

УТВЕРЖДАЮ:

директор ФИЦ КазНЦ РАН

д.ф.-м.н., член-корр. РАН

Калачев Алексей Алексеевич

« 8 » ноября 2023 г.



ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Федерального государственного бюджетного учреждения науки
«Федеральный исследовательский центр «Казанский научный центр
Российской академии наук» (ФИЦ КазНЦ РАН)

Диссертация «Исследование структуры и электрофизических свойств композитов на основе полимерных материалов и углеродных наноструктур» выполнена в лаборатории физики углеродных наноструктур и композитных систем 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».

В период подготовки диссертации соискатель Гарипов Ранис Рамисович работал в должности младшего научного сотрудника в КФТИ – обособленное структурное подразделение ФИЦ КазНЦ РАН.

В 2016 г. Гарипов Ранис Рамисович окончил магистратуру ФГБОУ ВО «Казанский государственный энергетический университет» по направлению подготовки «Электроника и наноэлектроника», присвоена квалификация магистр.

Соискатель прошел обучение в очной аспирантуре 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». с 03.10.2016 г. по 02.10.2020 г. по направлению подготовки 03.06.01 «Физика и астрономия», по научной специальности 01.04.17 «Химическая физика, горение и взрыв, физика экстремальных состояний

вещества». С 01.07.2016 г. настоящее время работает в должности младшего научного сотрудника в лаборатории физики углеродных наноструктур и композитных систем в КФТИ – обособленное структурное подразделение ФИЦ КазНЦ РАН.

В период с 05 мая по 05 сентября 2023 г. обучался в экстернатуре ФГБОУ ВО «Казанский государственный энергетический университет» по специальности 1.3.11. Физика полупроводников.

Справка об обучении и сданных кандидатских экзаменах выдана в 2023 г. ФГБОУ ВО «Казанский государственный энергетический университет».

Научный руководитель – Хантимеров Сергей Мансурович, кандидат физико-математических наук, руководитель Казанского физико-технического института им. Е.К. Завойского - обособленного структурного подразделения Федерального государственного бюджетного учреждения науки «Федеральный исследовательский центр «Казанский научный центр Российской академии наук», старший научный сотрудник лаборатории физики углеродных наноструктур и композитных систем.

По итогам обсуждения на ученом совете института диссертации «Исследование структуры и электрофизических свойств композитов на основе полимерных материалов и углеродных наноструктур» принято следующее заключение:

1. Актуальность

Одной из актуальных задач современного материаловедения является синтез и разработка новых материалов с заданными физико-химическими свойствами. Среди таких материалов особое внимание привлекают композиционные материалы, основанные на использовании полимеров и углеродных наноструктур, особое место среди которых несомненно занимают углеродные нанотрубки (УНТ). Углеродные нанотрубки благодаря своим уникальным физико-химическим свойствам являются объектами интенсивных фундаментальных и прикладных исследований. Введение в материал даже незначительного количества УНТ позволяет повысить механическую прочность, износостойкость, химическую устойчивость и в широких пределах варьировать электропроводность материала.

При введении углеродных нанотрубок в различные среды основной проблемой является сложность получения их равномерного распределения в объеме модифицируемого материала, что обусловлено склонностью УНТ к коагуляции и образованию агломератов из-за их высокой поверхностной энергии. Кроме того, после каталитического синтеза УНТ содержат примеси в виде остаточных частиц катализатора (металлов подгруппы железа) как в чистом виде, так и в виде карбидов, а также различных форм аморфного углерода. Образование карбидов металлов обусловлено самим механизмом роста УНТ.

Для эффективного введения нанотрубок в состав различных материалов необходима их предварительная очистка и функционализация. Наиболее эффективным методом очистки и функционализации УНТ в настоящее время считается термохимическая обработка. Термохимическая обработка нанотрубок позволяет, с одной стороны, снизить количество примесей в образце, с другой - снизить поверхностную энергию УНТ за счет ковалентной прививки функциональных групп (функционализации). В зависимости от типа нанотрубок (одностенные или многостенные) применяются различные способы термохимической обработки. Однако, в процессе такой обработки часто имеют место деструктивные процессы, приводящие к разрушению структуры нанотрубок. Поэтому существует необходимость применения «щадящих» режимов для обработки УНТ и новых подходов при модификации материалов. Кроме того, важное значение имеет влияние условий обработки углеродных нанотрубок на их структуру и перколяционную структуру композиционных материалов на их основе. Таким образом, задача создания и исследования композитных структур на основе полимеров и углеродных нанотрубок с заданными физико-химическими свойствами, несомненно, представляет собой актуальное направление в современном материаловедении.

С помощью разработанных в диссертационной работе методики обработки углеродных нанотрубок и методики введения нанотрубок в полимерную матрицу могут быть получены модифицирующие добавки на основе углеродных нанотрубок и электропроводящие полимерные композиционные материалы.

Актуальность выбранной тематики подтверждается также тем, что настоящая работа выполнялась при финансовой поддержке РФФИ (проект № 18-48-160021 р_а) и индивидуальных грантов Фонда содействию развития малых форм предприятий в научно-технической сфере по программе «УМНИК

2017» (проект №12765ГУ/2017) и Инвестиционно-венчурного фонда Республики Татарстан в рамках XIV конкурса «Пятьдесят лучших инновационных идей для Республики Татарстан» по направлению «Молодежный инновационный проект» (проект №113/117/2018).

2. Научная новизна результатов работы

1. Разработана оригинальная методика очистки и функционализации углеродных нанотрубок, которая позволяет термохимическим методом прививать заданные гидроксильные, кетонные и эфирные молекулярные группы на поверхность углеродных нанотрубок для их последующего введения в полимерную матрицу. При этом, обработка углеродных нанотрубок в органических кислотах позволяет прививать гидроксильные, кетонные и эфирные молекулярные группы на поверхность нанотрубок, а присутствие в смеси окислителя пергидроля приводит к значительному снижению количества эфирных групп и увеличению содержания гидроксильных и кетонных групп.

2. Установлено влияние термохимической обработки углеродных нанотрубок в различных окислительных составах на основе органических кислот на электропроводность композиционного материала на основе полимера и функционализированных УНТ. Обнаружено, что в зависимости от состава окислителя электропроводность композиционного материала может быть выше или ниже в несколько раз по сравнению с электропроводностью образцов на основе необработанных УНТ.

3. Исследована концентрационная зависимость электропроводности композиционного материала на основе полимера и функционализированных углеродных нанотрубок. Определен порог перколяции и механизмы проводимости образцов композиционного материала. Установлено, что перенос носителей заряда в разработанных композиционных материалах осуществляется в соответствии с моделью туннелирования, индуцированного флуктуациями напряжения на туннельном переходе.

4. Исследованы электрические свойства композиционного материала на основе функционализированных углеродных нанотрубок и эпоксидной смолы, отвержденного в постоянном и переменном электрических полях. Определены динамические характеристики электропроводности при приложении постоянного электрического поля в процессе отверждения.

Установлено, что при увеличении напряженности внешнего электрического поля происходит улучшение электропроводящих свойств композиционного материала. Однако при превышении некоторой пороговой величины напряженности происходит разрушение полимерной матрицы из-за большой величины протекающего тока и, соответственно, высокого тепловыделения. Установлено, что эффективность влияния внешнего постоянного и переменного электрических полей возрастает по мере уменьшения концентрации углеродных нанотрубок.

3. Теоретическая и практическая значимость результатов

Полученные результаты по исследованию влияния термохимической обработки на структурные свойства углеродных нанотрубок и электрофизические свойства полимерных композиционных материалов на их основе представляют интерес при изучении процессов взаимодействия наполнителя с матрицей модифицируемого материала.

Полученные результаты по исследованию электрических свойств композиционного материала на основе углеродных нанотрубок и полимеров, сформированного в электрическом поле, представляет интерес при изучении процессов формирования электропроводящей перколяционной структуры в композиционных материалах.

Полученные результаты по исследованию структуры и электрофизических свойств композитов на основе полимерных материалов и углеродных наноструктур могут быть использованы при разработке и создании электропроводящих полимерных композиционных материалов для получения токопроводящих, антистатических и экранирующих материалов и покрытий.

4. Личное участие автора в получении результатов научных исследований, изложенных в диссертации

Результаты, представленные в диссертации и отраженные в публикациях, получены при непосредственном участии соискателя. Личный вклад автора состоит в участии в обсуждении цели и задач представленной работы; разработке физико-химических основ методики получения функционализированных углеродных нанотрубок и полимерных композиционных материалов на их основе; изготовлении образцов функционализированных углеродных нанотрубок и полимерных композиционных материалов на их основе; разработке и создании специальной

установки и исследование электропроводящих свойств образцов композиционного материала; обработке, анализе и интерпретации экспериментальных данных; участии в написании, оформлении и подготовке статей в печать.

5. Степень достоверности результатов проведенных исследований

Достоверность результатов работы определяется комплексным характером выполненных экспериментальных исследований, использованием современного оборудования, химически чистых реактивов, тщательным выбором образцов и всех деталей эксперимента, многократной повторяемостью экспериментальных результатов, теоретическим обоснованием экспериментальных результатов.

6. Соответствие диссертации научной специальности

Диссертация соответствует специальности 1.3.11 – Физика полупроводников. Представленные в ней результаты соответствуют пункту 1 паспорта специальности «Физические основы технологических методов получения полупроводниковых материалов, композитных структур, структур пониженной размерности», пункту 4 «Поверхность и граница раздела полупроводников, полупроводниковые гетероструктуры, контактные явления» и пункту 6 «Электронный транспорт в полупроводниках и композиционных полупроводниковых структурах».

7. Полнота изложения результатов диссертации в работах, опубликованных автором

Основное содержание работы отражено в 11 публикациях: 4 статьях в рецензируемых научных изданиях, индексируемых в международных базах данных Web of Science и Scopus и приравненных к публикациям, входящим в перечень ВАК, 1 статье в прочем рецензируемом научном издании, 6 – в тезисах докладов на международных и всероссийских научных конференциях.

Статьи в рецензируемых научных изданиях, индексируемых в международных базах данных Web of Science и SCOPUS и приравненных к публикациям в изданиях, входящих в перечень ВАК

1. Garipov, R.R. Effect of thermochemical treatment on the state of SWNT and on the electrical conductivity of epoxy-SWNT composites / R.R. Garipov, S.M.

Khantimerov, S.G. L`vov et al. // Fullerenes, Nanotubes and Carbon Nanostructures. – 2021. – Vol. 29, no. 4. – P. 251-257 (вклад соискателя – 40%).

2. Structural and electrochemical properties of lithiated conical carbon nanotubes as anode materials for lithium-ion accumulating systems / N.M. Suleimanov, S.M. Khantimerov, K. Kierzek, V.A. Shustov, R.R. Garipov, R.R. Fatykhov, V.L. Matukhin // International Journal of Materials Research. – 2019. – Vol. 110, no. 10. – P. 931-935 (вклад соискателя – 10%).

3. Garipov R.R. Investigation of the Carbon Nanotubes Functionalization Effect on the Composite Material Conductive Properties / R.R. Garipov, S.M. Khantimerov, N.M. Suleimanov // Advanced Materials and Technologies. – 2020. – Vol. 1, no. 17. – P. 64-67 (вклад соискателя – 40%).

4. Garipov, R.R. Electrical properties of low-doped carbon nanotubes/epoxy resin composite material cured in an electric field / R.R. Garipov, S.G. L`vov, S.M. Khantimerov, N.M. Suleimanov // Fullerenes, Nanotubes and Carbon Nanostructures. – 2022. – Vol. 30, no. 1. – P. 113-118 (вклад соискателя – 40%).

Статья в прочем рецензируемом научном издании:

5. Гарипов, Р.Р. Исследование электропроводности композиционного материала, легированного модифицированными одностенными углеродными нанотрубками / Р.Р. Гарипов, С.М. Хантимеров, В.А. Шустов и др. // Казанский физико-технический институт имени Е.К Завойского. Ежегодник. – 2020. – Т. 2019. – С. 83-86 (вклад соискателя – 40%).

В тезисах международных и всероссийских научных конференций:

6. Гарипов, Р.Р. Исследование влияния термохимической обработки на структуру одностенных углеродных нанотрубок / Р.Р. Гарипов, С.М. Хантимеров, Н.М. Сулейманов и др. // Новые материалы и перспективные технологии: Материалы четвертого междисциплинарного научного форума с международным участием, Москва, С 27 по 30 ноября 2018 г. – Россия, 2019 г. – С. 120–124 (вклад соискателя – 40%).

7. Гарипов, Р.Р. Исследование влияния функционализации углеродных нанотрубок на электропроводящие свойства полимерного композита на их основе / Р.Р. Гарипов, С.М. Хантимеров, Н.М. Сулейманов и др. // Новые материалы и перспективные технологии: Материалы пятого междисциплинарного научного форума с международным участием, Москва, 30 октября-1 ноября 2019 г. – Россия, 2019 г. – С. 99-104 (вклад соискателя – 40%).

8. Гарипов, Р.Р. Исследование электропроводящих и экранирующих свойств композитов на основе эпоксидной смолы и функционализированных углеродных нанотрубок / Р.Р. Гарипов, С.М. Хантимеров, Н.М. Сулейманов // Тинчуринские чтения – 2020: Энергетика и цифровая трансформация: Материалы международной молодежной научной конференции, Казань, 28-29 апреля 2020 г. – Россия, 2020 г. – С. 307-310 (вклад соискателя – 40%).

9. Гарипов, Р.Р. Электрические свойства композиционного материала на основе углеродных нанотрубок и эпоксидной смолы, отвержденного в электрическом поле / Р.Р. Гарипов, С. Г. Львов, С. М. Хантимеров, и др. // Казанский физико-технический институт имени Е.К Завойского. Ежегодник. – 2022. – Т. 2021. – С. 78-82 (вклад соискателя – 40%).

10. Khantimerov, S.M. Electrical properties of low-doped carbon nanotubes/epoxy resin composite material cured in an electric field / S.M. Khantimerov, R.R. Garipov, S.G. L`vov et al. // Advanced Carbon Nanostructures (ACNS): Book of Abstracts of the 15th International Conference, Saint-Petersburg, 28 June- 2 July 2021.– Russia, 2021. – P. 127 (вклад соискателя – 40%).

11. Электропроводность композиционных материалов на основе полимеров, легированных углеродными нанотрубками / Р.Р. Гарипов, С.М. Хантимеров, С.Г. Львов и др. // Фазовые переходы и неоднородные состояния в оксидах: Материалы международного семинара, Казань, 4-8 июля 2022 г. – Россия, 2022 г. – С. 84 (вклад соискателя – 40%).

В перечисленных работах Гариповым Р.Р. лично получены следующие результаты:

– в работах [1, 3-11] были разработаны методики обработки углеродных нанотрубок и их введения в полимерную матрицу для получения электропроводящих композиционных материалов и изготовлены все образцы функционализированных углеродных нанотрубок и композиционных материалов на их основе;

– в работах [1-2, 5-6] был проведен анализ дифрактограмм, полученных методом рентгеноструктурного анализа, исходных и обработанных углеродных нанотрубок и сделаны выводы об изменении фазового состава образцов и изменении межплоскостного расстояния между стенками нанотрубок. Автор принимал участие в анализе дифрактограмм, в обсуждении полученных результатов.

– в работах [1, 5-6] был проведен анализ спектров комбинационного рассеяния света исходных и обработанных углеродных нанотрубок и определена степень структурных изменений, происходящих в образцах нанотрубок в процессе их термохимической обработки.

– в работах [3, 7] был проведен анализ спектров пропускания инфракрасного излучения в образцах исходных и обработанных углеродных нанотрубок и определены типы функциональных групп, формируемых на поверхности нанотрубок после их обработки в различных окислителях.

– в работах [1, 3, 5-8] было исследовано влияние способов обработки углеродных нанотрубок на электропроводящие свойства композиционных материалов на их основе и установлено, что в зависимости от состава окислителя электропроводность композиционного материала может быть выше или ниже в несколько раз по сравнению с электропроводностью образцов на основе необработанных УНТ.

– в работах [4, 9-10] были исследованы электрические свойства композиционного материала на основе функционализированных углеродных нанотрубок и эпоксидной смолы, отвержденного в постоянном и переменном электрических полях. Определены динамические характеристики электропроводности при приложении постоянного электрического поля в процессе отверждения. Установлено, что при увеличении напряженности внешнего электрического поля происходит улучшение электропроводящих свойств композиционного материала. Установлено, что переменное электрическое поле более эффективно при создании перколяционной структуры в материале. Установлено, что повышение электропроводности композиционного материала во внешнем электрическом поле достигается за счет перераспределения углеродных нанотрубок и их переориентации вдоль направления электрического поля, а также за счет снижения контактного сопротивления между нанотрубками в перколяционном канале за счет агломерирования. Автор изготовил специальные ячейки для отверждения образцов композиционного материала, провел эксперименты и исследовал электропроводящие свойства полученных образцов, участвовал в обсуждении полученных результатов.

– в работе [11] были исследованы концентрационные и температурные зависимости электропроводности образцов композиционного материала на основе эпоксидной смолы ЭД-20 и углеродных нанотрубок. Из концентрационной зависимости электропроводности был определен порог перколяции композиционного материала, который составил 0,006 вес.%. Из температурных зависимостей электропроводности было установлено, что перенос носителей заряда в композиционном материале осуществляется по механизму туннелирования индуцированного флуктуациями напряжения на туннельных переходах. Автор изготовил все образцы, исследовал четырех зондовым методом электропроводность образцов при комнатной температуре

и описал концентрационные зависимости электропроводности и температурные зависимости электропроводности, участвовал в обсуждении полученных результатов.

Все основные положения и результаты, выносимые на защиту отражены в публикациях автора: по главе 3 – в [1-3, 5-7], по главе 4 – в [3, 5-8], – по главе 5 в [4, 9-11].

В диссертационной работе не выявлено использования материалов или отдельных результатов без ссылок на автора или источник заимствования, включая работы, выполненные соискателем лично и/или в соавторстве.

8. Апробация работы

Основные результаты работы обсуждались в виде устных и стендовых докладов на Международных и Российских конференциях, форумах и симпозиумах: четвертый и пятый междисциплинарный научный форум с международным участием «Новые материалы и перспективные технологии» (Москва, 2018, 2019), Международная молодежная научная конференция «Тинчуринские чтения – 2020: Энергетика и цифровая трансформация» (Казань, 2020), Международная научная конференция «Advanced Carbon NanoStructures» (Санкт-Петербург, 2021), Международный семинар «Фазовые переходы и неоднородные состояния в оксидах» (Казань, 2022).

9. Ценность научных работ соискателя

Ценность научных работ соискателя состоит в том, что в них изложены следующие основные результаты диссертации:

- оригинальные методики обработки углеродных нанотрубок и их равномерного распределения в полимерной матрице для получения электропроводящих полимерных композиционных материалов;
- новые экспериментальные результаты о влиянии условий обработки углеродных нанотрубок на электропроводящие свойства композиционных материалов на их основе.

10. Характер результатов

Характер результатов диссертации соответствует п. 9 Положения о присуждении ученых степеней ВАК Министерства науки и высшего образования РФ.

11. Выводы

Диссертация Гарипова Р.Р. на тему «Исследование структуры и электрофизических свойств композитов на основе полимерных материалов и углеродных наноструктур» является законченной научно-квалификационной работой, выполненной на актуальную тему, в которой содержится решение следующих задач: разработка методик обработки углеродных нанотрубок и получения на их основе электропроводящих полимерных композиционных материалов; установление влияния различных окислительных составов на структуру углеродных нанотрубок и электропроводность композиционных материалов на их основе; исследование электропроводящих свойств композиционных материалов и установление порога перколяции; исследование температурных зависимостей электропроводности и установление механизмов переноса носителей заряда; установление влияния внешних электрических полей, прикладываемых в процессе формирования композиционного материала, на электропроводящие свойства композита. Решение указанных задач имеет значение для понимания механизмов формирования композиционных материалов на основе полимеров и углеродных нанотрубок и имеет существенное значение для создания токопроводящих, антистатических и экранирующих материалов и покрытий.

Диссертация обобщает самостоятельные исследования автора, обладает внутренним единством, содержит новые научные результаты и положения, выдвигаемые на защиту, свидетельствует о личном вкладе автора в науку. При выполнении диссертационной работы Гарипов Ранис Рамисович проявил себя зрелым научным работником, способным ставить и решать сложные теоретические и практические задачи.

Работа соответствует критериям Положения о присуждении ученых степеней Российской Федерации, предъявляемым к диссертациям на соискание ученой степени кандидата наук, включая требования п. 14.

Диссертация «Исследование структуры и электрофизических свойств композитов на основе полимерных материалов и углеродных наноструктур» Гарипова Раниса Рамисовича рекомендуется к защите на соискание ученой степени кандидата физико-математических наук по специальности 1.3.11 «Физика полупроводников».

Заключение оформлено на основании протокола заседания научной сессии Ученого совета от 19.10.2022 г. (пр. № 30) рецензентом по диссертации, назначенным Ученым советом КФТИ – обособленного структурного подразделения ФИЦ КазНЦ РАН, Файзрахмановым И.А. и принято на заседании научной сессии Ученого совета 18.10.2023 г. (пр. №27).

Присутствовало на заседании 15 членов Ученого совета. Результаты голосования: «за» – 15 чел., «против» – 0 чел., «воздержалось» – 0 чел., протокол №27 от «18» октября 2023 г.



Файзрахманов Ильдар Абдулкабирович

д.ф.-м.н., г.н.с.

КФТИ – обособленное структурное
подразделение ФИЦ КазНЦ РАН.



Гаврилова Татьяна Павловна

к.ф.-м.н., Ученый секретарь

КФТИ – обособленное структурное
подразделение ФИЦ КазНЦ РАН.

Файзрахманов Ильдар Абдулкабирович: доктор физико-математических наук, главный научный сотрудник
Казанский физико-технический институт им. Е.К. Завойского - обособленное структурное подразделение Федерального государственного бюджетного учреждения науки «Федеральный исследовательский центр «Казанский научный центр Российской академии наук»,
420029, Республика Татарстан, г.Казань, ул. Сибирский тракт, д. 10/7
Тел.: +7(843) 272-12-41, e-mail: fiak@kfti.knc.ru

Гаврилова Татьяна Павловна: кандидат физико-математических наук, старший научный сотрудник
Казанский физико-технический институт им. Е.К. Завойского - обособленное структурное подразделение Федерального государственного бюджетного учреждения науки «Федеральный исследовательский центр «Казанский научный центр Российской академии наук», ученый секретарь
420029, Республика Татарстан, г.Казань, ул. Сибирский тракт, д. 10/7
Тел.: +7(843) 231-90-86, e-mail: t.gavrilova@knc.ru

Калачев Алексей Алексеевич: доктор физико-математических наук, член-корреспондент Российской академии наук, доцент
Федеральное государственное бюджетное учреждение науки «Федеральный исследовательский центр «Казанский научный центр Российской академии наук», директор
420111, Республика Татарстан, г.Казань, ул. Лобачевского, д. 2/31
Тел.: +7(843) 231-90-00, e-mail: a.kalachev@knc.ru