

ОТЗЫВ

официального оппонента 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)

Общая характеристика диссертационной работы

Диссертация состоит из введения, шести глав, выводов, списка литературы и трех приложений. Библиографический список включает публикации по теме диссертации в ведущих мировых и отечественных журналах. Общий объем работы составляет 303 страницы. Выводы диссертации полностью соответствуют заявленной цели работы. Автореферат полностью отражает содержание диссертации.

Актуальность темы диссертации

Индустрия наносистем и энергоэффективность относятся к приоритетным направлениям научно-технического развития Российской Федерации, поэтому в современном материаловедении осуществляется поиск новых методов получения наноструктурированных оксидов и халькогенидов переходных металлов, а также композиционных материалов на их основе. Эти материалы обладают ценными свойствами, наличие которых позволяет их применять в широком спектре областей науки и техники. Им свойственны нестандартные значения некоторых физических и физико-химических параметров (температура спекания, каталитическая активность, селективность) по сравнению с микроструктурными и массивными материалами. Также наноструктурированным оксидам и халькогенидам переходных металлов характерна относительная химическая инертность, что является преимуществом при практическом использовании.

Объектами исследования автором выбраны наноструктурированные оксид цинка, халькогениды меди, цинка, олова, молибдена и вольфрама, а также полученные на их основе композиционные трибологические и гетероструктурные полупроводниковые материалы. Перспективность использования обсуждаемых материалов в наноструктурированном состоянии обусловлена их уникальными функциональными, в первую очередь, трибологическими свойствами, которые можно регулировать, изменяя размер наночастиц. Это обеспечивает их потенциальные преимущества в различных приложениях, включая

микроэлектронику, оптику, сенсорную технику, топливные ячейки, катализ, триботехнику.

Таким образом, представленные в диссертации результаты исследований по получению наноструктурированных оксидов и халькогенидов меди, цинка, олова, молибдена и вольфрама и изменению их свойств в наносостоянии, исследованию свойств и эксплуатационных характеристик фотовольтаических и триботехнических материалов являются актуальными.

Кроме того, актуальность выполненных исследований подтверждается их включением в Федеральную целевую программу, в государственное задание МОН РФ, гранты РФФИ. Проведенные исследования соответствуют приоритетному направлению развития науки, технологий и техники Российской Федерации “2. Индустрия наносистем” (указ Президента РФ от 16.12.2015 г. № 623), критической технологии РФ “Нано-, био- информационные, когнитивные технологии” (указ РФ от 07.07.2011 г. № 899).

Новизна полученных результатов, выводов и рекомендаций, сформулированных в диссертации

Научная новизна исследования, выводы и рекомендации по диссертации обоснованы следующими утверждениями:

1. Определяющую роль при получении наноразмерных сульфидов металлов в режиме самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС) на примере нанопорошков W, Mo, Cu, Zn, Sn играет как дефектность наночастиц металлов, представляющих мозаично сложенные нанокристаллиты с межкристаллитными границами, так и переход серы в газообразное состояние. В результате образуются многослойные структуры, характерные для реакций с участием газовой фазы при послойном механизме образования дисульфидов металлов. Высокая скорость распространения фронта горения и быстрое снижение температуры процесса после его прохождения по образцу ограничивают рост частиц сульфидов до размеров наночастиц металла.
2. Впервые методом СВС получена совершенная структура дисульфидов металлов при использовании избытка серы до 10–15 мас.% в смесях нанопорошков металла и халькогена с количественным выходом дисульфидов ~96–97 %
3. Впервые определены условия формирования нанокпозиционной гетероструктуры ZnS/ZnO в структурном типе вюрцита методом электроискрового синтеза оксида цинка при кристаллизации гексагональной сингонии нанодисперсного ZnS в присутствии пероксида водорода.
4. Установлено преимущество по коэффициенту трения, продолжительности приработки, износу тел трения и стабильности при нагревании на воздухе

- консистентных смазок на основе наноструктурированных дисульфидов вольфрама и молибдена по сравнению с промышленным дисульфидом молибдена, а благодаря агрегативному строению не уступают микронным порошкам дисульфидов в стабильности при нагревании на воздухе.
5. Показано, что композиционные составы на основе наноструктурированных дисульфидов вольфрама и молибдена при допировании их нанопорошками меди и серебра (7 мас. %), а также нанопорошком оксида цинка улучшают свойства смазок. При использовании нанослоистого дисульфида молибдена коэффициент трения снижается в 1,5 раза по сравнению с промышленным порошком MoS_2 и составляет для консистентных смазок $\mu_{\text{ср.}} \sim 0,09$. Композиционные составы $\text{WS}_2\text{-ZnO}$ образуют трибологические покрытия устойчивые к окислению
 6. Установлено, что формирование пленки WS_2 магнетронным распылением микроструктурной мишени из дисульфида вольфрама обеспечивает разупорядоченность в пленке с преимущественным ростом в направлении кристаллографической оси (101), а при распылении наноструктурированной мишени образуется пленка с четкой ориентацией в плоскости 002. Лучшими кристаллическими и фотоактивными свойствами обладают пленки WS_2 , полученные реактивным магнетронным распылением вольфрамовой мишени в среде смеси аргона и сероводорода в присутствии промотора кристаллизации Ni по сравнению с Pd.
 7. Установлено, что нагрев при 350 °C сверхстехиометрической аморфной пленки WSe_{2+x} , полученной реактивным распылением вольфрамовой мишени в среде селеноводорода, создает условия для кристаллизации стехиометрического состава диселенида вольфрама, обладающего электронной проводимостью. Впервые при повышении температуры синтеза до 500 °C обнаружено появление нестехиометрии в подрешетке селена в нанокристаллическом WSe_2 *p*-типа. Использование палладиевого промотора при кристаллизации пленки диселенида вольфрама в режиме термоциклирования обеспечивает лучшую фотоактивность в сравнении с Ni-промотором.

Практическая значимость результатов диссертации

Результаты и выводы диссертации представляют значительный интерес для получения наноструктурированных сульфидов переходных металлов методом самораспространяющегося высокотемпературного синтеза из нанодисперсных порошков металлов и чистой элементарной серы. Автором предложены составы твердых композиционных смазочных материалов на основе наноструктурированного дисульфида молибдена и нанодисперсного порошка

меди, проявляющие выраженный металлоплакирующий эффект с существенным снижением износа тела трения.

Некоторые результаты работы внедрены в образовательный процесс и используются 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».

Несмотря на весьма высокую оценку диссертационной работы, **по содержанию и оформлению диссертации можно высказать следующие замечания и задать ряд вопросов:**

1. Несмотря на подробный, судя по ссылкам, литературный обзор, хотелось бы видеть его менее объемным (у автора - 50 стр.) и более критичным, а не констатирующим, как это представлено в диссертации.

2. В диссертации не приведена методика определения седиментационной устойчивости суспензий нанослоистых дисульфидов вольфрама и молибдена с наноразмерными слоями.

3. Автором установлен аналогичный стремительный рост температуры при горении как нанопорошка молибдена (приведен на рис. 3.6), так и вольфрама (к сожалению, не приведен для сравнения), однако не объяснена причина различного наклона роста температуры после инициирования реакции для смеси W+S, имеющего меньшее значение по сравнению со смесью Mo+S.

4. Вызывает удивление приведенная формула 3.1 (с.102) для определения тепловыделения в гетерогенных и гомогенных системах, взятая из литературного источника 109, но не используемая автором ни для расчетов, ни для пояснений изучаемых процессов горения дисульфидов молибдена и вольфрама.

5. В табл. 3.3 и 3.4 приведены параметры кристаллических решеток фаз (ZnO, α -ZnS, Zn), входящих в состав многоуровневых гетероструктур ZnS/ZnO, но не указана доля этих фаз, что, несомненно, отразится и на их функциональных свойствах.

6. Насколько строго, с точки зрения соискателя, можно говорить о синергетическом эффекте усиления трибологических свойств композиции дисульфида молибдена и медного порошка, если трибологические свойства медного порошка отдельно не изучались? Тем более, как объясняет автор, действие медного порошка и дисульфида молибдена в уменьшении коэффициента трения различны.

7. Выводы по диссертации и в автореферате могли бы быть более компактными и обобщающими, что позволило бы сократить их количество.

8. Средний коэффициент трения дисульфида молибдена на с. 138 отличается от значения, приведенного в табл. 4.2 (0.026); на с. 142 дается ссылка на формулу 4.4, которой нет в этой главе; отсутствуют ссылки и комментарии к рис. 3.25-3.28 и табл. 3.1 и 3.2, а также частичный перенос рис. 5.2 на другую страницу (с. 181-182) затрудняют понимание текста диссертации или дают возможность его неправильной трактовки.

9. В работе встречаются опечатки (на с. 91 "... взаимодействие вольфрама с серым ..." вместо серы; на с. 236 указан рис. 5.10 вместо рис. 6.1); синтаксические и стилистические погрешности (с. 16, 90-92, 95, 101, 102, 110, 113, 123, 124, 126, 134-136, 143, 145, 170, 173, 175-179 и т.д.).

Общее заключение по содержанию диссертации

Диссертационная работа оформлена в соответствии с требованиями, предъявляемыми к диссертациям на соискание ученой степени доктора химических наук. Полученные автором научные и практические результаты достоверны, сформулированные выводы и заключения аргументированы. Степень обоснованности и достоверность выводов и рекомендаций, сделанных в диссертации, определяются расчетами, построенными на стандартных методиках, достаточным количеством проведенных экспериментов, применением качественных и количественных современных физико-химических методов анализа (рентгенофазовый анализ, спектрофотометрия, просвечивающая и сканирующая электронная микроскопия, атомно-силовая микроскопия), а также применением современных способов статистической обработки данных.

Научные результаты, полученные в рамках диссертационного исследования, изложены в 40 работах, из них в научных рецензируемых журналах и изданиях опубликовано 23 работы, в том числе в международных базах данных - 20.

Выполненная соискателем работа представляет законченное фундаментальное исследование, которое вносит существенный вклад в решение комплексной научно-технической проблемы создания нанодисперсных и тонкопленочных материалов на основе оксидов и халькогенидов металлов, столь необходимых для современной триботехники и фотовольтаики.

Считаю, что по научному уровню, объему и качеству полученных результатов, теоретической и практической ценности 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» соответствует критериям Положения 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,

профессор кафедры физической и

коллоидной химии, профессор, д.х.н, *Л*

Маскаева Лариса Николаевна

18.05.2019г.

Полное наименование организации: Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина»

Адрес: 620002, Екатеринбург, ул. Мира, д. 19

Телефон: +7(343) 375-93-18

e-mail: mln@ural.ru



Л.Н.

keey