

ОТЗЫВ

официального оппонента д.ф.-м.н. Овчинникова Сергея Геннадьевича
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

Диссертация Жмуровой Анны Валерьевны – хорошо структурированная и продуманная работа, изложенная на 189 страницах, состоящая из введения, трех глав с изложением результатов, заключения, списка литературы и приложения.

Актуальность темы диссертации: Уже несколько десятилетий физические свойства неупорядоченных материалов является крайне актуальной темой физики конденсированного состояния. В настоящей диссертации исследованы примеры таких неупорядоченных систем – полимер-неорганические нанокомпозиты. Помимо общего научного интереса к созданию и исследованию свойств новых материалов, полученные в данной диссертации композитные наноматериалы потенциально могут обладать хорошими термоэлектрическими свойствами. Такие материалы, в частности полимер-неорганические нанокомпозитные термоэлектрики, востребованы для применений в системах экономного использования электроэнергии, для чего важны такие параметры как термоэлектрическая добротность, термостойкость, биоразлагаемость и ряд других. Кроме высокой электропроводности, для практического применения таких материалов важны также тепловое расширение и термостойкость. Помимо большой практической значимости, исследование электропроводности, термостойкости и термической деструкции полимер-неорганических нанокомпозиционных термоэлектриков и в частности изучение влияния на данные процессы параметров композитов, характеризующих специфику их внутренней организации (природы, среднего размера наночастиц и их содержания в образце) имеет большое научное значение для физики конденсированного состояния. Все эти факторы определяют актуальность темы диссертации.

В настоящей диссертации кристаллические термоэлектрики Bi_2Te_3 , Te и благородные металлы Ag , Au используются для создания композитных наноматериалов с такими соединениями как полианилин (ПАНИ), многостенные углеродные нанотрубки (МУНТ), синтетический полимер поли(1-винил-1,2,4-триазол) (ПВТ) и арабиногалактан (АГ). Ранее композиты АГ- Bi_2Te_3 , ПВТ- Te не были синтезированы, а материалы ПАНИ- Bi_2Te_3 , ПАНИ- Te (в том числе и с МУНТ) с использованием механохимии ранее не получали. Впервые проведено исследование термической деструкции арабиногалактановых композитов с применением изоконверсионных методов, оценено термическое разложение полианилиновых, определен характер температурной зависимости проводимости наиболее перспективных из композитов. Эти факторы определяют **научную новизну** диссертации Жмуровой А.В.

На основании вышесказанного можно утверждать, что поставленная перед Жмуровой А.В. задача исследовать влияние параметров полимер-неорганических нанокомпозитов на их термическую деструкцию и электрическую проводимость является актуальной для физики конденсированного состояния.

Целью данной работы явилось определение влияния параметров полимер-неорганических нанокомпозитов на их электропроводность и термическую деструкцию на примере систем, содержащих наночастицы различной природы (благородные металлы – Ag, Au; элементные халькогены – Te; халькогениды металлов – Bi_2Te_3) и полимерные матрицы разного типа (природный диэлектрик – АГ, синтетический диэлектрик ПВТ, проводящий полимер – ПАНИ).

В диссертации решены следующие **задачи** для достижения поставленной цели:

1. Получение полимер-неорганических нанокомпозитов с варьируемыми параметрами: природой (Ag, Au, Te, Bi_2Te_3) и процентным содержанием нанопазы (от 0.5 до 16.5 %), а также типом полимерной матрицы (ПАНИ, АГ, ПВТ);
2. Установление элементного и фазового состава нанокомпозитов, а также определение наноморфологических характеристик (размер, форма) неорганической нанопазы композитов с использованием комплекса современных физико-химических методов;
3. Определение влияния параметров нанокомпозитов на их термическую деструкцию (включая термостойкость и кинетические параметры) с использованием данных синхронного термического анализа и методов изоконверсионного анализа;
4. Выявление характера изменения температурной зависимости удельной электрической проводимости в зависимости от параметров нанокомпозитов.

Научная и практическая значимость результатов работы заключается в комплексной характеристике термической деструкции и установлении зависимости электрической проводимости композитов от их параметров и температуры. Полученные результаты могут быть использованы при разработке эффективных термоэлектриков из класса полимер-неорганических нанокомпозитов, в частности при создании на базе исследованных образцов новых многофазных мультиполимерных нанокомпозитов для приложений электроники, термоэлектричества, для оптимизации условий их получения, а также синтеза подобных структур.

Исследование хорошо продумано и спланировано, что является безусловной заслугой как соискателя, так и ее научного руководителя. Литературный обзор 335 источников продемонстрировал владение диссертантом современным уровнем исследований по теме диссертации.

В первой главе приведен обзор научной литературы по термической деструкции, кинетическим параметрам и электрической проводимости полимер-неорганических наноматериалов. Представлены сведения о структурном многообразии полимерных нанокомпозитов с неорганической нанопазой, кратко рассматриваются основные методы их синтеза. Дается понятие термической деструкции, термостойкости, электрической проводимости, приводится значение и этапы кинетического исследования, описываются наиболее известные изоконверсионные методы

определения эффективной энергии активации и методы определения кинетической модели. Проводится анализ научных работ, содержащих сведения о влиянии структурных параметров полимер-неорганических нанокомпозитов (главным образом, природы и содержания неорганической нанопазы) на их термическую деструкцию, термостойкость, удельную электрическую проводимость. Обзор довольно подробный и показывает, что соискатель весьма глубоко ознакомилась с литературой по теме диссертации.

Во второй главе описаны получения материалов, использованных в данной работе при синтезе объектов исследования, таких как нанокомпозиты АГ- Ag^0 , АГ- Au^0 , АГ- Bi_2Te_3 , ПВТ- Te^0 , ПЭГ-стабилизированных НЧ Te^0 , ПЭГ-стабилизированных НЧ Bi_2Te_3 , проводящего полимера ПАНИ, ПАНИ- Te^0 , ПАНИ- Bi_2Te_3 , ПАНИ- Te^0 -МУНТ, ПАНИ- Bi_2Te_3 -МУНТ. Также в этой главе дается описание методик, задействованных при исследовании морфологии полученных образцов, их термической деструкции, электропроводности и кинетических параметров. При исследовании морфологии образцов в работе были использовали методы, такие как: рентгенофазовый анализ, электронная микроскопия, оптическая спектроскопия. Исследование термической деструкции выполнялось на основе данных синхронного термического анализа. Термостойкость и кинетические параметры были определены на основе данных термограмм (кривых ТГ). Удельная электрическая проводимость прессованных в таблетки образцов проводилась двухзондовым методом. Все использованные методики известны и достаточно апробированы. Использованные соискателем методы и приборы хорошо известны и дают достаточно надежные данные.

В третьей главе описаны структурно-наноморфологические характеристики, термическая деструкция, кинетические параметры и электрическая проводимость исходных полимерных наностабилизирующих матриц (АГ, ПВТ, ПАНИ) и Bi_2Te_3 -, Te^0 -, Ag^0 -, Au^0 -содержащих нанокомпозитов, в том числе допированных МУНТ. Из данных таб.3.1 видно, что типичный размер наночастиц составляет единицы-десятки нанометров, что оптимально с точки зрения проявления квантовых свойств таких материалов.

Используемый в диссертации двухстадийный метод синтеза нанокомпозитов АГ- Bi_2Te_3 является максимально экологичным. При малой (до 5% доли Bi_2Te_3) нанокомпозиты рентгеноаморфны, а при концентрации более 10% имеют двухфазную аморфно-кристаллическую структуру. Анализ спектров оптического поглощения на рис.3.3 позволил выделить ряд полос, связанных с наличием как наночастиц Bi_2Te_3 , так и АГ. Следует отметить, что увеличение процентного содержания Bi_2Te_3 в составе нанокомпозита сопровождается ростом фонового поглощения в области 400-800 нм, вероятно, вследствие формирования крупных частиц, а также красным сдвигом края фундаментального поглощения, что находится в хорошем соответствии с данными РФА анализа и ПЭМ. Значения оптической ширины запрещенной зоны E_g синтезированных нанокомпозитов АГ- Bi_2Te_3 (4.02-5.31 эВ) значительно больше значения E_g объемного термоэлектрика. Подобное увеличение E_g при переходе материала из объемного состояния в наноразмерное («синий» сдвиг E_g) уже наблюдалось и обусловлено проявлением квантово-размерного эффекта –

конфайнмента. Жмуровой А.В. также проведен синтез водорастворимых полимер-неорганических нанокомпозитов, состава АГ-стабилизированные наночастицы Ag^0 . При этом макромолекулы АГ выполняют одновременно функцию и восстановителя ионов серебра до нуль-валентного состояния, и стабилизатора образующихся наночастиц. Анализ фазового состояния нанокомпозитов и определение валентного состояния серебра в наночастицах выполнены на основании данных РФА.

В случае нанокомпозитов АГ- Au^0 основные наноморфологические характеристики (размеры, форма, средний диаметр, характер дисперсного распределения) установлены с использованием ПЭМ. Обнаружено, что нанокомпозиты формируются в виде распределенных в матрице АГ частиц с размером 4.0-17.0 нм и формой, близкой к сферической. Обнаружена тенденция к димеризации или к образованию цепочек из нескольких частиц.

В рамках конденсационного химического подхода соискателем предложен метод получения нанокомпозитов ПВТ и наночастиц теллура. Следует отметить, что Жмуровой А.В. доступным двухстадийным методом впервые синтезированы и охарактеризованы агрегативно-устойчивые водорастворимые нанокомпозиты ПВТ- Te^0 с различным содержанием неорганической нанофазы. Достоинством предложенного метода является его экологичность, отсутствие необходимости использовать токсичные реагенты и специальную аппаратуру. Нанокомпозиты ПАНИ- Te^0 , ПАНИ- Bi_2Te_3 , ПАНИ- Bi_2Te_3 -МУНТ и ПАНИ- Te^0 -МУНТ были получены с использованием механохимического подхода впервые. Проведенное исследование морфологии образцов показало, что синтетические параметры, такие как реагенты, соотношение навесок прекурсора наночастиц и полисахарида/полимера/мономеров влияют на параметры нанокомпозита (средний размер и природа наночастиц, процентное содержание нанофазы в композите). Так, эти результаты касательно композитов ПВТ- Te подтверждают защищаемое положение 1.

Особая роль при исследовании термической деструкции уделяется нанокомпозитам АГ- Ag^0 , АГ- Au^0 , АГ- Bi_2Te_3 , сформированным на основе природной биоразлагаемой диэлектрической матрицы арабиногалактан. Для данных образцов был проведен термический анализ с определением кинетических параметров деструкции. Результаты исследования термической деструкции нанокомпозитов на основе АГ показали, что степень и характер изменения разложения нанокомпозита обеспечивается его параметрами (природой, формой, средним размером частиц и их процентным содержанием в композите). Исследование термической деструкции нанокомпозитов ПАНИ- Bi_2Te_3 (7.3 %), ПАНИ- Bi_2Te_3 -МУНТ (7.3 %, 1.5 %) показало определяющее влияние формы нанофазного Bi_2Te_3 на особенности разложения композитов. Подробные данные о масс-спектрах продуктов термической деструкции вынесены в приложение. Данные результаты надежно подтверждают защищаемые положения 2 и 3.

Проводимость систем «диэлектрическая матрица - проводящая наночастица» может обеспечиваться посредством туннелирования носителей зарядов между наночастицами по локализованным состояниям вследствие присутствия мелкодисперсных нановключений. В работе показано, что рост содержания Te в нанокомпозитах ПВТ- Te^0 приводит к увеличению их удельной проводимости, что

объясняется укрупнением наночастиц, увеличением плотности проводящей фазы композитов. Результаты, полученные при исследовании температурной зависимости электрической проводимости на постоянном токе ПАНИ и его нанокомпозитов с наночастицами Te^0 , Bi_2Te_3 и МУНТ, показали, что все образцы обладают полупроводниковыми свойствами. Включение МУНТ в состав нанокомпозитов обеспечивает увеличение значения электрической проводимости, по сравнению с нанокомпозитами ПАНИ- Te^0 , ПАНИ- Bi_2Te_3 и немонотонность зависимости электрической проводимости от содержания неуглеродной нанофазы. Исследование температурной зависимости электрической проводимости в рамках таких моделей электропроводности, как модель Аррениуса и 3D-VRH модель Мотта, показало, что в образцах с относительно малой электропроводностью (ПАНИ, ПАНИ- Bi_2Te_3 и ПАНИ- Te^0 -МУНТ) превалирующий механизм транспорта носителей заряда описывается 3D-VRH моделью Мотта, тогда как для более проводящих образцов (ПАНИ-МУНТ, ПАНИ- Bi_2Te_3 -МУНТ) – моделью Аррениуса. Эти результаты подтверждают защищаемое положение 4.

Суммируя, следует отметить, что проведенное исследование показало перспективность синтезированных в данной работе нанокомпозитов для применения в качестве компонентов сложных многофазных полимер-неорганических нанокомпозитов-термоэлектриков в диапазоне средних температур 150-200 °С. Исследование, проведенное в данной работе Жмуровой А.В., имеет перспективу дальнейшего развития. После определения значений термоэлектрической добротности синтезированных образцов будет возможно на их основе разработать термоэлектрический модуль. Научные положения и выводы обоснованы. Полученные данные являются новыми, их достоверность определяется широким набором современных аналитических методов исследований.

Немногочисленные замечания приведены ниже:

- 1) на стр. 28 в формуле (1.18) есть некорректная запись полной проводимости на данной частоте ω в виде суммы проводимости при переменном токе $\sigma_{ac}(\omega, T)$ и проводимости при постоянном токе $\sigma_{dc}(T)$. Для правильной записи постоянную проводимость нужно умножить на дельта-функцию от частоты, $\sigma_{dc}(T)\delta(\omega)$, иначе при ненулевых частотах постоянная статическая проводимость всегда будет давать вклад в ток, что неверно.
- 2) Обзор литературы из 335 наименований показывает кропотливость соискателя, но мне он представляется слишком большим. Возможно это специфика химического профиля организации, где выполнена данная работа. В любом случае, это малосущественное замечание.
- 3) На стр.33 (первый абзац) есть утверждение, что электропроводимость композитов увеличивается с ростом процентного содержания нанофаз, и даются примеры со ссылками. Для серебра [146] это очевидно, но для диэлектрических нанофаз ZnO [159], TiO_2 [160, 161] это странно, так как увеличивается объемная доля диэлектрических включений, что обычно уменьшает проводимость.
- 4) Есть грамматические ошибки, их не так уж много, но в названии главы 3 на стр.51 это бросается в глаза (нокомпозитов) вместо нанокомпозитов.

Указанные замечания не снижают общую положительную оценку работы.

Тексты диссертации и автореферата полностью соответствуют друг другу, они изложены понятным и научным языком, хорошо оформлены, в том числе за счет использования цветных иллюстраций, и практически не содержат грамматических ошибок. Результаты диссертационного исследования прошли апробацию на научных симпозиумах и семинарах и опубликованы в 4 статьях журналов из Перечня ВАК или приравненных к ним, Белого списка и в материалах 9 конференций, в том числе международных.

Считаю, что диссертация Жмуровой Анны Валерьевны «Влияние параметров полимер-неорганических нанокомпозитов на их термическую деструкцию и электрическую проводимость» является завершённой научно-квалификационной работой, отвечающей всем требованиям, предъявляемым к диссертациям на соискание ученой степени кандидата физико-математических наук согласно «Положению о присуждении ученых степеней», утвержденному постановлением Правительства Российской Федерации от 24 сентября 2013 г. № 842 (с изменениями и дополнениями), а ее автор, Жмурова Анна Валерьевна, заслуживает присуждения ей ученой степени кандидата физико-математических наук по специальности 1.3.8 – Физика конденсированного состояния.

Я, нижеподписавшийся, даю согласие на включение моих персональных данных в документы, связанные с защитой диссертационной работы Жмуровой Анны Валерьевны, и их дальнейшую обработку.

Официальный оппонент



Овчинников Сергей Геннадьевич

02 сентября 2026 г.

Овчинников Сергей Геннадьевич – доктор физико-математических наук, руководитель научного направления «Магнетизм», заведующий лабораторией физики магнитных явлений Института физики им. Л.В. Киренского – обособленного научного подразделения ФИЦ КНЦ СО РАН. Диссертация защищена по специальности: 1.3.8 – Физика конденсированного состояния

Адрес места работы:

Почтовый адрес 660036, г. Красноярск, Академгородок, 50, стр.38

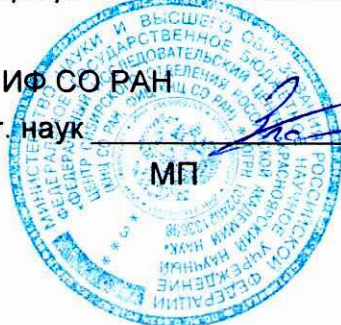
Телефон: +7391 2432906,

e-mail: sgo@iph.krasn.ru

Подпись д.ф.-м.н. проф. С.Г. Овчинникова заверяю

Ученый секретарь ИФ СО РАН

Кандидат физ.-мат. наук



Злотников А.О.