ОТЗЫВ

официального оппонента **Дьячковой Татьяны Петровны** на диссертационную работу **Романова Никиты Сергеевича** «Высокотеплопроводные полимерные композиционные наноматериалы на основе эксфолиированных нанолистов нитрида бора и графита», представленной на соискание ученой степени кандидата технических наук по специальности 2.6.6. Нанотехнологии и наноматериалы (технические науки)

Актуальность темы диссертации.

Одной из ключевых проблем современной микроэлектроники и силовой энергетики является эффективный отвод тепла от работающих элементов. Повышение мощности устройств при одновременной миниатюризации приводит к резкому возрастанию тепловых потоков, что требует поиска новых высокоэффективных решений. Перспективным направлением здесь служат полимерные композиты с анизотропными свойствами, используемые в качестве термопрокладок для заполнения зазоров между теплонагруженными компонентами и радиаторами.

Функциональными наполнителями для таких композитов могут являться слоистые частицы гексагонального нитрида бора и графита, обладающие собственной высокой теплопроводностью. Для получения структур с увеличенным аспектным соотношением, необходимым для формирования проводящих путей при малом содержании добавки, требуется предварительная эксфолиация исходного сырья. Обработка ультразвуком в жидкой среде даёт возможность расщеплять объёмные частицы на тонкие нанолисты. Введение таких анизометрических элементов в полимерную матрицу обеспечивает снижение порога перколяции, рост теплопроводности и улучшение анизотропии готового композита. При этом существующие технологические схемы самой ультразвуковой обработки, как правило, характеризуются невысокими выходом продукта и производительностью, что заметно ограничивает их масштабируемость.

Таким образом, диссертационная работа Романова Н.С., направленная как на создание эффективных теплопроводящих композитов на основе эксфолиированных наполнителей, так и на совершенствование метода получения слоистых частиц гексагонального нитрида бора и графита, безусловно, является актуальной и имеет важное научно-прикладное значение.

Научная новизна результатов и выводов.

Диссертационная работа Романова Н.С. содержит ряд результатов, которые, безусловно, обладают научной новизной и представляют интерес для специалистов в области материаловедения и нанотехнологий. В ходе выполнения работы впервые:

- получены суспензии нанолистов нитрида бора с концентрацией до 3,3 г/л и выходом до 10% в водно-спиртовых средах, а также нанолистов графита с концентрацией

до 1,4 г/л и выходом до 14% в этаноле, что является значимым достижением для жидкофазной эксфолиации в «зелёных» растворителях;

- определены параметры растворимости Хансена для нанолистов нитрида бора и эксфолиированного графита, полученных методом ультразвуковой эксфолиации, а также установлены оптимальные интервалы составов водно-спиртовых сред и рассчитаны термодинамические параметры процесса эксфолиации, что углубляет теоретические представления о механизмах жидкофазного расслаивания слоистых кристаллов;

- установлены зависимости выхода и концентрации нанолистов нитрида бора и графита от состава дисперсионной среды, начальной концентрации и продолжительности эксфолиации, что создаёт основу для целенаправленного управления процессом получения 2D-материалов;

- обнаружено синергетическое повышение теплопроводности силиконовых композитов в присутствии смеси частиц модификатора с различной дисперсностью. Доказано, что добавление 5% нанолистов к микронным частицам нитрида бора приводит к образованию эффективных теплопроводящих путей за счет того, что нанолисты выполняют роль «мостиков», снижая термическое сопротивление на границах раздела микрочастица–матрица и заполняя пустоты между ними. Важно, что установлен немонотонный характер этой зависимости: при превышении 10% содержания нанолистов синергетический эффект сменяется снижением теплопроводности, что свидетельствует о конкуренции между процессами образования «мостиков» и агрегации нанолистов.

Теоретическая и практическая значимость работы.

Теоретическая значимость работы Романова Н.С. заключается в углублении фундаментальных представлений о процессе жидкофазной ультразвуковой эксфолиации слоистых кристаллов. Автором рассчитаны параметры растворимости Хансена для нанолистов нитрида бора и эксфолиированного графита, что позволило научно обосновать выбор оптимальных составов водно-спиртовых дисперсионных сред. Проведённая оценка термодинамических параметров (энтальпии, энтропии и энергии Гиббса смешения) создаёт основу для прогнозирования эффективности эксфолиации в различных средах. Установленные зависимости выхода и концентрации нанолистов от состава среды, начальной концентрации и продолжительности процесса расширяют понимание кинетических закономерностей ультразвуковой эксфолиации и могут служить ориентиром для дальнейших исследований в этой области.

Практическая значимость оппонируемой диссертационной работы определяется созданием полимерных композиционных материалов с уникальным комплексом тепло- и электрофизических свойств. Полученные силиконовые композиты на основе графита и нитрида бора могут найти применение в качестве эффективных термоинтерфейсов для охлаждения современных теплонагруженных электронных устройств. Особого внимания заслуживает показанный в работе синергетический эффект при использовании смешанного по дисперсному составу наполнителя (комбинация микрочастиц и

нанолистов). Этот подход открывает практический путь к дальнейшему повышению теплопроводности композитов без значительного увеличения содержания модификатора, что важно для сохранения технологичности и механических свойств материалов.

Результаты работы могут быть использованы при разработке новых термоинтерфейсных материалов для микроэлектроники, силовой электроники и светодиодной техники, где требования к теплопроводности и диэлектрическим характеристикам постоянно возрастают. Предложенные в работе технологические решения (ультразвуковая эксфолиация в водно-спиртовых средах, оптимизация состава смешанного наполнителя) имеют потенциал для масштабирования и внедрения в промышленное производство термопрокладок.

Основное содержание работы

Диссертация состоит из введения, четырех глав, заключения, перечня сокращений и условных обозначений, списка использованной литературы. Общий объем работы 143 страницы, включая 54 рисунка, 13 таблиц, список литературы из 227 наименований.

Во введении обоснована актуальность работы, сформулированы цели исследования, изложена научная новизна и практическая значимость.

В первой главе обобщены современные представления о проблемах отвода тепла при эксплуатации электронных устройств; рассмотрены основные факторы, влияющие на коэффициент теплопроводности полимерных композитов; дан обзор способов получения полимерных композитов с контролируемой анизотропией свойств; рассмотрена термодинамика процесса жидкофазной ультразвуковой эксфолиации; описано влияние параметров УЗ эксфолиации на свойства получаемых суспензий и частиц.

Во второй главе изложены методические основы определения параметров растворимости Хансена (HSP) слоистых кристаллов, приведены методики получения суспензий нанолистов нитрида бора и графита, полимерных композитов на основе микро- и/или нанолистов, а также использованные методы исследования.

Третья глава работы посвящена определению HSP слоистых кристаллов, на основе которых был установлен оптимальный состав водно-спиртовой среды для проведения ультразвуковой эксфолиации, составивший 66,7 об. % этанола в воде, и была произведена оценка термодинамических параметров процесса эксфолиации. Были определены оптимальные продолжительность эксфолиации (24 часа) и исходная концентрация слоистого материала (10 г/л).

Разработанная технология позволила достичь выхода нанолистов нитрида бора 10 % в системе вода/этанол с латеральными размерами и толщиной большинства нанолистов 650 нм и 25 нм соответственно. Для нанолистов графита удалось достичь выхода 14 % в этаноле при латеральных размерах большинства частиц 150 и 450 нм и толщине 40 нм.

В четвертой главе приведено исследование влияния природы полимерной матрицы и способа подготовки наполнителя на коэффициент теплопроводности ПКМ. Наибольших значений коэффициента теплопроводности при низких и средних

наполнениях удалось достичь при использовании силикона марки 1130 и эксфолиированных частиц.

Исследованы концентрационные зависимости коэффициента теплопроводности ПКМ на основе графита и h-BN, а также диэлектрической проницаемости, тангенса угла диэлектрических потерь, объемного сопротивления ПКМ на основе h-BN, которые составили 3,3, 0,02 и > 10^9 Ом·см соответственно при максимальном содержании h-BN. Для графитовых пленок коэффициент теплопроводности составил 3,5/63 Вт/м·К, для пленок на основе нитрида бора 2,9/5,6 Вт/м·К.

Было показано, что использование нанолистов нитрида бора и графита в количестве 5 об. % от общего объема наполнителя позволяет увеличить коэффициенты теплопроводности для графитовых пленок на 16 % (4,1/72 Вт/м·К) и пленок на основе нитрида бора на 23 % (3,6/6,9 Вт/м·К)

В заключении диссертационной работы сформулированы основные выводы и результаты проведенного научного исследования, а также приведены рекомендации и перспективы дальнейшей разработки темы.

По содержанию работы имеются следующие вопросы и замечания:

1. На стр. 52 работы представлено изображение эффекта Тиндаля, наблюдаемого в суспензии нанолистов нитрида бора в этаноле. Это свидетельствует лишь о присутствии в системе частиц, рассеивающих свет, но не об их наноразмерности и агрегативной стабильности во времени. Какими экспериментальными данными подтверждалось, что полученные суспензии ННБ и ЭГ сохраняют свои свойства длительное время (например, в течение нескольких дней или недель), что необходимо для их дальнейшего использования в качестве наполнителя? Проводились ли измерения концентрации или размера частиц с течением времени?

2. При проведении эксперимента для определения оптимальной дисперсионной среды использовалось центрифугирование суспензий при 5000 об/мин, а для получения конечного продукта – при 3000 об/мин. Поскольку скорость центрифугирования влияет на фракционный состав суспензии, было бы полезно пояснить, чем обусловлена эта разница, и как она сказывается на воспроизводимости и масштабируемости технологии.

3. В методической части использован термин «рентгеноструктурный анализ», тогда как по фактическому содержанию (идентификация фаз, оценка размеров кристаллитов) проведён рентгенофазовый анализ.

4. Сушка суспензий эксфолиированных частиц при 100 °С для получения порошков, которые затем используются для приготовления ПКМ, могла приводить к агрегации нанолистов. Как оценивался данный фактор?

5. В работе утверждается, что параметры растворимости Хансена для нанолистов нитрида бора и эксфолиированного графита “близки”, что объясняет схожесть их поведения при эксфолиации. Однако разница по водородной составляющей (δH) составляет 4,1 $МПа^{1/2}$, что в теории Хансена является существенным расхождением. В

связи с этим было бы целесообразно привести статистические критерии значимости, либо использовать более осторожную формулировку.

6. В заключительном выводе говорится о "температурной стабильности" теплофизических свойств, однако из представленных данных следует, что температуропроводность снижается на 25% при нагреве до 100 °С. Как определяется "стабильность" в данном контексте? Не является ли это снижение существенным для практического применения термоинтерфейса, и как оно соотносится с требованиями к стабильности свойств в рабочем диапазоне температур электронных устройств?

7. Сравнение результатов автора диссертационной работы с литературными данными вызывает ряд вопросов. Например, сравнение концентрации нанолистов, полученных в разных по химической природе системах (водно-спиртовая среда vs моноэтаноламин; этанол vs N-метилпирролидон), не вполне корректно без экспериментальной проверки в идентичных условиях. Во-вторых, утверждение о превосходстве полученных значений теплопроводности (5,5 и 63 Вт/м·К) нуждается в уточнении, поскольку в литературе существуют работы с более высокими значениями (для BN-композитов до 10 Вт/м·К, для графеновых термоинтерфейсов более 140 Вт/м·К). Неясно, по каким критериям отбирались литературные данные для сравнения и почему исключены работы с использованием ПАВ, позволяющих достигать более высоких концентраций.

Сделанные замечания не влияют на общую положительную оценку диссертационной работы. Достоверность полученных автором результатов подтверждается использованием современных методов исследования, воспроизводимостью и хорошей согласованностью с литературными данными. Основные выводы диссертации обоснованы и логично вытекают из содержания работы.

Автореферат полностью отражает содержание диссертации. Результаты работы докладывались на всероссийских и международных конференциях. По теме диссертации опубликовано 16 научных работ, в том числе 5 статей в изданиях, индексируемых в международной базе Scopus.

По своему содержанию диссертационная работа Романова Н.С. соответствует паспорту научной специальности 2.6.6. Нанотехнологии и наноматериалы в части направлений исследований: п.1.1 «Технологические и экспериментальные исследования процессов получения наноматериалов и их обработки, в том числе посредством формирования наноструктур на подложках, объёмного модифицирования расплавов, пластической деформации, консолидации нанопорошков, модифицирования поверхности материалов, облучения ускоренными частицами, термической и термомеханической обработки; разработка технологий и оборудования», п. 1.2 «Исследование влияния параметров элементов структуры на свойства наноматериалов», п.1.3 «Исследование фазовых равновесий, фазовых переходов, поверхностных явлений в наноматериалах» и п.1.5 «Исследование взаимосвязи химического и фазового составов, структурного

состояния с физическими, механическими, химическими, технологическими, эксплуатационными и другими свойствами наноматериалов».

С точки зрения актуальности, научной новизны, теоретической и практической значимости диссертация Романова Никиты Сергеевича на тему «Высокотеплопроводные полимерные композиционные наноматериалы на основе эксфолиированных нанолистов нитрида бора и графита» соответствует требованиям Положения о порядке присуждения учёных степеней в федеральном государственном бюджетном образовательном учреждении высшего образования «Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева», утвержденного приказом и.о. ректора РХТУ им. Д.И. Менделеева от 14.09.2023 г. № 103 ОД, а ее автор, **Романов Никита Сергеевич**, заслуживает присуждения ему учёной степени кандидата технических наук по специальности 2.6.6. Нанотехнологии и наноматериалы.

Официальный оппонент:
профессор кафедры «Техника и технологии производства нанопродуктов»
федерального государственного бюджетного образовательного
учреждения высшего образования
«Тамбовский государственный технический университет»,
доктор химических наук (02.00.04 – Физическая химия),
профессор
Дьячкова Татьяна Петровна

«19» августа 2026 г.

Тел.: 8 4752 635598,
e-mail: dyachkova_tp@mail.ru

ПОДПИСЬ ЗАВЕРЯЮ
УЧЕНЫЙ СЕКРЕТАРЬ ТГТУ
Г.В. Мозгова
«19» августа 2026 г.

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Тамбовский государственный технический университет»
Адрес: 392000, г. Тамбов, ул. Советская, д. 106/5, пом. 2
Телефон: +7 (4752) 63-10-19
Электронная почта: tstu@tstu.ru