологий,  
кандидат химических наук

Комендо Илья Юрьевич  
тел.: +7 (495) 963-75-73  
e-mail: i.comendo@gmail.com

Председатель заседания  
научно-технического семинара  
Курчатовского комплекса  
физико-химических технологий,  
кандидат химических наук

Егоров Антон  
Сергеевич

Секретарь заседания  
научно-технического семинара  
Курчатовского комплекса  
физико-химических технологий,  
доктор технических наук, доцент

Макаренков Дмитрий  
Анатольевич

Подписи П.С. Соколова, И.Ю. Комендо, А.С. Егорова, Д.А. Макаренкова заверяю

Заместитель директора  
главный Ученый секретарь  
НИЦ «Курчатовский институт»



Алексеева Ольга  
Анатольевна

Адрес НИЦ «Курчатовский институт»  
123182, Москва, пл. Академика Курчатова, д. 1  
e-mail: nrcki@nrcki.ru  
<http://www.nrcki.ru>