

«УТВЕРЖДАЮ»

Проректор по учебной работе
ФГБОУ ВО «МИРЭА – Российский
технологический университет»
д.т.н., профессор Тимошенко А.В.
«06» декабря 2022 года



ОТЗЫВ ВЕДУЩЕЙ ОРГАНИЗАЦИИ

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

Диссертационная работа Горобцова Ф.Ю. посвящена золь-гель синтезу высокодисперсных оксидов VO_2 , V_2O_5 , WO_3 , $\text{VO}_{2-x}\text{WO}_3$, $\text{V}_{2-x}\text{O}_5\text{-xWO}_3$ (где $x = 0-100$ ат. %) в виде нанокристаллических порошков и пленок различной толщины с использованием гидротермальной обработки коллоидных систем, выявлению закономерностей, связывающих состав прекурсоров, условия синтеза с фазовым составом и микроморфологией оксидов, а также исследованию возможностей струйной, перьевой плоттерной, микроплоттерной, микроэкструзионной печати для получения электрохромных пленок. Подобные соединения вызывают большой интерес как материалы электрохромных устройств (т.н. «умных окон», дисплеев и т.д.), компоненты устройств альтернативной энергетики и химических газовых сенсоров, чем обусловлена высокая актуальность представленной работы. Использование золь-гель метода с гидротермальной обработкой позволяет получать материалы заданного состава и микроморфологии. В качестве прекурсоров для синтеза в работе Ф.Ю. Горобцова выбраны гетеролигандные комплексные соединения – алкоксоацетилацетонаты соответствующих металлов. Изучение закономерностей образования указанных высокодисперсных оксидов и установление взаимосвязей между их составом, строением и физико-химическими свойствами имеет большой научный и практический интерес.

Для прогнозирования полезных свойств высокодисперсных оксидов необходимо накопление экспериментального и теоретического материала. Для исследования диссидентом выбраны оксиды ванадия(IV), ванадия(V), вольфрама(VI), а также оксиды в системе VO_2-WO_3 и $\text{V}_2\text{O}_5-\text{WO}_3$. Цель работы сформулирована как разработка фундаментальных основ синтеза наноразмерных оксидов ванадия и вольфрама с использованием алкоксоацетилацетонатов металлов в качестве прекурсоров, а также изучение электрохромных свойств плёнок на их основе. Она в целом отражает общее направление работы и конкретизирует выбор объектов исследования.

Задачи, поставленные для достижения указанной цели, сформулированы как изучение процесса синтеза алкоксоацетилацетонатов ванадила и вольфрама путём частичного замещения $\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2$ -лигандов или OR-групп; разработка фундаментальных основ процессов синтеза наноразмерных оксидов состава VO_2 , V_2O_5 , WO_3 , $\text{VO}_{2-x}\text{WO}_3$ и $\text{V}_{2-x}\text{O}_5\text{-xWO}_3$ (где $x = 0, 1, 2.5, 5, 10, 25, 50, 75, 90, 95, 97.5, 99$ и 100 ат.%) с использованием синтезированных гидролитически активных гетеролигандных

комплексов ванадия и вольфрама при комбинации золь-гель технологии и гидротермальной обработки формирующихся дисперсных систем; применение растворов аллоксоацетилацетонатов металлов и полученных нанопорошков для формирования оксидных плёнок состава VO_2 , V_2O_5 , WO_3 , $\text{VO}_{2-x}\text{WO}_3$ 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.%) методом погружения подложки в раствор, а также с использованием печатных технологий (перьевая плоттерная, струйная, микроплоттерная и микроэкструзионная печать); изучение микроструктурных характеристик и электрохромных свойств полученных оксидных плёнок различного химического состава; оценка электрофизических и хемосенсорных свойств сформированных плёнок V_2O_5 .

Для получения нанодисперсных порошков применен золь-гель метод с гидротермальной обработкой формирующихся в его ходе коллоидных систем. В качестве прекурсора использованы гетеролигандные комплексы класса аллоксоацетилацетонатов металлов; нанесение тонких пленок осуществлялось методами погружения подложки, струйной, перевой плоттерной, микроплоттерной печати, а толстой пленки V_2O_5 – микроэкструзионной печати. Анализ растворов прекурсоров в золь-гель синтезе осуществлялся с применением ИК-спектроскопии и УФ-спектрофотометрии, а изучение процессов поликонденсации при гидролизе комплексов – методом ротационной вискозиметрии. Фазовый состав порошков, образовавшихся при гидротермальной обработке коллоидных систем после гидролиза прекурсоров, изучался с применением колебательной спектроскопии и рентгенофазового анализа, а микроморфология – с применением растровой и просвечивающей электронной микроскопии. Термическое поведение данных порошков изучалось с помощью совмещенного ДСК/ТГА в различных интервалах температур. Микроморфология нанесенных пленок исследовалась методами растровой электронной микроскопии и атомно-силовой микроскопии, а фазовый состав – методом рентгенофазового анализа. Локальные электрофизические свойства пленок изучались методами Кельвин-зондовой силовой микроскопии, сканирующей емкостной микроскопии, сканирующей микроскопии сопротивления растекания. Электрохромные и хемосенсорные свойства изучались с помощью специализированных установок. Электрофизические свойства толстой пленки V_2O_5 , полученной методом микроэкструзионной печати, исследовались с помощью импедансной спектроскопии. Поставленные в работе задачи требовали от исследователя глубокого изучения теории в области неорганической и физической химии, а также практических навыков синтеза и исследования оксидов переходных металлов. Можно отметить, что Горобцов Ф.Ю. успешно справился с этими задачами.

Диссертационная работа представлена в традиционной форме и состоит из введения, обзора литературы, экспериментальной части, результатов и обсуждения, выводов, списка литературы (327 наименований). Диссертационная работа изложена на 197 страницах, проиллюстрирована 61 рисунком и содержит 15 таблиц. Оформление диссертации соответствует предъявляемым требованиям.

В **введении** рассмотрено современное состояние проблемы, дано обоснование актуальности темы диссертационного проекта, отмечены новизна и практическая значимость, выделен личный вклад диссертанта в работу, сформулированы выносимые на защиту положения.

В **обзоре литературы (глава 1)** отражено современное состояние исследований в данной области. Рассмотрены основы электрохромного эффекта, основные типы демонстрирующих его соединений, характеристики электрохромных

материалов на основе оксидов различных металлов, в частности, ванадия и вольфрама. Описаны свойства и области применения оксидов ванадия(IV), ванадия(V), вольфрама(VI), подробно рассмотрены методы, применяющиеся для их синтеза в наноразмерном состоянии и нанесения пленок на их основе.

Экспериментальная часть (глава 2) работы включает описание исходных веществ, методик синтеза оксидов и нанесения пленок на их основе, методов исследования.

Глава 3 посвящена полученным результатам и их обсуждению.

Диссертантом получены и исследованы оксиды состава VO_2 , V_2O_5 , WO_3 , а также в системах $\text{VO}_2\text{--}\text{WO}_3$ и $\text{V}_2\text{O}_5\text{--}\text{WO}_3$. Порошки данных оксидов получены комбинированным золь–гель методом с последующей гидротермальной обработкой коллоидных систем, образующихся после гидролиза прекурсоров. В качестве прекурсоров использованы аллоксоацетилацетонаты соответствующих металлов, взятых в необходимых соотношениях. Аллоксоацетилацетонат ванадила синтезирован путем термической обработки раствора ацетилацетоната ванадила, в результате чего происходило частичное деструктивное замещение хелатных лигандов на аллоксо-фрагменты с образованием гетеролигандных комплексов. Аллоксоацетилацетонаты же вольфрама(VI) синтезированы путем добавления ацетилацетона в необходимых количествах к растворам бутоксида вольфрама(VI). Для получения VO_2 и WO_3 в качестве прекурсоров использованы аллоксоацетилацетонаты ванадила и вольфрама(VI) с различным содержанием аллоксо-фрагментов для изучения влияния состава координационной сферы прекурсоров на структуру и свойства целевых оксидов. Гидролиз прекурсоров осуществлялся в результате добавления водно-спиртовой смеси к растворам гетеролигандных комплексов. Образовавшиеся в результате коллоидные системы подвергнуты гидротермальной обработке различной длительности при различных температурах. Полученные в результате порошки оксидов металлов исследовались различными методами. Для получения образцов высокодисперсных V_2O_5 и $\text{V}_2\text{O}_5\text{--}\text{WO}_3$ на воздухе при температуре 350°C термообработаны изначально полученные порошки VO_2 и $\text{VO}_2\text{--}\text{WO}_3$, соответственно.

Исследовано влияние состава координационной сферы использовавшихся прекурсоров, условий гидротермальной обработки, химического состава полученных оксидов на фазовый состав (методами рентгенофазового анализа и ИК-спектроскопии) и микроморфологию (методами растровой и просвечивающей электронной микроскопии) образующихся порошков оксидов металлов.

Для нанесения пленок состава VO_2 , V_2O_5 , WO_3 , $\text{VO}_2\text{--}\text{WO}_3$ и $\text{V}_2\text{O}_5\text{--}\text{WO}_3$ разработаны методы, оптимальные с точки зрения особенностей использующихся систем, в частности, 1) погружение подложки (V_2O_5), 2) струйная печать (V_2O_5 , WO_3), 3) перьевая плоттерная печать (V_2O_5), 4) микроплоттерная печать (VO_2 , V_2O_5 , WO_3 , $\text{VO}_2\text{--}\text{WO}_3$, $\text{V}_2\text{O}_5\text{--}\text{WO}_3$), 5) микроэкструзионная печать (V_2O_5). Микроморфология полученных пленок исследована с применением методов растровой электронной и атомно-силовой микроскопии. Для пленок VO_2 и WO_3 (полученных методом микроплоттерной печати) методом Кельвин-зондовой силовой микроскопии исследовано влияние состава координационной сферы прекурсоров и условий гидротермальной обработки на их электрофизические параметры, а именно работу выхода электрона с поверхности материалов, что принципиально важно для достижения целевых электрофизических свойств.

Изучены электрохромные свойства тонкопленочных наноструктур состава V_2O_5 , WO_3 и $V_2O_5-WO_3$, полученных методами погружения подложки и микроплоттерной печати. Установлено, что составы V_2O_5 и $V_2O_5-xWO_3$ ($x \leq 50$ ат. %) проявляют анодный электрохромизм, а WO_3 и $V_2O_5-xWO_3$ ($x > 50$ ат. %) – катодный. Показана перспективность применения данных тонкопленочных наноструктур в качестве электрохромных компонентов различных устройств. Использованные методы синтеза и печатные технологии получения пленок позволят в перспективе получать многоцветные электрохромные ячейки.

Для толстой пленки V_2O_5 , полученной методом микроэкструзионной печати, изучены хемосенсорные свойства при детектировании различных газов. Установлено, что данный рецепторный материал обладает повышенной селективностью при обнаружении бензола, при этом величина сенсорного отклика на данный газообразный анализ не зависит от влажности в исследованном диапазоне (0–65%). В результате исследования электрофизических характеристик данной пленки с использованием метода импедансной спектроскопии установлено, что материал обладает несколько пониженной проводимостью по сравнению с другими, встречающимися в литературе, что обусловлено ее повышенной пористостью.

Диссертация завершается списком **выводов**.

К числу наиболее значимых результатов работы докторанта можно отнести:

1. Установление возможности использования сочетания золь–гель синтеза и гидротермальной обработки для получения высокодисперсных оксидов состава VO_2 , V_2O_5 , WO_3 , VO_2-xWO_3 , $V_2O_5-xWO_3$ в виде наноструктурированных порошков и пленок различной толщины с использованием в качестве прекурсоров гетеролигандных комплексных соединений – алcoxоацетилацетонатов ванадила и вольфрама(VI);

2. Определение условий формирования функциональных тонких пленок методами погружения подложки, струйной, перьевой плоттерной, микроплоттерной печати, а также толстых пленок методом микроэкструзионной печати;

3. Выявление зависимости фазового состава и микроморфологии оксидов от состава использовавшихся прекурсоров, условий гидротермальной обработки систем, образующихся при гидролизе комплексов, а также от химического состава получаемых оксидов;

4. Обнаружение корреляции между составом и строением полученных оксидов и их электрохромными свойствами;

5. Обоснование перспективности использования полученных соединений для создания электрохромных устройств.

Интерпретация полученных результатов и сформулированные выводы носят непротиворечивый характер.

Диссертационная работа удовлетворяет критериям новизны и практической значимости. Полученные автором экспериментальные данные дополняют и расширяют имеющиеся сведения об оксидах состава VO_2 , V_2O_5 , WO_3 и о системах VO_2-WO_3 , $V_2O_5-WO_3$. Представленные новые данные об условиях формирования нанодисперсных 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. %) составляют научную новизну работы и могут быть использованы при проведении НИР в области неорганической химии, а также при исследовании родственных систем и разработке методов получения порошков указанного состава и пленок различной толщины на их основе с заданными свойствами. Кроме того, указанные данные могут быть использованы в

общих и специальных химических курсах, а также в соответствующих справочниках, обзорах и монографиях. Полученные результаты можно рекомендовать для использования в лабораториях и на предприятиях, связанных с производством электрохромных материалов, а также в МГУ им. М.В. Ломоносова, РГУ МИРЭА, РХТУ им. Д.И. Менделеева, ИФХЭ им. А.Н. Фрумкина РАН.

Основные положения и результаты диссертации опубликованы в 5 статьях в журналах, входящих в перечень рецензируемых изданий, в которых должны быть опубликованы основные научные результаты диссертаций на соискание ученой степени кандидата химических наук, присуждаемой докторантами советами ФГБУН ИОНХ РАН. Основные положения и результаты диссертации прошли апробацию на 9 отечественных и международных конференциях. Текст автореферата полностью отражает содержание опубликованных работ и самой диссертации.

По работе имеется ряд замечаний и вопросов:

1) При указании составов двойных оксидов, например $V_2O_5-xWO_3$ (где $x = 0, 1, 2.5, 5, 10, 25, 50, 75, 90, 95, 97.5, 99$ и 100 ат.-%), остаётся неясным, 100% относится к составу WO_3 (0% V_2O_5) или $V_2O_5-WO_3$.

2) Не указано, каким образом определяли долю бутокси-групп в бутоксиацетилацетонатах ванадила и вольфрама.

3) Нет объяснения, каким образом были выбраны соотношения воды к бутилацетилацетонатным комплексам при гидролизе.

4) Подробно описана роль бутокси-групп на процесс гидролиза смешаннолигандных комплексов, но ничего не говорится о роли ацетилацетонатных лигандов в этих процессах. Остаются ли координированные ацетилацетонатные лиганды по окончании гидролиза и влияет ли это на процессы последующей термодеструкции?

5) Интересным является факт, что с ростом кристалличности порошка VO_2 падает температура его окисления. Хотелось бы увидеть объяснение этого явления.

6) Указано, что для сравнения с гидротермальным синтезом, основанным на использовании аллоксоацетилацетонатного прекурсора, был выполнен гидротермальный синтез V_2O_5 с использованием ванадата аммония в качестве прекурсора и щавелевой кислоты в качестве структурообразующего агента. Данный процесс подробно описан, но сравнения не приведено.

7) Диссертант приводит впечатляющий список литературы, однако оформлен он несколько небрежно. В частности, в ряде ссылок нет полного библиографического описания.

Сделанные замечания не меняют общей положительной оценки представленной работы и не ставят под сомнение сформулированные научные достижения.

Результаты диссертационной работы Горобцова Ф.Ю. могут использоваться для обоснования методов синтеза материалов на основе оксидов ванадия и вольфрама, проявляющих электрохромные свойства, и тем самым способствовать решению проблемы получения новых материалов в составе так называемых «умных» материалов. Применяемые методы исследования обеспечивают достоверность получаемых результатов. В сочетании с актуальностью темы и значимостью полученных данных это дает набор качеств, необходимых для признания диссертации соответствующей установленным требованиям. В ней решены задачи по получению наноразмерных оксидов ванадия и вольфрама, в том числе сложного состава, в виде порошков и пленок, которые имеют большое значение для неорганической химии.

Разработанные и оптимизированные методики могут иметь перспективы масштабирования для получения крупных партий данных соединений. Установленные зависимости структуры и свойств оксидных порошков и пленок от состава координационной сферы прекурсоров, условий гидротермальной обработки и метода формирования пленок позволяют оптимизировать процесс создания функциональных материалов для электрохромных устройств.

Таким образом, работа соответствует условиям пп. 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. Работа соответствует паспорту специальности 1.4.1 – неорганическая химия (пп. 1, 2, 5). В целом, не вызывает сомнений тот факт, что по научному уровню и объему проведенных исследований Горобцов Филипп Юрьевич достоин присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.1 – неорганическая химия.

Диссертационная работа рассмотрена на заседании кафедры неорганической химии им. А.Н. Реформатского Института тонких химических технологий им. М.В. Ломоносова РТУ МИРЭА (протокол № 4 от «2» декабря 2022 г.). Отзыв составлен профессором кафедры неорганической химии им. А.Н. Реформатского, доктором химических наук Савинкиной Е.В.

Профессор кафедры неорганической химии
ФГБОУ ВО «МИРЭА – Российский технологический университет»,
доктор химических наук
(специальность 1.4.1 – неорганическая химия)

Савинкина Елена Владимировна

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «МИРЭА – Российский технологический университет»,
Почтовый адрес: 119571, г. Москва, Проспект Вернадского, д. 86
Телефон: +7 499 215-65-65
E-mail: rector@mirea.ru

Подпись Савинкиной Е.В. заверяю

Проректор по учебной работе
ФГБОУ ВО «МИРЭА – Российский
технологический университет»
д.т.н., профессор Тимошенко А.В.

Сведения о ведущей организации
по диссертационной работе Горобцова Филиппа Юрьевича
на тему «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»

Полное наименование организации в соответствии с уставом	Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «МИРЭА – Российский технологический университет»
Сокращенное наименование организации в соответствии с уставом	РТУ МИРЭА
Ведомственная принадлежность	Министерство науки и высшего образования Российской Федерации
Почтовый индекс, адрес организации	119571, г. Москва, Проспект Вернадского, д. 86
Веб-сайт	https://www.mirea.ru/
Телефон	+7 499 215-65-65
Адрес электронной почты	rector@mirea.ru
Список основных публикаций работников структурного подразделения, в котором будет готовиться отзыв, по теме диссертации в рецензируемых научных изданиях за последние 5 лет. (не более 15 публикаций)	<p>1. Savinkina, E.V.; Karavaev, I.A.; Grigoriev, M.S.; Buzanov, G.A.; Davydova, M.N. A Series of Urea Complexes with Rare-Earth Nitrates: Synthesis, Structure and Thermal Decomposition. <i>Inorganica Chim Acta</i> 2022, 532, 120759, doi:https://doi.org/10.1016/j.ica.2021.120759.</p> <p>2. Karavaev, I.A.; Savinkina, E. V.; Grigor'ev, M.S.; Buzanov, G.A.; Kozerozhets, I.V New Coordination Compounds of Scandium Nitrate with Carbamide: Precursors for the Preparation of Nanosized Scandium Oxide. <i>Russian Journal of Inorganic Chemistry</i> 2022, 67, 1178–1183, doi:10.1134/S0036023622080186.</p> <p>3. Savinkina, E.V.; Golubev, D.V.; Grigoriev, M.S.; Kornilov, A. Synthesis and Crystal Structure of Rare-Earth Biuret Complexes with Linear Pentaiodide Ions: Infinite Polyiodide Chains in a Cationic Framework. <i>J Mol Struct</i> 2021, 1227, 129526, doi:https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2020.129526.</p> <p>4. Savinkina, E.V.; Karavaev, I.A.; Grigoriev, M.S. Crystal Structures of Praseodymium Nitrate Complexes with Urea, Precursors for Solution Combustion Synthesis of Nanoscale Praseodymium Oxides. <i>Polyhedron</i> 2020, 192, 114875, doi:https://doi.org/10.1016/j.poly.2020.114875.</p> <p>5. Savinkina, E.V.; Golubev, D.V; Grigoriev, M.S. Synthesis, Characterization, and Crystal Structures of Iodides and Polyiodides</p>

of Scandium Complexes with Urea and Acetamide. *J Coord Chem* **2019**, *72*, 347–357, doi:10.1080/00958972.2018.1555328.

6. Obolenskaya, L.N.; Savinkina, E.V.; Kuzmicheva, G.M. Conditions for Titania(IV) Recrystallization from the η Modification to Anatase. *Crystallography Reports* **2018**, *63*, 250–253, doi:10.1134/S1063774518020177.
7. Savinkina, E.V.; Obolenskaya, L.N.; Kuzmicheva, G.M.; Morozov, I.D.; Chumakov, R.G. Effects of Peroxo Precursors and Annealing Temperature on Properties and Photocatalytic Activity of Nanoscale Titania. *J Mater Res* **2018**, *33*, 1422–1432, doi:DOI: 10.1557/jmr.2018.52.

«Bepho»

«09» ноябрь 2022 г.

Зам. Первого проректора РТУ МИРЭА



Ефимова Ю.А.