

Отзыв

официального оппонента на диссертационную работу Горобцова Филиппа Юрьевича на тему «Синтез наноразмерных оксидов ванадия и вольфрама и электрохромные свойства плёнок на их основе», представленной на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.1 – неорганическая химия.

Представленная к рассмотрению диссертационная работа Горобцова Филиппа Юрьевича изложена на 197 страницах, содержит 61 рисунок и 15 таблиц, имеет традиционную структуру: состоит из введения, обзора литературы, экспериментальной части, включает семь разделов с обсуждением результатов, выводы и достаточно объемный список цитируемых источников из 327 наименований.

Оценивая актуальность, научную новизну и практическую значимость работы в целом, можно отметить следующие моменты.

Актуальность работы.

Одним из перспективных направлений в области неорганического материаловедения является создание, так называемых, «умных» материалов, обладающих способностью изменять свои свойства (оптические, электрофизические, цветовые и др.) при различных внешних воздействиях. На основе подобных веществ создают сенсорные устройства, позволяющие контролировать такие параметры окружающей среды, как температура, давление, химический состав. Среди многообразия таких материалов находят широкое применение соединения переходных элементов, например, оксиды хрома, титана, ванадия, вольфрама, а также их сочетания. Свойства таких продуктов обусловлены особенностью их строения, фазового состава. При этом характеристики указанных материалов, в значительной степени, определяются выбором, с одной стороны, метода их синтеза, а с другой – формой использования в составе сенсорных устройств. Учитывая тенденции развития в микроэлектронике и других областях, связанные с миниатюризацией целевых продуктов, широкое применение находят планарные процессы, позволяющие создавать пленочные структуры, в том числе, в наноразмерном состоянии. Таким образом, алгоритм действий при постановке исследований по созданию «умных» материалов, должен включать выбор соединений, осуществление их синтеза в наноразмерном состоянии и создание с их использованием соответствующих функциональных покрытий. На основании указанного подхода автором диссертации в литературном обзоре достаточно подробно рассмотрены различные электрохромные материалы и вполне обоснованно выбраны для исследований соединения переходных элементов вольфрама и ванадия. Получение наночастиц оксидов вольфрама(VI) и ванадия(IV, V) с использованием в качестве исходных реагентов алкоксоацетилацетонатов металлов в работе осуществляли по золь-гель технологии, но совмещенной с гидротермальным синтезом. Из многообразия рассмотренных методов получения пленочных структур автором выбраны простой прием окунания подложки в раствор алкоксоацетилцетонатов металлов. Но основное внимание уделено получению покрытий с использованием активно развивающихся в настоящее время различных вариантов 3D-печати - перьевая плоттерная, микроплоттерная, микроэкструзионная и струйная.

На основании изложенного, а также с учетом сформулированной цели работы, планируемых к решению задач и положений, выносимых на защиту, актуальность диссертационной работы не вызывает сомнений.

Научная новизна.

В рамках диссертационной работы Горобцовым Ф.Ю. выполнен значительный объем экспериментальных исследований, связанных с получением нанодисперсных оксидов вольфрама(VI) и ванадия(IV, V), а также получена серия гибридных продуктов вида $\text{VO}_2/x\text{WO}_3$ и $\text{V}_2\text{O}_5/x\text{WO}_3$ при значениях « x » от 0 до 100ат.%. Проведены комплексные физико-химические исследования синтезированных образцов с последующим формированием на их основе покрытий, в первую очередь, с

использованием различных видов 3D- печати, их идентификацией и определением электрохромных свойства целевых продуктов.

С учетом отмеченного, основные новые научные результаты можно разделить на три группы:

- в части синтеза наночастиц как монооксидов, так и гибридных ванадий-вольфрам-оксидных структур (это, фактически, основная часть экспериментальных исследований, соответствующая паспорту специальности): предложены режимы синтеза наночастиц золь-гель методом в сочетании с гидротермальным воздействием с использованием аллоксоацетилацетонатов металлов в качестве исходных реагентов; установлено влияние соотношения хелатного и аллоксильного лигандов на реакционную способность соединений в процессах гидролиза и поликонденсации, кристаллическую структуру образующихся наночастиц;

- в части формирования пленочных функциональных структур: разработаны составы чернил и паст на основе синтезированных нанопорошков и сформированы соответствующие покрытия с применением различных приемов печати и дополнительной термообработки; определена микроструктура пленок, геометрическая форма частиц в них (нанолисты WO_3 , нановолокна V_2O_5 , а в композитной плёнке $\text{V}_2\text{O}_5/\text{WO}_3$ образуется смесь частиц с соответствующей морфологией), которая хорошо согласуется с характеристиками исходных нанопорошков;

- на завершающем этапе исследований изучены функциональные характеристики пленочных структур: наиболее важными являются результаты по электрохромным свойствам пленок в зависимости от состава и способа их получения; сенсорные характеристики по отношению к парам бензола плёнки V_2O_5 , полученной методом микроэкструзионной печати.

Таким образом, оценивая новизну результатов, полученных соискателем Горобцовым Ф.Ю. в рамках диссертационной работы в целом, можно отметить, что они могут быть серьезной научной базой для создания «умных» материалов на основе оксидов ванадия (IV, V), вольфрама(VI) и их сочетаний. Комплексный подход к изучению как промежуточных продуктов синтеза в виде наночастиц оксидов, так и пленочныхnanostructuredированных материалов на их основе с заданными электрохромными и сенсорными характеристиками, позволил выявить взаимосвязь между составом, строением и свойствами синтезированных неорганических материалов.

Практическая значимость.

Предложенная в диссертационной работе методология создания нанодисперсных оксидов ванадия и вольфрама с применением золь-гель процесса в сочетании с гидротермальным синтезом и последующее формирование на их основе различными приемами контактной печати nanostructuredированных покрытий, обладающих электрохромными и сенсорными свойствами, может быть использована при разработке процессов создания «умных» материалов.

Полученные результаты по электрохромным и хемосенсорным функциональным характеристикам синтезированных продуктов подтверждают их конкретную практическую значимость.

К основным практически значимым результатам можно отнести следующие:

- регулирование электрохромных характеристик плёнки состава $\text{V}_2\text{O}_5/x\text{WO}_3$ (значение «x» до 50 ат.% WO_3), которая проявляет свойства анодного материала, а с увеличением содержания WO_3 приобретает характеристики катодного материала;

- сенсорные свойства по отношению к парам бензола плёнки V_2O_5 , полученной методом микроэкструзионной печати, могут быть реализованы при создании на ее основе высоко селективного резистивного газового сенсора на бензол в диапазоне концентраций

4-100 ppm.; при этом важно отметить, что уровень отклика не зависит от влажности (в диапазоне 0-65%) газовой смеси.

С учетом изложенного, видна также перспектива возможного практического применения полученных результатов и в различных высокотехнологичных областях, связанных с созданием элементов солнечных батарей, суперконденсаторов, литий-ионных аккумуляторов и др.

Следует отметить надежность представленных данных, которая обусловлена широким набором использованных в работе физико-химических методов исследования синтезированных материалов: ИК-спектроскопия (ИК-Фурье-спектрометр ИнфраЛЮМ ФТ-08), спектрофотометрия в ближнем УФ, видимом и ближнем ИК-диапазонах (спектрофотометр СФ-56), термогравиметрические исследования (прибор SDT Q600 (TA Instruments), рентгенофазовый анализ (дифрактометр D8-Advance, рамановская спектроскопия (спектрометр DXR Raman Microscope 81), растровая электронная микроскопия (трехлучевая рабочая станция NVision 40 (Carl Zeiss, Inc.) с приставкой рентгеноспектрального элементного микроанализа Oxford Instruments X MAX 80), просвечивающая электронная микроскопия (микроскоп JEOL-JEM 1011), атомно-силовая микроскопия (сканирующий зондовый микроскоп Solver PRO-M (NT-MDT)).

По содержанию представленной диссертационной работы имеется ряд замечаний, вопросов и пожеланий.

1. Целесообразно более четко сформулировать, что понимает автор под фундаментальными основами синтеза наноразмерных оксидов ванадия и вольфрама и т.д. Более логично говорить о научных и экспериментальных основах, т.к. методы синтеза достаточно традиционные (золь-гель процесс, гидротермальный синтез, различные виды 3D-печати).

2. В работе представлен достаточно объемный литературный обзор, структура которого, в целом, логична. Тем не менее, по его содержанию имеются следующие замечания:

- отсутствует критическая составляющая, особенно, при рассмотрении методов получения пленок;

- не очень ясно, с какой целью рассматривали так подробно физические методы получения тонких пленок (раздел. 1.4.2); при этом использованы не совсем четкие формулировки о сути метода магнетронного распыления, которое подразумевает выбивание атомов из мишени не разрядом плазмы (стр. 63), а положительно заряженными ионами аргона или другого инертного газа; аргон напускают в вакуумную камеру для последующей его ионизации при столкновении с электронами;

- не очень четко сформулирована суть метода молекулярного наслаждения и не упомянут широко используемый для синтеза ванадийоксидных слоев оксохлорид ванадия(V) (стр. 66-67);

- очень кратко представлены методы контактной печати (всего две полных страницы 69-71), нет оценок их преимуществ и недостатков применительно к решаемым в рамках диссертационной работы задачам;

Целесообразно было по результатам анализа литературных данных представить заключение, в котором сформулировать и обосновать предлагаемые в работе подходы для создания «умных» материалов.

3. В работе осуществлен синтез значительного количества различных по составу, структуре, геометрии продуктов (наночастицы оксидов ванадия и вольфрама, пленки на их основе), использованы методы золь-гель и гидротермального синтеза, различные приемы контактной печати, осаждение покрытий из жидкой фазы путем окунания подложки (стр. 72-80). Реализация процессов получения образцов протекает при

определенных концентрациях реагентов, температуре и других параметрах. Однако нигде не приводится обоснование выбранных режимов синтеза.

4. Слабо отражены в работе данные по погрешности экспериментальных исследований. Например, на стр. 96 указано, что рассчитанные средние размеры ОКР по мере увеличения доли бутоксильных групп в прекурсоре уменьшаются с 9,53 нм (76% бутоксильных групп) до 1,7 нм (80% бутоксильных групп). Т.е в достаточно узком диапазоне концентрации бутоксильных групп (76-80%), размер ОКР уменьшается в 5.6 раза. А какая точность задания концентрации бутоксильных групп при этом, учитывая столь сильное их влияние на размеры ОКР?

5. К сожалению, в работе нет таких важных характеристик синтезированных пленок, как сплошность, величина адгезии, равномерность и воспроизводимость по толщине. В разделе 2.7.1 на стр. 78 при синтезе слоя оксида ванадия подложку погружали в раствор бутоксиацетилацетонатов ванадила. Автор пишет о нанесении 3, 45 слоев пленки. Какая толщина одного слоя пленки, как контролировали ее толщину, сплошность и т.д.?

6. Не очень ясно, почему в списке цитируемой литературы, включающем 327 источников, только 2-3 русскоязычных, а все остальные на английском языке, хотя многие материалы опубликованы в российских журналах (ЖПХ, ЖФХ, ЖНХ и др.)? Аналогично представлен список публикаций с участием Горобцова Ф.Ю. в российских журналах и в автореферате. Более логично ссылки делать на языке оригинала.

Высказанные замечания, пожелания и вопросы не снижают, в целом, положительного мнения о диссертационной работе, в рамках которой автором выполнен большой объем экспериментальных исследований, а полученные результаты в достаточной степени обладают научной новизной и практической значимостью, соответствуют паспорту научной специальности 1.4.1 –неорганическая химия.

На основании изложенного считаю, что диссертационная работа по актуальности, поставленной задаче, новизне, достоверности и практической значимости полученных результатов соответствует требованиям п. 2.1-2.5 "Положения о присуждении учёных степеней в Федеральном государственном бюджетном учреждении науки Институте общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова Российской академии наук (ИОНХ РАН)" от 11.05.2022 г., предъявляемым к диссертациям на соискание ученой степени кандидата наук", а ее автор, Горобцов Филипп Юрьевич, достоин присуждения ученой степени кандидата химических наук по научной специальности 1.4.1 – неорганическая химия.

Заведующий кафедрой химической
нанотехнологии и материалов электронной
техники СПбГТИ (ТУ), д.х.н., профессор

Малыгин
05.12.2022.

А.А. Малыгин

адрес 190013, Санкт – Петербург,
Московский проспект, дом 26,
СПбГТИ(ТУ)
malygin@lti-gti.ru
Тел. 8(812)494-92039



Сведения об официальном оппоненте
 по диссертационной работе Горобцова Филиппа Юрьевича
 на тему «**Синтез наноразмерных оксидов ванадия и вольфрама и**
электрохромные свойства плёнок на их основе» представленной на соискание
 ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.1 —
 неорганическая химия

Фамилия Имя Отчество оппонента	Малыгин Анатолий Алексеевич
Шифр и наименование специальностей, по которым защищена диссертация	1.4.15 — Химия твердого тела
Ученая степень и отрасль науки	Доктор химических наук
Ученое звание	Профессор
Полное наименование организации, являющейся основным местом работы оппонента	Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Санкт-Петербургский государственный технологический институт (технический университет)» (СПбГТИ (ТУ))
Занимаемая должность	Заведующий кафедрой химической нанотехнологии и материалов электронной техники
Почтовый индекс, адрес	190013, г. Санкт-Петербург, Московский проспект, дом 24-26/49 литер А
Телефон	+7 (812) 494-9239
Адрес электронной почты	malygin@lti-gti.ru
Список основных публикаций официального оппонента по теме диссертации в рецензируемых научных изданиях за последние 5 лет (не более 15 публикаций)	<p>1. Фазовые переходы в объеме и на поверхности диоксида титана при термообработке / Е.А.Соснов, А.Ю.Шевкина, А.А.Малков, А.А.Малыгин // Журн. физич. химии.- 2022.- Т.96, № 1.- С.116–126. Sosnov, E.A.; Shevkina, A.Yu.; Malkov, A.A.; Malygin, A.A. Phase Transitions in the Bulk and on Surfaces of Titanium Dioxide during Heat Treatment. <i>Russian Journal of Physical Chemistry A</i> 2022, <i>96</i>, 179–189, doi:10.1134/S003602442201023X.</p> <p>2. Электретные материалы на основе фторполимеров, модифицированных ванадий- и фосфорсодержащими структурами / Е.А.Новожилова, А.А.Малыгин, А.А.Рычков, А.Е.Кузнецов // Журн. прикл. химии.- 2021.- Т.94, № 6.- С.767-777. Novozhilova, E.A.; Malygin, A.A.; Rychkov, A.A.; Kuznetsov, A.E. Electret Materials Based on Fluoropolymers Modified with Vanadium- and Phosphorus-Containing Structures. <i>Russian Journal of Applied Chemistry</i> 2021, <i>94</i>, 777–786, doi:10.1134/S1070427221060112.</p> <p>3. Влияние состава и строения элементоксидныхnanoструктур, привитых к поверхности пленки полиэтилена, на электретные характеристики композиции / А.С.Ципанова, Е.А.Соснов,</p>

- A.E.Кузнецов, А.А.Рычков, А.А.Малыгин // Журн. общей химии.- 2021.- Т.91, № 6.- С.966-976.
 Tsipanova, A.S.; Sosnov, E.A.; Kuznetsov, A.E.; Rychkov, A.A.; Malygin, A.A. Effect of Composition and Structure of Element Oxide Nanostructures Grafted at Polyethylene Film Surface on Electret Characteristics of ThePolymer. *Russ J Gen Chem* **2021**, *91*, 1075–1083, doi:10.1134/S1070363221060141.
4. Синтез титаноксидных наноструктур методом молекулярного наслаждания на поверхности γ - Al_2O_3 / А.А.Малков, Ю.А.Кукушкина, Е.А.Соснов, А.А.Малыгин // Неорг. материалы.- 2020.- Т.56, № 12.- С.1303-1310.
 Malkov, A.A.; Kukushkina, Y.A.; Sosnov, E.A.; Malygin, A.A. Growth of Titanium Oxide Nanostructures on γ - Al_2O_3 by Atomic Layer Deposition. *Inorganic Materials* **2020**, *56*, 1234–1241, doi:10.1134/S0020168520120122.
5. Разработка процесса получения детонационных наноалмазов из тройных композиций на основе тетрила / А.О.Дорохов, В.Ю.Долматов, А.А.Малыгин, А.С.Козлов, В.А.Марчуков // Журн. прикл. химии.- 2020.- Т.93, № 7.-С.1043-1050
 Dorokhov, A.O.; Dolmatov, V.Y.; Malygin, A.A.; Kozlov, A.S.; Marchukov, V.A. Development of the Detonation Nanodiamond Synthesis from Tetryl Based Ternary Mixtures. *Russian Journal of Applied Chemistry* **2020**, *93*, 1083–1089, doi:10.1134/S1070427220070204.
6. Дроздов Е.О., Дубровенский С.Д., Малыгин А.А. Квантово-химический анализ процессов синтеза ванадийоксидных структур на поверхности кремнезема // Журн. общей химии.- 2020.- Т.90, № 5.- С.795-805.
 Drozdov, E.O.; Dubrovenskii, S.D.; Malygin, A.A. Quantum Chemical Analysis of the Processes of Synthesis of Vanadium Oxide Structures on the Silica Surface. *Russ J Gen Chem* **2020**, *90*, 880–888, doi:10.1134/S1070363220050217.
7. Влияние термовакуумной обработки и рентгеновского излучения на морфологию и электрофизические свойства титаноксидных нанопокрытий / А.С.Кочеткова, Е.А.Соснов, А.А.Малков, В.В.Антипов, Н.А.Куликов, А.А.Малыгин // Журн. прикл. химии.- 2019.- Т.92, № 7.- С.827-836.
 Kochetkova, A.S.; Sosnov, E.A.; Malkov, A.A.; Antipov, V. v.; Kulikov, N.A.; Malygin, A.A. Effect of a Thermal-Vacuum Treatment and X-Ray Radiation on the Morphology and Electrical Properties of Titanium

Oxide Nanocoatings. *Russian Journal of Applied Chemistry* 2019, 92, 883–892, doi:10.1134/S1070427219070024.

8. Свойства пленок политетрафторэтилена, модифицированных титан- и фосфороксидными структурами./ Е.А.Радюк, Е.А.Соснов, А.А.Малыгин, А.А.Рычков, А.Е.Кузнецов // Журн. прикл. химии.- 2019.- Т.92, № 8.- С.1036-1942.

Radyuk, E.A.; Sosnov, E.A.; Malygin, A.A.; Rychkov, A.A.; Kuznetsov, A.E. Properties of Polytetrafluoroethylene Films Modified with Titanium and Phosphorus Oxide Structures. *Russian Journal of Applied Chemistry* 2019, 92, 1128–1134, doi:10.1134/S1070427219080111.

9. Bodalyov, I.S.; Malkov, A.A.; Maslennikova, T.P.; Krasilin, A.A.; Malygin, A.A. Mechanism of Formation of Titanium Dioxide Crystallites in the Reaction of Titanium Tetrachloride with Magnesium Hydrosilicate Nanotubes. *Mater Today Chem* 2019, 11, 156–168, doi:10.1016/j.mtchem.2018.10.013.

Заведующий кафедрой химической нанотехнологии и материалов электронной техники СПбГТИ (ТУ), профессор, доктор химических наук по специальности 1.4.15 — Химия твердого тела.

Малыгин

Малыгин А. А.

«23» 11 2022 г.

