

ЗАКЛЮЧЕНИЕ ДИССЕРТАЦИОННОГО СОВЕТА 24.2.310.01,
СОЗДАННОГО НА БАЗЕ ФЕДЕРАЛЬНОГО ГОСУДАРСТВЕННОГО
БЮДЖЕТНОГО ОБРАЗОВАТЕЛЬНОГО УЧРЕЖДЕНИЯ ВЫСШЕГО
ОБРАЗОВАНИЯ «КАЗАНСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ ЭНЕРГЕТИЧЕСКИЙ
УНИВЕРСИТЕТ» МИНИСТЕРСТВА НАУКИ И ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ
РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ, ПО ДИССЕРТАЦИИ
НА СОИСКАНИЕ УЧЕНОЙ СТЕПЕНИ КАНДИДАТА НАУК

аттестационное дело № _____

решение диссертационного совета от 19 апреля 2024 г., № 2

О присуждении Гарипову Ранису Рамисовичу, гражданину Российской Федерации, ученой степени кандидата физико-математических наук.

Диссертация «Исследование структуры и электрофизических свойств композитов на основе полимерных материалов и углеродных наноструктур» по специальности 1.3.11. Физика полупроводников принята к защите 06 февраля 2024 г. (протокол заседания № 1) диссертационным советом 24.2.310.01, созданным на базе Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования (ФГБОУ ВО) «Казанский государственный энергетический университет» Министерства науки и высшего образования Российской Федерации, 420066, г. Казань, ул. Красносельская, 51, приказ № 717/нк от 09.11.2012 г.

Соискатель Гарипов Ранис Рамисович, 17 февраля 1992 года рождения,

В 2016 году соискатель окончил магистратуру ФГБОУ ВО «Казанский государственный энергетический университет» по направлению подготовки 11.04.04 «Электроника и наноэлектроника». В 2020 г. окончил аспирантуру Федерального государственного бюджетного учреждения науки (ФГБУН) «Федеральный исследовательский центр «Казанский научный центр Российской академии наук» по направлению подготовки 03.06.01 «Физика и астрономия», по научной специальности 01.04.17 «Химическая физика, горение

и взрыв, физика экстремальных состояний вещества». В период с 05 мая по 05 сентября 2023 г. обучался в экстернатуре ФГБОУ ВО «Казанский государственный энергетический университет» по специальности 1.3.11. Физика полупроводников,

работает в должности младшего научного сотрудника в лаборатории физики углеродных наноструктур и композитных систем Казанского физико-технического института им. Е.К. Завойского – обособленного структурного подразделения ФГБУН «Федеральный исследовательский центр «Казанский научный центр Российской академии наук» Министерства науки и высшего образования Российской Федерации.

Диссертация выполнена в лаборатории физики углеродных наноструктур и композитных систем Казанского физико-технического института им. Е.К. Завойского – обособленного структурного подразделения ФГБУН «Федеральный исследовательский центр «Казанский научный центр Российской академии наук» Министерства науки и высшего образования Российской Федерации.

Научный руководитель – кандидат физико-математических наук Хантимеров Сергей Мансурович, Казанский физико-технический институт им. Е.К. Завойского – обособленное структурное подразделение ФГБУН «Федеральный исследовательский центр «Казанский научный центр Российской академии наук», руководитель, старший научный сотрудник лаборатории физики углеродных наноструктур и композитных систем.

Официальные оппоненты:

1. **Лебедев Николай Геннадьевич**, доктор физико-математических наук, профессор, ФГАОУ ВО «Волгоградский государственный университет», Институт математики и информационных технологий, кафедра теоретической физики и волновых процессов, профессор;

2. **Тимеркаев Борис Ахунович**, доктор физико-математических наук, профессор, ФГБОУ ВО «Казанский национальный исследовательский

технический университет им. А.Н. Туполева – КАИ», физико-математический факультет, кафедра общей физики, заведующий кафедрой,

дали **положительные** отзывы на диссертацию.

Ведущая организация: Федеральное государственное бюджетное учреждение науки «Федеральный исследовательский центр химической физики им. Н.Н. Семенова Российской академии наук», г. Москва, в своем положительном отзыве, подписанном Берлиным Александром Александровичем, доктором химических наук, академиком РАН, научным руководителем, указала, что диссертация Гарипова Р.Р. является законченной научно-квалификационной работой, в которой содержится решение задач в области создания электропроводящих композиционных материалов, а также оптимизации процессов их производства. Диссертация по объему выполненного исследования, его актуальности, новизне и значимости полученных результатов соответствует требованиям «Положения о присуждении ученых степеней», предъявляемым к кандидатским диссертациям, а сам автор заслуживает присуждения ученой степени кандидата физико-математических наук по специальности 1.3.11. Физика полупроводников.

Соискатель имеет 11 опубликованных работ по теме диссертации общим объемом 5,25 п.л. и авторским вкладом 1,89 п.л.: работ, опубликованных в зарубежных и отечественном рецензируемых научных изданиях, индексируемых в международных базах данных Web of Science и/или SCOPUS (и приравненных к изданиям, входящих в перечень ВАК) – 4, общим объемом 3,13 п.л. и авторским вкладом 1,04 п.л.; работ в прочих рецензируемых научных изданиях – 2, общим объемом 1 п.л. и авторским вкладом 0,4 п.л.; работ, опубликованных в материалах международных конференций – 5, общим объемом 1,12 п.л. и авторским вкладом 0,45 п.л.

В диссертации отсутствуют недостоверные сведения об опубликованных соискателем ученой степени работах, в которых изложены основные научные результаты диссертации.

Наиболее значимые научные работы по теме диссертации:

1. Garipov R.R. Investigation of the Carbon Nanotubes Functionalization Effect on the Composite Material Conductive Properties / R.R. Garipov, S.M. Khantimerov, N.M. Suleimanov // *Advanced Materials and Technologies*. – 2020. – Vol. 1. – No. 17. – P. 64-67 (статья в отечественном рецензируемом научном издании МБД Web of Science и SCOPUS, приравнено к K1, вклад соискателя – 40%).

2. Garipov, R.R. Effect of thermochemical treatment on the state of SWNT and on the electrical conductivity of epoxy-SWNT composites / R.R. Garipov, S.M. Khantimerov, S.G. L'vov et al. // *Fullerenes, Nanotubes and Carbon Nanostructures*. – 2021. – Vol. 29. – No. 4. – P. 251-257 (статья в зарубежном рецензируемом научном издании МБД Web of Science и SCOPUS Q2, вклад соискателя – 40%).

3. Garipov, R.R. Electrical properties of low-doped carbon nanotubes/epoxy resin composite material cured in an electric field / R.R. Garipov, S.G. L'vov, S.M. Khantimerov, N.M. Suleimanov // *Fullerenes, Nanotubes and Carbon Nanostructures*. – 2022. – Vol. 30. – No. 1. – P. 113-118 (статья в зарубежном рецензируемом научном издании МБД Web of Science и SCOPUS Q2, вклад соискателя – 40%).

На диссертацию и автореферат поступило 5 отзывов. Из них положительных – 5. С замечаниями – 5.

Отзывы прислали:

1. Директор Института физики ФГАОУ ВО «Казанский (Приволжский) федеральный университет, г. Казань, д.ф.-м. наук, проф. Гафуров М.Р. Замечание: в автореферате говорится, что методом рентгеноструктурного анализа оценивалось изменение фазового состава образцов углеродных нанотрубок после их обработки и делаются выводы об эффективности разработанной методики в очистке нанотрубок от примесей. Однако не приведены рентгенограммы или таблица с результатами, что не позволяет численно оценить эффективность методики очистки.

2. Заведующий лабораторией гибридных наноматериалов ФГБУН «Институт металлоорганической химии им. Г.А. Разуваева Российской академии наук», г. Нижний Новгород, к.х.н., ведущий научный сотрудник

Объедков А.М. Замечания: 1) в автореферате нет четкого выделения научной новизны полученных результатов; 2) нет четкой терминологии относительно углеродных нанотрубок. Например, на с. 7, 3-й абзац, автор пишет «Функционализация углеродных нанотрубок осуществлялась путем жидкофазного окисления нанотрубок в смесях различных окислителей...». Это суждение требует уточнения автора, так как не совсем понятно, это относится к одностенным (ОУНТ) или многостенным углеродным нанотрубкам (МУНТ), или к тем и другим. Это смешение терминологий встречается и на других страницах; 3) на с. 7, 7-й абзац, автор пишет: «Методом рентгеноструктурного анализа были исследованы исходные и обработанные в различных окислителях по одностадийной методике термохимической обработки углеродные нанотрубки, и установлено, что обработка нанотрубок позволяет снижать содержание металлических примесей в образцах». Автор не приводит результатов рентгенофазового анализа исходных и обработанных ОУНТ и МУНТ, поэтому непонятно, насколько снижается содержание этих примесей, и какое влияние они могут оказывать на электрофизические свойства композиционных материалов.

3. Доцент кафедры общей физики и молекулярной электроники физического факультета ФГАОУ ВО «Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова», г. Москва, к.ф.-м.н., доцент Павликов А.В. Замечание: на рис. 2, *a* по оси абсцисс следует писать: «Волновое число (см^{-1})», как это принято в отечественной литературе. Использованное на рисунке обозначение является неудачным.

4. Доцент кафедры физики ФГБОУ ВО «Московский государственный технический университет гражданской авиации», г. Москва, к.ф.-м.н., доцент Степанова В.А. Замечания: 1) не обозначена четко научная новизна полученных результатов; 2) не убедительно прописана достоверность результатов работы.

5. Доцент кафедры технологии пластических масс ФГБОУ ВО «Казанский национальный исследовательский технологический университет»,

г. Казань, к.х.н., доцент Темникова Н.Е. Замечания: 1) в автореферате нет выделения научной новизны полученных результатов; 2) в автореферате имеются места с дефицитом информации. Например, на рис. 2 непонятно, чем отличаются между собой с 1 по 6 образец.

Выбор официальных оппонентов и ведущей организации обосновывается их известностью своими достижениями в данной отрасли науки, наличием публикаций в соответствующей сфере исследований и способностью определить научную и практическую ценность диссертации.

Оппонент Лебедев Николай Геннадьевич является ведущим специалистом в области наноинженерии, полупроводниковых наноматериалов и нанотехнологий, имеет соответствующие научные публикации.

Оппонент Тимеркаев Борис Ахунович является ведущим специалистом в области физики плазмы и полупроводников, синтеза углеродных нанотрубок, имеет соответствующие публикации.

Ведущая организация – Федеральное государственное бюджетное учреждение науки «Федеральный исследовательский центр химической физики им. Н.Н. Семенова Российской академии наук», г. Москва, является ведущим научным центром по изучению динамики элементарных химических процессов в различных системах и агрегатных состояниях вещества. Сотрудники отдела полимеров и композиционных материалов занимаются научными исследованиями в области разработок полимерных функциональных композиционных и нанокомпозиционных материалов, имеют соответствующие публикации.

Диссертационный совет отмечает, что на основании выполненных соискателем исследований:

разработана методика очистки и функционализации углеродных нанотрубок, которая позволяет формировать на поверхности углеродных нанотрубок заданные типы функциональных групп;

доказано влияние условий термохимической обработки углеродных нанотрубок на электропроводность полимерных композиционных материалов на их основе;

предположено, что перенос носителей заряда в разработанных композиционных материалах осуществляется в соответствии с моделью туннелирования, индуцированного флуктуациями напряжения на туннельном переходе;

доказано, что при отверждении композиционного материала в электрических полях электропроводность композиционного материала увеличивается за счет перераспределения и агломерации углеродных нанотрубок в перколяционном канале.

Теоретическая значимость исследования обоснована тем, что:

Доказано, что электропроводность полимерных композиционных материалов зависит от условий термохимической обработки углеродных нанотрубок, а электрические поля, прикладываемые в процессе отверждения композиционного материала, позволяют регулировать их электропроводящие свойства;

применительно к проблематике диссертации результативно (эффективно, то есть с получением обладающих новизной результатов) **использован** комплекс существующих физических методов исследования, в том числе методы рентгеноструктурного анализа, инфракрасной спектроскопии, спектроскопии комбинационного рассеяния света, оптической микроскопии, электронной сканирующей и просвечивающей микроскопии, а также апробированные теоретические методы анализа;

изложены новые экспериментальные факты, связанные с влиянием условий термохимической обработки углеродных нанотрубок на электропроводность композиционных материалов на их основе и влиянием электрических полей, прикладываемых к композиционному материалу в процессе отверждения, на электропроводность и процессы формирования перколяционной структуры в полимерной матрице;

раскрыты возможности разработанной методики для получения полимерных композиционных материалов с низким порогом перколяции и заданной величиной электропроводности;

изучены зависимости электропроводности композиционного материала от температуры и от концентрации одностенных углеродных нанотрубок в эпоксидной смоле ЭД-20, а также механизмы формирования перколяционной структуры в полимерной матрице в электрических полях.

Значение полученных соискателем результатов исследования для практики подтверждается тем, что:

разработаны методики одностадийной жидкофазной очистки и ковалентной функционализации углеродных нанотрубок без кипения в растворах окислительных сред в течение короткого времени (не более двух часов); введения функционализированных углеродных нанотрубок в полимерную матрицу в виде пасты (нанотрубки/растворитель) для получения композиционных материалов с заданной величиной электропроводности;

определены порог перколяции и концентрационные зависимости электропроводности композиционного материала; перспективы практического применения разработанных методик для получения новых композиционных материалов, а также создания на их основе электропроводящих и экранирующих материалов и покрытий;

Оценка достоверности результатов исследований выявила:

для экспериментальных работ применены апробированные физические методы исследований, рентгеноструктурный анализ, инфракрасная спектроскопия, спектроскопия комбинационного рассеяния света, электронная сканирующая и просвечивающая микроскопия, результаты измерений получены на сертифицированном оборудовании, показана воспроизводимость результатов измерений для образцов, полученных в аналогичных условиях;

теория, использованная для определения фазового состава образцов углеродных нанотрубок и механизма переноса носителей заряда в композиционном материале, опирается на широко апробированные

теоретические методы, модели и базы данных: метод Ритвельда и базы данных кристаллографических структур, модель туннельной проводимости, индуцированной флуктуациями (Fluctuation induced tunneling);

идея разработанных методик обработки углеродных нанотрубок и их введения в полимерную матрицу для получения композиционных материалов с заданной величиной электропроводности **базируется** на анализе полученных автором экспериментальных результатов и литературных данных по исследуемой группе материалов;

использованы современные научные представления о физико-химических и электрофизических свойствах углеродных нанотрубок и полимерных композиционных материалах на их основе, а также сравнение полученных результатов с данными, полученными ранее по рассматриваемой тематике;

установлено, что полученные результаты и выводы не противоречат известным теоретическим положениям и экспериментальным данным работ других исследователей в этой области;

использованы современные методы экспериментальных исследований и обработки полученных экспериментальных данных.

Личный вклад соискателя состоит в: участии в обсуждении цели и задач представленной работы; разработке технологии получения функционализированных углеродных нанотрубок и полимерных композиционных материалов на их основе; изготовлении образцов функционализированных углеродных нанотрубок и полимерных композиционных материалов на их основе; исследовании электропроводящих свойств образцов композиционного материала; обработке, анализе и интерпретации экспериментальных данных; участии в написании, оформлении и подготовке статей в печать.

Диссертационный совет рекомендует использование результатов диссертационной работы Гарипова Р.Р. в различных организациях, таких как ООО «Нанотехцентр» (г. Тамбов), компания «OCSiAl» (г. Новосибирск),

компания «LG Chem», которые занимаются производством углеродных нанотрубок и добавок на их основе; производителям полимеров и полимерной продукции, таким как ПАО «Казаньоргсинтез» (г. Казань), НПК «Полимерные материалы и композиты» (г. Ульяновск), ЗАО «ХимЭкс Лимитед» (г. Санкт-Петербург) и др.

В ходе защиты диссертации были высказаны следующие критические замечания.

1. Указано, что электропроводность образцов композиционного материала исследовалась методом ван дер Пау, а это очень сложный метод исследования. Так как Ваши образцы были правильной формы, можно было использовать стандартный четырехконтактный метод (*член совета Гарифьянов Н.Н.*)

2. Не описана методика получения температурных зависимостей электропроводности от 4,2 К до 280 К (*ведущая организация*).

3. В диссертационной работе говорится об эффективности разработанной методики получения композиционных материалов, но не хватает сравнения с результатами, полученными с применением общеизвестных методов (*ведущая организация*).

4. В главе 2.3 «Описание образцов, использованных в работе» указано, что в работе исследовались одностенные, многостенные и конические углеродные нанотрубки. Однако в диссертации в основном представлены результаты, полученные в ходе исследования одностенных углеродных нанотрубок. Результаты по многостенным углеродным нанотрубкам представлены в главах 3.4 и 4.2. В главе 4.1 автор не указал, на основе каких типов углеродных нанотрубок изготавливались образцы композиционного материала и исследовалось распределение нанотрубок в полиметилметакрилате. Следовало бы пояснить, какие нанотрубки вводились в полимер и где представлены результаты по коническим углеродным нанотрубкам (*оппонент Тимеркаев Б.А.*).

5. В работе исследовались образцы композиционного материала с концентрациями одностенных углеродных нанотрубок от 0,004 вес. % до 1 вес. %. Мне представляется, что следовало бы соотношения углеродных нанотрубок и полимерной матрицы привести в объемных процентах. Также непонятно, как доказывается, что речь идет именно об одностенных нанотрубках (*оппонент Тимеркаев Б.А.*).

6. Экспериментальные результаты представлены в работе без указания погрешностей и доверительных интервалов. Даже учитывая использование логарифмических шкал по осям оси абсцисс и ординат, можно было указать погрешность в подписях к рисункам или в тексте (*оппонент Лебедев Н.Г.*).

7. В диссертационной работе проводилось исследование состояния поверхности углеродных нанотрубок методом ИК-спектроскопии и обнаружены различные виды функциональных групп в зависимости от способа их обработки. Однако при объяснении влияния различных окислительных составов на электропроводность образцов композиционного материала в основном обсуждается влияние структурных изменений в углеродных нанотрубках и не обсуждается влияние функциональных групп (*оппонент Лебедев Н.Г.*).

Соискатель Гарипов Р.Р. согласился с замечаниями 3, 6 и ответил на остальные замечания следующим образом:

1. Образцы композиционного материала не всегда получались правильной формы, например, в случае исследования температурных зависимостей электропроводности. Так как эпоксидная смола до отверждения находится в жидком состоянии, то углеродные нанотрубки могла сконцентрироваться в определенной области. Поэтому измерение проводилось по всем плоскостям образца.

2. Да, согласен, надо было это прописать. Измерение электропроводности образцов компенсационного материала осуществлялись четырехзондовым методом. Сначала проводились измерения электропроводности при снижении

температуры до температуры жидкого гелия, потом осуществляли измерения при нагреве образца до комнатной температуры.

4. В главе 4.1 в полиметилметакрилат вводились одностенные углеродные нанотрубки. Так как конические углеродные нанотрубки относятся к многостенным, то действительно, не совсем верно использована терминология. Результаты, связанные с коническими углеродными нанотрубками, представлены в главе 3.4. В главе 4.2. на рисунке 4.4 представлена концентрационная зависимость электропроводности образцов на основе многостенных углеродных нанотрубок.

5. Во-первых, сам производитель указывает, что нанотрубки имеют одну стенку и диаметр 1,6 нм, что соответствует размерам одностенных углеродных нанотрубок. Во-вторых, исходя из результатов спектроскопии комбинационного рассеяния света и характерной для одностенных углеродных нанотрубок дублетной структуре G полосы. По поводу соотношения углеродных нанотрубок и полимерной матрицы в композиционном материале. В своей работе я использовал соотношение в весовых процентах, потому что так можно было регулировать соотношения компонентов более точно. А в случае объемных соотношений могла быть большая погрешность, так как насыпная плотность углеродных нанотрубок зависит от большого количества факторов, которые невозможно учесть, при этом насыпная плотность будет определена в виде диапазона значений насыпной плотности.

7. Согласен с замечанием. Однако не удалось обнаружить взаимосвязь между типом функциональных групп, формируемых на поверхности углеродных нанотрубок, и электропроводностью композиционных материалов на их основе.

На заседании 19 апреля 2024 года **диссертационный совет принял решение** за решение научной задачи, имеющей значение для развития соответствующей отрасли знаний, присудить Гарипову Ранису Рамисовичу ученую степень кандидата физико-математических наук.

При проведении тайного голосования диссертационный совет в количестве 17 человек, из них 8 докторов наук по специальности рассматриваемой диссертации, участвовавших в заседании, из 18 человек, входящих в состав совета, дополнительно введены на разовую защиту 0 человек, проголосовали: за 17, против 0, недействительных бюллетеней 0.

Председатель

диссертационного совета



В.А. Кузнецов

Голенищев-Кутузов

Вадим Алексеевич

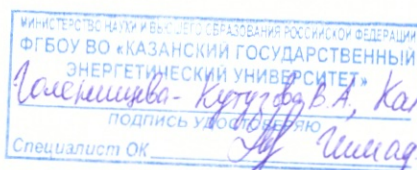
Ученый секретарь

диссертационного совета

Р.И. Калимуллин

Калимуллин Рустем Ирекович

19 апреля 2024 г.



Голенищев-Кутузов В.А., Калимуллин Р.И.
 Подпись удостоверяю
 Специалист ОК *И.И. Шмагалева*