

«УТВЕРЖДАЮ»

И.о. директора Федерального государственного
бюджетного учреждения науки



Байкальский институт природопользования
Сибирского отделения Российской академии наук
доктор географических наук, академик РАН

Гармаев Эндон Жамьянович

«10» сентября 2026 г.

ОТЗЫВ

ведущей организации 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 темы исследования.

Диссертационная работа Жмуровой А.В. посвящена актуальной проблеме современной физики конденсированного состояния и материаловедения - установлению фундаментальных закономерностей влияния структурно-морфологических параметров полимер-неорганических нанокомпозитов на их физические свойства, в частности, на термическую стабильность и электрическую проводимость. Интерес к таким системам обусловлен широкими перспективами их применения в качестве гибких и биоразлагаемых термоэлектрических материалов для носимой электроники. Эффективность термоэлектриков напрямую зависит от их термоэлектрической способности, которая определяется электрической проводимостью, коэффициентом Зеебека и теплопроводностью. При этом важнейшим требованием к практическому применению таких материалов является их термостойкость, так как деструкция полимерной матрицы при нагреве приводит к потере функциональных свойств. В связи с этим комплексное исследование взаимосвязи между параметрами нанокомпозита (природа, размер и содержание неорганических наночастиц) и его термической деструкцией, а также электрической проводимостью, является своевременной и востребованной научной задачей.

Структура и содержание диссертации.

Диссертация изложена на 189 страницах машинописного текста, состоит из введения, трех глав, заключения, списка литературы (335 наименований) и приложения, содержит 56 рисунков и 35 таблиц. Структура работы логична и соответствует поставленным задачам.

Анализ содержания работы.

Во **введении** обоснована актуальность темы, сформулированы цели и задачи исследования, представлены научная новизна, практическая значимость и положения, выносимые на защиту.

Первая глава представляет собой хороший обзор научной литературы, который не только систематизирует современные знания о полимер-неорганических нанокомпозитах, но и выполняет ключевую методологическую функцию, обосновывая выбор объектов исследования и выявляя нерешенные проблемы. В разделе 1.2 автор рассматривает структурное многообразие этих материалов, включая классификацию нанofазных включений и анализ роли межфазной границы в формировании уникальных физических свойств, особо отмечая, что интерфейсная

область с высокой плотностью дефектов определяет свойства, не присущие отдельным компонентам. Значительное внимание уделено термоэлектрическим нанокompозитам, где показано, что комбинирование неорганических наночастиц с полимерной матрицей позволяет эффективно управлять теплопроводностью и электропроводностью. В разделе 1.3, посвященном термической деструкции, автор детально анализирует подходы к кинетическим исследованиям, классификацию методов на модель-обусловленные и безмодельные, преимущества изоконверсионных методов (KAS, OFW, STK), а также методы определения кинетической модели и предэкспоненциального фактора. Отдельно выделены системные недостатки существующих работ: отсутствие комплексных СТА-исследований с масс-спектрометрией, нестандартизованность условий экспериментов и ограниченность кинетического анализа. В разделе 1.4 проведено систематическое рассмотрение механизмов электропроводности в неупорядоченных системах, включая модель Аррениуса для термоактивационного транспорта, модель Мотта прыжковой проводимости с переменной длиной прыжка для одномерной, двумерной и трехмерной проводимости, а также модель туннелирования, активированного флуктуациями. Приведены расчетные соотношения для определения характеристической температуры Мотта, плотности состояний на уровне Ферми, среднего расстояния и энергии прыжка, что создает теоретическую базу для интерпретации экспериментальных данных. На основе обзора автор обосновывает выбор объектов исследования: проводящий полимер ПАНИ, диэлектрические матрицы АГ и ПВТ, а также наночастицы Bi_2Te_3 , Te , Ag , Au как термоэлектрически активные нанofазы. В выводах резюмируются существующие пробелы: недостаток систематических исследований влияния параметров нанокompозитов на кинетику термической деструкции и электропроводность, ограниченность использования изоконверсионных методов и отсутствие комплексных данных для перспективных систем. Таким образом, первая глава создает прочную теоретическую основу для формулировки цели и задач диссертационного исследования.

Вторая глава содержит описание объектов, методов синтеза и экспериментальных методик. Приведен перечень реагентов: АГ, ПВТ, прекурсоры для наночастиц, мономеры и МУНТ. Подробно описаны четыре методики синтеза: конденсационный синтез нанокompозитов АГ с Ag , Au и Bi_2Te_3 ; синтез ПВТ- Te^0 с варьированием содержания Te^0 от 1.4 до 4.3 %; синтез пегилированных наночастиц; механохимический синтез композитов на основе ПАНИ с выходом 96–98 %. Для исследования применены элементный анализ, ИК- и оптическая спектроскопия, РФА, ПЭМ, СТМ, СТА. Кинетический анализ выполнен по рекомендациям ИСТАС с использованием методов OFW, KAS, STK и главных графиков Криадо. Электропроводность измеряли двухзондовым методом на тераомметре Е6-13А в диапазоне 25–80 °С.

Третья глава содержит результаты собственных исследований автора по трем направлениям: структурно-морфологическая характеристика, термическая деструкция с определением кинетических параметров и температурная зависимость электрической проводимости. В разделе морфологии показано, что для АГ- Bi_2Te_3 с ростом содержания нанofазы форма частиц изменяется со сферической (33.6 нм) на эллипсоидно-стержневую (71.0×31.5 нм), при этом выявлена сверхмалая фракция 2.4–3.8 нм. Для АГ- Ag^0 и АГ- Au^0 размер частиц увеличивается с содержанием (Ag : 3.0→17.0 нм; Au : 9.7→13.0 нм). Для ПВТ- Te^0 впервые получены нанокompозиты со средним размером частиц 8.5 нм (ПЭМ) и сверхмалой фракцией 3.8–5.1 нм. Для механохимических ПАНИ-композитов подтверждено сохранение полимерной природы, размеры наночастиц Te^0 и Bi_2Te_3 составляют 32 и 17 нм соответственно, СТМ выявило проводящие сети МУНТ-ПАНИ в трехкомпонентных системах. По термической деструкции для чистого АГ установлены две стадии ($T_{\text{oll}} = 513 \text{ K}$, $E_a = 76.5$ и 364.2 кДж/моль). Введение Bi_2Te_3

приводит к появлению трех стадий, снижению Toll до 477–479 К, но с ростом содержания Еа увеличивается (для стадии III с 364 до 490 кДж/моль) из-за изменения формы частиц. Для АГ- Ag^0 и АГ- Au^0 с ростом содержания и размера частиц наблюдается снижение Toll (Ag: до 418 К; Au: до 420 К), Tmp и Еа для всех стадий (Ag: стадия III с 344 до 175 кДж/моль; Au: стадия III с 328 до 200 кДж/моль), что объясняется локальным нагревом вблизи интерфейсов. Кинетические модели для композитов благородных металлов на стадии III переходят от F3 к R4, на стадиях II преобладают D-модели. Для ПАНИ-композитов введение Bi_2Te_3 сужает основную стадию деструкции и вводит стадию IV (1052–1250 К, плавление нанофазы), добавление МУНТ в ПАНИ- Bi_2Te_3 вызывает дополнительные экзотермические эффекты и рост остаточной массы с 17.1 до 18.6 %. По электрической проводимости установлено, что двухкомпонентные ПАНИ-композиты имеют проводимость ниже матрицы из-за барьеров на интерфейсах, но она растет с содержанием нанофазы (Te^0 : 3.6→24.7 мСм/см; Bi_2Te_3 : 1.2→10.4 мСм/см). Доминирующий механизм - 3D-VRH Мотта, с уменьшением T_0 и ростом плотности состояний. Трехкомпонентные системы с МУНТ показывают значительно более высокую проводимость (до 106.0 мСм/см) и немонотонную зависимость от содержания нанофазы (локальный минимум при 4.4 % Te^0 и 2.9 % Bi_2Te_3) из-за захвата частиц МУНТ. Механизм проводимости для ПАНИ- Bi_2Te_3 -МУНТ - Аррениуса, для ПАНИ- Te^0 -МУНТ - 3D-VRH. Для ПВТ- Te^0 проводимость растет с содержанием и температурой, превышая 10^{-10} См/см при 80 °С. Глава демонстрирует взаимосвязь всех результатов, позволяя установить единые закономерности влияния параметров нанокompозитов на их свойства. В заключении кратко сформулированы основные выводы работы.

Научная новизна и теоретическая значимость.

Основные научные результаты диссертации, обладающие несомненной новизной и значительным теоретическим вкладом в физику конденсированного состояния и наноматериаловедение, заключаются в следующем:

1. Впервые синтезированы и комплексно охарактеризованы новые полимер-неорганические нанокompозиты. Установлены условия получения нанокompозитов ПВТ- Te^0 с использованием оригинального конденсационного метода, где варьирование соотношения полимер:прекурсор позволяет целенаправленно управлять размером наночастиц Te^0 в интервале 4–9 нм. Впервые механохимическим подходом получены нанокompозиты ПАНИ- Bi_2Te_3 и ПАНИ- Te^0 , что является альтернативой традиционным жидкофазным методам синтеза и позволяет получать материалы с выходом 96–98 % без использования токсичных растворителей. Для всех синтезированных объектов впервые выполнена комплексная структурно-морфологическая характеристика с использованием РФА, ПЭМ, СТМ, ИК- и оптической спектроскопии, установлены корреляции между условиями синтеза и параметрами нанокompозитов (размер, форма, содержание нанофазы, кристаллическая структура).
2. Впервые проведено фундаментальное систематическое исследование термической деструкции нанокompозитов на основе природного полисахарида арабиногалактана с наночастицами различной природы (Ag^0 , Au^0 , Bi_2Te_3). Экспериментально обнаружено и детально охарактеризовано, что введение наночастиц в полисахаридную матрицу приводит к появлению дополнительных стадий деструкции, обусловленных ускорением реакций внутримолекулярной дегидратации полисахаридных макромолекул на начальных этапах нагрева. Эти стадии, отсутствующие в термограммах исходной матрицы АГ, идентифицированы на кривых ТГ и ДСК и подтверждены масс-спектрометрией. Установлено снижение термостойкости АГ-основанных композитов (с 240 °С для матрицы до 147–206 °С для нанокompозитов) вследствие формирования высокоразвитой межфазной поверхности полимер-наночастица, обеспечивающей более

эффективный локальный теплоперенос. Впервые установлены количественные корреляции между параметрами нанокомпозитов (природа, объемная доля, размер наночастиц) и характеристиками термодеструкции (количество стадий, параметры термостойкости, кинетические параметры), что создает основу для прогнозирования термического поведения подобных материалов.

3. Впервые на основе кинетического анализа с использованием изоконверсионных методов OFW, KAS, STK установлены фундаментальные закономерности изменения кинетических параметров термической деструкции. Показано принципиальное различие в поведении композитов в зависимости от природы нанофазы: для АГ-Ag⁰ и АГ-Au⁰ с ростом объемной доли и среднего размера наночастиц наблюдается монотонное уменьшение средней эффективной энергии активации и среднего предэкспоненциального фактора для всех стадий деструкции, тогда как для АГ-Bi₂Te₃ эти параметры увеличиваются. Этот эффект впервые объяснен изменением формы наночастиц со сферической на эллипсоидно-стержневую с ростом содержания Bi₂Te₃, что приводит к ограничению подвижности полимерных цепей и диффузии летучих продуктов деструкции, подтвержденному появлением диффузионных моделей D1 и D4 на главных графиках Криадо. Установлено, что для композитов благородных металлов доминирующей на основной стадии деструкции является модель F3 с переходом к R4 случайной нуклеации, тогда как для матрицы наблюдается последовательность D-F-R, что впервые количественно демонстрирует влияние нанофазы на механизм термического разложения полисахарида.

4. Впервые детально исследованы механизмы электрической проводимости в двух- и трехкомпонентных нанокомпозитах на основе ПАНИ с термоэлектрическими нанофазами. С использованием моделей Аррениуса и 3D-VRH Мотта показано, что доминирующим механизмом транспорта носителей заряда в двухкомпонентных системах ПАНИ-Te⁰ и ПАНИ-Bi₂Te₃ является прыжковая проводимость с переменной длиной прыжка, что подтверждено наибольшими коэффициентами детерминации. Установлено, что рост содержания неорганической нанофазы приводит к уменьшению характеристической температуры Мотта T₀ (с $5.86 \cdot 10^8$ до $1.32 \cdot 10^8$ К для Te⁰ и до $0.99 \cdot 10^8$ К для Bi₂Te₃), увеличению плотности состояний на уровне Ферми и уменьшению среднего расстояния и энергии прыжка, что количественно описывает увеличение проводимости. Впервые доказано, что для трехкомпонентных систем с МУНТ природа неуглеродной нанофазы определяет механизм транспорта: использование Te⁰ (p-тип) с одноименным типом проводимости с ПАНИ обеспечивает преобладание прыжкового механизма (3D-VRH), тогда как применение Bi₂Te₃ (n-тип) с формированием p-n-переходов обуславливает доминирование термоактивационного механизма по Аррениусу. Впервые обнаружен немонотонный характер зависимости электрической проводимости трехкомпонентных композитов от содержания нанофазы (локальный минимум при 4.4 % Te⁰ и 2.9 % Bi₂Te₃), что объяснено захватом мелкодисперсных наночастиц полостями МУНТ, и предложена оригинальная энергетическая зонная модель для интерпретации электрической проводимости композитов.

Теоретическая значимость работы заключается в установлении фундаментальных закономерностей влияния структурно-морфологических параметров нанокомпозитов на их термическую стабильность и электрическую проводимость, что расширяет современные представления физики конденсированного состояния о поведении неупорядоченных гетерогенных систем. Разработанная эмпирическая модель термостойкости, учитывающая природу, объемную долю, размер и форму наночастиц, создает теоретическую основу для прогнозирования термического поведения полимер-неорганических композитов. Полученные данные о влиянии типа проводимости нанофазы (p- или n-тип) на механизм транспорта

носителей заряда в многокомпонентных системах вносят вклад в развитие теории электропроводности неупорядоченных материалов.

Практическая значимость.

Результаты работы имеют практическую ценность для разработки новых полимер-неорганических термоэлектрических материалов. Полученные данные о термостойкости и кинетике термического разложения позволяют прогнозировать рабочие температуры таких материалов. Закономерности влияния параметров нанопазы на электрическую проводимость могут быть использованы при оптимизации состава многокомпонентных нанокомпозитов для достижения высоких термоэлектрических свойств. Установленные характеристики могут служить основой для создания гибких, биоразлагаемых термоэлектрических модулей для носимой электроники.

Достоверность и обоснованность результатов.

Высокая достоверность полученных результатов обеспечивается использованием комплекса современных взаимодополняющих методов исследования, большим объемом экспериментальных данных и их статистической обработкой, а также применением корректных методов кинетического анализа (OFW, KAS, STK), рекомендованных Международной конфедерацией по термическому анализу и калориметрии. Все выводы логически вытекают из представленных экспериментальных фактов и не противоречат данным мировой научной литературы. Воспроизводимость результатов подтверждена многократными измерениями.

Апробация работы и публикации. Основные результаты диссертации в полной мере представлены в 13 публикациях, из которых 4 статьи в ведущих международных научных журналах (Journal of Thermal Analysis and Calorimetry, Materials, Powders), что свидетельствует о высоком уровне проведенных исследований. Результаты работы также представлены в материалах 9 всероссийских и международных конференций. Автореферат и публикации полностью отражают содержание диссертации.

Замечания и вопросы по работе.

При общей высокой положительной оценке диссертационной работы, следует отметить ряд замечаний и вопросов, не снижающих ее научной ценности:

1. При расчете предэкспоненциального фактора используется метод OFW. Однако в ряде случаев (например, для стадии III разложения АГ- Bi_2Te_3) наблюдаются очень высокие значения предэкспоненциального фактора (порядка 10^{102} c^{-1}). Можно ли дать физическую интерпретацию столь высоким значениям?
2. В работе для определения кинетической модели используется метод главных графиков Криадо. Однако для перекрывающихся стадий деструкции (например, стадии II и III для АГ-Аг) однозначное определение модели затруднено. Как автор преодолевал эту проблему и насколько устойчивы полученные модели к выбору границ стадий?
3. Чем можно объяснить немонотонный характер изменения электрической проводимости трехкомпонентных нанокомпозитов ПАНИ- Bi_2Te_3 -МУНТ при изменении содержания Bi_2Te_3 (наличие локального минимума при 2.9 %)? В работе приводится гипотеза о захвате частиц МУНТ, однако какие есть прямые или косвенные подтверждения этого эффекта? Планировалось ли проведение ПЭМ-анализа для визуализации подобного захвата?
4. Для ряда образцов (например, ПВТ- Te^0) для оценки размера наночастиц используются данные из спектров поглощения и уравнение Брюса, которые дают значительно меньшие значения (3.8–5.1 нм), чем ПЭМ (8.5 нм). С чем связано такое расхождение? Не противоречит ли это утверждению о сферической форме частиц, и не свидетельствует ли о наличии фракции сверхмалых частиц, невидимых на ПЭМ-изображениях?

5. Снижение термостойкости АГ-композитов автор связывает с формированием локальных областей повышенной теплопроводности вблизи интерфейсов полимер-наночастица. Однако для композитов АГ- Bi_2Te_3 с ростом содержания нанофазы наблюдается увеличение термостойкости по параметрам T_{50} и THRI, что связывается с изменением формы частиц. Как автор оценивает соотношение этих двух конкурирующих эффектов (усиление теплопроводности или ограничение подвижности полимерных цепей) и какой из них является доминирующим в каждом конкретном случае?
6. При оценке эффективной теплопроводности нанокомпозитов использованы модели Волкова и Ходункова. Однако для нанокомпозитов АГ-Ag и АГ-Au с высоким содержанием металла (16.5 % и 10.0 %) межчастичное расстояние становится сравнимым с размером частиц. Насколько применимы эти модели при высоких объемных долях наполнителя, когда возможно образование перколяционных кластеров?
7. В работе используются три изоконверсионных метода (OFW, KAS, STK). Все они дают близкие значения E_a , однако для стадий с сильной перекрываемостью наблюдаются расхождения. Почему для окончательного анализа выбран метод OFW, а не, например, метод Фридмана, который не использует аппроксимацию температурного интеграла и потенциально более точен для сложных процессов?
8. Для нанокомпозитов АГ-Ag⁰ с ростом содержания серебра наблюдается увеличение остаточной массы после термодеструкции (с 15.9 до 28.8 %). Этот рост значительно превышает простое увеличение массовой доли неорганической фазы. Чем объясняется этот эффект? Не происходит ли каталитическая карбонизация органической матрицы в присутствии наночастиц серебра?
9. Для ПАНИ-композитов введение Bi_2Te_3 приводит к появлению стадии IV при 1052–1250 К, связанной с плавлением нанофазы. Однако температура плавления объемного Bi_2Te_3 составляет около 858 К. Чем объясняется столь значительное (почти на 200 К) повышение температуры плавления в нанокомпозите? Не связано ли это с образованием оксидных фаз (Bi_2TeO_5) при нагреве на воздухе?

Указанные замечания не затрагивают основных научных положений и выводов диссертации и не снижают её высокого уровня.

Диссертационная работа Жмуровой Анны Валерьевны, выполненная на тему «Влияние параметров полимер-неорганических нанокомпозитов на их термическую деструкцию и электрическую проводимость» представляет завершённую научно-квалификационную работу, в которой на основании выполненных автором исследований решена актуальная научная проблема установления взаимосвязи между структурно-морфологическими параметрами полимер-неорганических нанокомпозитов и их термической стабильностью, а также электрическими свойствами. Полученные результаты имеют существенное значение для развития физики конденсированного состояния и материаловедения наноматериалов. По актуальности темы, научной новизне, достоверности полученных экспериментальных результатов, обоснованности выводов и практической ценности диссертационная работа Жмуровой Анны Валерьевны соответствует требованиям пп. 9-14 «Положения о порядке присуждения ученых степеней», утвержденного постановлением Правительства РФ от 24 сентября 2013 г. № 842 в действующей редакции, предъявляемым к диссертационным работам на соискание ученой степени кандидата наук, а ее автор Жмурова Анна Валерьевна заслуживает присуждения учёной степени кандидата физико-математических наук по специальности 1.3.8. Физика конденсированного состояния.

Диссертационная работа Жмуровой Анны Валерьевны, «Влияние параметров полимер-неорганических нанокомпозитов на их термическую деструкцию и электрическую

проводимость» обсуждена, отзыв заслушан и утвержден на заседании лаборатории химии полимеров Федерального государственного бюджетного учреждения науки Байкальский институт природопользования Сибирского отделения Российской академии наук г. Улан-Удэ (протокол № 27 от 07 сентября 2026 г.).

Отзыв составили:

доктор химических наук (02.00.06 Высокомолекулярные соединения),
заместитель директора БИП СО РАН по научной работе,
заведующий лабораторией химии полимеров
Федерального государственного бюджетного учреждения науки Байкальский институт природопользования Сибирского отделения Российской академии наук (БИП СО РАН)
г. Улан-Удэ

Бурдуковский Виталий Федорович

доктор физико-математических наук (1.3.8. Физика конденсированного состояния),
главный научный сотрудник лаборатории оксидных систем,
Федерального государственного бюджетного учреждения науки Байкальский институт природопользования Сибирского отделения Российской академии наук (БИП СО РАН)
г. Улан-Удэ

Базаров Баир Гармаевич

Подписи В.Ф. Бурдуковского и Б.Г. Базарова заверяю

Ученый секретарь

Федерального государственного бюджетного учреждения науки Байкальский институт природопользования Сибирского отделения Российской академии наук
г. Улан-Удэ

кандидат химических наук

Пинтаева Евгения Цыденовна

09 сентября 2026 г.



Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Байкальский институт природопользования Сибирского отделения Российской академии наук
670047, Российская Федерация, г. Улан-Удэ, ул. Сахьяновой, д.6.

Тел.: +7(3012) 43-36-76; 43-34-23

E-mail: info@binm.ru

www.binm.ru