

«УТВЕРЖДАЮ»

Заместитель директора по научной работе
Федерального государственного бюджетного
учреждения науки Института общей и
неорганической химии им. Н.С. Курнакова
Российской академии наук, д.т.н., чл.-корр. РАН,
А.А. Вошкин



«01» __ноября__ 2022 г.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Лаборатории химии лёгких элементов и кластеров
Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института общей и
неорганической химии им. Н.С. Курнакова Российской академии наук.

Диссертация «Синтез наноразмерных оксидов ванадия и вольфрама и электрохромные свойства плёнок на их основе» выполнена в Лаборатории химии лёгких элементов и кластеров Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова Российской академии наук (ИОНХ РАН).

В период подготовки диссертации в 2018-2022 гг. соискатель Горобцов Филипп Юрьевич обучался в аспирантуре ИОНХ РАН и работал в Федеральном государственном бюджетном учреждении науки Института общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова Российской академии наук в должности старшего лаборанта с высшим профессиональным образованием с 2018 года и в должности младшего научного сотрудника с 2020 года.

Научный руководитель – доктор химических наук Елизавета Петровна Симоненко, главный научный сотрудник Лаборатории химии лёгких элементов и кластеров Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова Российской академии наук.

По итогам обсуждения принято следующее заключение.

Оценка выполненной соискателем работы.

Диссертационная работа Горобцова Ф.Ю. носит фундаментальный характер и посвящена разработке методов синтеза наноразмерных оксидов состава VO_2 , V_2O_5 , WO_3 , $\text{VO}_2\text{-xWO}_3$ и $\text{V}_2\text{O}_5\text{-xWO}_3$ (где $x = 0, 1, 2,5, 5, 10, 25, 50, 75, 90, 95, 97,5, 99, 100$ ат.%), получению пленок на их основе и исследованию физико-химических свойств полученных материалов. Материалы на основе перечисленных оксидов ванадия и вольфрама с практической точки зрения являются перспективными для создания различных устройств, в первую очередь электрохромных (т.н. «умные окна», светопропускающие или светоотражающие дисплеи и т.д.), а также обладающих хемосенсорными или

энергетическими (аккумуляторы, суперконденсаторы) функциями и представляют интерес с точки зрения фундаментальных исследований взаимосвязи состав-структура-свойства материала, влияния параметров процессов получения материала на данную взаимосвязь и т.д. В рамках работы осуществлен подробный анализ литературных источников о способах синтеза наноразмерных оксидов ванадия(IV), ванадия(V) и вольфрама(VI), технологиях получения наноструктурированных пленок на их основе, рассмотрены физико-химические свойства (включая электрохромные) и строение данных оксидов.

В экспериментальной части описаны разработанные методики синтеза наноразмерных оксидов состава VO_2 , V_2O_5 , WO_3 , $\text{VO}_2\text{-xWO}_3$ и $\text{V}_2\text{O}_5\text{-xWO}_3$ и нанесения пленок на их основе, а также использовавшиеся в работе методы физико-химического анализа. Было изучено влияние параметров процессов синтеза оксидов на их структуру и свойства. Задействованные методы физико-химического анализа позволили изучить взаимосвязь состав-структура-свойства в полученных порошках и пленках оксидов. Были изучены электрохромные свойства материалов на основе V_2O_5 и WO_3 , хемосенсорные свойства толстой плёнки V_2O_5 .

В диссертации Горобцова Филиппа Юрьевича «Синтез наноразмерных оксидов ванадия и вольфрама и электрохромные свойства плёнок на их основе» поставлены и решены актуальные задачи современной неорганической химии, в частности, разработаны фундаментальные основы процессов синтеза наноразмерных оксидов состава VO_2 , V_2O_5 , WO_3 , $\text{VO}_2\text{-xWO}_3$ и $\text{V}_2\text{O}_5\text{-xWO}_3$ с использованием алкоксоацетилацетонатов металлов в качестве прекурсоров при комбинации золь-гель технологии и гидротермальной обработки формирующихся дисперсных систем, а также рассмотрено влияние параметров синтеза на образующиеся материалы. Изучены особенности формирования пленок на основе перечисленных оксидов металлов различными методами – погружение подложки, микроплоттерная, микроэкструзионная, струйная и перьевая плоттерная печать. Показана зависимость электрохромных свойств материалов от их состава и эффективность толстой пленки V_2O_5 в качестве компонента резистивного газового сенсора на бензол.

Личное участие соискателя в получении результатов, изложенных в диссертации.

Личный вклад диссертанта состоял в выполнении всего объема экспериментальной работы, исследовании полученных материалов некоторыми физико-химическими методами анализа (атомно-силовая микроскопия, ИК-спектроскопия, УФ-Вид-спектрофотометрия, электрохимические измерения), участии в постановке цели и задач исследования, а также в анализе и интерпретации полученных данных.

Степень достоверности и апробация результатов исследования.

Достоверность полученных результатов обеспечивалась применением комплекса современных, взаимодополняющих физико-химических методов анализа и корректной интерпретации их данных.

По материалам научно-квалификационной работы (диссертации) опубликовано 5 статей в отечественных и зарубежных журналах, рекомендованных к опубликованию ВАК и рекомендуемых для защиты на диссертационных советах на базе ИОНХ РАН, и тезисы 12 докладов на профильных научных конференциях всероссийского и международного уровня.

Новизна и практическая значимость исследования.

Разработаны фундаментальные основы процессов синтеза наноразмерных оксидов состава VO_2 , V_2O_5 , WO_3 , $\text{VO}_2\text{-xWO}_3$ и $\text{V}_2\text{O}_5\text{-xWO}_3$ (где $x = 0, 1, 2,5, 5, 10, 25, 50, 75, 90, 95, 97.5, 99$ и 100 ат.%) с использованием алкоксоацетилацетонатов металлов в качестве прекурсоров при комбинации золь-гель технологии и гидротермальной обработки формирующихся дисперсных систем: показано влияние состава прекурсоров на их реакционную способность в процессах гидролиза и поликонденсации, морфологию и кристаллическую структуру получаемых оксидных нанопорошков. Выявлено влияние условий гидротермальной обработки дисперсных систем на морфологию и кристаллическую структуру получаемых оксидных нанопорошков.

Изучены особенности нанесения тонкой плёнки оксида ванадия(V) методом погружения подложки в раствор алкоксоацетилацетоната ванадила.

Разработаны методики формирования оксидных плёнок состава VO_2 , V_2O_5 , WO_3 , $\text{VO}_2\text{-xWO}_3$ и $\text{V}_2\text{O}_5\text{-xWO}_3$ (где $x = 0, 1, 2,5, 5, 10, 25, 50, 75, 90, 95, 97.5, 99$ и 100 ат.%) с использованием печатных технологий (перьевая плоттерная, микроплоттерная, микроэкструзионная и струйная печать) и функциональных чернил, представляющих собой коллоидные растворы и пасты на основе соответствующих нанопорошков.

Изучены электрохромные свойства оксидных плёнок, сформированных с применением печатных технологий: показано влияние химического состава материалов на особенности их поведения в видимом диапазоне электромагнитного спектра под воздействием приложенного электрического напряжения, проведена оценка воспроизводимости и времени оптического отклика.

Для толстой плёнки V_2O_5 , полученной методом микроэкструзионной печати, изучена зависимость удельной электропроводности от температуры и впервые показана её эффективность в качестве компонента резистивного газового сенсора на бензол при различной влажности воздуха.

Полученные результаты могут быть применены на практике при создании электрохромных устройств, резистивных газовых сенсоров и устройств альтернативной энергетики.

Выявленные в работе закономерности о влиянии состава координационной сферы алкоксоацетилацетонатов металлов и условий гидротермальной обработки формирующихся при гидролизе и поликонденсации данных комплексов дисперсных систем на микроструктуру, дефектность и фазовый состав синтезированных оксидов состава VO_2 , V_2O_5 , WO_3 , $\text{VO}_2\text{-xWO}_3$ и $\text{V}_2\text{O}_5\text{-xWO}_3$ могут быть использованы для направленного синтеза указанных оксидов с заданными микроструктурными и функциональными характеристиками для применения получаемых продуктов в различных областях науки и техники (электро- и термохромные устройства, газовые сенсоры, литий-ионные аккумуляторы, суперконденсаторы, солнечные элементы и др.).

Ценность научных работ соискателя состоит в разработке фундаментальных основ процессов синтеза наноразмерных оксидов состава VO_2 , V_2O_5 , WO_3 , $\text{VO}_2\text{-xWO}_3$ и $\text{V}_2\text{O}_5\text{-xWO}_3$ (где $x = 0, 1, 2,5, 5, 10, 25, 50, 75, 90, 95, 97.5, 99$ и 100 ат.%) с использованием гидролитически активных гетеролигандных комплексов в качестве прекурсоров при комбинации золь-гель технологии и гидротермальной обработки, установлении влияния

параметров синтеза на микроструктуру, дефектность и кристаллическую структуру полученных материалов, определении особенностей формирования функциональных пленок на основе указанных оксидов с помощью ряда методов (в первую очередь печатных технологий), изучении электрохромных и хемосенсорных свойств полученных материалов.

Специальность, которой соответствует диссертация.

Диссертационная работа Горобцова Филиппа Юрьевича соответствует паспорту специальности 1.4.1 – неорганическая химия (отрасль наук - химические), а именно по пунктам:

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.

Полнота изложения материалов диссертации в работах, опубликованных соискателем.

Основные материалы работы достаточно полно изложены в 5 статьях в отечественных и зарубежных журналах, рекомендованных к опубликованию ВАК и рекомендуемых для защиты на диссертационных советах на базе ИОНХ РАН, и тезисах 12 докладов на профильных научных конференциях всероссийского и международного уровня.

Публикации.

Статьи в рецензируемых научных журналах:

1. Gorobtsov Ph.Yu., Fisenko N.A., V.R. Solovey, Simonenko N.P., Simonenko E.P., Volkov I.A., Sevastyanov V.G., Kuznetsov N.T. Microstructure and local electrophysical properties of sol-gel derived (In₂O₃-10%SnO₂)/V₂O₅ films, **Colloid & Interface Science Communications**, 2021, 43, 100452, DOI: 10.1016/j.colcom.2021.100452

2. Gorobtsov Ph.Yu., Simonenko T.L., Simonenko N.P., Simonenko E.P., Sevastyanov V.G., Kuznetsov N.T. Synthesis of Nanoscale WO₃ by Chemical Precipitation Using Oxalic Acid, **Russian Journal of Inorganic Chemistry**, 2021, 66 (12), 1811-1816, DOI: 10.1134/S0036023621120032

3. Gorobtsov Ph.Yu., Simonenko T.L., Simonenko N.P., Simonenko E.P., Sevastyanov V.G., Kuznetsov N.T. Hydrothermal Synthesis of Nanodisperse V₂O₅ Using Oxalic Acid, **Russian Journal of Inorganic Chemistry**, 2021, 67 (7), 1094-1100, DOI: 10.1134/S0036023622070105

4. Gorobtsov F.Yu., Grigoryeva M.K., Simonenko T.L., Simonenko N.P., Simonenko E.P., Kuznetsov N.T. Synthesis of Vanadium-Doped Nano-Sized WO₃ by a Combination of Sol-Gel Process and Hydrothermal Treatment, **Russian Journal of Inorganic Chemistry**, 2022, 67 (11), 1706-1710, DOI: 10.1134/S0036023622601131

5. Gorobtsov Ph.Yu., Mokrushin A.S., Simonenko T.L., Simonenko N.P., Simonenko E.P., Kuznetsov N.T. Microextrusion Printing of Hierarchically Structured Thick V₂O₅ Film with

Independent from Humidity Sensing Response to Benzene, *Materials*, 2022, 15, 7837. DOI: 10.3390/ma15217837

Тезисы докладов на всероссийских и международных конференциях:

1. Горобцов Ф. Ю. и др. Получение тонких плёнок оксида ванадия золь-гель методом с использованием его алкоксоацетилацетоната // Сборник трудов IX Конференции Молодых Ученых по Общей и Неорганической Химии. Москва, 2019. С. 51–52.

2. Горобцов Ф. Ю. и др. Золь-гель синтез планарных структур на основе оксида ванадия для электрооптических применений // Тезисы докладов XII Всероссийской школы-конференции молодых ученых «Теоретическая и экспериментальная химия жидкофазных систем» (Крестовские чтения). Иваново, 2019. С. 114–115.

3. Горобцов Ф. Ю. и др. Электрохромные свойства тонкоплёночных структур на основе оксида ванадия, полученных золь-гель методом // Сборник тезисов XXIII Всероссийской конференции с международным участием по неорганическим и органосиликатным покрытиям. Санкт-Петербург, 2019. С. 95.

4. Горобцов Ф. Ю. и др. Золь-гель синтез тонкоплёночных наноматериалов в качестве компонентов электрохромных устройств для авиа- и космической техники // Перспективные технологии, материалы и приборы для космических и земных приложений. Москва, 2019. С. 98–99.

5. Горобцов Ф. Ю. и др. Получение тонкоплёночных оксидных наноструктур с помощью печатных технологий и их электрохромные свойства // Тезисы X Конференции молодых ученых по общей и неорганической химии. Москва, 2020. С. 35.

6. Горобцов Ф. Ю. и др. Получение тонких плёнок V₂O₅ с использованием в качестве прекурсора алкоксоацетилацетоната ванадила // Тезисы XI Конференции молодых ученых по общей и неорганической химии, Москва, 2021. С. 153.

7. Горобцов Ф. Ю. Формирование тонких плёнок V₂O₅ с использованием печатных технологий и алкоксоацетилацетоната ванадия в качестве прекурсора // Сборник трудов XVIII Российской ежегодной конференции молодых научных сотрудников и аспирантов «Физико-химия и технология неорганических материалов» (с международным участием). Москва, 2021. С. 115–116.

8. Горобцов Ф. Ю. и др. Синтез высокодисперсных оксидов ванадия и вольфрама и формирование функциональных покрытий на их основе // XII Конференция молодых ученых по общей и неорганической химии: Тезисы докладов конференции. Москва, 2022. С. 121.

9. Григорьева М. К. и др. Синтез гидролитически активных алкоксоацетилацетонатов ванадила в качестве перспективных прекурсоров оксида ванадия(V) // Тезисы XI Конференции молодых ученых по общей и неорганической химии. Москва, 2021. С. 243.

10. Григорьева М. К. и др. Синтез наноразмерных оксидов в системе V₂O₅-WO₃ с использованием алкоксоацетилацетонатов металлов в качестве прекурсоров // XII Конференция молодых ученых по общей и неорганической химии: Тезисы докладов конференции. Москва, 2022. С. 196.

12. Фисенко Н. А. и др. Изучение процесса формирования тонких плёнок V₂O₅ с применением алкоксоацетилацетоната ванадила и струйной печати // Материалы Международного молодежного научного форума «ЛОМОНОСОВ-2021». Москва, 2021.

12. Фисенко Н. А. и др. Изучение процесса формирования тонких пленок V2O5 с использованием органометаллических прекурсоров и струйной печати // Тезисы XI Конференции молодых ученых по общей и неорганической химии. Москва, 2021. С. 281.

Таким образом, диссертация Горобцова Филиппа Юрьевича является законченной научно-квалификационной работой, в которой решены актуальные и важные задачи для неорганической химии, а именно: разработаны фундаментальные основы процессов синтеза 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.%), изучено влияние параметров процессов синтеза на структуру и свойства данных материалов, рассмотрены особенности формирования пленок на основе указанных оксидов (в т.ч. с помощью печатных технологий), определены электрохромные и хемосенсорные свойства полученных в работе планарных наноструктур.

Диссертационная работа Горобцова Ф.Ю. полностью соответствует требованиям пп. 9-14 "Положения о порядке присуждения ученых степеней", утвержденного Постановлением Правительства Российской Федерации от 24.09.2013 г. № 842 и пп. 2.1-2.5 "Положения о присуждении ученых степеней в Федеральном государственном бюджетном учреждении науки Института общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова Российской Академии Наук (ИОНХ РАН)" от 11 мая 2022 г., предъявляемым к диссертациям на соискание ученой степени кандидата наук.

Диссертационная работа «Синтез наноразмерных оксидов ванадия и вольфрама и электрохромные свойства плёнок на их основе» Горобцова Филиппа Юрьевича рекомендуется к защите на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.1 – неорганическая химия.

Заключение принято на заседании расширенного коллоквиума Лаборатории химии легких элементов и кластеров от 12 октября 2022 г. Присутствовало на заседании 21 человек, из них докторов химических наук – 6, кандидатов химических наук – 11.

Результаты голосования: «за» – 21 человек, «против» – 0 человек, «воздержалось» – 0 человек.

Протокол №3 от 12.10.2022 г.

Председатель коллоквиума, зав. Лабораторией химии легких элементов и кластеров Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова Российской академии наук, акад.



Кузнецов Н.Т.

Секретарь коллоквиума Лаборатории химии легких элементов и кластеров, д.х.н., в.н.с.



Авдеева В.В.