

ОТЗЫВ

официального оппонента, доктора физико-математических наук,
профессора Лебедева Николая Геннадьевича
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»

Актуальность темы исследования

Впервые углеродные нанотрубки (УНТ) открыты в 1952 г. группой Л.В. Радужкевич и В.М. Лукинович в экспериментах по термическому разложению окиси углерода на железном контакте и наблюдались с помощью растровой электронной микроскопии (ЖФХ, 1952, Т. 26, С. 88). В то время эти структуры не нашли должного внимания теоретиков и экспериментаторов. Только после открытия молекулы фуллерена проявился интерес к теоретическому и экспериментальному изучению наноструктур. УНТ были вновь синтезированы в 1991 г. группой Iijima S. С этого момента начинается интенсивный рост публикаций в мировой литературе, посвящённых исследованию физических и химических свойств нанотрубок.

Несмотря на современный прогресс в изучении различных углеродных и неуглеродных трубчатых и планарных структур, таких как графен, нитрид бора и дисульфид молибдена, физико-химические свойства однослойных и многослойных углеродных нанотрубок остаются недостаточно изученными.

Создание композиционных материалов на основе полимеров и различных мелкодисперсных частиц являются перспективным направлением исследований, а практическое применение таких материалов затрагивает такие области как станкостроение, строительство, электроника, автомобилестроение и т.д.

Диссертация Гарипова Р.Р. посвящена разработке электропроводящего композиционного материала на основе полимеров и углеродных нанотрубок и исследованию физических принципов формирования перколяционной структуры в полимерной матрице и механизмов переноса носителей заряда в сложной системе, состоящей из множества контактов полупроводников с диэлектриком.

Основной проблемой применения углеродных нанотрубок в качестве наполнителей в полимеры для создания композиционных материалов является необходимость их обработки для равномерного распределения в полимерной матрице. Кроме того, значительное влияние на конечные свойства композиционного материала оказывает и способ введения и распределения углеродных нанотрубок в полимерную матрицу. Автором проведен обзор и анализ существующих способов решения данных проблем и предложены новые подходы, которые выражаются в виде оригинальных методик обработки нанотрубок и их введения в полимерную матрицу. Кроме того, в диссертации Гарипова Р.Р. показано, что часть представленных в

литературе методов обработки нанотрубок являются не эффективными и, наоборот, приводят к ухудшению электропроводящих свойств композиционных материалов.

Таким образом, тема диссертационного исследования Гарипова Р.Р., направленная на решение существующих проблем в области создания композиционных материалов и применения углеродных нанотрубок, является весьма актуальной и имеет практическую значимость. Полученные автором новые знания о влиянии условий обработки углеродных нанотрубок на их структурные свойства и электрофизические свойства полимерных композиционных материалов на их основе, взаимодействии наполнителя с матрицей модифицируемого материала и механизмах формирования перколяционной структуры в композиционных материалах, также являются актуальными и имеют теоретическую и практическую значимость.

Анализ содержания диссертационной работы

Диссертационная работа выполнена в Казанском физико-техническом институте им. Е.К. Завойского – обособленном структурном подразделении Федерального государственного бюджетного учреждения науки «Федеральный исследовательский центр «Казанский научный центр Российской академии наук». Диссертационная работа состоит из введения, 5 глав, заключения, списка авторской и цитируемой литературы; содержит 135 страниц текста, включая 56 рисунков и 4 таблицы. Библиография содержит 145 наименований, из которых около 70% источников не старше 5 лет.

Во введении обоснована актуальность темы диссертационной работы, сформулированы цель и задачи исследования, приведены научная новизна, теоретическая и практическая значимость работы, сформулированы основные положения, выносимые на защиту, определен личный вклад автора работы, приведены сведения об апробации работы, ее структуре и объеме.

В первой главе приведены общие сведения о физико-химических свойствах углеродных нанотрубок и электропроводящих полимерных композиционных материалов на их основе и проанализированы механизмы переноса носителей заряда в композиционных материалах. Проведен обзор существующих методов обработки углеродных нанотрубок и получения электропроводящих полимерных композиционных материалов на их основе. Выявлены основные недостатки существующих методик и сформулирована проблема, на решение которой направлена исследовательская работа автора.

Во второй главе рассматриваются экспериментальные методы и установки, использованные в ходе работы над диссертацией. В данной главе приводится также описание образцов, использованных в диссертационном исследовании, и оригинальные методики получения функционализированных углеродных нанотрубок и полимерных композитов на их основе.

В третьей главе представлены результаты по исследованию влияния термохимической обработки с применением различных составов

окислителей на физико-химические свойства углеродных нанотрубок. Исследование обработанных и необработанных углеродных нанотрубок проводилось методами просвечивающей микроскопии, спектроскопии комбинационного рассеяния света, рентгеноструктурного анализа и инфракрасной спектроскопии. В результате анализа полученных результатов исследования формируются выводы о влиянии состава окислителя на структуру, фазовый состав и поверхность образцов углеродных нанотрубок в ходе их обработки.

В четвертой главе представлены результаты по исследованию влияния термохимической обработки с применением различных составов окислителей на их распределение в композиционном материале и его электрофизические свойства. Для исследования распределения углеродных нанотрубок в полиметилметакрилате использованы методы просвечивающей оптической и сканирующей электронной микроскопии, а измерения электропроводности образцов композиционного материала проводились методом ван дер Пау. На основе полученных результатов сформулированы выводы об эффективности определенных составов окислителей.

В пятой главе представлено описание разработанных методик термохимической обработки углеродных нанотрубок и получения на их основе полимерных композиционных материалов с заданной величиной электропроводности. В соответствии с данной методикой были изготовлены образцы композиционных материалы, и определены механизмы переноса носителей заряда и особенности образования в них перколяционной структуры во внешних постоянных и переменных электрических полях.

В заключении перечислены основные результаты исследования и сделаны основные выводы, подтверждающие решение поставленных задач диссертационной работы.

Соответствие диссертации паспорту научной специальности

Диссертация соответствует специальности 1.3.11 – «Физика полупроводников» в части направлений исследования, определенных следующими пунктами Паспорта специальности: п. 1 – «Физические основы технологических методов получения полупроводниковых материалов, композитных структур, структур пониженной размерности»; п. 4 – «Поверхность и граница раздела полупроводников, полупроводниковые гетероструктуры, контактные явления»; п. 6 – «Электронный транспорт в полупроводниках и композиционных полупроводниковых структурах».

Степень обоснованности научных положений и достоверности полученных результатов

Обоснованность научных положений и достоверность полученных результатов определяется строгой теоретической аргументацией выбора задач исследования, применением теоретических и экспериментальных методов исследования в рассматриваемой области, подтверждена широкой

апробацией результатов на российских и международных научных конференциях.

Достоверность результатов диссертационной работы обеспечивается комплексным характером выполненных экспериментальных исследований, использованием современного оборудования, многократной повторяемостью и теоретическим обоснованием экспериментальных результатов.

Основные научные результаты диссертационной работы

Разработана оригинальная методика одностадийной термохимической обработки углеродных нанотрубок для их очистки и функционализации. Разработана оригинальная методика введения функционализированных углеродных нанотрубок в полимерную матрицу для получения композиционных материалов с заданной величиной электропроводности. Показано, что электропроводность композиционных материалов на основе углеродных нанотрубок, обработанных в определенных составах окислителей, может быть меньше, чем электропроводность композитов на основе необработанных нанотрубок. Определен порог перколяции композиционного материала, который составил 0,006 вес.%. Установлено, что в исследуемом композиционном материале перенос носителей заряда осуществляется по механизму туннелирования, индуцированного флуктуациями. 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.

Научная новизна диссертационной работы

Научная новизна диссертационной работы состоит в: разработке оригинальной методики очистки и функционализации углеродных нанотрубок, которая заключается в уменьшении времени окисления нанотрубок и температуры, при которой происходит их обработка по сравнению с существующими методами; разработке оригинальной методики введения углеродных нанотрубок в полимерную матрицу в виде пасты, а не в виде порошка или дисперсий в растворителе, которая обеспечивает равномерное распределение наполнителя в полимере и получение композиционных материалов с заданной величиной электропроводности; установлении взаимосвязи между условиями обработки углеродных нанотрубок и электропроводностью композиционных материалов на их основе; установлении механизмов переноса носителей заряда в композиционных материалах на основе эпоксидной смолы и функционализированных одностенных углеродных нанотрубок; определении механизмов формирования перколяционной структуры в композиционных материалах при отверждении во внешних электрических полях и влиянии электрических полей на электропроводность композиционных.

Публикация основных материалов диссертационной работы

Полученные результаты исследований опубликованы в 11 работах, из них 4 статьи в отечественном и зарубежных рецензируемых научных изданиях, индексируемых в международных базах данных Web of Science и Scopus, соответствующих публикациям в изданиях, входящих в перечень ВАК.

Публикации соответствуют диссертационной работе по всем существенным признакам: поставленным целям и задачам работы, обоснованию актуальности, новизны и достоверности, научной и практической значимости и основным положениям, выносимыми на защиту.

Замечания и вопросы по диссертационной работе

1. В диссертационной работе в основном исследуются образцы на основе эпоксидной смолы, но в пункте 4.1 исследовалось распределение углеродных нанотрубок в матрице ПММА. Почему не проводились подобные исследования распределения углеродных нанотрубок в матрице эпоксидной смолы? И какие нанотрубки использовались для получения образцов?

2. В главе 5.3 температурные зависимости электропроводности описывались моделью Fluctuation induced tunneling и использовалась упрощенная формула для случая параболического потенциального барьера между проводящими областями в диэлектрической среде. Из полученных результатов видно, что данная модель хорошо описывает поведение электропроводности при изменении температуры, однако для повышения точности нужно было рассмотреть случай и не чисто параболических барьеров.

3. 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.

4. В диссертационной работе проводилось исследование состояние 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.

Заключение по диссертационной работе

Диссертационная работа Гарипова Р.Р. представляет собой законченную научно-квалификационную работу, обладающую новизной, практической и теоретической значимостью, в которой решены актуальные задачи, имеющие значение для развития физики полупроводников:


разработка новых методов обработки углеродных нанотрубок и получения на их основе композиционных материалов с заданной величиной электропроводности; определение механизмов переноса носителей заряда и механизмов формирования перколяционной структуры в композиционных материалах.

Автореферат в достаточной мере отражает содержание работы.


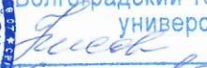
Диссертационная работа соответствует специальности 1.3.11. «Физика полупроводников» и полностью отвечает требованиям п. 9 – 11, 13, 14 «Положения о присуждении ученых степеней», утвержденным Постановлением Правительства Российской Федерации от 24.09.2013 г. № 842, в редакции, принятой Постановлением Правительства Российской Федерации от 20.03.2021 г. № 426, предъявляемым к кандидатским диссертациям, а ее автор, Гарипов Ранис Рамисович, заслуживает присуждения ученой степени кандидата физико-математических наук по специальности 1.3.11. «Физика полупроводников».

Официальный оппонент,
доктор физико-математических наук по специальности
02.00.04 – Физическая химия, профессор,
профессор кафедры теоретической физики и волновых процессов,
Институт математики и информационных технологий,
ФГАОУ ВО «Волгоградский государственный университет»,

Лебедев Николай Геннадьевич


«26» 03.2024



Подпись  заверяю
Ученый секретарь федерального государственного автономного образовательного учреждения высшего образования «Волгоградский государственный университет»
 Н.В. Лисовская
«06» марта 2024 г.

Контактные данные:

ФГАОУ ВО «Волгоградский государственный университет»,
Адрес: 400062, г. Волгоград, пр-т Университетский, 100.
Тел. (8442) 460-812. e-mail nikolay.lebedev@volsu.ru