

Отзыв официального оппонента

на диссертационную работу Жмуровой Анны Валерьевны
«Влияние параметров полимер-неорганических нанокомпозитов на их термическую
деструкцию и электрическую проводимость»,
представленную на соискание ученой степени кандидата физико-математических
наук по специальности 1.3.8 – «Физика конденсированного состояния»

Актуальность диссертационной работы Жмуровой А.В. обусловлена развитием носимой электроники и потребностью в автономных системах энергоснабжения, что делает поиск новых термоэлектрических материалов одной из приоритетных задач физики конденсированного состояния. Особый интерес представляют полимер-неорганические нанокомпозиты, сочетающие гибкость и биосовместимость полимерной матрицы с высокими термоэлектрическими характеристиками неорганических наночастиц. При этом в литературе наблюдается недостаток систематических сведений о влиянии природы, процентного содержания и среднего размера нанофазы на термическую деструкцию и температурную зависимость электропроводности таких систем, а нанокомпозиты на основе арабиногалактана, полианилина и систем полианилин– Bi_2Te_3 –МУНТ, полученные механохимическим методом, остаются неисследованными. В связи с этим работа, направленная на установление закономерностей влияния параметров полимер-неорганических нанокомпозитов на их термическую деструкцию, кинетические параметры пиролиза и электропроводность, является актуальной научной задачей, имеющей фундаментальное и прикладное значение.

Научная новизна данного диссертационного исследования определяется тем, что впервые установлены условия получения нанокомпозитов ПВТ- Te^0 конденсационным химическим методом и нанокомпозитов ПАНИ- Bi_2Te_3 , ПАНИ- Te^0 , ПАНИ- Bi_2Te_3 –МУНТ и ПАНИ- Te^0 –МУНТ механохимическим подходом. Исследована термическая деструкция и определена термостойкость арабиногалактана и нанокомпозитов АГ- Bi_2Te_3 , АГ- Ag^0 и АГ- Au^0 в инертной атмосфере, показано, что введение наночастиц увеличивает число стадий деструкции и снижает термостойкость, а степень изменений определяется природой и содержанием нанофазы. Обнаружены начальные процессы деструкции АГ-композитов благородных металлов, вызванные ускорением внутримолекулярной дегидратации полисахаридных макромолекул. Впервые показано, что с ростом содержания и размера наночастиц Ag^0 и Au^0 снижаются средняя эффективная энергия активации и предэкспоненциальный фактор, тогда как для АГ- Bi_2Te_3 они возрастают. Показано увеличение электропроводности двухкомпонентных нанокомпозитов ПАНИ и ПВТ- Te^0 с ростом содержания нанофазы и обнаружен эффект локального снижения проводимости в трехкомпонентных системах на основе ПАНИ.

Практическая значимость диссертационной работы определяется комплексным исследованием термической деструкции и установлением зависимости электропроводности композитов от их параметров и температуры. Полученные результаты могут быть использованы при разработке термоэлектриков класса полимер-неорганических нанокомпозитов, в частности при создании новых многофазных мультиполимерных нанокомпозитов для электроники и термоэлектричества, а также для оптимизации условий их получения. Исследование кинетики пиролиза позволяет спрогнозировать специфику термической деструкции и продолжительность эксплуатации материала. Синтезированные нанокомпозиты перспективны как компоненты многофазных полимер-неорганических термоэлектриков в диапазоне средних температур, поскольку их термостойкость составляет 147–206 °С.

Диссертационная работа состоит из введения, трех глав, заключения и списка использованной литературы. Во введении приводятся данные об актуальности исследования, целях и задачах, поставленных перед собой автором, апробации работы и

личном вкладе соискателя. Также во введении изложены четыре защищаемых положения, обоснование которых приводится в третьей главе диссертации.

Первая глава диссертационной работы представляет собой обзор научной литературы, в котором проанализировано современное состояние исследований, посвященных выявлению влияния параметров полимер-неорганических нанокомпозитов на их термическую деструкцию, термостойкость, кинетические параметры и электрическую проводимость на постоянном токе. В главе рассмотрены существующие подходы к описанию процессов термического разложения полимерных композитов, методы изоконверсионного анализа для определения кинетических параметров, а также модели, описывающие температурную зависимость электропроводности в неупорядоченных системах, включая модель Аррениуса и модель трехмерного прыжка переменной длины Мотта. Отдельное внимание уделено анализу перспективных полимерных матриц и неорганических нанопаз, используемых для создания термоэлектрических материалов.

Вторая глава содержит описание реактивов, использованных для получения объектов исследования, методик синтеза нанокомпозитов, а также методов установления их состава, морфологии и исследования физических свойств. Приведены характеристики методов элементного анализа, рентгенофазового анализа, оптической спектроскопии, просвечивающей электронной микроскопии и сканирующей туннельной микроскопии, применявшихся для определения параметров композитов. Описаны методики оценки среднего размера наночастиц по данным ПЭМ и области когерентного рассеяния, расчета размерного распределения по методу Песика и определения размера частиц по уравнению Брюса. Детально изложены процедуры синхронного термического анализа, изоконверсионные методы расчета эффективной энергии активации, метод Криадо для определения кинетической модели и методика измерения удельной электропроводности двухконтактным методом.

Третья глава посвящена изложению и обсуждению результатов экспериментов. В ней представлены данные по установлению состава и наноморфологических параметров синтезированных полимер-неорганических нанокомпозитов на основе полимерных матриц различной природы с наночастицами серебра, золота, теллура и теллурида висмута, а также трехкомпонентных систем, содержащих многостенные углеродные нанотрубки. Приведены результаты исследования термической деструкции и термостойкости нанокомпозитов, выполненного методом синхронного термического анализа, включая анализ кривых термогравиметрии, дифференциальной термогравиметрии и дифференциальной сканирующей калориметрии, а также данные масс-спектрометрии выделяющихся газообразных продуктов. Представлены результаты расчета кинетических параметров термической деструкции с использованием изоконверсионных методов Озавы-Флинна-Уолла, Киссинджера-Акахиры-Сунозы и Старинка, определения преобладающих кинетических моделей по методу Криадо и расчета предэкспоненциального фактора. В заключительном разделе главы приведены результаты исследования температурной зависимости удельной электрической проводимости на постоянном токе синтезированных нанокомпозитов в диапазоне температур 20–80 °С, выполнен анализ механизмов транспорта носителей заряда с использованием моделей Аррениуса и трехмерного прыжка переменной длины Мотта, а также предложены схемы организации переходов р-р и р-п типов, объясняющие наблюдаемые закономерности изменения электропроводности.

В заключении диссертации приводятся основные выводы, полученные в работе. Список использованной литературы состоит из 335 источников и включает в себя как зарубежные, так и отечественные работы.

Диссертационная работа выполнена на высоком научном уровне, написана хорошим языком. В работе приведено детальное описание экспериментальных установок и методик, что позволяет без труда воспроизвести полученные автором результаты. Жмурова А.В.

провела большое количество оригинальных экспериментов, подтверждающих защищаемые положения и выводы, сделанные в работе. Однако несмотря на это к работе есть некоторые замечания:

1. Автор применяет модели Аррениуса и трехмерного прыжка переменной длины Мотта для описания температурной зависимости проводимости и выбирает преобладающую модель по величине коэффициента детерминации. Обе эти модели являются нелинейными. В случае близких значений коэффициента детерминации для ряда образцов затруднительно однозначно установить доминирующий механизм, в связи с чем хотелось бы понять, привлекались ли автором дополнительные критерии для обоснования выбора модели.

2. Обнаруженный автором эффект локального снижения электрической проводимости в нанокompозитах ПАНИ- Te^0 -МУНТ и ПАНИ- Bi_2Te_3 -МУНТ при промежуточных содержаниях нанofазы (4.4 % Te^0 и 2.9 % Bi_2Te_3) объясняется захватом мелкодисперсных наночастиц внутренней полостью МУНТ и их исключением из процесса транспорта носителей заряда, а также возможной деформацией нанотрубок. Однако данное объяснение носит гипотетический характер и не подкреплено прямыми структурными данными. В связи с этим возникает вопрос: проводились ли дополнительные морфологические исследования (например, ПЭМ высокого разрешения), способные подтвердить локализацию наночастиц внутри каналов МУНТ и их деформационное воздействие на нанотрубки?

3. В разделе, посвящённом анализу спектров оптического поглощения нанокompозитов ПВТ- Te^0 , автор на основании литературных данных о полосах поглощения наночастиц Te^0 (270–300 нм, что соответствует 4.6–4.1 эВ) и нанопроволок Te (278 нм / 4.5 эВ и 586 нм / 2.1 эВ) делает вывод о том, что наблюдаемые в эксперименте полосы в области 5.8–4.5 эВ и 4.5–2.9 эВ напрямую связаны с присутствием наночастиц Te^0 в матрице ПВТ. Однако привлечение данных для нанопроволок теллура представляется недостаточно обоснованным, поскольку морфология нанопроволок существенно отличается от сферических наночастиц, формирующихся в данном композите, и оптические свойства этих объектов могут различаться. Более того, наблюдается заметное несоответствие между положением экспериментально зафиксированных полос поглощения (5.8–4.5 эВ и 4.5–2.9 эВ) и литературными данными для наночастиц Te^0 (4.6–4.1 эВ): экспериментальные полосы охватывают значительно более широкий и смещённый в коротковолновую область диапазон. В связи с этим возникает вопрос, насколько однозначно можно приписать наблюдаемые полосы именно наночастицам Te^0 и не могут ли они быть связаны с иными оптическими переходами, например, с участием матрицы ПВТ или с формированием поверхностных состояний.

4. В тексте диссертационной работы встречаются отдельные опечатки и технические погрешности, в частности:

- на рисунке 3.10 а приведена неверная энергия пика гауссиана,
- на странице 101 приведены неправильные ссылки на рисунки,
- на рисунке 3.47 приведены обозначения без расшифровки в тексте работы.
- наблюдаются расхождения в единицах измерения электропроводности при изложении результатов в разных разделах ($\text{См}\cdot\text{см}^{-1}$ и $\text{См}\cdot\text{м}^{-1}$).

Высказанные замечания не затрагивают моей общей положительной оценки диссертации. Полученные автором результаты и сделанные выводы не противоречат существующим положениям физики конденсированного состояния. Используемые методы и методики вполне соответствуют современным подходам. Достоверность результатов обеспечена использованием комплекса современного оборудования, применением современных методик измерения, согласием результатов, полученных в

работе различными методами, а также имеющимися результатами других авторов. Следует отметить, что результаты работы были в полном объеме опубликованы в ведущих российских и международных реферируемых журналах. Апробация работы проводилась на большом количестве конференций с международным участием, в том числе с устными докладами.

По своему уровню представленная диссертация является законченной квалификационной работой, соответствует всем требованиям Положения о порядке присуждения ученых степеней, включая пункты 9-14, утвержденного Постановлением Правительства РФ от 24 сентября 2013 года № 842 «О порядке присуждения ученых степеней» (с изменениями и дополнениями), предъявляемым к кандидатским диссертациям, а её автор Жмурова А.В. заслуживает присуждения ученой степени кандидата физико-математических наук по специальности 1.3.8 – «Физика конденсированного состояния».

Даю своё согласие на включение моих персональных данных в документы, связанные с работой диссертационного совета Д 24.2.306.01, и их дальнейшую обработку.

Официальный оппонент,
кандидат физико-математических наук
по специальности 01.04.07 – физика конденсированного состояния,
старший научный сотрудник лаборатории физики монокристаллов
Федерального государственного бюджетного учреждения науки
Институт геохимии им. А.П. Виноградова
Сибирского отделения Российской академии наук (ИГХ СО РАН).

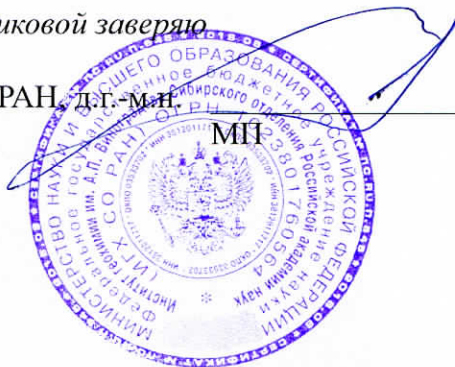
17 сентября 2026 г.

Мясникова Александра Сергеевна

Адрес места работы: 664033 г. Иркутск, ул. Фаворского, стр. 1а
тел.: +79643547197,
e-mail: sasham@igc.irk.ru

Подпись А.С. Мясниковой заверяю

Директор ИГХ СО РАН, д.т.-м.н.



МП

А.Б. Перепелов