УТВЕРЖДАЮ
Проректор по науке и инновациям
ФГАОУ ВО НИТУ МИСИС
доктор технических наук, профессор
_____М.Р. Филонов
«_3_» августа 2026 г.

ОТЗЫВ

ведущей организации – Федерального государственного автономного образовательного учреждения высшего образования «Национальный исследовательский технологический университет «МИСИС» на диссертационную работу Романова Никиты Сергеевича «Высокотеплопроводные полимерные композиционные наноматериалы на основе эксфолиированных нанолистов нитрида бора и графита», представленную на соискание учёной степени кандидата технических наук по специальности 2.6.6 Нанотехнологии и наноматериалы (технические науки).

Актуальность выбора темы диссертационной работы

В настоящее время, повышенное внимание уделяется созданию новых конструкционных и функциональных полимерматричных композиционных материалов, что обусловлено возможностью получения на их основе новых энергоэффективных конструкций, сочетающих малый вес с высокой несущей способностью, возможностью получать при этом заданные тепловые и электрические характеристики. Активное развитие микроэлектроники и систем накопления и хранения энергии требует материалов, которые сочетали бы в себе высокие значения тепло- электропроводности с химической и радиационной стойкостью, при обеспечении заданного уровня упруго-прочностных характеристик.

Востребованными в разрабатываемых в настоящий момент системах накопления и хранения энергии, таких как суперконденсаторы, редокс-системы, являются токосъемные пластины, обладающие высокой электропроводностью и химической стойкостью. Применяемые для этих целей в качестве токосъемных пластины мелкозернистого изотропного графита, обладают недостаточным ресурсом из-за протекания процессов интеркаляции, приводящей к падению проводимости и ухудшению прочностных характеристик, гибкие элементы на основе терморасширенного графита обладают недостаточной проводимостью и нестабильностью характеристик в процессе эксплуатации, поэтому активно ведутся исследования и разработки новых материалов,

которые сочетали бы высокую тепло и электропроводность с высокой теплостойкостью и химической стойкостью.

Наряду с системами хранения энергии, новые тепло- и электропроводящие полимерматричные композиционные материалы требуются при создании миниатюрных электронных устройств, повышение плотности упаковки элементов в которых приводит к значительному тепловыделению и локальному разогреву, что снижает ресурс работы и отказоустойчивость их работы. Для применения в электронной технике материалы должны одновременно обладать высокой теплопроводностью и быть диэлектриками, что может быть обеспечено за счет использования ограниченного числа наполнителей, одним из наиболее широко применяемых в этом качестве является гексагональный нитрид бора.

Использование в качестве наполнителей при создании тепло- и электропроводящих композиций частиц графита и нитрида бора с различной геометрией и размерами частиц, создание многоуровневых по наполнению систем является актуальной научно-технической задачей, на решение которой направлена представленная диссертационная работа Романова Никиты Сергеевича «Высокотеплопроводные полимерные композиционные наноматериалы на основе эксфолиированных нанолистов нитрида бора и графита».

Значимость полученных автором диссертации результатов

Научная значимость работы заключается в следующем:

- Определены параметры растворимости Хансена для нанолистов нитрида бора и графита, полученных методом ультразвуковой эксфолиации. Определены оптимальные интервалы составов водно-спиртовых сред для проведения процесса ультразвуковой эксфолиации, а также термодинамические параметры (изменение энтропии смешения, энтальпии смешения и энергии Гиббса смешения) процесса эксфолиации.

- Установлены зависимости выхода и концентрации нанолистов нитрида бора и графита от состава водно-спиртовой дисперсионной среды, начальной концентрации слоистого кристалла и продолжительности эксфолиации.

- Получены суспензии нанолистов нитрида бора концентрации до 3,3 г/л с выходом до 10% в водно-спиртовых средах и нанолистов графита концентрацией до 1,4 г/л с выходом до 14% в этаноле, что превосходит лучшие опубликованные данные, которые составляют 1,86 г/л для нанолистов нитрида бора в смеси моноэтаноламин/вода и 1,0 г/л для нанолистов графита в N-метил-2-пирролидоне.

- С использованием полученных суспензий изготовлены образцы полимерных композиционных материалов на основе графита с коэффициентом теплопроводности более 63 Вт/м·К при анизотропии коэффициента теплопроводности до 18.

- С использованием полученных суспензий изготовлены образцы диэлектрических полимерных композиционных материалов на основе нитрида бора и с коэффициентом теплопроводности более 5,5 Вт/м·К с диэлектрической проницаемостью менее 3,3 и

тангенсом угла диэлектрических потерь менее 0,02. Свойства разработанных материалов превосходят лучшие опубликованные литературные данные.

- Показано, что теплофизические свойства материалов со смешанными наполнителями выше, чем материалов, полученных с использованием только микро- или наночастиц, при этом максимальному коэффициенту теплопроводности 72 Вт/м·К для пленок силикон/графит и 6,9 Вт/м·К для пленок силикон/нитрид бора соответствует содержание нанолистов 5 % от общего объема наполнителя.

Практическая значимость полученных результатов.

Показана возможность получения высококонцентрированных суспензий нанолистов нитрида бора и графита с помощью эксфолиации в ультразвуковой ванне с выходом до 10-14%. Наиболее высокого выхода удалось достичь при продолжительности эксфолиации 24 часа, исходной концентрации частиц 10 г/л в этаноле для графита и в смеси вода/этанол для нитрида бора, что превосходит лучшие опубликованные данные.

Рассчитаны параметры растворимости Хансена для нанолистов нитрида бора и графита. На основе полученных значений определены оптимальные интервалы составов водно-спиртовых сред для проведения процесса ультразвуковой эксфолиации, а также термодинамические параметры процесса эксфолиации (изменение энтропии смешения, энтальпии смешения и энергии Гиббса смешения).

Показано, что использование графита и нитрида бора, в т.ч. с добавлением нанолистов, в качестве наполнителя позволяет получить наполненные силиконы с уникальным комплексом тепло- и электрофизических свойств, что открывает пути для использования их в качестве термоинтерфейсов для охлаждения современных теплонагруженных электронных устройств.

Обоснованность и достоверность результатов, полученных в диссертационной работе, подтверждаются применением системного подхода к исследованиям и использованием современных стандартизованных экспериментально-аналитических методов испытаний, использованием аттестованного научно-исследовательского и технологического оборудования. Согласование полученных данных с литературными источниками и результатами других авторов также служит подтверждением надежности и валидности проведенных исследований.

Оценка содержания диссертации

Диссертационная работа структурирована следующим образом: Введение — вводная часть, в которой обосновывается актуальность темы, формулируются цели и задачи исследования. Четыре основных главы — каждая из глав посвящена отдельному аспекту исследования. В них подробно рассматриваются теоретические и практические вопросы, описываются методы, использованные в работе, анализируются результаты экспериментов, а также проводятся сопоставления с данными из литературы. Заключение — краткий итог работы, подведение итогов и формулирование рекомендаций на основе полученных данных. Общий объем диссертационной работы составляет 143 страницы, включая 54 рисунка и 13 таблиц. Список литературы — включает 227 наименований материалов, использованных в процессе написания диссертации, что подчеркивает глубину и разнообразие проанализированных материалов.

В первой главе выполнен анализ опубликованных материалов по теме диссертации. В анализе обобщены современные представления о проблемах отвода тепла при эксплуатации электронных устройств; рассмотрены основные факторы, влияющие на коэффициент теплопроводности ПКМ; дан обзор способов получения анизотропных ПКМ; рассмотрена термодинамика процесса жидкофазной УЗ эксфолиации; описано влияние параметров УЗ эксфолиации на свойства получаемых суспензий и частиц.

Обзор является весьма полным и хорошо отражает современное состояние изучаемой проблемы. Следует отметить, что большая часть рассмотренных статей является публикациями в высокорейтинговых изданиях, поэтому обзор диссертации представляет собой самостоятельную ценность. По итогам обзора были сформулированы основные задачи и направления проведения исследования.

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

Представлены методики получения образцов композиционных материалов с использованием синтезированных наночастиц. Рассмотрены методы исследования структуры и свойств полученных частиц и материалов на их основе.

В третьей главе приведены результаты определения параметров растворимости Хансена для слоистых кристаллов и определения параметров для проведения эффективной УЗ эксфолиации h-BN и графита, разработан общий метод получения нанолистов слоистых кристаллов в водной, спиртовой и водно-спиртовой среде, определены технологически оптимальные состав ДС, продолжительность эксфолиации и исходная концентрация слоистого кристалла.

Произведена оценка и анализ термодинамических параметров процесса эксфолиации.

В четвертой главе приведены результаты исследования взаимосвязи природы полимерной матрицы и способа подготовки наполнителя на коэффициент теплопроводности ПКМ. 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. Представлены зависимости коэффициента теплопроводности от состава смешанного наполнителя на основе смеси микрочастиц и нанолистов. Установлены температурные зависимости температуропроводности полученных ПКМ.

Выводы диссертации представляют собой логическое обобщение всех проведенных экспериментов и анализа данных, систематизируют полученные результаты, подчеркивая ключевые достижения исследования.

Отмечено, что закономерности эксфолиации h-BN и графита во многом являются общими, что можно объяснить близкими поверхностными свойствами нитрида бора и эксфолиированного графита. В то же время меньшая полярность связей ЭГ способствует его успешной эксфолиации в менее полярных жидкостях и худшей эксфолиации в полярных по сравнению с ННБ.

Показано, на основе оценки термодинамических параметров процесса ультразвуковой эксфолиации, что эксфолиация h-BN в водной и водно-спиртовых средах термодинамически выгодна и увеличение исходной концентрации h-BN приводит к увеличению концентрации частиц после центрифугирования, в то время как для эксфолиации графита необходим подвод энергии извне для протекания процесса, что объясняет более заметную фрагментацию частиц.

Выбранные на основании выполненных исследований смеси вода/этанол в объемном соотношении 2/1 в качестве дисперсионной среды при ультразвуковой эксфолиации h-BN позволяет получить суспензии ННБ с высоким выходом (8-10 %) с латеральными размерами ≈650 нм и толщиной менее 25 нм.

Использование водно-спиртовых смесей в качестве дисперсионной среды при ультразвуковой эксфолиации графита не приводит к образованию стабильных суспензий ЭГ вследствие их низкой агрегативной устойчивости. Максимального выхода ЭГ (14 %) удается достичь при использовании этанола в качестве ДС при концентрации графита 10 г/л. Полученные частицы ЭГ имеют бимодальное распределение по латеральным размерам с максимумами 150 и 450 нм и толщину не более 40 нм.

Использование частиц h-BN в качестве наполнителя позволяет получать ПКМ с высокими диэлектрическими характеристиками, а использование графита – высокотеплопроводные ПКМ с высокой анизотропией коэффициента теплопроводности (18 при коэффициенте теплопроводности в плоскости ориентации частиц 63 Вт/м·К, что превосходит большинство металлов).

Соответствие содержания диссертации указанной специальности

Диссертационная работа соответствует пунктам № 1, 2, 3 и 5 направления исследования «Металлургия и материаловедение» научной специальности 2.6.6. «Нанотехнологии и наноматериалы» (технические науки):

пункт 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.

пункт 2 – Исследование влияния параметров элементов структуры на свойства наноматериалов.

пункт 3 – Исследование фазовых равновесий, фазовых переходов, поверхностных явлений в наноматериалах.

пункт 5 – Исследование взаимосвязи химического и фазового составов, структурного состояния с физическими, механическими, химическими, технологическими, эксплуатационными и другими свойствами наноматериалов.

Замечания по диссертационной работе.

По диссертационной работе можно сделать ряд замечаний:

1. В работе получены высоконаполненные дисперсными частицами композиционные материалы, для которых известно, что физико-механические характеристики значительно падают с ростом степени наполнения. Это делает возможным ситуацию, когда полученные материалы обладая выдающимися значениями тепловых и электрических свойств могут оказаться не применимыми в силу незначительной прочности. В диссертационном исследовании оценки прочностных характеристик не представлены.

2. Для полученных образцов композиционных материалов не представлены данные сканирующей электронной микроскопии, которые позволили бы объяснить вопросы, связанные с формированием проводящих сеток и причинах возникновения анизотропии.

3. В работе есть ряд неточностей в оформлении и представлении полученных результатов. На рисунках 25, 27, 44-46, 48-52 не показаны доверительные интервалы для представленных данных. На части рисунков (рисунки 47, 49, 51) экспериментальные точки связаны не линиями тренда, а просто соединены между собой, и такие зависимости в тексте работы не рассмотрены.

Заключение

Указанные замечания не затрагивают сути сформулированных выводов и выносимых на защиту положений, а также не влияют на общее положительное впечатление от диссертации, которая демонстрирует глубокое понимание темы и значительный вклад в научную область. Работа заслуживает высокой оценки благодаря четко поставленной цели и задачам, логичной структуре и изложению результатов, а также их значимости для науки и практики, включая перспективы практического использования и формирование направлений дальнейших исследований.

В диссертации на основании выполненной автором оценки термодинамических параметров процесса ультразвуковой эксфолиации h-BN и графита в различных средах и проведенных экспериментальных исследований определены оптимальные условия и режимы процессов эксфолиации обеспечивающих получение суспензий с высоким выходом наночастиц. Полученные суспензии были использованы при получении полимерных композиционных материалов с высокими диэлектрическими характеристиками (h-BN, объемное сопротивление более 10^9 Ом·см), а использование графита – высокотеплопроводные ПКМ с высокой анизотропией коэффициента теплопроводности 18 при коэффициенте теплопроводности в плоскости ориентации частиц 63 Вт/м·К, что превосходит большинство металлов.

Работа выполнена на высоком научном уровне, её результаты имеют важное прикладное значение и могут быть использованы в отраслях, требующих применения материалов с высокой теплопроводностью и электропроводностью. Результаты выполненных исследований, составившие диссертацию, в требуемом объеме опубликованы в авторитетных российских и международных научных журналах. Автореферат правильно и достаточно полно отражает содержание диссертации.

Диссертация Романова Никиты Сергеевича «Высокотеплопроводные полимерные композиционные наноматериалы на основе эксфолиированных нанолистов нитрида бора и графита» представляет собой законченную научно-квалификационную работу по уровню и содержанию, соответствующую требованиям Положения о порядке присуждения ученых 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», предъявляемым к диссертациям на соискание ученой степени кандидата технических наук.

Работа содержит новые знания и научно обоснованные технические решения, внедрение которых внесет существенный вклад в развитие экономики страны в сфере создания материалов для систем накопления и хранения энергии и материалов другого назначения.

Автор диссертации Романов Никита Сергеевич заслуживает присуждения ученой степени кандидата технических наук по специальности 2.6.6. Нанотехнологии и наноматериалы (технические науки).

Отзыв заслушан, обсужден и одобрен на заседании объединенного научно-технического семинара кафедры Физической Химии и Научно-исследовательского центра композиционных материалов НИТУ МИСИС, протокол №№17-25/26 от 1 июля 2026 года.

Присутствовало на заседании 14 человек.

Результаты голосования: «за» – 14; «против» – нет; «воздержалось» – нет.

Директор Института новых материалов, директор Научно-исследовательского центра композиционных материалов, доктор физико-математических наук, профессор — Калошкин Сергей Дмитриевич

Директор Научно-исследовательского центра композиционных материалов, доцент кафедры Физической Химии Кандидат технических наук — Степашкин Андрей Александрович

Сведения о ведущей организации:

Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Национальный исследовательский технологический университет «МИСИС» (ФГАОУ ВО НИТУ МИСИС), 119049, г. Москва, Ленинский пр., д. 4, стр. 1.
Тел. +7 (495) 955-00-32
e-mail: kancela@misis.ru
веб-сайт: https://misis.ru/