

ОТЗЫВ ОФИЦИАЛЬНОГО ОППОНЕНТА

Бобринецкого Ивана Ивановича

на диссертационную работу Воронина Антона Сергеевича

«Формирование серебряных микросетчатых прозрачных проводящих покрытий при помощи самоорганизованных шаблонов и композиты на их основе», представленную к защите на соискание ученой степени кандидата технических наук по специальности 05.16.06 – порошковая металлургия и композиционные материалы

Актуальность темы диссертации

Прозрачные проводящие пленки, созданные на основе органических или неорганических материалов, имеют потенциально широкое применение в науке и технике благодаря уникальному сочетанию различных физических свойств, прежде всего, оптических, электрических и механических.

В связи с этим исследования в области новых методов формирования прозрачных проводящих покрытий, в том числе на гибких подложках, а также изучения их оптических и электрических свойств являются весьма актуальными. Однако, формирование и управление свойствами гибких проводящих покрытий, обладающих необходимой прозрачностью в широком спектральном диапазоне, с последующей организацией их в сложные функциональные системы, с сохранением уникальных электрофизических свойств, является нетривиальной задачей, которая может быть решена разработкой новых технологических процессов на основе эффектов самоорганизации масочных покрытий, свойства которых могут контролироваться за счет изменения как химического состава, так и условий агрегации на различных типах подложек.

Диссертационная работа Воронина А. С. посвящена решению важной и актуальной проблемы экспериментального исследования физических и

химических процессов формирования прозрачных проводящих покрытий и разработке технологических основ получения функциональных структур с новыми оптическими, электрическими и механическими свойствами.

В работе комплексно решается ряд взаимосвязанных задач по разработке методов синтеза золь кремнезёма, как основы самоорганизованного шаблона, формированию и исследованию серебряных микросетчатых прозрачных проводящих покрытий, полученных при помощи самоорганизованных шаблонов на основе растресканных пленок кремнезёма, получению композиционных покрытий одностенные углеродные нанотрубки/ серебряная микросетка и покрытий типа «ядро-оболочка» посредством гальванического наращивания меди на тонких серебряных микросетчатых затравках, формированию и исследованию коррозионностойких композиционных покрытий восстановленный оксид графена/ серебряная микросетка.

Все ранее отмеченное позволяет охарактеризовать представленную диссертационную работу, как актуальное научное исследование с реально поставленной конечной практической целью.

Научная новизна полученных результатов

1. Предложена методика использования растресканных пленок кремнезёма в качестве шаблонных структур для формирования серебряных микросетчатых прозрачных проводящих покрытий.

2. Посредством суперпозиции сетчатых структур различной природы получены квазисплошные композиционные покрытия одностенные углеродные нанотрубки/ серебряная микросетка.

3. Получены композиционные сетчатые покрытия типа «ядро-оболочка», имеющие поверхностное сопротивление $0,7 \text{ Ом}/\square$ при прозрачности 92,8%.

Практическая значимость полученных результатов

1. В представленной диссертационной работе, на основе экспериментальных исследований, решена важная прикладная проблема разработки новой технологии формирования прозрачных проводящих покрытий.

2. Разработана методика, позволяющая формировать микросетчатые прозрачные проводящие покрытия и композиты на их основе на полимерных подложках большой площади.

3. Предложена концепция гибкого электрохромного элемента на основе предложенного покрытия, пассивированного пленкой восстановленного оксида графена.

Обоснованность и достоверность научных положений и выводов

Высокая степень обоснованности и достоверности научных положений, выводов и рекомендаций, сформулированных в диссертации, подтверждаются:

1. Корректностью допущений, использованных при решении поставленных задач;

2. Согласованностью результатов теоретических расчётов с экспериментальными данными, полученными автором и другими исследователями;

3. Применением современных методик и сертифицированного измерительного оборудования для проведения экспериментальных исследований;

4. Высокой статистической согласованностью получаемых результатов.

Оценка содержания диссертации и её завершенность

Диссертация состоит из введения, пяти глав, заключения, списка сокращений и списка использованных источников. Материал диссертации изложен на 182 страницах, включает 83 рисунка и 10 таблиц. Список литературы содержит 240 источников.

Актуальность, цели и задачи работы определены и обоснованы во введении.

В первой главе диссертационной работы автором рассмотрены методы формирования прозрачных проводящих покрытий на основе оксидов металлов, углеродных наноматериалов, и металлических нанопроволок, рассмотрен механизм формирования перколированной сетки трещин в высыхающих пленках коллоидных растворов, рассмотрен золь-гель процесс получения кремнезема и морфология продуктов реакции в зависимости от условий синтеза.

Вторая глава посвящена разработке феноменологической модели трещинообразования в пленках кремнезема при высушивании. Описан процесс синтеза растресканных пленок кремнезёма, пригодных для использования в качестве шаблонов в задаче создания микросетчатых пленок.

Третья глава посвящена результатам разработки технологического процесса формирования микросетчатых прозрачных проводящих покрытий. Проведен подробный анализ динамики изменения оптического поглощения и электрической проводимости. Предложены методы повышения равномерности электропроводящей фазы покрытий за счет формирования композитных пленок на основе углеродных нанотрубок и проводящих полимеров.

Четвертая глава посвящена разработке методов получения структурированных пленок ОУНТ посредством заполнения трещин самоорганизованных шаблонов коллоидной дисперсией. Также предложен метод формирования композиционных микросетчатых покрытий типа «ядро-оболочка» посредством гальванического наращивания медной оболочки на тонких микросетчатых затравках.

В пятой главе приведены результаты формирования коррозионностойких композиционных покрытий на основе восстановленного оксида графена. Рассмотрено их использование в качестве прозрачных электродов в гибкой органической электрохромной сэндвич структуре на основе виологена – 1,1'-дибензил-4,4'-дипиридиния дихлората и исследованы оптические и электрические свойства.

Результаты диссертации достаточно полно опубликованы в научной печати, они неоднократно обсуждались на различных конференциях и симпозиумах и получили одобрение ведущих специалистов в области композиционных материалов. Основные результаты диссертации опубликованы в 11 печатных работах. Из них 5 статей в периодических реферируемых изданиях, рекомендованных ВАК РФ, где должны быть опубликованы основные научные результаты диссертации на соискание ученой степени кандидата наук. 4 работы в сборниках трудов международных и всероссийских научно-технических конференций, получено 2 патента Российской Федерации.

В качестве достоинств рецензируемой работы следует отметить:

Автором предложена феноменологическая модель формирования растрескиваний в кремнеземных пленках для таких параметров, как размер ячеек и ширина трещин, в зависимости от свойств подложки, толщины исходных пленок, кислотности и состава раствора.

Комплексный подход в исследовании оптических и электрических свойств формируемых прозрачных проводящих покрытий на основе серебра и их композитов, выразившийся в повышении оптической проводимости, разработке измерительных стендов для исследования функциональных параметров структур. В целом, в результате работы предложена комплексная методика формирования прозрачных проводящих покрытий с использованием самоорганизованной безмасочной технологии.

Результаты выполненных исследований имеют не только

самостоятельную научную ценность, но могут быть полезны в смежных областях материаловедения, а также при разработке золь-гель процессов в различных каталитических схемах.

Диссертационная работа представляет собой законченное целостное научное исследование, имеет внутреннее единство и свидетельствует о личном вкладе автора в науку.

Замечания

По результатам работы может быть сделан ряд замечаний:

1. Автором не обосновано использование двухэлектродного метода оценки поверхностного сопротивления сформированных пленок. Для тонких пленок принято использовать четырех-зондовый метод, или модифицированный метод ван-дер-Пау. Более того, все эти методы пригодны для оценки поверхностного сопротивления однородных образцов, когда формируемые в работе пленки являются крайне неоднородными.

2. При рассмотрении прикладного аспекта предлагаемых в работе решений автор не приводит сравнения с ближайшими аналогами, а именно пленками на основе осажденных серебряных нанопроводов, синтезированных одним из химических методов. В работе на рисунке 59 приведено сравнение, из которого видно, что предлагаемые автором структуры проигрывают по оптическим и электрическим параметрам. Преимущества и перспективы использования предлагаемых в работе покрытий автор не анализирует в работе.

3. При сравнении механической стабильности разработанных покрытий и ИТО автор не приводит параметры последних покрытий, метод их формирования, что затрудняет сравнительную оценку представленных результатов.

4. Автор не проводит исследования влияния температуры на улучшение характеристик микросетчатых покрытий, ограничиваясь фразой «наблюдается небольшое уменьшение сопротивления покрытий (порядка 10-

20%), связанное с благоприятным воздействием отжига на микроструктуру металла», что само по себе является жаргонным выражением и не описывает возможных процессов, происходящих в тонких пленках. Более того, влияние температуры на свойства тонких пленок широко рассмотрено в научной литературе, и автор мог использовать эти эффекты для повышения проводимости сформированных структур.

5. Также в диссертации имеются стилистические и терминологические неточности. В частности, положения сформулированы некорректно: исследования не могут является положениями по определению. Положениями могут быть их результаты, а именно: выявленные закономерности и их особенности. Также автор приписывает разработанной в диссертации технологии определение «снизу-вверх» (bottom-up). Несмотря на отсутствие в технологическом маршруте традиционной литографии, сам процесс вполне вписывается в концепции “сверху вниз” (up-down), так как металлическая плёнка полностью покрывает подложку и удаляется в процессе «взрыва», оставляя на поверхности 10% от исходного материала.

В целом, указанные замечания не снижают значимости полученных автором диссертации результатов, и представленную к защите диссертационную работу можно оценить как выполненное на высоком научно-техническом уровне законченное исследование, направленное на решение актуальной научно-практической проблемы – разработка новых, в том числе, композитных, материалов для функциональных прозрачных проводящих покрытий и технологий их нанесения на различные подложки, включая полимерные.

Основные научные результаты диссертационной работы достаточно представлены в публикациях в ведущих рецензируемых научных журналах и изданиях.

Автореферат диссертации полностью отражает материалы, представленные в диссертационной работе.

Считаю, что диссертационная работа Воронина Антона Сергеевича соответствует требованиям п. 9 «Положения о порядке присуждения ученых степеней» постановления Правительства Российской Федерации от 24.09.2013г. № 842, предъявляемым к диссертационным работам на соискание ученой степени кандидата наук, а ее автор - Воронин Антон Сергеевич заслуживает присуждения ему искомой степени по специальности 05.16.06 – порошковая металлургия и композиционные материалы.

Официальный оппонент,
генеральный директор
общества с ограниченной
ответственностью «Наносенсор»
доктор технических наук,



Бобринецкий Иван Иванович.

Тел. +7(910)434-47-29, e-mail: bobrinet@gmail.ru

124498, г. Москва, г. Зеленоград, д. 431, кв. 29
Общество с ограниченной ответственностью «Наносенсор»
Тел. +7(910)434-47-29, e-mail: bobrinet@mail.ru

02.05.2017 г.