

ОТЗЫВ

официального оппонента Куропатова Вячеслава Александровича
доктора химических наук, ведущего научного сотрудника лаборатории
металлокомплексов с редокс-активными лигандами Института
металлоорганической химии им. Г. А. Разуваева Российской академии наук
на диссертацию Низамеевой Гулии Ривалевны «Ориентированные наносети
платины, полученные химическим осаждением на мицеллярном шаблоне, как
основа оптически прозрачных электропроводящих покрытий»,
представленную на соискание ученой степени кандидата химических наук по
специальности 1.4.4. Физическая химия

Композитные материалы давно и прочно заняли своё место в жизни человеческой цивилизации. Как правило, они создаются в стремлении преодолеть ограничения, накладываемые природой на свойства традиционно используемых материалов, совместить то, что ранее представлялось несовместимым. Без применения композитов уже невозможно сконструировать такие уже ставшие привычными для нашего восприятия изделия, как современный самолет, космический аппарат, автомобиль, бронежилет или хирургический имплант. Совершенно естественно, что современная электроника также не может обойтись без композитных материалов при создании компонентной базы.

Проблема конструирования прозрачных тонкоплёночных гибких проводящих покрытий весьма актуальна в современной электронике. Такие покрытия могут найти применение при создании тонких мониторов с изгибаемыми проекционными поверхностями, а также различных фотовольтаических и управляемых полупроводниковых устройств. Требования, предъявляемые к таким покрытиям, в случае классических материалов, как правило, являются взаимоисключающими, поскольку необходимо обеспечить одновременно высокую степень светопропускания и значительную электропроводность. Кроме того, во многих случаях необходимым свойством также является высокая гибкость такого покрытия.

В настоящее время широкое распространение получили прозрачные проводящие покрытия на основе оксидов металлов, в первую очередь, на основе оксида индия-олова (ИТО). Обладая рядом преимуществ, такие покрытия не лишены определённых недостатков, связанных, прежде всего с ограниченностью доступных ресурсов индия в добываемых полезных ископаемых, а также с высокой хрупкостью проводящих покрытий, получающихся на основе ИТО. Однозначно, что материалы, создаваемые на

базе ИТО, не могут удовлетворить потребности в гибких проводящих прозрачных плёнках.

На данный момент в качестве одних из наиболее перспективных гибких проводящих плёночных покрытий рассматриваются покрытия на основе металлических нанопроводов. Для таких систем крайне важным фактором является правильная организация проводящей структуры на поверхности подложки, позволяющая обеспечить одновременно приемлемый уровень проводимости и прозрачности покрытия. Использование самоорганизующихся на поверхности раздела фаз мицеллярных структур на основе ПАВ может стать неплохим решением проблемы формирования упорядоченных нанопроводов металлов непосредственно в момент синтеза. В литературе к настоящему моменту тема применения самоорганизующихся мицеллярных структур в качестве матрицы для нанопроводов металлов пока освещена незначительно.

Принимая во внимание изложенные факты, тему диссертации, представленной к защите Г. Р. Низамеевой, следует признать актуальной.

Диссертационная работа Г. Р. Низамеевой написана по традиционному плану, она изложена на 166 страницах машинописного текста и состоит из введения, литературного обзора, экспериментальной части, двух глав обсуждения результатов, заключения, а также списка цитируемой литературы (291 наименование). Диссертация включает 2 таблицы и 39 рисунков.

Во *введении* приведены убедительные формулировки актуальности темы, целей, основных задач и практической значимости диссертационной работы. Приводятся данные о научной новизне и методах исследований.

В *главе I* (литературный обзор) автор основательно, грамотно и подробно приводит и анализирует литературные данные об особенностях синтеза и изучения прозрачных плёночных проводящих покрытий. Рассматриваются преимущества и недостатки основных типов таких покрытий, как то: проводящие оксиды металлов, углеродные наноматериалы, металлические наносети.

В *главе II* (экспериментальная часть) автор тщательно и скрупулёзно описывает основные свойства исходных веществ и особенности проведения экспериментов, детали проведения пробоподготовки. Раскрываются подробности метода исследования процесса самоорганизации мицеллярного шаблона ПАВ, а также метода получения ориентированных наносетей платины путём химического осаждения из жидкой фазы. Представлены методики изучения их оптических, электрических, морфологических и структурных свойств.

Глава III посвящена исследованию особенностей самоорганизации мицеллярных структур цетилтрибутиламмоний бромида на границе раздела водного раствора ПАВ с силикатным стеклом. Также в этой главе приведены данные об использовании сформированной мицеллярной матрицы для создания упорядоченных наносетей платины на поверхности платины путём химического осаждения, представлены данные о морфологии сформированных поверхностей, элементном составе и кристаллической структуре нанесённых наносетей платины.

В *главе IV* автор описывает результаты изучения особенностей получения прозрачного композиционного материала, состоящего из токопроводящей полимерной фазы и внедрённых в эту фазу металлических нанопроводов платины. Приведены данные по оптическим и электрическим свойствам данного композиционного материала.

Следует отметить, что диссертационная работа выполнена на очень высокоэкспериментальном и техническом уровне, диссертант в процессе планирования исследований и проведения практической работы проявила достаточно глубокие познания о сущности проблемы и применила систематический подход к её решению.

Подводя итоги анализа диссертационной работы, можно выделить её основные результаты:

- Впервые разработана методика нанесения оптически прозрачного электропроводящего покрытия на основе ориентированных наносетей платины на поверхность стекла химическим осаждением из жидкой фазы.
- Для достижения оптимальных характеристик оптически прозрачного проводящего покрытия выявлена корреляция морфологии мицеллярного шаблона с его способностью формировать нанонити платины на стекле.
- Установлено, что проводимость синтезированного покрытия определяется наносетью платины.
- Определено оптимальное значение концентрации гексахлороплатиновой кислоты, при которой достигается максимальное значение показателя качества (численное значение, характеризующее соотношение свойств покрытия).

В целом, сформулированные положения, выносимые на защиту, научная новизна работы, её выводы и практическая значимость существенных замечаний у оппонента не вызывают.

С практической точки зрения полученные результаты могут быть значимы для создания гибких плёночных проводящих прозрачных покрытий, актуальных для конструирования гнущихся экранов, солнечных батарей и

других фотовольтаических устройств. Уникальная фото- и химическая стабильность нанопроводов на основе платины существенно может расширить область применения проводящих прозрачных плёнок на сферы, ранее недоступные для других типов прозрачных проводящих покрытий.

Следует также отметить достаточно логичное и последовательное изложение материалов диссертационной работы.

По работе у оппонента есть следующие вопросы и замечания:

1. Ни в коем случае не умаляя заслуг диссертанта, но для более чёткого понимания её личного вклада в выполнение данной работы, желательно, чтобы автор не ограничивалась общими фразами, как это указано на стр. 8: “вклад... определяется постановкой проблемы, выдвижением научных идей, организацией экспериментальной работы и ее выполнение; формулированием выводов и подготовкой публикаций по теме работы”. Хотелось бы знать, кто непосредственно выполнял эксперименты по электронной просвечивающей и атомной силовой микроскопии, а также по электронной проводимости.
2. На стр. 75 в п. 2.3.4 «Изучение электропроводимости покрытия четырёхзондовым методом Ван дер Пау» с точки зрения оппонента не совсем чётко описана экспериментальная процедура. Диссертант подробно, с иллюстрацией приводит схему измерения с линейным расположением электродов, в то время как в работе электропроводимость измеряли на установке с расположением электродов по вершинам квадрата. Не понятно, какие из электродов при этом используются для генерирования тока, а какие для измерения потенциала. Насколько при этом применима формула 2.7 (стр. 76) для измерения поверхностного сопротивления, если она написана для случая линейного расположения электродов?
3. В некоторых случаях читателю достаточно сложно понять, что же автор хотела донести до него. Описывая образование мицеллярной структуры на поверхности стекла, автор, в том числе, ссылается на рис. 3.5, расположенный на стр. 89. При этом, сам рисунок состоит из шести разных картинок. Разобраться, что к чему здесь относится - крайне непросто. Подпись к рисунку абсолютно неинформативна. Чем между собой отличаются верхнее левое и среднее левое изображения на рис. 3.5?
4. Из работы не очень понятен механизм образования нанополос платины их первичных металлоцепочек, сформированных на мицеллярном шаблоне. Могут ли такие полосы формироваться до удаления шаблона? Если нет, то есть ли предположения, что является движущей силой для объединения отдельных цепочек в нанополосы?

5. Для более корректного представления данных зависимости поверхностного сопротивления нанесённого слоя от значения исходной концентрации гексахлороплатиновой кислоты (рис. 4.9 на стр. 121), автору желательно было бы более подробно исследовать точки вблизи критической концентрации гексахлороплатиновой кислоты (0.1 ммоль/л).
6. В целом следует отметить корректную и орфографически грамотную манеру изложения автором материалов диссертации. Однако, оппоненту всё же удалось найти несколько недочётов, опечаток, или стилистически неудачных выражений. Вот неполный список: а) стр. 57, 3^й абз: «А также, ионы золота Au (3) и серебра Ag (3) при введении в раствор борогидрата натрия были восстановлены до атомов Au (0) и Ag (0)» - что такое “ионы... серебра Ag (3)”?; б) стр. 81: «В данной работе использовалось покровное стекло круглой формы марки Levenhuk G 100, толщиной 0,13-0,17 м и диаметром 11 мм.» - ошибка/опечатка в единице измерения; в) стр. 14, последний абзац, первое предложение: “Процесс вакуумного испарения для осаждения оксидов металлов, который начинается с частично окисленного или даже полностью окисленного материала, известен, как более контролируемый процесс, чем включение кислорода в реакцию как газ.” – стилистически неудачное; г) опечатки: «ориентированне» на стр. 79, заголовок, «мицеллярного» на стр. 87, заголовок и др.

Указанные замечания не затрагивают основных выводов и итогов работы. Большинство результатов работы основано на тщательных экспериментальных данных, обобщениях экспериментального материала и данных, имеющихся в литературе. Автореферат диссертации, опубликованные статьи и тезисы достоверно отражают основное содержание работы. Материалы диссертации отражены в 5 рецензируемых статьях в изданиях из списка ВАК, а также представлены в материалах 6 Российских и международных конференций.

В целом диссертация является научно-квалификационной работой, в которой автором предложено решение проблемы физической химии, имеющей важное народнохозяйственное значение, поскольку разработаны новые эффективные методы создания прозрачных проводящих покрытий на основе нанопроводов платины с использованием самоорганизующихся на границе раздела фаз мицеллярных структур цетилтрибутиламмоний бромида в водных растворах.

Выполненное Г. Р. Низамеевой исследование соответствует паспорту специальности 1.4.4. Физическая химия по формуле и областям исследования

(п. 3).

Считаю, что диссертация Г. Р. Низамеевой «Ориентированные наносети платины, полученные химическим осаждением на мицеллярном шаблоне, как основа оптически прозрачных электропроводящих покрытий» удовлетворяет требованиям, предъявляемым к кандидатским диссертациям «Положения о порядке присуждения учёных степеней», утверждённого постановлением Правительства Российской Федерации № 842 от 24 сентября 2013 г. (пункты 9–11, 13, 14), а её автор, Низамеева Гулия Ривалевна, заслуживает присуждения учёной степени кандидата химических наук по специальности *1.4.4. Физическая химия.*

Официальный оппонент,

доктор химических наук (02.00.03 - Органическая химия,

02.00.08 - Химия элементоорганических соединений)

ведущий научный сотрудник лаборатории

металлокомплексов с редокс-активными лигандами

Института металлоорганической химии им. Г. А. Разуваева

Российской академии наук

Куропатов Вячеслав Александрович

603950, г. Нижний Новгород, бокс 445, ул. Тропинина, 49

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки

Институт металлоорганической химии им. Г. А. Разуваева

Российской академии наук (ИМХ РАН),

Электронная почта: viach@iomc.ras.ru