

## **ОТЗЫВ**

официального оппонента на диссертационную работу

**Ана Владимира Вилорьевича**

**«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 диссертации**

Актуальность темы диссертационной работы определяется востребованностью наноструктурных оксидов, халькогенидов переходных металлов, композиционных материалов на их основе и обуславливается постоянным поиском путей рационального и эффективного использования материальных и энергетических ресурсов. Данные материалы широко применяются в различных областях науки и техники: электроника и оптика, солнечные и топливные ячейки, каталитические и триботехнические материалы. Активное использование наноструктурных оксидов переходных металлов связано с их некоторыми физико-химическими параметрами (температура спекания, каталитическая активность, селективность), отличными от таковых для оксидов в массивном состоянии, принимая также во внимание их относительную химическую инертность.

В данной диссертационной работе исследовались наноструктурные оксиды и халькогениды цинка, меди, олова, молибдена и вольфрама. Важным моментом также являлась разработка методик получения композиционных триботехнических и гетероструктурных полупроводниковых материалов на их основе. Это имеет значение для дальнейшего развития методов и технологий по получению оксидных и халькогенидных наноматериалов с новыми свойствами.

Таким образом, поставленные в работе цели и задачи, связанные с получением

оксидов и халькогенидов меди, цинка, олова, молибдена и вольфрама и изменением их свойств в наноструктурном состоянии, исследования свойств и эксплуатационных характеристик фотовольтаических и триботехнических материалов на их основе актуальны и имеют несомненный научный и научно-технологический потенциал.

### **Научная новизна и значимость полученных результатов и сделанных выводов на их основании**

Научная новизна исследования, выводы и рекомендации по диссертации определяются следующими утверждениями, сформулированными автором:

1. 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.
2. Протекание СВС – процесса в смесях нанопорошков металла и серы зависит 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 %.
3. Установлено, что электроискровой синтез оксида цинка при добавлении в реакционный объем нанодисперсного ZnS в присутствии пероксида водорода позволяет получать нанокпозиционные гетероструктуры ZnS/ZnO, при этом кристаллизующийся на поверхности частиц оксида цинка ZnS имеет, как и добавляемый ZnS, гексагональную сингонию.
4. 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.

5. 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.
6. Установлено, что формирование пленки из  $\text{WS}_2$  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 наноструктурной мишени для пленки характерна четкая ориентация в плоскости 002. Свойства пленки из  $\text{WS}_2$ , 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 кристаллическими свойствами обладают пленки  $\text{WS}_2$ , полученные при температурах 800 °C, при этом фотоактивность пленок для  $\text{WS}_2\text{:Ni}$  выше чем для  $\text{WS}_2\text{:Pd}$ .
7. 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.

## **Степень обоснованности и достоверность научных положений, выводов и рекомендаций диссертации**

Степень обоснованности и достоверность выводов и рекомендаций, сделанных в диссертации, определяется 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.

## **Практическая значимость результатов диссертации**

В диссертации представлены результаты, которые имеют практическую значимость при получении наноструктурных сульфидов переходных металлов с помощью самораспространяющегося высокотемпературного синтеза, тонкопленочных гетероструктурных материалов методом магнетронного распыления. Кроме того, автор разработал триботехнические составы на основе наноструктурного дисульфида молибдена и нанодисперсного порошка меди, которые могут проявлять металлоплакирующий эффект с заметным уменьшением износа трущихся деталей. Результаты работы были применены на ОАО «Томский электромеханический завод», а также 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 подтверждается актами о внедрении, копии которых приложены к диссертационной работе. Эти обстоятельства подчеркивают значимость для науки и производства полученных автором диссертации результатов.

## **Содержание диссертации и её завершенность**

Диссертационная работа включает в себя введение, 6 глав, выводы, заключение, библиографический список и 3 приложения. Библиографический



список состоит из 180 наименований, общий объем работы – 303 страницы. Анализ показал, что выводы, сделанные в диссертации, вполне соответствуют поставленным целям и задачам. Автореферат и опубликованные работы полностью отражают основное содержание диссертации. Таким образом, на основе проведенного анализа можно сделать вывод о завершенности диссертационной работы.

### **Критические замечания по содержанию и оформлению диссертации**

Признавая завершенность и качество диссертации, тем не менее, необходимо сделать следующие замечания по содержанию и оформлению работы:

1. На стр. 52 не раскрыта роль оксида вольфрама  $WO_3$  при кристаллизации пленок  $WSe_2$ . На этой же странице говорится о взаимодействии фазы  $NiSe_x$  с вольфрамом. Не ясно, о какой фазе вольфрама идет речь.  $WSe_2$  или  $WO_3$ ?
2. В разделе 1.4, в котором делаются выводы о проведенном анализе современной научной литературы, хотелось бы, чтобы автор обозначил более конкретно те пробелы (нерешенные научные задачи), которые существовали в данной области исследований до начала настоящей работы.
3. По тексту диссертации встречаются небольшие опечатки, неточности и неудачные формулировки и, по мнению оппонента, выводы могли бы быть изложены в более компактной форме.

Следует отметить, что указанные замечания не оказывают влияния на общее положительное впечатление о проведенной работе, полученных экспериментальных результатах и сделанных научных выводах.

### **Заключение по диссертации**

Диссертация 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 научно-квалификационной работой, в которой изложены новые научно-обоснованные технологические методики получения и исследования свойств дисперсных и тонкопленочных наноструктурных материалов на основе оксидов и халькогенидов металлов, имеющие высокий потенциал для практического использования в

области производства новых наноматериалов указанного назначения. Основные научные результаты диссертации опубликованы в 40 работах, из них в научных рецензируемых журналах и изданиях опубликовано 23 работы, в том числе в международных базах данных - 20.

Оппонируемая диссертационная работа удовлетворяет требованиям, предъявляемым к докторским диссертациям в «Положении о присуждении ученых степеней», утвержденного Постановлением Правительства РФ от 24.09.2013 г. № 842 и паспорту специальности 05.16.08 – Нанотехнологии и наноматериалы (химия и химическая технология), по которой представлена к защите, а ее автор, Ан Владимир Вилорьевич, заслуживает присуждения ученой степени доктора химических наук по специальности 05.16.08 – Нанотехнологии и наноматериалы (химия и химическая технология).

Официальный оппонент,  
д.х.н, ведущий научный сотрудник,  
заведующий лабораторией химии комплексных соединений

Гущин Артем Леонидович

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки «Институт неорганической химии имени А.В. Николаева Сибирского отделения Российской академии наук»

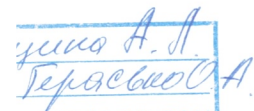
Адрес: 630090, Новосибирск, пр-т Лаврентьева, 3

Телефон: +7 (383) 316-56-32

e-mail: [gushchin@niic.nsc.ru](mailto:gushchin@niic.nsc.ru)

25 апреля 2019 г., Новосибирск



  
Ученый секретарь ИНХ СО РАН  
25 04 2019 г.