

ОТЗЫВ ОФИЦИАЛЬНОГО ОППОНЕНТА

доктора физико-математических наук, профессора Тимеркаева Бориса Ахуновича на диссертационную работу Гарипова Раниса Рамисовича «Исследование структуры и электрофизических свойств композитов на основе полимерных материалов и углеродных наноструктур», представленную на соискание ученой степени кандидата физико-математических наук по специальности 1.3.11. «Физика полупроводников»

На оппонирование представлены: диссертационная работа общим объемом 136 страниц, в том числе 57 рисунков и 4 таблицы, а также автореферат объемом 18 страниц.

1. Актуальность темы диссертационного исследования

Получение полимерных композиционных материалов с дополнительными функциональными свойствами, такими как высокая прочность, электропроводность, способность экранирования электромагнитных волн, является одной из приоритетных задач современного материаловедения. Одним из способов решения данной задачи является легирование полимеров углеродными наноструктурами, в частности углеродными нанотрубками.

В диссертационной работе предлагается применение новой методики обработки углеродных нанотрубок и нового способа введения углеродных нанотрубок в полимеры для получения электропроводящих композиционных материалов. Новая методика обработки углеродных нанотрубок основана на использовании одной стадии жидкофазного окисления нанотрубок в смесях окислителей при температурах ниже температуры кипения реакционной смеси 1-1,5 часов. Оригинальность нового способа введения углеродных нанотрубок в

полимерную матрицу заключается в получении из дисперсии углеродных нанотрубок в растворителе проводящей пасты (углеродные нанотрубки/растворитель) и ее введении в полимерную матрицу, а также в распределении наполнителя в полимерной матрице при помощи быстрого смешителя.

Разработка новых методик одностадийной термохимической обработки углеродных нанотрубок, получение на их основе электропроводящих композиционных материалов с низким порогом перколяции и установление влияния условий обработки нанотрубок на свойства композиционных материалов определяют новизну диссертационной работы в целом.

На основании вышеизложенного, считаю, что диссертация Гарипова Р.Р., посвященная созданию композиционных материалов на основе полимеров и углеродных нанотрубок с заданной величиной электропроводности, является актуальной задачей и представляет научный и практический интерес.

2. Степень обоснованности и достоверности научных положений, выводов и рекомендаций, сформулированных в диссертации, и их новизна

Целью диссертационной работы соискателя являлась разработка новых методик создания композиционных материалов на основе реактопластов и углеродных нанотрубок и установление закономерностей изменения их электрофизических свойств в зависимости от условий обработки углеродных нанотрубок, а также от методов приготовления данных композиционных материалов. Для достижения данной цели были сформулированы и решены следующие задачи:

1. Разработка методики очистки и функционализации углеродных нанотрубок, обеспечивающей минимальное воздействие на их структуру в процессе обработки.

2. Установление влияния различных окислительных составов на структуру и свойства углеродных нанотрубок и электропроводность полимерных композитов на их основе.

3. Разработка методики введения углеродных нанотрубок в полимерную матрицу, обеспечивающей равномерное распределение наполнителя в полимерной матрице и получение композиционных материалов с заданными электропроводящими свойствами.

4. Установление механизмов переноса носителей заряда в образцах композиционного материала и определение порога перколяции.

5. Установление влияния внешних электрических полей, прикладываемых в процессе формирования композиционных материалов, на их электропроводящие свойства.

В ходе решения поставленных задач соискателем получены следующие результаты:

1. Разработана оригинальная методика одностадийной термохимической обработки углеродных нанотрубок для очистки и функционализации углеродных нанотрубок для их последующего введения в полимерную матрицу и получения электропроводящих композиционных материалов.

2. Обнаружено, что в образцах композиционного материала на основе ЭД-20 и углеродных нанотрубок, обработанных в смесях $\text{HNO}_3:\text{H}_2\text{O}_2$ и $\text{H}_2\text{SO}_4:\text{H}_2\text{O}_2$, электропроводность ниже, чем у образцов на основе необработанных нанотрубок, а у образцов, обработанных в смесях $\text{HNO}_3:\text{HCl}$ и $\text{HCl}:\text{H}_2\text{O}_2$, выше при одинаковых концентрациях наполнителя в полимерной матрице.

3. Разработана оригинальная методика введения углеродных нанотрубок в полимерную матрицу для получения электропроводящих композиционных материалов, которая, в отличие от существующих способов (введение углеродных нанотрубок в виде порошка или в виде дисперсий в растворителе), заключается во введении в полимерную матрицу пасты

(нанотрубки/растворитель), получаемую путем фильтрации однородной дисперсии углеродных нанотрубок в растворителе.

4. Установлено, что образцы композиционного материала на основе ЭД-20 и углеродных нанотрубок имеют порог перколяции равный 0,006 вес.% ОУНТ. Установлено, что углеродные нанотрубки в полимерной матрице преимущественно отделены друг от друга диэлектрической прослойкой, и перенос носителей заряда в образцах осуществляется в соответствии с моделью туннелирования, индуцированного тепловыми флуктуациями. Эффект тепловых флуктуаций заключается в увеличении вероятности туннельного транспорта носителей заряда между углеродными нанотрубками, отделенными диэлектрической прослойкой, за счет создания неоднородности распределения носителей заряда на границах с диэлектриком и появления флуктуаций напряжения между нанотрубками.

5. Установлено что в процессе формирования композиционного материала воздействие электрического поля приводит к перераспределению углеродных нанотрубок в полимерной матрице и их переориентации вдоль направления электрического поля, что приводит к увеличению электропроводности композиционного материала.

Полученные соискателем Р.Р. Гариповым результаты соответствуют поставленной цели и задачам и отражают **научную новизну** исследования.

Предложенные автором диссертации решения аргументированы и оценены в сравнении с другими известными решениями.

Достоверность результатов диссертации Р.Р. Гарипова подтверждается их повторяемостью и непротиворечивостью существующим результатам в области исследования соискателя и известными физическим моделям.

Обоснованность приведенных выводов подтверждается публикациями в рецензируемых научных журналах, индексируемых в международных базах данных Web of Science и Scopus и в рецензируемом научном издании, входящем в перечень ВАК, обсуждениями на международных и всероссийских научных конференциях.

3. Общие замечания и недостатки диссертационной работы

1. 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 ПММА. Следовало бы пояснить, какие нанотрубки вводились в полимер и где представлены результаты по коническим углеродным нанотрубкам.

2. В диссертации результаты измерений электрического сопротивления при постоянном токе представлены в одном случае для сопротивления, а в других случаях для проводимости в виде зависимостей от концентрации наполнителя и температуры образца. Однако в одном случае речь идет о сопротивлении, а в других случаях - о проводимости, что затрудняет восприятие результата.

3. 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.

4. Соответствие работы требованиям, предъявляемым к диссертациям на соискание ученой степени кандидата наук в «Положении о присуждении ученых степеней»

Диссертационная работа Гарипова Раниса Рамисовича «Исследование структуры и электрофизических свойств композитов на основе полимерных материалов и углеродных наноструктур» представлена на соискание ученой степени кандидата физико-математических наук по специальности 1.3.11. «Физика полупроводников». Научная новизна, основные результаты и выводы диссертации Р.Р. Гарипова соответствуют следующим пунктам специальности: 1 – «Физические основы технологических методов получения полупроводниковых материалов, композитных структур, структур пониженной размерности»; 4 – «Поверхность и граница раздела полупроводников, полупроводниковые гетероструктуры; 6 – «Электронный транспорт в полупроводниках и композиционных полупроводниковых структурах».

Основные научные результаты диссертации Р.Р. Гарипова опубликованы в рецензируемых научных изданиях, включая 4 статьи в рецензируемых научных изданиях, индексируемых в международных базах данных Web of Science и Scopus и приравненных к изданиям, входящим в перечень ВАК, 2 статья в рецензируемом научном журнале, индексируемом в РИНЦ, и в 5 материалах/тезисах докладов международных и всероссийских научных конференций.

Содержание автореферата соответствует содержанию диссертации.

В целом диссертация Р.Р. Гарипова является законченной научно-квалификационной работой, в которой представлены новые научно обоснованные методики создания композиционных материалов на основе полимеров и углеродных нанотрубок и получены новые знания о механизмах переноса носителей заряда и механизмах формирования перколяционной структуры в композиционных материалах.

Диссертация Гарипова Раниса Рамисовича соответствует требованиям, установленным пунктами 9-14 Положения о присуждении ученых степеней Российской Федерации, которым должна отвечать диссертация на соискание ученой степени кандидата наук.

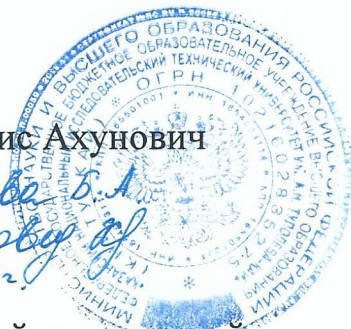
Считаю, что Гарипов Ранис Рамисович заслуживает присуждения ученой степени кандидата физико-математических наук по научной специальности 1.3.11 «Физика полупроводников».

Официальный оппонент,
доктор физико-математических наук, профессор,
заведующий кафедрой общей физики
ФГБОУ ВО «КНИТУ-КАИ»,



Тимеркаев Борис Ахунович

*Подпись Тимеркаева Б.А.
Закрываю. Документовед А.Ф.
29.03.2024г.*



ФГБОУ ВО «Казанский национальный исследовательский технический университет им. А. Н. Туполева – КАИ»
421001, Россия, Республика Татарстан,
г. Казань, ул. Четаева, 18, ауд. 306
Тел. +7 (843) 231-02-23
E-mail: VATimerkaev@kai.ru