

ОТЗЫВ ОФИЦИАЛЬНОГО ОППОНЕНТА
на диссертацию Горобцова Филиппа Юрьевича
«Синтез наноразмерных оксидов ванадия и вольфрама и электрохромные свойства
плёнок на их основе»,
представленную на соискание ученой степени кандидата химических наук
по специальности 1.4.1 – Неорганическая химия

Диссертация Горобцова Филиппа Юрьевича посвящена разработке методов контролируемого синтеза оксидов состава VO_2 , V_2O_5 , WO_3 , $\text{VO}_{2-x}\text{WO}_3$ и $\text{V}_{2-x}\text{WO}_3$ в виде нанопорошков с помощью золь-гель метода и гидротермальной обработки, нанесению и изучению свойств сформированных с использованием полученных нанопорошков покрытий. Для нанесения покрытий в первую очередь использованы печатные технологии. **Актуальность** обосновывается высокой потребностью техники в создании термохромных, электрохромных и хемосенсорных функциональных материалов для разработки компонентов различных устройств – так называемые «умные окна», светоотражающие и светопропускающие дисплеи и т.п. Для формирования таких материалов могут быть использованы оксиды вольфрама и ванадия, к изучению функциональных свойств которых существует неослабевающий научный интерес. В частности, V_2O_5 является электрохромным материалом, способным к окрашиванию на катоде, в дopedированном виде – на аноде. WO_3 – ставший классическим электрохромным материалом, окрашивающийся на катоде. VO_2 же за счет проявляющегося при температуре около 61°C обратимого фазового перехода полупроводник-металл, проявляет термохромные свойства. Функциональные свойства перечисленных оксидов зависят от условий и метода получения материалов на их основе. Таким образом, задача изучения влияния различных параметров синтеза на структуру и свойства материала является безусловно актуальной. Для практических применений существует потребность в получении пленок на основе данных оксидов, что дополнительно обуславливает **актуальность** изучения в работе процессов формирования пленок состава VO_2 , V_2O_5 , WO_3 , $\text{VO}_{2-x}\text{WO}_3$ и $\text{V}_{2-x}\text{WO}_3$.

Научная новизна работы заключается в использовании алcoxоацетилацетонатов ванадила и вольфрама(VI) в качестве прекурсоров при золь-гель синтезе соответствующих оксидов, подробном исследовании влияния состава комплексов и условий синтеза на структуру получаемых наноразмерных оксидов. В ходе работы таким образом получен ряд оксидов состава VO_2 , WO_3 , $\text{VO}_{2-x}\text{WO}_3$ (где $x = 0, 1, 2.5, 5, 10, 25, 50, 75, 90, 95, 97.5, 99$ и 100 ат.%), а при их дальнейшей термообработке – V_2O_5 и $\text{V}_{2-x}\text{WO}_3$ (где $x = 0, 1, 2.5, 5, 10, 25, 50, 75, 90, 95, 97.5, 99$ и 100 ат.%). Установлена эффективность совмещения данного синтетического подхода с рядом методов нанесения соответствующих покрытий, относящихся к печатным технологиям (микроплоттерная, микроэкструзионная, перьевая плоттерная, струйная печать), что является особенно важным, поскольку в литературе данный вопрос малоизучен. В рамках работы изучены микроструктура, фазовый состав и ряд свойств для полученных оксидных материалов, в частности, оценены значения работы выхода электрона с поверхности оксидных пленок на воздухе, исследованы электрохромные, электрофизические и хемосенсорные свойства. Установлено, что напечатанные пленки WO_3 и $\text{V}_{2-x}\text{WO}_3$ (при $x > 50\%$) проявляют катодный

электрохромизм, а V_2O_5 и $V_2O_5-xWO_3$ ($x \leq 50\%$) – анодный. Последнее представляет особый интерес, поскольку обычно, согласно литературным данным, V_2O_5 проявляет анодный электрохромизм при его допировании другими элементами. Для объяснения наблюдалемого анодного электрохромизма полученных материалов сделано предположение о влиянии повышенного содержания дефектов (кислородных вакансий и V^{+IV}) в их составе. Изучение хемосенсорных свойств для толстой пленки V_2O_5 , нанесенной методом микроэкструзионной печати, показало, что материал обладает независящим от влажности (в исследованном в работе диапазоне концентраций – 0-65%) сенсорным откликом на бензол, что является нетипичным для хеморезистивных газовых сенсоров на основе V_2O_5 . Таким образом, в научно-квалификационной работе Горобцова Ф.Ю. изложено решение ряда актуальных проблем современной неорганической химии и ряда смежных дисциплин.

Практическая значимость работы заключается в разработке методов получения оксидов состава VO_2 , V_2O_5 , WO_3 , VO_2-xWO_3 , $V_2O_5-xWO_3$ (где $x = 0, 1, 2.5, 5, 10, 25, 50, 75, 90, 95, 97.5, 99$ и 100 ат.%) в виде нанодисперсных порошков и пленок, которые позволяют, регулируя состав использующихся прекурсоров и условия гидротермальной обработки в ходе синтеза, влиять на структуру и свойства получаемого материала. Это может быть использовано для направленного синтеза материалов указанного состава с заданными параметрами для применения на практике. Потенциал практического использования разработанных подходов продемонстрирован в работе путем изучения электрохромных свойств полученных оксидных материалов.

Объем диссертационной работы составляет 197 страниц, текст работы проиллюстрирован 61 рисунком и 15 таблицами. Работа разделена на введение, три главы, выводы и включает список использованных сокращений и использованной литературы.

Во **введении** приведено краткое обоснование актуальности выполненных исследований, поставлены цели и задачи, описаны научная новизна и практическая значимость результатов исследования, приведены сведения о личном вкладе автора и степени достоверности результатов.

Первая глава представляет собой подробный обзор литературы по тематике работы. Первая часть обзора посвящена описанию сути электрохромного эффекта, устройствам на его основе, различным электрохромным материалам. Особое внимание уделяется проявляющим электрохромные свойства оксидам переходных металлов, составлена суммирующая таблица со ссылками на литературные источники с соотнесением состава материала с его электрохромными характеристиками. Следующая часть обзора представляет собой краткую характеристику оксидов ванадия(IV), ванадия(V) и вольфрама(VI). Наконец, в последних двух разделах первой главы подробно описаны основные методы получения наноразмерных оксидов VO_2 , V_2O_5 и WO_3 в виде порошков и пленок.

Во **второй главе** диссертации приведено описание выполненных экспериментов, в первую очередь синтеза аллоксоацетилацетонатов ванадила и вольфрама(VI), золь-гель синтеза оксидов с использованием данных комплексов, условий гидротермальной обработки сформировавшихся при этом коллоидных систем, получения функциональных чернил на основе образовавшихся после гидротермальной обработки порошков оксидов металлов и использования этих дисперсий для нанесения пленок методами струйной,

перьевой плоттерной, микроплоттерной и микроэкструзионной печати. Помимо этого, описаны результаты применения метода нанесения пленки V_2O_5 путем погружения подложки в раствор алкоксоацетилацетоната ванадила. Описаны использовавшиеся методы исследования микроструктуры, фазового состава, различных свойств полученных порошков и пленок. Среди использованных в работе методов физико-химического анализа: колебательная спектроскопия, спектроскопия в ультрафиолетовом и видимом диапазоне, ротационная вискозиметрия, термогравиметрический анализ, совмещённый с дифференциальной сканирующей калориметрией, рентгенофазовый анализ, спектроскопия комбинационного рассеяния, растровая электронная микроскопия, просвечивающая электронная микроскопия, атомно-силовая микроскопия (включая Кельвин-зондовую силовую микроскопию, сканирующую емкостную микроскопию, сканирующую микроскопию сопротивления растекания), импедансная спектроскопия. Для изучения электрохромных, электрофизических и хемосенсорных свойств образцов использованы специализированные установки.

В третьей главе приведены результаты выполненных экспериментов и их обсуждение. Показано, что при получении порошка VO_2 происходит формирование частично аморфизированного нанодисперсного оксида, кристаллическая составляющая которого имела моноклинную структуру. Установлено, что степень кристалличности продукта зависела от условий синтеза и состава прекурсора: с ростом содержания алcoxильных фрагментов наблюдалась тенденция к снижению степени кристалличности, а с ростом температуры гидротермальной обработки – к увеличению. Аналогичное влияние состав прекурсора и условия гидротермальной обработки оказывают на температуру окисления VO_2 до V_2O_5 – по мере повышения степени кристалличности исходного порошка диоксида ванадия отмечалось снижение температуры его окисления. Автором выявлено, что увеличение температуры, длительности гидротермальной обработки и доли алcoxильных фрагментов в прекурсоре приводит к укрупнению частиц VO_2 . При этом показано, что в случае WO_3 порошок представляет собой смесь фаз с различной кристаллической структурой. Для систем VO_2-WO_3 и $V_2O_5-WO_3$, анализируя результаты исследования порошков, автор сделал вывод о формировании твердых растворов вплоть до содержания оксида вольфрама 5 ат.%, после чего наблюдалось формирование нанокомпозитов. При анализе структуры и свойств пленок на основе оксидов VO_2 , V_2O_5 , WO_3 , VO_2-WO_3 и $V_2O_5-WO_3$ особое внимание уделено автором изучению электрохромных свойств пленок V_2O_5 и WO_3 и в системе $V_2O_5-WO_3$, полученных с применением микроплоттерной печати. Совокупность полученных экспериментальных данных позволила автору предположить, что анодный электрохромизм для пленок V_2O_5 и $V_2O_5-xWO_3$ (где $x \leq 50\%$) связан с повышенным содержанием V^{+IV} в их составе.

Таким образом, обоснованность и достоверность полученных результатов и выводов обеспечивается применением комплекса современных физико-химических методов исследования, согласованностью полученных данных между собой и с результатами других исследователей. Материал, представленный в диссертации, прошёл широкое обсуждение на всероссийских и международных конференциях. Количество статей и перечень научных журналов, в которых опубликованы основные результаты работы, соответствуют предъявляемым требованиям. Автореферат и публикации

отражают основное содержание диссертационной работы. В тексте автореферата и диссертации в случае заимствования присутствуют корректные ссылки на использованные источники (в том числе и на соавторов); отмечены работы, выполненные совместно с коллегами.

При общей положительной оценке у оппонента возникли по диссертации Ф.Ю. Горобцова следующие **вопросы и замечания**:

1) В работе проведены исследования по образованию твердых растворов системы V_2O_5 - WO_3 , что относится к рассмотрению фазовых равновесий, т.е. к построению фазовой диаграммы. На мой взгляд, это, с одной стороны, украшает работу, но в тоже время остаются вопросы. Какой характер твердых растворов V_2O_5 - WO_3 ? Какова их взаимная растворимость? Как формируются твердые растворы?

2) Данная работа имеет ярко выраженный материаловедческий характер и полученные образцы во многом охарактеризованы с точки зрения функциональных свойств, в частности, электрохромных. Для применения электрохромных материалов важным параметром является время изменения цвета, какая скорость, какая инерционность? Это важная характеристика и на мой взгляд, ей должно быть уделено большее внимание.

3) Возникает вопрос при анализе выбранных для синтеза составов твердых растворов. Почему в области соединений V_2O_5 и WO_3 составы синтезированы с малым интервалом, а в центре интервал резко возрастает? Какие выводы можно сделать и какие преимущества дают твердые растворы с точки зрения функциональных свойств, как они улучшают электрохромные свойства.

Высказанные замечания, тем не менее, не имеют принципиального значения, носят рекомендательный характер и не ставят под сомнение полученные экспериментальные данные, научную значимость и корректность сделанных выводов.

Диссертационная работа Горобцова Ф.Ю. представляет собой законченную, целостную научно-квалификационную работу, в которой решены актуальные и важные задачи для неорганической химии, а именно: разработаны методы контролируемого синтеза оксидов состава VO_2 , V_2O_5 , WO_3 , VO_2-xWO_3 и $V_2O_5-xWO_3$ (где $x = 0, 1, 2,5, 5, 10, 25, 50, 75, 90, 95, 97,5, 99$ и 100 ат.%), изучено влияние параметров процесса синтеза на структуру и другие свойства продуктов, разработаны высокотехнологичные методы создания функциональных пленок на их основе и изучены их целевые свойства. Исследованные функциональные свойства полученных в работе материалов показывают потенциал их практического применения в качестве компонентов электрохромных устройств.

Результаты научных исследований, представленные в рассматриваемой диссертационной работе, могут быть использованы при исследованиях в области неорганической химии, химии твердого тела, материаловедения в следующих организациях: Московский физико-технический институт (национальный исследовательский университет), Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, Научно-исследовательский центр «Курчатовский институт», Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина Российской академии наук, МИРЭА – Российский технологический университет и других.

Диссертация полностью соответствует следующим пунктам паспорта специальности 1.4.1 – неорганическая химия:

П.1. Фундаментальные основы получения объектов исследования неорганической химии и материалов на их основе.

П.2. Дизайн и синтез новых неорганических соединений и особо чистых веществ с заданными свойствами.

П.5. Взаимосвязь между составом, строением и свойствами неорганических соединений. Неорганические наноструктурированные материалы.

Все вышеизложенное позволяет сделать заключение, что по актуальности, новизне, поставленным задачам, теоретической и практической значимости и достоверности полученных результатов диссертационная работа Ф.Ю. Горобцова соответствует требованиям п. 2.1-2.5 «Положения о присуждении ученых 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 соискатель Ф.Ю. Горобцов заслуживает присвоения ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.1 - неорганическая химия.

Официальный оппонент:

Доктор химических наук по специальности 1.4.4 – физическая химия, профессор, главный научный сотрудник лаборатории полупроводниковых и диэлектрических материалов Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова Российской академии наук (ИОНХ РАН)

Маренкин Сергей Федорович

Почтовый адрес: 119991, г. Москва, Ленинский пр., д. 31.

Телефон: +7 (495) 775-65-85, доб. 4-81.

E-mail: marenkin@rambler.ru

2022 г.



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	Маренкин Сергей Федорович
Шифр и наименование специальностей, по которым защищена диссертация	1.4.4 – Физическая химия
Ученая степень и отрасль науки	Доктор химических наук
Ученое звание	Профессор
Полное наименование организации, являющейся основным местом работы оппонента	Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова Российской академии наук
Занимаемая должность	Главный научный сотрудник лаборатории полупроводниковых и диэлектрических материалов
Почтовый индекс, адрес	119991, г. Москва, Ленинский проспект, д. 31
Телефон	+7 (916) 605 75 63
Адрес электронной почты	marenkin@rambler.ru
Список основных публикаций официального оппонента по теме диссертации в рецензируемых научных изданиях за последние 5 лет (не более 15 публикаций)	<p>1. Ril, A.I.; Marenkin, S.F.; Volkov, V. V.; Oveshnikov, L.N.; Kozlov, V. V. Formation of the α''-Phase and Study of the Solubility of Mn in Cd₃As₂. <i>J Alloys Compd</i> 2022, 892, doi:10.1016/j.jallcom.2021.162082.</p> <p>2. Arslanov, T.R.; Saypulaeva, L.A.; Alibekov, A.G.; Zhao, X.F.; Ril, A.I.; Marenkin, S.F. Pressure-Induced Magnetic Transformations in Cd₃As₂+MnAs Hybrid Composite. <i>Appl Phys Lett</i> 2022, 120, doi:10.1063/5.0096672.</p> <p>3. Ril, A.I.; Marenkin, S.F. Magnetometric Studies of Composite Alloys of the Cd₃As₂–MnAs System. <i>Russian Journal of Inorganic Chemistry</i> 2021, 66, 1544–1548, doi:10.1134/S0036023621100144.</p> <p>4. Jaloliddinzoda, M.; Marenkin, S.F.; Ril, A.I.; Vasil'ev, M.G.; Izotov, A.D.; Korkin, D.E. Synthesis of Bulk Crystals and Thin Films of the Ferromagnetic MnSb. <i>Kondensirovannye Sredy Mezhfaznye Granitsy</i> 2021, 23, 387–395, doi:10.17308/kcmf.2021.23/3530.</p> <p>5. Oveshnikov, L.N.; Davydov, A.B.; Suslov, A. V.; Ril', A.I.; Marenkin, S.F.; Vasiliev, A.L.; Aronzon, B.A. Superconductivity and Shubnikov-de Haas Effect in Polycrystalline Cd₃As₂ Thin Films. <i>Sci Rep</i> 2020, 10, doi:10.1038/s41598-020-61376-6.</p> <p>6. Marenkin, S.; Ril, A.; Rabinovich, O.; Fedorchenko, I.; Didenko, S.; Sizov, S.; Osipov, Yu. MnSb Ferromagnetic Films Synthesized by Vacuum Thermal Evaporation. In Proceedings of the Journal of Physics:</p>

- Conference Series; 2020; Vol. 1451.
7. Marenkin, S.F.; Chernavskii, P.A.; Ril, A.I.; Pankina, G. V.; Fedorchenko, I. V.; Kozlov, V. V. Particle Size Effects on Calorimetric and Magnetic Properties of the Ferromagnetic Phase in the Eutectic Composite Alloy of ZnSnAs₂–MnAs System. *Russian Journal of Inorganic Chemistry* **2019**, *64*, 1494–1498, doi:10.1134/S0036023619120088.
8. Kochura, A. V.; Zakhvalinskii, V.S.; Htet, A.Z.; Ril', A.I.; Pilyuk, E.A.; Kuz'menko, A.P.; Aronzon, B.A.; Marenkin, S.F. Growth of Thin Cadmium Arsenide Films by Magnetron Sputtering and Their Structure. *Inorganic Materials* **2019**, *55*, 879–886, doi:10.1134/S002016851909005X.
9. Marenkin, S.F.; Aronov, A.N.; Fedorchenko, I. V.; Zheludkevich, A.L.; Khoroshilov, A. V.; Kozlov, V. V. Effect of Particle Size on the Magnetostructural Transformation of a Manganese Monoarsenide-Based Phase in the ZnGeAs₂–MnAs System. *Inorganic Materials* **2018**, *54*, 1187–1192, doi:10.1134/S0020168518120105.
10. Ril', A. I.; Kochura, A. V.; Marenkin, S.F.; Vasil'ev, M.G. Aluminum Antimonide Thin Films: Structure and Properties. *Russian Journal of Inorganic Chemistry* **2018**, *63*, 1117–1121, doi:10.1134/S0036023618090139.

Доктор химических наук по специальности 1.4.4 – физическая химия, профессор, главный научный сотрудник лаборатории полупроводниковых и диэлектрических материалов Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова Российской академии наук (ИОНХ РАН)

Маренкин С. Ф.

« 06 » декабря 2022 г.

