

УТВЕРЖДАЮ:

Проректор по научной и инновационной деятельности  
Национального исследовательского Томского  
государственного университета, доктор физико-  
математических наук, профессор

« 24 » мая 2019 г.

А. Б. Ворожцов

### ОТЗЫВ ВЕДУЩЕЙ ОРГАНИЗАЦИИ

на диссертационную работу Ана Владимира Вилорьевича на тему: «Закономерности получения наноструктурных оксидов и халькогенидов металлов (Cu, Zn, Sn, Mo, W) и материалы на их основе, для триботехники и фотовольтаики», представленную на соискание ученой степени доктора химических наук по специальности 05.16.08 – Нанотехнологии и наноматериалы (химия и химическая технология).

**Актуальность темы исследования** обусловлена тем, что в диссертационной работе сформулирована и решена задача разработки новых методик получения наноструктурных оксидов, халькогенидов переходных металлов и композиционных материалов на их основе. Интерес к данным материалам обусловлен их характеристиками, которые могут быть использованы при получении фотовольтаических устройств и триботехнических противоизносных изделиях. Наноструктурные оксиды характеризуются необычными температурами спекания, повышенной каталитической активностью и селективностью, склонностью к адсорбции, реакционной способности поверхности. Их оптические, электрические или магнитные свойства могут быть улучшены или отрегулированы путем создания гибридных материалов с углеродными нанотрубками, графеном, а также другими наноструктурными бинарными соединениями металлов (сульфидами, нитридами, фосфидами).

В качестве объектов исследования диссертантом были выбраны наноструктурные оксид цинка, халькогениды меди, цинка, олова, молибдена и вольфрама, полученные методами самораспространяющегося высокотемпературного синтеза и электроискровой эрозии. Кроме того, диссертант использовал синтезированные оксиды и халькогениды металлов для подготовки композиционных трибологических и гетероструктурных полупроводниковых материалов. Благодаря функциональным свойствам, эти материалы могут быть использованы в электронных и оптических устройствах, при производстве фотовольтаических, фотокаталитических ячеек, в качестве добавок к промышленным триботехническим составам, в медицине. Таким образом, цели и задачи диссертационного исследования, связанного с установлением закономерностей получения наноструктурных оксидов и халькогенидов меди, цинка, олова, молибдена и вольфрама и фотовольтаических и триботехнических материалов на их основе актуальны, развивают современные нанотехнологии, позволяют разрабатывать новые нано и



композиционные материалы, значимы для индустрии наносистем и современного материаловедения.

**Целью диссертационной работы** являлось установление закономерностей получения и формирования свойств наноструктурных халькогенидов и оксидов металлов (Cu, Zn, Sn, Mo, W) при протекании высокоэнергетических неравновесных процессов и создание материалов на их основе для триботехники и фотовольтаики. Для достижения цели были обоснованно поставлены и решены научные и технологические задачи.

**Новизна исследования и полученных результатов, выводов и рекомендаций, сформулированных в диссертации.** В работе Ана В.В. научно обоснованы методы и подходы в получении наноструктурных оксидов и халькогенидов некоторых металлов, для их последующего использования в различных функциональных материалах. В результате комплексного исследования было установлено, что при использовании нанопорошков металлов (на примере W, Mo, Cu, Zn, Sn) для получения наноразмерных сульфидов в режиме СВС определяющую роль играет, как дефектность наночастиц металла, так и переход серы в газообразное состояние, при этом выраженная многослойная структура свидетельствует о характерном для реакций с участием газовой фазы послойном механизме образования дисульфидов в ходе СВ-синтеза из нанопорошков металлов и серы, а большая скорость распространения фронта горения и быстрое снижение температуры после его прохождения по образцу ограничивают рост частиц сульфидов размером наночастицы металла.

В ходе проведения экспериментов по самораспространяющемуся высокотемпературному синтезу в смесях нанопорошков металла и серы было выявлено, что эти процессы в значительной мере зависят от степени отклонения от стехиометрического соотношения, при этом более совершенная структура дисульфидов металлов получается при использовании избытка серы 10 – 15 мас. %, количественный выход дисульфидов при этом составляет 96 – 97 %.

Новизна работы заключается также в том, что впервые было установлено, что электроискровой синтез оксида цинка при добавлении в реакционный объем нанодисперсного ZnS в присутствии пероксида водорода, позволяет получать наногетероструктуры ZnS/ZnO, при этом кристаллизующийся на поверхности частиц оксида цинка ZnS имеет, как и добавляемый ZnS, гексагональную структуру.

Установлено, что наноструктурный дисульфид молибдена при использовании в качестве твердой смазки при нагревании выше 400°C проявляет меньшую устойчивость и разлагается на металл и серу интенсивнее, чем дисульфид вольфрама, что приводит к увеличению коэффициента трения смазки с 0,028 до 0,274 из-за увеличения ее твердости, в то же время наноструктурные дисульфиды вольфрама и молибдена в составе консистентных смазок по коэффициенту трения, времени приработки и износу тел трения превосходят промышленный дисульфид молибдена и, благодаря агрегативному строению, не уступают микронным порошкам дисульфидов в стабильности при нагревании на воздухе.

Установлено, что композиционные составы на основе наноструктурных дисульфидов вольфрама и молибдена при допировании их нанопорошками меди и



серебра (7 мас. %), а также нанопорошком оксида цинка, улучшают свойства смазок. Уменьшение износа поверхности при введении нанопорошков меди и серебра связано с эффектом металлоплакирования трека износа композиционной трибопленкой, образованной наночастицами металла с участием нанослоистого дисульфида молибдена, при этом коэффициент трения снижается в 1,5 раза по сравнению с промышленным порошком  $\text{MoS}_2$  и составляет  $\mu_{\text{ср.}} \sim 0,09$  для консистентных смазок. Композиционные составы  $\text{WS}_2\text{-ZnO}$  образуют трибологические покрытия устойчивые к окислению, при этом при скольжении многослойных тонких пленок  $\text{ZnO}$  и  $\text{WS}_2$  составляющие нанокompозит фазы реагируют с образованием адаптивного смазочного материала, включающего устойчивый к окислению вольфрамат цинка.

Установлено, что формирование пленки  $\text{WS}_2$  зависит от типа распыляемой мишени. Так, при магнетронном распылении микроструктурной мишени из  $\text{WS}_2$  наблюдается разупорядоченность пленки и преимущественный рост в направлении кристаллографической оси (101), в то время как при распылении мишени на основе наноструктурного  $\text{WS}_2$ , для пленки характерна четкая ориентация в плоскости 002. Свойства пленки  $\text{WS}_2$ , полученной реактивным магнетронным распылением вольфрамовой мишени в среде смеси аргона и сероводорода, зависят от вида применяемого промoутера кристаллизации (Ni или Pd) и температуры отжига. Лучшими свойствами обладают кристаллические пленки  $\text{WS}_2$ , полученные при температурах 800 °C, фотоактивность пленок для композитов  $\text{WS}_2\text{:Ni}$  выше, чем для  $\text{WS}_2\text{:Pd}$ .

Установлено, что при нагреве сверхстехиометрической аморфной пленки  $\text{WSe}_{2+x}$ , полученной реактивным распылением вольфрамовой мишени в среде селеноводорода, состав близкий к стехиометрическому диселениду вольфрама  $[\text{Se}/\text{W}]=2$  достигается при температуре 350 °C, а при 500 °C достигается соотношение  $[\text{Se}/\text{W}]=1,99$ , при этом пленки с избытком селена имеют электронную проводимость, в то время как пленки с небольшим недостатком селена, кристаллизованные выше 500 °C, имеют проводимость p-типа. Использование Pd-промoутера при кристаллизации пленки диселенида вольфрама в режиме термоциклирования обеспечивает лучшую фотоактивность, в сравнении с Ni-промoутером.

**Общая характеристика диссертационной работы.** Диссертация состоит из введения, шести глав, заключения по работе, выводов по работе, трех приложений и библиографического списка, который включает 180 наименований использованных источников, охватывающих публикации в ведущих мировых и отечественных журналах. Общий объем работы составляет 303 страницы.

**Во введении** изложены актуальность, цель и задачи работы, научная новизна и практическая ценность полученных результатов.

**В первой главе** автором приведен подробный литературный обзор, дан критический анализ по получению и свойствам наноструктурных оксидов и халькогенидов металлов (Cu, Zn, Sn, Mo, W), фотовольтаических и триботехнических материалов на их основе, а также по применению в современной технике.

**Во второй главе** описаны методики получения нанодисперсных порошков металлов с помощью электрического взрыва проводников (ЭВП) и электроискровой эрозии (ЭИЭ)



наноструктурных сульфидов меди, цинка, олова, молибдена и вольфрама методом самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС), а также методы исследований их свойств.

**В третьей главе** проведено обсуждение полученных в работе результатов. Результаты проведенного исследования свидетельствуют о богатом разнообразии получения наноструктурных сульфидов меди, цинка, олова, молибдена и вольфрама в условиях самораспространяющегося высокотемпературного синтеза. Представлены результаты исследования процессов получения наноструктурных сульфидов металлов методом СВС с использованием смесей элементарной серы и нанодисперсных порошков меди, цинка, олова, молибдена и вольфрама, полученных методами ЭВП и ЭИЭ.

**Четвертая глава** посвящена получению методом самораспространяющегося синтеза в аргоне из нанодисперсных порошков молибдена или вольфрама в стехиометрических и нестехиометрических смесях с серой, композиционных материалов на основе наноструктурных сульфидов металлов и исследованию трибологических свойств наноструктурных дисульфидов молибдена и вольфрама.

**В пятой главе** рассмотрены результаты исследований композиционных триботехнических материалов на основе наноструктурных дисульфидов вольфрама и молибдена, допированных наночастицами металлов и оксидов металлов, определены основные трибологические свойства композиционных материалов, в состав которых входят наноструктурные дисульфиды вольфрама и молибдена с добавками металлических и оксидных наночастиц, выявлена возможность синергетического триботехнического эффекта.

**В шестой главе** приведены результаты исследований по получению и исследованию свойств гетеропереходных материалов на основе оксидов и халькогенидов металлов, тонких пленок халькогенидов Cu, Sn, W и оксида цинка, рассмотрены вопросы получения фотовольтаических элементов на основе гетеропереходов  $p\text{-Me}_x\text{S}_y/n\text{-ZnO}$ .

**Значимость для науки и производства полученных автором диссертации результатов** связана с реализацией новых химических и технологических подходов, при получении наноструктурных сульфидов переходных металлов самораспространяющимся высокотемпературным синтезом из нанодисперсных порошков металлов и чистой элементарной серы. Диссертантом были предложены составы твердых композиционных смазочных материалов на основе наноструктурного дисульфида молибдена и нанодисперсного порошка меди, проявляющие выраженный металлоплакирующий эффект с существенным снижением износа тела трения. Смазочный состав на основе наноструктурного дисульфида вольфрама был применен на предприятии ОАО «Томский электромеханический завод им. В.В.Вахрушева», показал хорошие эксплуатационные характеристики, что подтверждается актом о внедрении. Результаты работы используются в учебном процессе в курсах «Физическая химия тугоплавких неметаллических и силикатных материалов» и «Физико-химические методы и оборудование для диагностики структуры и свойств наноматериалов» при подготовке магистрантов направлений «Химическая технология тугоплавких неметаллических и силикатных материалов» и «Материаловедение и технологии материалов», что также



подтверждается актом о внедрении.

**Степень обоснованности и достоверность научных положений, выводов и рекомендаций**, сделанных в диссертации, определяются и подтверждаются расчетами, построенными на стандартных методиках, достаточным количеством проведенных экспериментов, применением качественных и количественных физико-химических методов анализа (рентгенофазовый анализ, спектрофотометрия, просвечивающая и сканирующая электронная микроскопия, атомно-силовая микроскопия), а также применением современных способов статистической обработки данных. В целом, необходимо отметить, что исследование выполнено на хорошем экспериментальном и теоретическом уровне. Представленная работа является цельным и завершенным исследованием, хорошо структурирована и логически выстроена. Работа написана ясным языком, результаты и их обсуждение изложены последовательно и логически непротиворечиво. Задачи, поставленные в диссертационной работе, четко сформулированы, выбор объектов исследования аргументирован, выводы и основные научные положения обоснованы, соответствуют содержанию, поставленным целям и выполненным задачам.

Достоверность полученных результатов и научных положений диссертации подтверждается обсуждением этих результатов в публикациях, на международных и российских научных конференциях. Автореферат и опубликованные работы достаточно полно отражают содержание диссертации.

#### **Замечания по содержанию и оформлению диссертации:**

1. На наш взгляд чрезмерно подробно описателен обзор литературных источников, многие результаты общеизвестны, поэтому возможно лучше было привести тенденции современных исследований в затронутых областях в виде сопоставительных таблиц, гистограмм и графиков.
2. По тексту диссертации встречаются термины наноразмерные, наноструктурные, нанослоистые и т.д., как это соотносится с существующим ГОСТ Р 56085-2014/ISO/TS 80004-4:2011 Нанотехнологии. Часть 4. Материалы наноструктурированные. Термины и определения.
3. Диссертанту в тексте диссертации и автореферата следовало более подробно обосновать подбор нанодисперсных металлов, которые использовались при самораспространяющемся высокотемпературном синтезе наноструктурных сульфидов. В чем заключается физико-химический смысл использования именно этих металлов в общем контексте диссертационной работы?
4. На странице 124, «...при получении ZnO методом электроискрового диспергирования, возможно протекание следующих реакций....», непонятна роль перекиси водорода и появление четырехвалентного цинка?
5. На рис. 5.21. приведена схема предложенного диссертантом механизма совместного трибологического действия наноструктурного дисульфида вольфрама и оксида цинка с образованием композитной трибопленки WS<sub>2</sub> с инкорпорированными наночастицами ZnO. Далее автор утверждает, что возможно трибоокисление WS<sub>2</sub> до WO<sub>3</sub> и даже образование вольфрамата цинка. Однако на



схеме не представлено участие этих вероятно образующихся соединений в общем механизме трибологических взаимодействий. Возможно, необходимо было учесть и этот аспект, чтобы был виден дополнительный трибохимический эффект от использования предложенного диссертантом наноструктурного триботехнического состава.

Высказанные замечания являются дискуссионными и не ставят под сомнение отмеченные выше актуальность исследования, новизну, обоснованность сделанных автором выводов.

**Заключение по диссертации.** Диссертационная работа Ана Владимира Вилорьевича «Закономерности получения наноструктурных оксидов и халькогенидов металлов (Cu, Zn, Sn, Mo, W) и материалы на их основе для триботехники и фотовольтаики» является законченной научно-квалификационной работой, в которой на основании проведенных диссертантом исследований изложены новые научно-обоснованные технические и технологические решения для развития индустрии наноструктурных материалов на основе оксидов и халькогенидов металлов, внедрение которых вносит значительный вклад в развитие страны.

Научные результаты, отражающие основные положения диссертационной работы, опубликованы в 40 работах, из них в российских и международных научных рецензируемых журналах и изданиях опубликовано 23 работы. Диссертация Ана Владимира Вилорьевича на тему «Закономерности получения наноструктурных оксидов и халькогенидов металлов (Cu, Zn, Sn, Mo, W) и материалы на их основе для триботехники и фотовольтаики», по критериям актуальности, научной новизны, теоретической и практической значимости, соответствует требованиям, предъявляемым к диссертациям на соискание ученой степени доктора химических наук в соответствии с пунктами 9-11, 13, 14 Положения о присуждении ученых степеней (утверждено Постановлением Правительства РФ от 24.09.2013 г. № 842, с изменениями Постановлений Правительства РФ от 21.04.2016 г. № 335; 02.08.2016 № 748; 29.05.2017 № 650, 01.10.2018 №1168). Автор работы, Ан Владимир Вилорьевич заслуживает присуждения ему искомой степени доктора химических наук по специальности 05.16.08 – Нанотехнологии и наноматериалы (химия и химическая технология).

Отзыв на диссертацию Ана В.В. был обсужден и одобрен на заседании кафедры неорганической химии Национального исследовательского Томского государственного университета 24 мая 2019 года, протокол № 22.

Отзыв составил

Главный ученый секретарь по научной и инновационной деятельности, профессор кафедры неорганической химии, доктор технических наук, профессор



Борило Людмила Павловна

Полное наименование организации: Федеральное государственное автономное



образовательное учреждение высшего образования «Национальный исследовательский  
Томский государственный университет»  
Адрес: 634050, г. Томск, пр. Ленина, 36  
Телефон: +7(3822) 529-824  
e-mail: rector@tsu.ru; [www.tsu.ru](http://www.tsu.ru)