

**ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ НАУКИ  
ИНСТИТУТ ОБЩЕЙ И НЕОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ ИМ. Н.С. КУРНАКОВА  
РОССИЙСКОЙ АКАДЕМИИ НАУК (ИОНХ РАН)**

На правах рукописи



**Горобцов Филипп Юрьевич**

**Синтез наноразмерных оксидов ванадия и вольфрама и электрохромные  
свойства плёнок на их основе**

1.4.1 – Неорганическая химия

**АВТОРЕФЕРАТ**

диссертации на соискание ученой степени

кандидата химических наук

Москва  
2022 г.

Работа выполнена в Лаборатории химии легких элементов и кластеров ИОНХ РАН.

Научный руководитель: **Симоненко Елизавета Петровна**, доктор химических наук, главный научный сотрудник Лаборатории химии легких элементов и кластеров Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова Российской академии наук (ИОНХ РАН)

Официальные оппоненты: **Малыгин Анатолий Алексеевич**, доктор химических наук, профессор, заведующий кафедрой химической нанотехнологии и материалов электронной техники Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Санкт-Петербургский государственный технологический институт (технический университет)» (СПбГТИ (ТУ))

**Маренкин Сергей Федорович**, доктор химических наук, профессор, главный научный сотрудник лаборатории полупроводниковых и диэлектрических материалов Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова Российской академии наук (ИОНХ РАН)

Ведущая организация: Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «МИРЭА – Российский технологический университет»

Защита состоится **«22» декабря 2022 г.** в **11 часов 00 минут** на заседании диссертационного совета 01.4.001.91 по адресу: г. Москва, Ленинский проспект, д. 31, в конференц-зале ИОНХ РАН.

С диссертацией можно ознакомиться у ученого секретаря ИОНХ РАН (Ленинский проспект, д. 31) или на сайте ИОНХ РАН: [www.igic.ras.ru](http://www.igic.ras.ru)

Автореферат разослан **«21» ноября 2022 г.**

Ученый секретарь диссертационного совета,  
кандидат химических наук

Бузанов Г.А.

## ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

### Актуальность темы

Интерес к изучению электрохромных материалов не угасает с самого начала исследований в этой области, что обусловлено их перспективностью для практического применения в различных устройствах, таких как «умные» окна, зеркала, светопропускающие и светоотражающие дисплеи, оптические фильтры, камуфляж, устройства температурного контроля, аккумуляторы и т.д. Среди различных электрохромных материалов особо выделяются оксиды переходных металлов, обладающие высокой стабильностью функциональных свойств. Оксид вольфрама(VI) сегодня является наиболее востребованным неорганическим материалом, проявляющим электрохромные свойства, однако оксид ванадия(V), обладающий мультиэлектрохромизмом и способный изменять окраску как на катоде, так и на аноде, также является перспективным электрохромным компонентом. Известно, что микроструктурные и функциональные характеристики материалов в значительной степени определяются условиями их синтеза, поэтому задача поиска новых возможностей по направленному изменению свойств целевых материалов при варьировании параметров их получения является весьма актуальной. Золь-гель технология, основанная на гидролизе и поликонденсации гетеролигандных комплексов металлов, является одним из наиболее удобных с этой точки зрения методом получения оксидных наноматериалов. В то же время большой интерес представляет комбинация данного метода с гидротермальной обработкой формирующихся дисперсных систем, расширяющей возможности по дополнительной трансформации кристаллической структуры и морфологии частиц твёрдой фазы.

Электрохромные материалы, как правило, являются планарными компонентами многослойных устройств. Способы их нанесения на поверхность подложки, оснащённой слоем прозрачного электрода, оказывают большое влияние на однородность, сплошность и функциональные свойства. Среди множества различных методов формирования оксидных плёнок особое место занимают активно развиваемые в последнее время аддитивные (печатные) технологии, т.к.

обеспечивают адресность нанесения материала, точность его дозирования, возможность формирования структур сложной геометрии, автоматизацию, высокую скорость и масштабируемость процесса, а также воспроизводимость микроструктурных и функциональных свойств получаемых материалов.

**Целью** работы является 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.

Для достижения данной цели решены следующие **задачи**:

1. Изучение процесса синтеза алкоксоацетилацетонатов ванадила и вольфрама путём частичного замещения  $C_5H_7O_2$ -лигандов или OR-групп;

2. Разработка фундаментальных основ процессов синтеза наноразмерных оксидов состава  $VO_2$ ,  $V_2O_5$ ,  $WO_3$ ,  $VO_{2-x}WO_3$  и  $V_2O_{5-x}WO_3$  (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;

3. Применение растворов алкоксоацетилацетонатов металлов и полученных нанопорошков для формирования оксидных плёнок состава  $VO_2$ ,  $V_2O_5$ ,  $WO_3$ ,  $VO_{2-x}WO_3$  и  $V_2O_{5-x}WO_3$  (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);

4. Изучение микроструктурных характеристик и электрохромных свойств полученных оксидных плёнок различного химического состава;

5. Оценка электрофизических и хемосенсорных свойств сформированных плёнок  $V_2O_5$ .

#### **Научная новизна:**

1. Разработаны фундаментальные основы синтеза наноразмерных оксидов состава  $VO_2$ ,  $V_2O_5$ ,  $WO_3$ ,  $VO_{2-x}WO_3$  и  $V_2O_{5-x}WO_3$  (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 количественного соотношения хелатного и алкоксильного лигандов на реакционную способность комплексов в процессах гидролиза и поликонденсации, морфологию и кристаллическую структуру получаемых оксидных нанопорошков.

2. Изучены особенности нанесения тонкой плёнки оксида ванадия(V) методом погружения подложки в раствор алкоксоацетилацетоната ванадила, максимальный перепад высот на поверхности которой площадью около  $25 \text{ мкм}^2$  не превышает 130 нм;

3. Разработаны методики формирования оксидных плёнок состава  $\text{VO}_2$ ,  $\text{V}_2\text{O}_5$ ,  $\text{WO}_3$ ,  $\text{VO}_2\text{-xWO}_3$  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;

4. Изучены электрохромные свойства оксидных плёнок, сформированных методом погружения подложки и 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;

5. Для толстой плёнки  $\text{V}_2\text{O}_5$ , 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.

### **Теоретическая и практическая значимость работы**

Разработанные фундаментальные основы процессов синтеза нанодисперсных оксидов состава  $\text{VO}_2$ ,  $\text{V}_2\text{O}_5$ ,  $\text{WO}_3$  и  $\text{VO}_2\text{-xWO}_3$  и  $\text{V}_2\text{O}_5\text{-xWO}_3$  ( $x = 0, 1, 2.5, 5, 10, 25, 50, 75, 90, 95, 97.5, 99$  и 100 ат.%), а также методы формирования

плёнок различной толщины на основе указанных оксидов могут применяться для создания различных устройств, в первую очередь, электрохромных. Перспективными с практической точки зрения электрохромными устройствами являются так называемые «умные» окна, светопропускающие и светоотражающие дисплеи, устройства оптического камуфляжа и температурного контроля, компоненты устройств, совмещающих электрохромные и энергетические (в составе аккумуляторов, суперконденсаторов и т.д.) или электрохромные и хемосенсорные функции.

Выявленные в работе закономерности о влиянии состава гидролитически активных гетеролигандных комплексов и условий гидротермальной обработки формирующихся на этапе золь-гель перехода дисперсных систем на микроструктуру, фазовый состав и дефектность синтезированных оксидов состава  $\text{VO}_2$ ,  $\text{V}_2\text{O}_5$ ,  $\text{WO}_3$  и  $\text{VO}_2\text{-xWO}_3$  и  $\text{V}_2\text{O}_5\text{-xWO}_3$  ( $x = 0, 1, 2.5, 5, 10, 25, 50, 75, 90, 95, 97.5, 99$  и  $100$  ат.%) могут быть использованы при направленном синтезе наноматериалов на основе оксидов ванадия и вольфрама с различными микроструктурными характеристиками для применения в широком спектре областей науки и техники (в электро- и термохромных устройствах, солнечных элементах, литий-ионных аккумуляторах, суперконденсаторах и газовых сенсорах, обладающих улучшенными свойствами).

### **Методология и методы исследования**

Алкоксоацетилацетонаты ванадила были синтезированы путём термообработки спиртового раствора соответствующего ацетилацетоната, а гетеролигандные комплексы вольфрама – в результате добавления в необходимом количестве ацетилацетона к спиртовому раствору бутаоксида вольфрама. Получение наноразмерных порошков состава  $\text{VO}_2$ ,  $\text{V}_2\text{O}_5$ ,  $\text{WO}_3$  и  $\text{VO}_2\text{-xWO}_3$  и  $\text{V}_2\text{O}_5\text{-xWO}_3$  ( $x = 0, 1, 2.5, 5, 10, 25, 50, 75, 90, 95, 97.5, 99$  и  $100$  ат.%) осуществлялось путём контролируемого гидролиза синтезированных гетеролигандных комплексов ванадия и вольфрама с последующей гидротермальной обработкой формирующихся дисперсных систем, в том числе с дополнительной термообработкой порошков на воздухе. Оксидные плёнки наносились методами

погружения подложки в раствор гетеролигандных комплексов и с применением печатных технологий (перьевая плоттерная, микроплоттерная, микроэкструзионная и струйная печать). Растворы алкоксоацетилацетонатов металлов были охарактеризованы с помощью методов колебательной и УФ-спектрофотометрии. Реакционная способность прекурсоров в процессах гидролиза и поликонденсации изучалась при помощи ротационной вискозиметрии. Фазовый состав порошков и плёнок определялся методами рентгенофазового анализа (РФА), ИК-спектроскопии, КР-спектроскопии, микроструктура – растровой электронной (РЭМ), просвечивающей электронной (ПЭМ) и атомно-силовой микроскопии (АСМ), локальные электрофизические свойства – Кельвин-зондовой силовой микроскопии (КЗСМ) и сканирующей емкостной микроскопии (СЕМ). При исследовании термического поведения порошков и трансформации их кристаллической структуры в результате термообработки использовался синхронный (ТГА/ДСК) термический анализ и РФА. Для изучения электрохромных свойств использовалась УФ-Вид-спектрофотометрия и циклическая вольтамперометрия. Хемосенсорные свойства при детектировании различных аналитов были изучены с помощью специализированной установки и газовой ячейки.

### **Основные положения, выносимые на защиту:**

1. Результаты синтеза наноразмерных оксидов состава  $\text{VO}_2$ ,  $\text{V}_2\text{O}_5$ ,  $\text{WO}_3$ ,  $\text{VO}_{2-x}\text{WO}_3$ ,  $\text{V}_2\text{O}_{5-x}\text{WO}_3$  ( $x = 0, 1, 2.5, 5, 10, 25, 50, 75, 90, 95, 97.5, 99$  и  $100$  ат.%) с использованием алкоксоацетилацетонатов металлов в качестве прекурсоров при комбинации золь-гель технологии и гидротермальной обработки формирующихся дисперсных систем.
2. Влияние количественного соотношения хелатного и алкоксильного лигандов на реакционную способность алкоксоацетилацетонатов ванадила и вольфрама в процессах гидролиза и поликонденсации, морфологию и кристаллическую структуру получаемых оксидных нанопорошков.
3. Результаты исследования по формированию тонкой плёнки  $\text{V}_2\text{O}_5$  методом погружения подложки в раствор алкоксоацетилацетоната ванадила.

4. Сравнительный анализ микроструктурных характеристик и локальных электрофизических свойств плёнок состава  $\text{VO}_2$ ,  $\text{V}_2\text{O}_5$ ,  $\text{WO}_3$ ,  $\text{VO}_{2-x}\text{WO}_3$  и  $\text{V}_2\text{O}_5$ - $x\text{WO}_3$ , полученных с использованием печатных технологий (перьевая плоттерная, струйная, микроплоттерная и микроэкструзионная печать).

5. Зависимость электрохромных свойств оксидных плёнок, сформированных с помощью микроплоттерной печати, от их химического состава;

6. Температурная зависимость удельной электропроводности толстой плёнки  $\text{V}_2\text{O}_5$ , полученной методом микроэкструзионной печати, а также её хемосенсорные характеристики при детектировании бензола в условиях варьируемой влажности.

### **Личный вклад автора**

Автор лично проводил сбор и обработку литературных данных, по результатам анализа которых совместно с руководителем были сформулированы цели и задачи исследований. Автором совместно с коллегами был выполнен синтез наноразмерных оксидов состава  $\text{VO}_2$ ,  $\text{V}_2\text{O}_5$ ,  $\text{WO}_3$ ,  $\text{VO}_{2-x}\text{WO}_3$ ,  $\text{V}_2\text{O}_5$ - $x\text{WO}_3$  ( $x = 0, 1, 2.5, 5, 10, 25, 50, 75, 90, 95, 97.5, 99$  и  $100$  ат. %) и нанесение соответствующих плёнок различными методами (погружение подложки, перьевая плоттерная, струйная, микроплоттерная и микроэкструзионная печать). Совместно с коллегами был проведен анализ кристаллической структуры и морфологии полученных нанопорошков и оксидных плёнок. Автором лично изучена поверхность оксидных плёнок с помощью комплекса методик атомно-силой микроскопии и исследованы их электрохромные свойства. Совместно с руководителем и коллегами автором проведена интерпретация полученных экспериментальных данных. Совместно с руководителем проведено обобщение результатов и сформулированы выводы.

### **Степень достоверности и апробация результатов**

Достоверность полученных результатов обеспечивалась применением комплекса современных, взаимодополняющих физико-химических методов анализа. Воспроизводимые эксперименты проводились в контролируемых



условиях. Данные не противоречат результатам, полученным другими исследователями.

Основные результаты работы представлены в рамках выступлений на следующих конференциях: IX, X, XI и XII Конференция молодых ученых по общей и неорганической химии (Москва, 2019, 2020, 2021 и 2022 гг), XII Всероссийская школа-конференция молодых ученых «Теоретическая и экспериментальная химия жидкофазных систем» (Крестовские чтения) (Иваново, 2019 г), XXIII Всероссийская конференция с международным участием по неорганическим и органосиликатным покрытиям (Санкт-Петербург, 2019), 9-ая Международная конференция “КОСМИЧЕСКИЙ ВЫЗОВ XXI ВЕКА. Новые технологии, материалы и приборы для космических и земных приложений (SPACE 2019)” (Ярославль, 2019), Международный молодежный научный форум "Ломоносов - 2021" (Москва, 2021), XVIII Российская ежегодная конференция молодых научных сотрудников и аспирантов «Физико-химия и технология неорганических материалов» (с международным участием) (Москва, 2021).

### **Публикации по теме исследования**

Основные результаты работы опубликованы в 5 статьях в научных журналах, индексируемых в базах данных Web of Science и Scopus, а также в 12 тезисах докладов на научных конференциях, в том числе международных.

Работа выполнена в лаборатории химии легких элементов и кластеров ИОНХ РАН в рамках государственного задания ИОНХ РАН и при поддержке гранта РФФИ №20-33-90136.

### **Объем и структура диссертации**

Диссертация изложена на 197 страницах, содержит 61 рисунок и 15 таблиц. Работа состоит из введения, обзора литературы, экспериментальной части, семи разделов обсуждения результатов, выводов и списка литературы (327 источников).

## СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во **введении** кратко обоснована актуальность проведенного исследования, обозначены его цели, научная новизна и практическая значимость полученных результатов, сформулированы выносимые на защиту положения.

В **главе 1** приведен анализ литературы по теме исследований. Кратко рассмотрены явление электрохромизма, основанные на нём устройства и электрохромные свойства оксидов различных переходных элементов. Описаны известные в литературе свойства и строение оксидов ванадия(IV), ванадия(V) и вольфрама(VI). Особое внимание уделено рассмотрению различных описанных в литературе методов синтеза перечисленных оксидов в нанодисперсном состоянии, а также технологий (в том числе печатных) получения плёнок на их основе.

В **главе 2** приведен список реагентов, описаны методики синтеза оксидов и получения оксидных пленок. Также перечислены методы физико-химического анализа, использованные на различных этапах исследования.

В **главе 3** в рамках соответствующих разделов обсуждаются результаты проведенных исследований.

В **разделе 3.1** описан процесс синтеза гетеролигандных прекурсоров – алкоксоацетилацетонатов ванадия и вольфрама. В качестве исходного вещества для получения алкоксоацетилацетоната ванадия был выбран ацетилацетонат ванадила  $[\text{VO}(\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2)_2]$ . Синтез проводился путём частичного деструктивного замещения хелатных лигандов на алкоксильные группы, источниками которых являлся растворитель (1-бутанол). При этом раствор комплекса при перемешивании выдерживался различное время при температуре кипения. В результате были получены растворы алкоксоацетилацетонатов ванадия(IV), где доля бутокси-групп ( $\alpha$ ) составляла 76, 78, 79, 80, 84 и 85%. Алкоксоацетилацетонаты вольфрама были получены при добавлении необходимого количества ацетилацетона к спиртовому раствору бутоксида вольфрама(VI). Таким образом были получены комплексы вольфрама, где  $\alpha=50, 60, 70, 80$  и  $90\%$ .

**Раздел 3.2** посвящён изучению реакционной способности комплексов ванадия и вольфрама в процессах гидролиза и поликонденсации. Спиртовые растворы полученных алкоксоацетилацетонатов металлов были подвергнуты гидролизу при добавлении гидролизующего агента, представляющего собой смесь воды (30 об.%) и этанола. Данные ротационной вискозиметрии, необходимые для разработки метода нанесения покрытия оксида ванадия методом погружения подложки, показали, что в случае комплексов ванадия наблюдается гелеобразование с заметным ростом динамической вязкости (Рис. 1а). На определенном этапе динамическая вязкость коллоидных систем начинает падать, что, вероятно, связано с разрушением гелей под действием вращения шпинделя вискозиметра. Показано, что с ростом  $\alpha$  растет скорость процессов гидролиза и поликонденсации комплексов, а также устойчивость образующегося геля, что видно из времени достижения максимальной динамической вязкости и её значения (Рис. 1б).

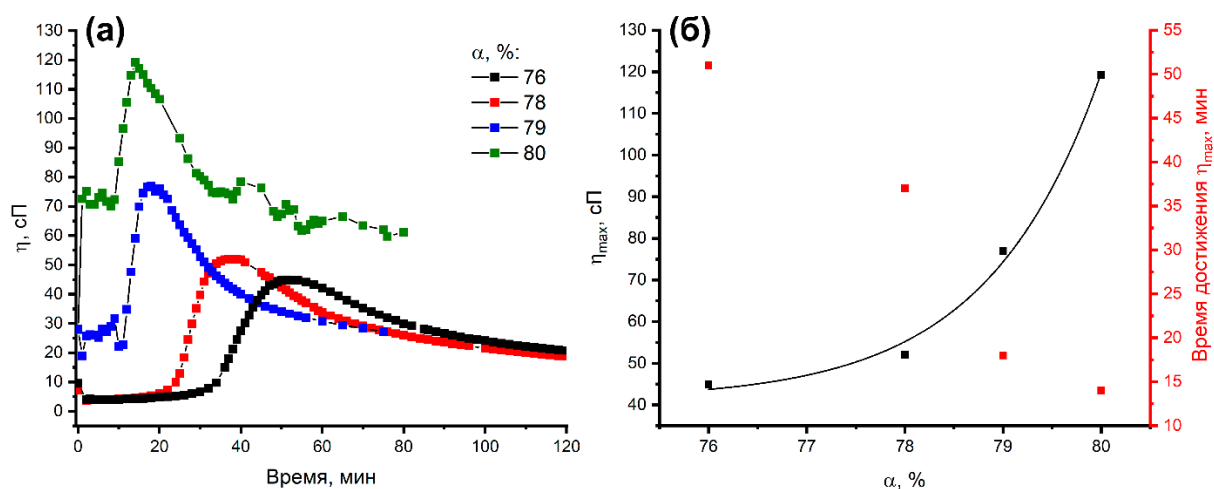


Рис. 1. Кривые изменения динамической вязкости (а), зависимость значения максимальной вязкости реакционных систем и времени её достижения (б) при гидролизе комплексов ванадия в зависимости от значения  $\alpha$

В случае комплексов вольфрама при добавлении смеси вода-этанол происходит некоторое повышение динамической вязкости, затем спад и стабилизация значения. Также был изучен процесс гидролиза и поликонденсации в растворах, содержащих одновременно гетеролигандные комплексы ванадия и вольфрама в различных соотношениях. Для всех растворов характерен рост

вязкости до определенного значения, после которого снова наблюдается её падение. В целом с ростом концентрации комплексов вольфрама наблюдается падение максимально достигаемой вязкости.

Особенности формирования наноразмерных порошков на основе оксидов ванадия и вольфрама в результате гидротермальной обработки сформировавшихся дисперсных систем рассмотрены в **разделе 3.3**. Гидротермальная обработка гелей, полученных при гидролизе алкоксоацетилацетонатов ванадила при  $\alpha=76, 78$  и  $79\%$  проводилась при  $160^\circ\text{C}$  на протяжении 1 ч, а для геля, полученного из раствора комплекса при  $\alpha=80\%$ , также при  $160^\circ\text{C}$  (6 ч) и при  $200^\circ\text{C}$  (1 и 6 ч) (**раздел 3.3.1**).

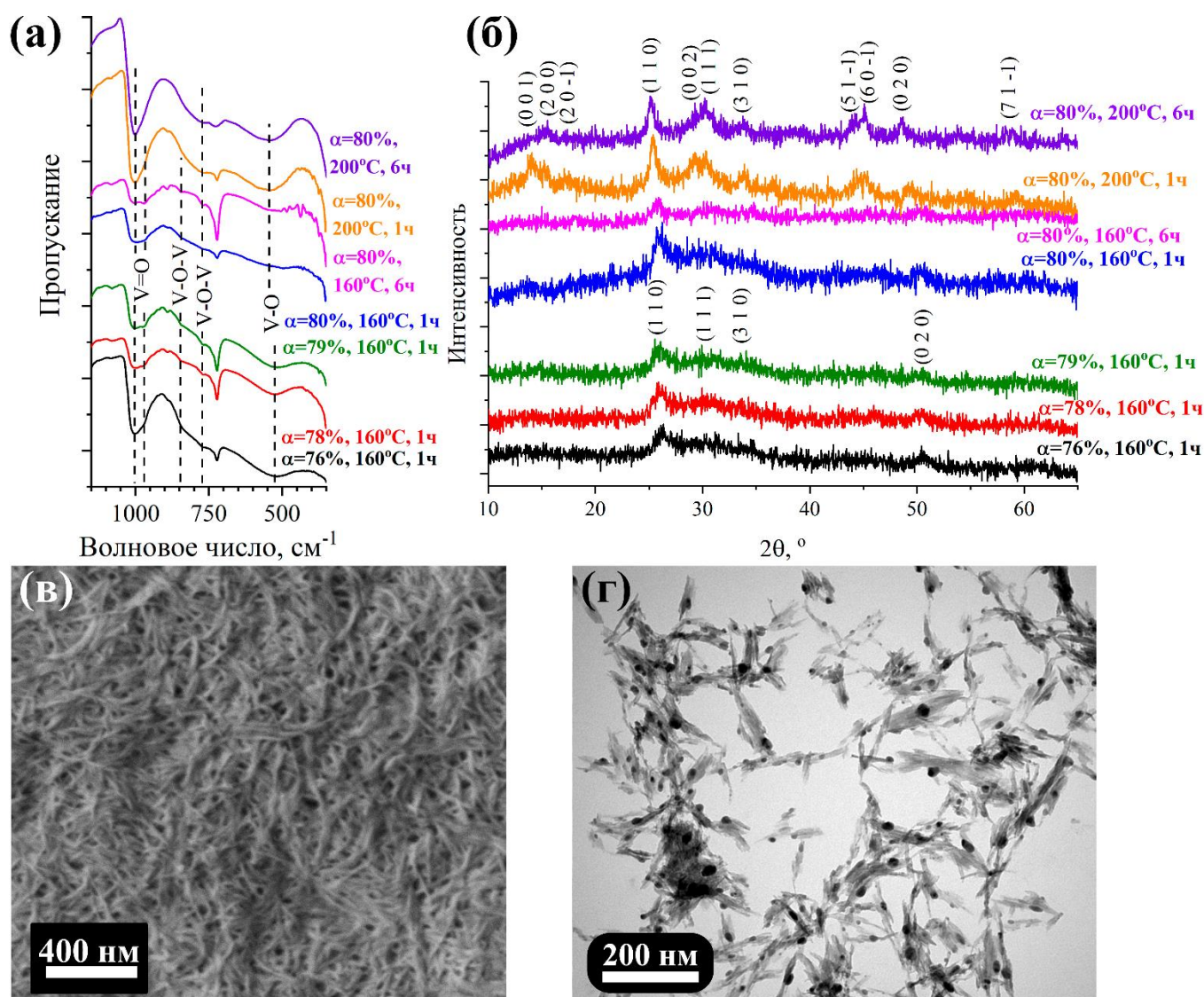


Рис. 2. ИК-спектры (а) и дифрактограммы (б) порошков  $\text{VO}_2$ , полученных при гидротермальной обработке гелей; РЭМ- (в) и ПЭМ-микрофотографии (г) порошка  $\text{VO}_2$ , полученного при гидротермальной обработке ( $160^\circ\text{C}$ , 1 ч) геля, сформировавшегося при гидролизе и поликонденсации комплекса ванадия (при  $\alpha=80\%$ )

Результаты РФА и ИК-спектроскопии показали (Рис. 2а,б), что во всех случаях образовался кристаллический порошок с моноклинной структурой  $\text{VO}_2(\text{B})$ . По данным термического анализа в сочетании с РФА, окисление до  $\text{V}_2\text{O}_5$  происходит при температурах 325-375°C, причем температура окисления снижается при повышении температуры гидротермальной обработки. Порошки состоят из оксидных нановолокон толщиной 26-35 нм (Рис. 2в,г). Установлено, что средняя длина волокон монотонно растёт с увеличением длительности и температуры гидротермальной обработки, а также зависит от доли алкоксильных фрагментов в составе комплексов – при увеличении  $\alpha$  с 76 до 80% уменьшается с 177 до 103 нм. Таким образом, установлено, что в результате варьирования соотношения лигандов в составе прекурсора, а также условий гидротермальной обработки возможно управлением морфологией получаемого нанопорошка  $\text{VO}_2$ .

В разделе 3.3.2 обсуждаются результаты получения нанопорошков  $\text{WO}_3$ . Гидротермальная обработка дисперсных систем, полученных в результате гидролиза и поликонденсации алкоксиацетилацетонатов вольфрама (при  $\alpha=50, 60, 70, 80$  и 90%) проводилась в течение 1 ч при 160°C. Для комплексов при  $\alpha=90\%$  условия термообработки варьировались – дополнительно была проведена обработка в течение 6 ч при 160°C и 200°C, а также в течение 1 ч при 200°C. Из данных РФА и колебательной спектроскопии (Рис. 3а,б) видно, что во всех случаях образовалась смесь моноклинной, гексагональной модификаций оксида вольфрама(VI) и гидрата  $\text{WO}_3 \cdot 0.33\text{H}_2\text{O}$ , концентрации которых зависят от условий гидротермальной обработки. По данным РФА и термического анализа, при нагреве полученных оксидных порошков в токе воздуха наблюдается экзоэффект с максимумом при 215°C, относящийся к кристаллизации аморфной фазы. Данный эффект значительно менее интенсивен для порошков, полученных с использованием прекурсоров при  $\alpha=90\%$ . По данным электронной микроскопии (Рис. 3в,г), порошки состоят из прямоугольных нанопластин, характерных для моноклинной фазы  $\text{WO}_3$ , а также встречаются стержни, относящиеся, вероятно, к гексагональной фазе и гидрату. При увеличении длительности и температуры гидротермальной обработки увеличивается доля нанопластин, в то время как для



систем, полученных из прекурсоров при  $\alpha < 90\%$ , наблюдаются в основном наностержни и нанолиты.

**Раздел 3.3.3** посвящён описанию результатов синтеза оксидов в системах  $\text{VO}_2\text{-xWO}_3$  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. %). Связнодисперсные системы, полученные с использованием растворов, содержащих одновременно комплексы ванадия и вольфрама в различных соотношениях, подвергались гидротермальной обработке при  $200^\circ\text{C}$  (6 ч). Результаты РФА полученных порошков (Рис. 4) свидетельствуют, что при содержании оксида вольфрама до 10 ат.%  $\text{WO}_3$  включительно формируются твёрдые растворы с кристаллической структурой  $\text{VO}_2(\text{B})$ . Начиная с 25%  $\text{WO}_3$  наблюдается появление фазы гидрата  $0.33\text{H}_2\text{O}\cdot\text{WO}_3$ , гексагональной и моноклинной модификаций  $\text{WO}_3$  в различных соотношениях.

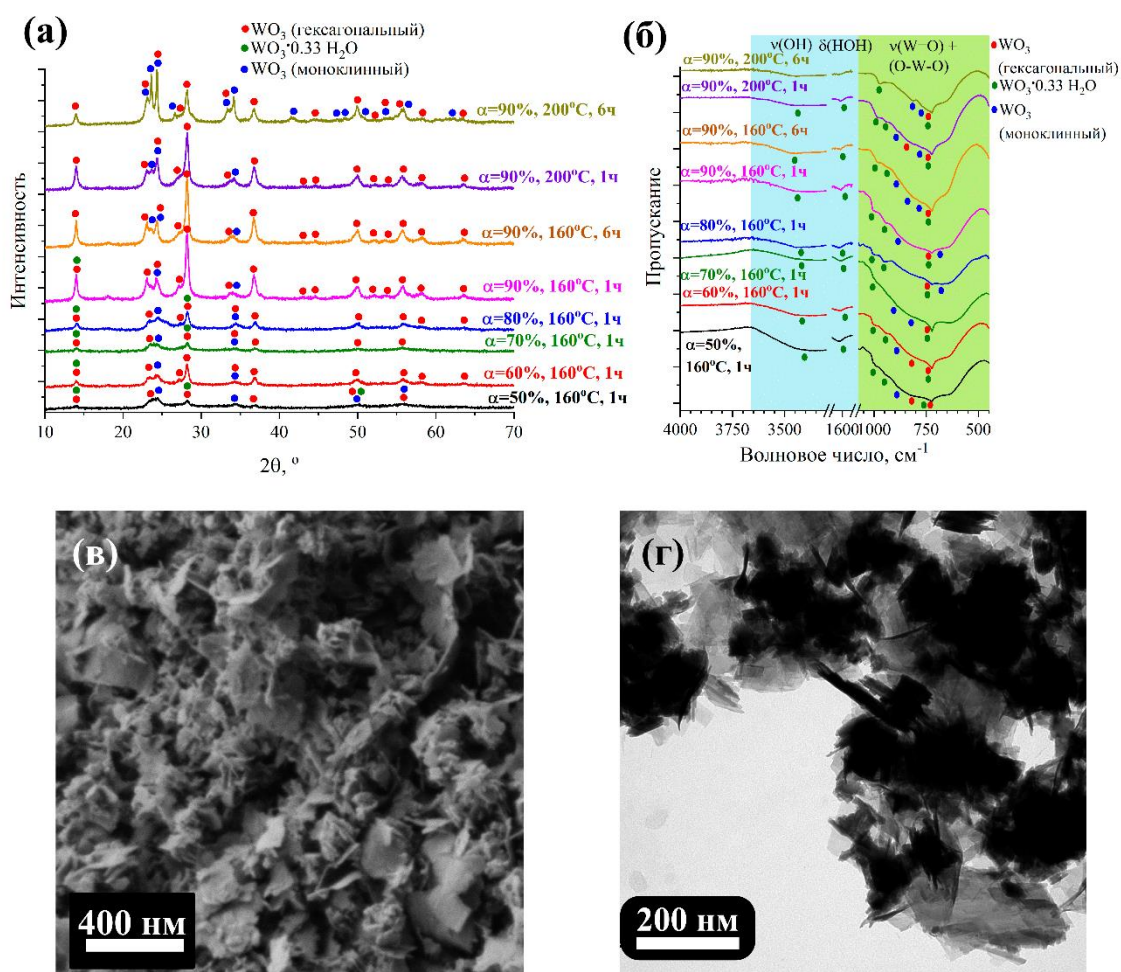


Рис. 3. Дифрактограммы (а) и ИК-спектры (б) нанопорошков  $\text{WO}_3$ , полученных при гидротермальной обработке гелей; РЭМ- (в) и ПЭМ-микрофотографии (г) порошка  $\text{WO}_3$ , полученного при гидротермальной обработке ( $160^\circ\text{C}$ , 1 ч) геля, сформировавшегося при гидролизе и поликонденсации комплекса вольфрама (при  $\alpha=90\%$ )

По данным ПЭМ (Рис. 5), при 0-25 ат.%  $\text{WO}_3$  образуются одномерные структуры, однако с ростом содержания вольфрама они начинают приобретать менее чёткую структуру. Также при 5 ат.%  $\text{WO}_3$  начинают появляться небольшие (~10 нм) образования округлой формы на поверхности волокон, которые могут относиться к фазе  $0.33\text{H}_2\text{O}\cdot\text{WO}_3$  или аморфному оксиду вольфрама(VI). При 50 ат.%  $\text{WO}_3$  порошок состоит из агломератов наночастиц округлой формы. При дальнейшем росте содержания оксида вольфрама снова появляются наностержни, что хорошо согласуется с данными РФА, т.к. для гексагонального  $\text{WO}_3$  данная микроструктура является характерной. Только от 97.5 ат.%  $\text{WO}_3$  появляются прямоугольные нанопластины, присущие моноклинному оксиду вольфрама(VI).

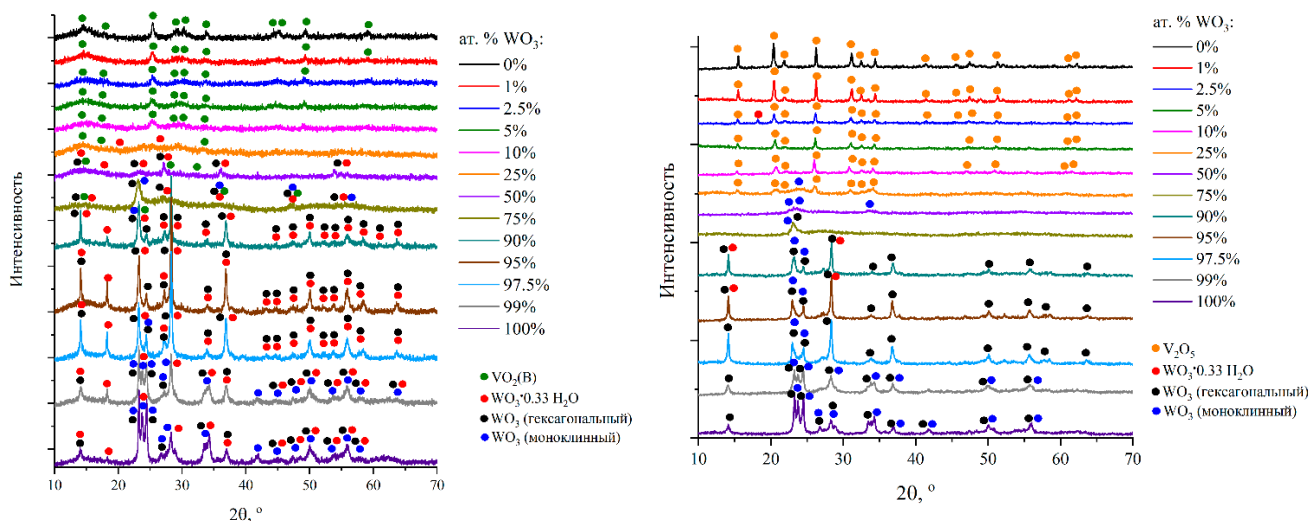


Рис. 4. Диффрактограммы нанопорошков состава  $\text{VO}_2\text{-}x\text{WO}_3$  (слева) и  $\text{V}_2\text{O}_5\text{-}x\text{WO}_3$  (справа)

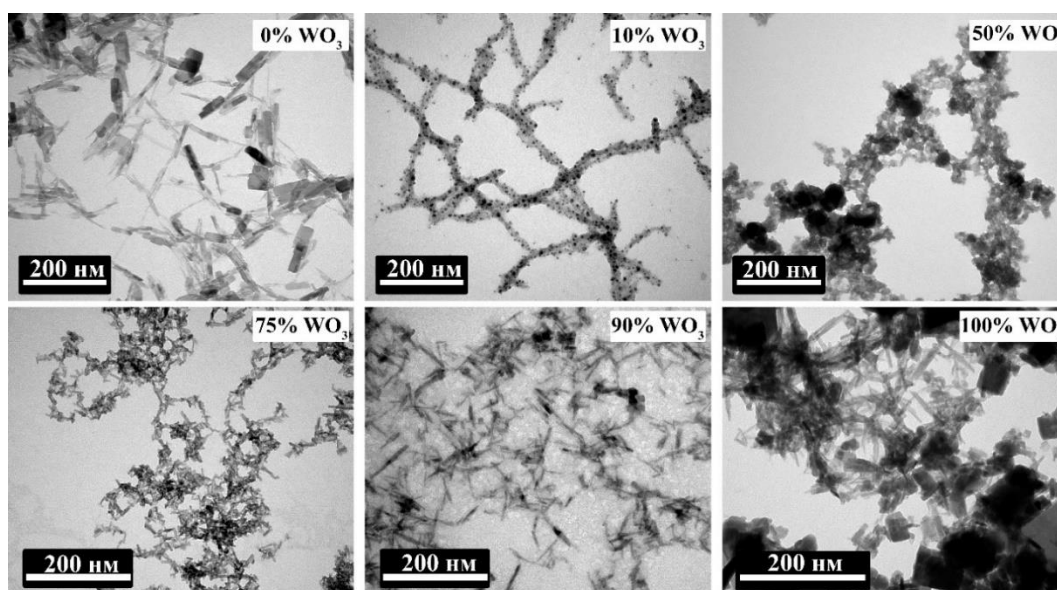


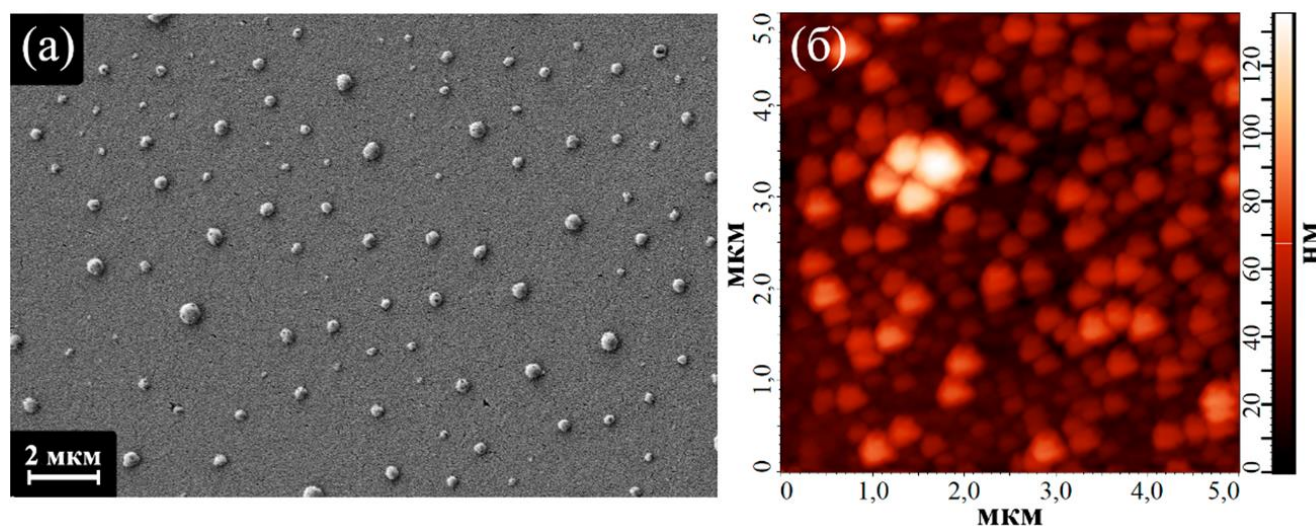
Рис. 5. ПЭМ-микротографии характеристичных порошков состава  $\text{VO}_2\text{-}x\text{WO}_3$

Далее при термообработке продуктов синтеза на воздухе (350°C, 2 ч) в результате окисления ванадия(IV) до ванадия(V) были получены нанопорошки состава  $V_2O_5-xWO_3$ . Из рентгенограмм (Рис. 4) видно, что до 10 ат.%  $WO_3$  включительно формируются твёрдые растворы с кристаллической структурой орторомбического  $V_2O_5$ , в остальных же случаях – смеси с содержанием различных модификаций оксида вольфрама.

В разделе 3.4 обсуждаются результаты синтеза наноразмерных оксидов  $VO_2$  и  $V_2O_5$  путем гидротермальной обработки спиртового раствора алкоксоацетилацетонатов ванадия. В данном случае непосредственно перед гидротермальной обработкой (200°C, 1ч) к реакционной системе был добавлен гидролизующий агент. По данным РФА и ИК-спектроскопии, образовался моноклинный  $VO_2(B)$ , средний размер ОКР составил  $3.3\pm 1.4$  нм. Полученный порошок затем с целью формирования орторомбического  $V_2O_5$  выдерживался в течение 30 мин при температуре 300°C на воздухе. Средний размер ОКР при этом увеличился до  $20.3\pm 5.5$  нм. По данным РЭМ, полученный порошок представляет собой иерархические структуры диаметром порядка 200 нм, организованные из наноллистов толщиной около 10 нм. Для определения влияния типа прекурсора на свойства продукта гидротермальный синтез  $VO_2$  и  $V_2O_5$  проводился также с использованием ванадата аммония (раздел 3.5). При этом в качестве восстановителя и структурообразующего агента применялась щавелевая кислота. По данным РЭМ, полученные порошки имеют менее однородную микроструктуру, чем при использовании в качестве прекурсоров алкоксоацетилацетонатов, и содержат крупные агломераты вытянутой формы (длина до 1.2 мкм, ширина ~100 нм). При синтезе оксида вольфрама(VI) также был использован альтернативный тип прекурсора (паравольфрамат аммония) и метод синтеза (химическое осаждение) (раздел 3.6). Так, нанодисперсный порошок оксида вольфрама(VI) был получен при осаждении щавелевой кислотой из водного раствора паравольфрамата аммония. По данным РФА, образовавшийся осадок содержит две фазы – оксалат вольфрама и  $WO_3\cdot 2H_2O$ . Для образования  $WO_3$  в данном случае требуется дополнительная стадия – термообработка при 500°C.



**Раздел 3.7** посвящён обсуждению результатов по формированию оксидных плёнок и изучению их функциональных характеристик. Так, в **разделе 3.7.1** представлены результаты, касающиеся получения тонкой плёнки  $V_2O_5$  методом погружения стеклянной подложки с предварительно нанесённым слоем прозрачного электрода в раствор алкоксоацетилацетоната ванадила ( $\alpha=84\%$ ). После нанесения плёнки раствора за счёт атмосферной воды в её объёме протекали процессы гидролиза и поликонденсации, а после сушки и формирования плёнки ксерогеля материал подвергался дополнительной термообработке на воздухе при  $300^\circ\text{C}$  (1 ч) с целью кристаллизации оксида ванадия(V). Поданным РЭМ и АСМ, полученная оксидная плёнка состоит из полусферических кластеров  $V_2O_5$  диаметром 180-200 нм и высотой 60-80 нм (Рис. 6). С помощью Кельвин-зондовой силовой микроскопии (КЗСМ) была определена работа выхода электрона для оксидных кластеров, составившая 4.89 эВ, что значительно ниже характерных для  $V_2O_5$  значений (5.0-5.1 эВ). Это говорит о сравнительно большом содержании в материале кислородных вакансий и ионов  $V^{4+}$ . Из спектра пропускания в УФ- и видимом диапазоне плёнки  $V_2O_5$  на кварцевой подложке была определена оптическая ширина запрещенной зоны, составившая 2.70 эВ.



*Рис. 6. Результаты РЭМ (а) и АСМ (б) плёнки  $V_2O_5$ , полученной методом погружения подложки*

Результаты исследования по формированию тонких плёнок на основе оксидов ванадия и вольфрама методом струйной печати представлены в **разделе**

**3.7.2.** С использованием полученных оксидных нанопорошков были приготовлены функциональные чернила, представляющие собой устойчивые дисперсные системы в смеси растворителей вода-спирт-этиленгликоль, в том числе одновременно содержащие в заданном соотношении частицы  $\text{VO}_2$  и  $\text{WO}_3$ . Данные дисперсные системы далее применялись для нанесения оксидных плёнок на стеклянные подложки, после чего подвергались термообработке ( $300^\circ\text{C}$ , 1 ч) для удаления органических фрагментов и окисления  $\text{VO}_2$  до  $\text{V}_2\text{O}_5$ . Из приведенных микрофотографий РЭМ (Рис. 7) видно, что микроструктура напечатанных плёнок соответствует используемым нанопорошкам: плёнка  $\text{WO}_3$  состоит из нанолистов,  $\text{V}_2\text{O}_5$  – из нановолокон, а в случае композитной плёнки  $\text{V}_2\text{O}_5/\text{WO}_3$  имеет место смесь частиц с соответствующей морфологией.

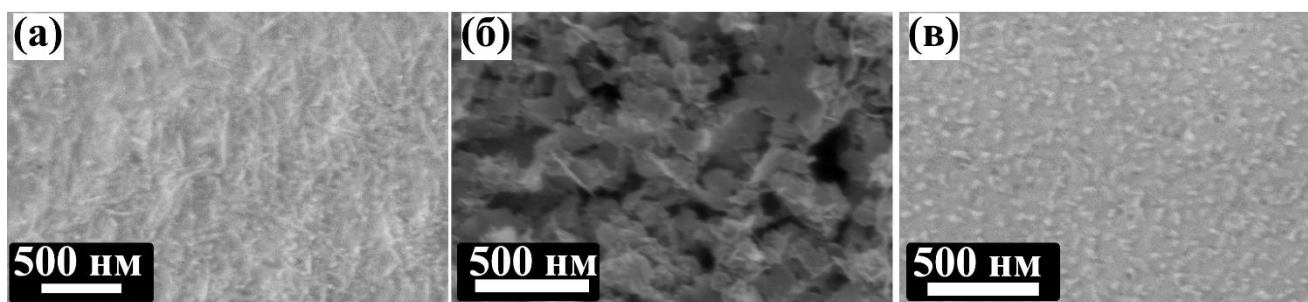


Рис. 7. Микроструктура плёнок  $\text{V}_2\text{O}_5$  (а),  $\text{WO}_3$  (б) и  $\text{V}_2\text{O}_5/\text{WO}_3$  (в), полученных с помощью струйной печати

В разделе 3.7.3 представлены результаты по нанесению тонких плёнок  $\text{V}_2\text{O}_5$  на стеклянные и  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -подложки методом перьевой плоттерной печати с использованием в качестве функциональных чернил раствора алкоксоацетилацетоната ванадила ( $\alpha=84\%$ ). С целью кристаллизации оксида ванадия плёнка ксерогеля подвергалась термообработке при  $300^\circ\text{C}$  (1 ч). По результатам РЭМ, плёнки на стеклянных подложках имеют островковую структуру, а на  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -подложке плёнка состоит из тонких наностержней.

Обсуждение результатов микроплоттерной печати тонких плёнок на основе оксидов ванадия и вольфрама и изучения их электрохромных свойств освещено в разделе 3.7.4. Так, на основе оксидных нанопорошков, полученных при комбинации золь-гель технологии и гидротермальной обработки, были приготовлены устойчивые гидрозоли, которые применялись в качестве

функциональных чернил для микроплоттерной печати тонких плёнок в виде массивов миниатюрных планарных структур диаметром около 200 мкм. Данные плёнки были исследованы с помощью АСМ (Рис. 8), включая КЗСМ. Показано, что, микроструктура плёнок хорошо согласуется с характеристиками соответствующих порошков. Значения работы выхода, определенные по данным КЗСМ, позволили проанализировать, как изменяется дефектность в данных структурах в зависимости от состава прекурсоров и условий гидротермальной обработки гелей. Так, в случае  $\text{VO}_2$  работа выхода электрона растет с 4.68 до 4.90 эВ с увеличением  $\alpha$  с 76 до 80%, что говорит об уменьшении дефектности оксида ванадия с увеличением доли алкоксильных лигандов в составе прекурсора. Условия гидротермальной обработки влияют на работу выхода значительно меньше: так, для  $\text{VO}_2$  ( $\alpha=80\%$ ) ужесточение условий обработки ( $160^\circ\text{C}$ , 1ч)  $\rightarrow$  ( $200^\circ\text{C}$ , 6ч) приводит к менее значительному увеличению работы выхода (с 4.90 до 4.93 эВ), хотя в целом в случае оксида ванадия увеличение жёсткости гидротермальной обработки влияет аналогично росту значения  $\alpha$  в составе прекурсора.

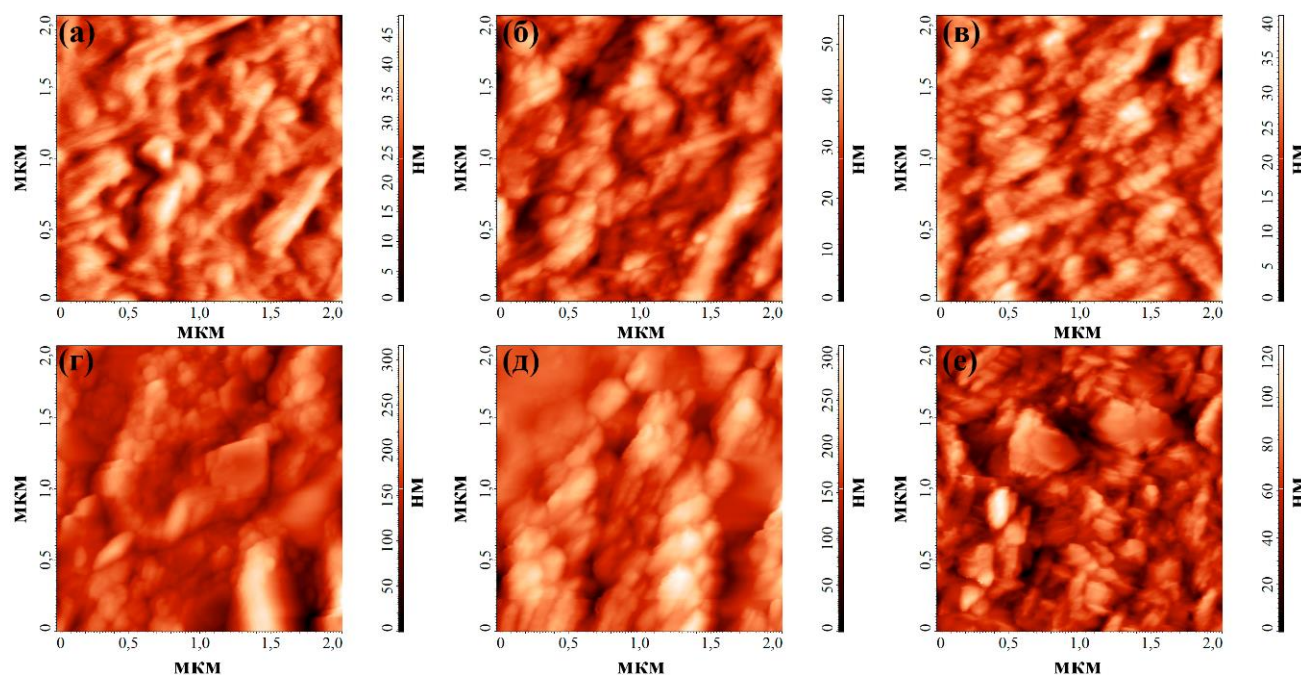


Рис. 8. Рельеф (по данным АСМ) для некоторых оксидных плёнок, полученных методом микроплоттерной печати: а –  $\text{VO}_2$  ( $\alpha=76\%$ ,  $160^\circ\text{C}$ , 1 ч), б –  $\text{VO}_2$  ( $\alpha=80\%$ ,  $160^\circ\text{C}$ , 1 ч), в –  $\text{VO}_2$  ( $\alpha=80\%$ ,  $200^\circ\text{C}$ , 6 ч), г –  $\text{WO}_3$  ( $\alpha=50\%$ ,  $160^\circ\text{C}$ , 1 ч), д –  $\text{WO}_3$  ( $\alpha=90\%$ ,  $160^\circ\text{C}$ , 1 ч), е –  $\text{WO}_3$  ( $\alpha=90\%$ ,  $200^\circ\text{C}$ , 6 ч)

В случае плёнок  $\text{WO}_3$  в связи с присутствием различных кристаллических модификаций (смесь гексагональной и моноклинной модификаций  $\text{WO}_3$ , а также гидрата  $\text{WO}_3 \cdot 0.33\text{H}_2\text{O}$ ) в составе материалов сложно говорить о наличии однозначной зависимости работы выхода электрона от состава прекурсора и условий синтеза.

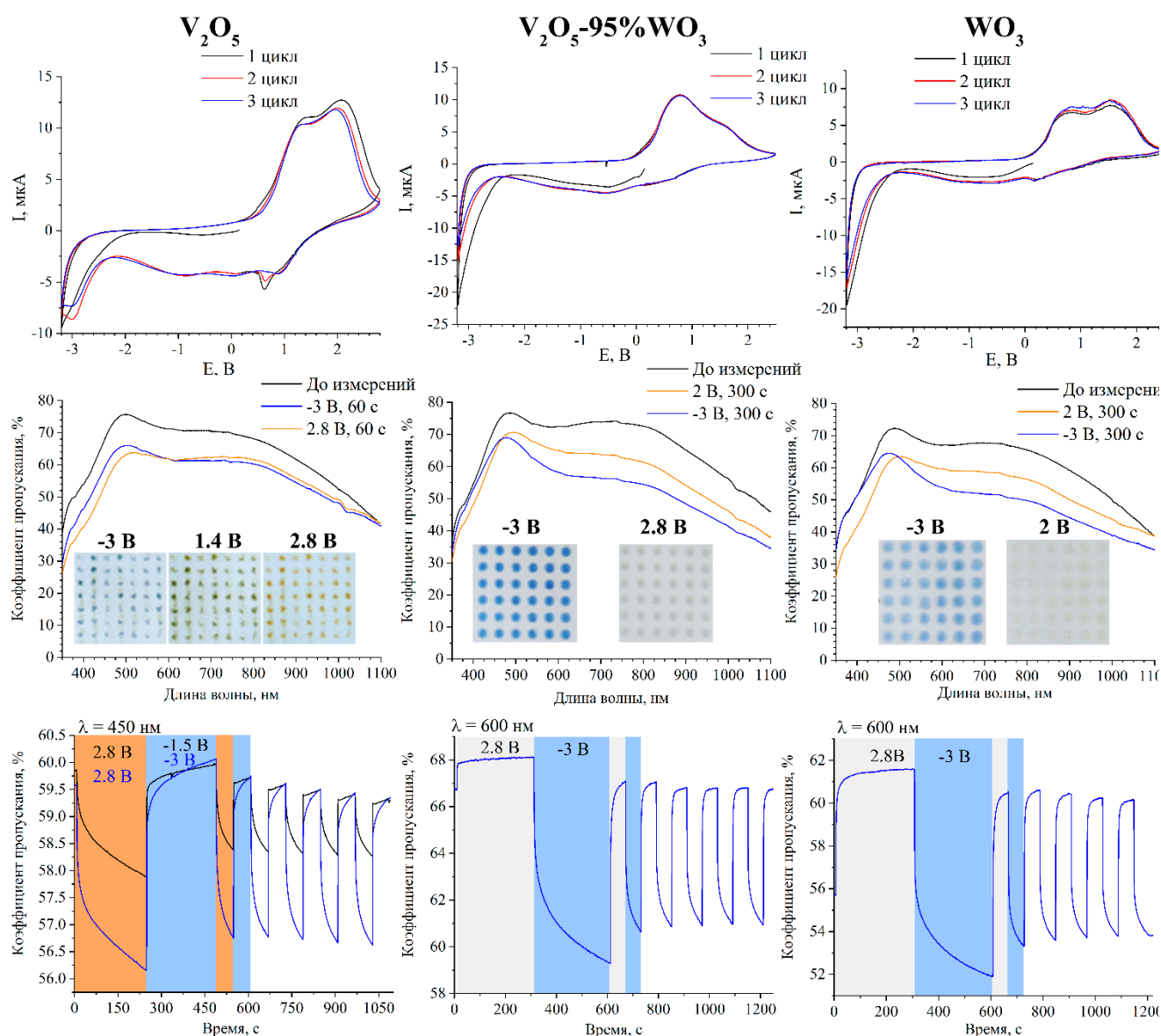


Рис. 9. Циклические вольтамперограммы оксидных плёнок различного состава (верхний ряд), спектры пропускания и внешний вид плёнок при различных потенциалах (средний ряд), воспроизводимость оптического отклика при изменении прикладываемого потенциала (нижний ряд)

С использованием подобных функциональных чернил на основе нанопорошков состава  $\text{VO}_2$ ,  $\text{WO}_3$  и  $\text{VO}_{2-x}\text{WO}_3$  методом микроплоттерной печати далее были нанесены аналогичные плёнки на стеклянные подложки с предварительно нанесённым слоем прозрачного электрода. После термообработки для удаления дисперсионной среды и окисления  $\text{VO}_2$  до  $\text{V}_2\text{O}_5$  на основе полученных образцов были собраны электрохимические ячейки, которые затем использовались для измерения электрохромных свойств материалов. Результаты измерений свидетельствуют (Рис. 9), что плёнки состава  $\text{V}_2\text{O}_5-x\text{WO}_3$  (до 50 ат.%  $\text{WO}_3$ ) проявляют анодный электрохромизм – более интенсивно поглощают свет после окисления, чем после восстановления, причем более прозрачное состояние имеет синий оттенок, а менее прозрачное – оранжевый. Плёнки же  $\text{V}_2\text{O}_5-x\text{WO}_3$  (более 50 ат.%  $\text{WO}_3$ ) проявляют катодный электрохромизм: изменяются от практически прозрачного состояния до тёмно-синего при восстановлении. В зависимости от химического состава и режима электрического воздействия плёнки проявляют оптический контраст от 3 до 12.7% на характерных длинах волн.

В разделе 3.7.5 рассматриваются результаты, касающиеся микроэкструзионной печати толстой плёнки  $\text{V}_2\text{O}_5$ , а также изучения её электрофизических и хемосенсорных свойств. В данном случае полученный нанопорошок  $\text{VO}_2$  использовался для приготовления функциональных чернил, представляющих собой более концентрированную дисперсную систему на основе  $\alpha$ -терпинеола в присутствии связующего (этилцеллюлоза). Сформированная на поверхности специализированного Pt/ $\text{Al}_2\text{O}_3$ /Pt чипа толстая плёнка (толщина ~20 мкм) была дополнительно термообработана при температуре 300°C (1 ч) с целью удаления растворителя и связующего, а также окисления оксида ванадия(IV) до оксида ванадия(V), что подтверждается результатами РФА (Рис. 10а). Микроструктура плёнки, по данным РЭМ, соответствует морфологии порошка и характеризуется иерархическими структурами диаметром  $204 \pm 15$  нм, организованными из наноллистов толщиной 15-20 нм (Рис. 10б). Для полученного покрытия была определена температурная зависимость удельной электропроводности и изучены хемосенсорные свойства. В результате



установлено, что плёнка демонстрирует воспроизводимый отклик на бензол при рабочей температуре 300°C, изменяющийся от 7 до 38% при росте концентрации бензола от 4 ppm до 100 ppm (Рис. 10в), причём, что крайне важно с практической точки зрения, сенсорный отклик и рабочее сопротивление практически не зависят от влажности газовой атмосферы в диапазоне 0-65% (Рис. 10г).

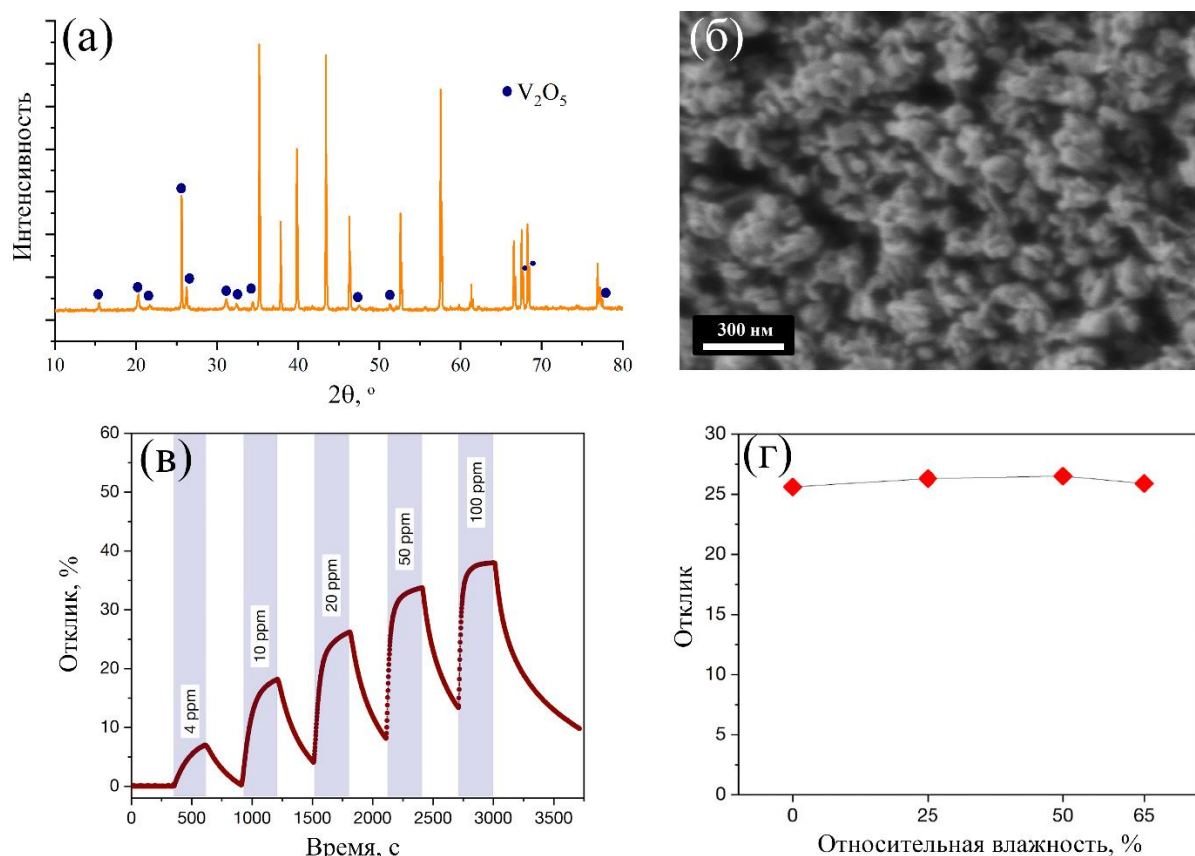


Рис. 10. Дифрактограмма (а) и микроструктура (б) толстой плёнки  $V_2O_5$ , нанесённой методом микроэкструзионной печати; сенсорный отклик на различные концентрации бензола (в) и отклик на 20 ppm бензола при различной влажности (г)

## ВЫВОДЫ

1. Разработаны фундаментальные основы процессов синтеза наноразмерных оксидов состава  $VO_2$ ,  $V_2O_5$ ,  $WO_3$ ,  $VO_{2-x}WO_3$  и  $V_2O_{5-x}WO_3$  (где  $x = 0, 1, 2.5, 5, 10, 25, 50, 75, 90, 95, 97.5, 99, 100$  ат.%) с использованием в качестве прекурсоров алкоксоацетилацетонатов металлов при комбинации золь-гель технологии и гидротермальной обработки формирующихся дисперсных систем: показано, что увеличение доли алкоксильных групп ( $\alpha$ ) в составе комплексов

ускоряет процессы их гидролиза и поликонденсации, влияя на устойчивость образующихся гелей, кристаллическую структуру и морфологию дисперсной фазы – в частности, в случае  $\text{VO}_2$  с увеличением  $\alpha$  наблюдается снижение степени кристалличности оксидного нанопорошка; увеличение температуры гидротермальной обработки приводит к интенсификации процессов кристаллизации; установлено, что с использованием указанного подхода в системах  $\text{VO}_2\text{-WO}_3$  и  $\text{V}_2\text{O}_5\text{-WO}_3$  при содержании оксида вольфрама до 5 ат.% включительно образуются твёрдые растворы, а превышение данного параметра приводит к формированию нанокомпозитов.

2. Изучены особенности формирования плёнок состава  $\text{VO}_2$ ,  $\text{V}_2\text{O}_5$ ,  $\text{WO}_3$ ,  $\text{VO}_{2-x}\text{WO}_3$  и  $\text{V}_2\text{O}_{5-x}\text{WO}_3$  как с использованием метода погружения подложки в раствор алкоксоацетилцетонатов металлов, так и с помощью печатных технологий (перьевая плоттерная, микроплоттерная, микроэкструзионная и струйная печать): определены оптимальные концентрации частиц твёрдой фазы в составе функциональных чернил, составы растворителей, температурные режимы сушки и дополнительной термической обработки. Показано сохранение микроструктурных характеристик оксидных наночастиц после формирования соответствующих плёнок, установлено влияние метода нанесения плёнки и химического состава материала на локальные электрофизические свойства (в частности, для плёнок состава  $\text{VO}_{2-x}\text{WO}_3$  в целом с увеличением содержания вольфрама наблюдается снижение значения работы выхода электрона).

3. Показано, что сформированные оксидные плёнки, в том числе нанокомпозиты, проявляют электрохромные свойства: плёнки состава  $\text{V}_2\text{O}_{5-x}\text{WO}_3$  (до 50 ат.%  $\text{WO}_3$ ) демонстрируют свойства анодного электрохромного материала, а увеличение содержания  $\text{WO}_3$  приводит к проявлению характеристик катодного материала; установлено, что для полученных оксидных плёнок наблюдается высокая воспроизводимость оптического отклика, а время отклика составляет 5-48 с в зависимости от состава материала и приложенного электрического напряжения.

4. Установлена эффективность толстой плёнки  $\text{V}_2\text{O}_5$ , полученной методом микроэкструзионной печати, в качестве компонента резистивного

газового сенсора на бензол. Изучена температурная зависимость удельной электропроводности данного материала. Показано, что оксидная плёнка демонстрирует высокую селективность к  $C_6H_6$  и воспроизводимый сенсорный отклик в диапазоне концентраций 4-100 ppm. Выявлено, что значение отклика не зависит от влажности (в диапазоне 0-65%) газовой смеси.

#### **Основные публикации по теме диссертации:**

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 ( $In_2O_3$ -10% $SnO_2$ )/ $V_2O_5$  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  $WO_3$  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  $V_2O_5$  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  $WO_3$  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  $V_2O_5$  Film with Independent from Humidity Sensing Response to Benzene, **Materials**, 2022, 15, 7837. DOI: 10.3390/ma15217837
6. **Горобцов Ф. Ю.**, Симоненко Н.П., Симоненко Е.П., Севастьянов В.Г., Кузнецов Н.Т. Получение тонких плёнок оксида ванадия золь-гель методом с использованием его алкоксоацетилатоната // Сборник трудов IX Конференции Молодых Ученых по Общей и Неорганической Химии. Москва, 2019. С. 51–52.
7. **Горобцов Ф. Ю.**, Фисенко Н.А., Симоненко Н.П., Симоненко Е.П., Севастьянов В.Г., Кузнецов Н.Т. 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.

8. **Горобцов Ф. Ю.**, Симоненко Н.П., Симоненко Е.П., Севастьянов В.Г., Кузнецов Н.Т. 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.

9. **Горобцов Ф. Ю.**, Фисенко Н.А., Иванова В.М., Симоненко Т.Л., Симоненко Н.П., Симоненко Е.П., Севастьянов В.Г., Кузнецов Н.Т. 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.

10. **Горобцов Ф. Ю.**, Симоненко Н.П., Симоненко Е.П., Севастьянов В.Г., Кузнецов Н.Т. 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.

11. **Горобцов Ф. Ю.**, Григорьева М.К., Фисенко Н.А., Симоненко Н.П., Симоненко Т.Л., Симоненко Е.П., Севастьянов В.Г., Кузнецов Н.Т. Получение тонких плёнок  $V_2O_5$  с использованием в качестве прекурсора алкоксоацетилацетоната ванадила // Тезисы XI Конференции молодых ученых по общей и неорганической химии, Москва, 2021. С. 153.

12. **Горобцов Ф. Ю.** Формирование тонких плёнок  $V_2O_5$  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.

13. **Горобцов Ф. Ю.**, Григорьева М.К., Симоненко Т.Л., Симоненко Н.П., Симоненко Е.П., Севастьянов В.Г., Кузнецов Н.Т. 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.

14. Григорьева М. К., **Горобцов Ф.Ю.**, Симоненко Н.П., Симоненко Е.П., Севастьянов В.Г., Кузнецов Н.Т. 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.

15. Григорьева М. К., **Горобцов Ф.Ю.**, Симоненко Т.Л., Симоненко Н.П., Симоненко Е.П., Севастьянов В.Г., Кузнецов Н.Т. Синтез наноразмерных оксидов в системе  $V_2O_5-WO_3$  с использованием алкоксоацетилацетонатов металлов в качестве прекурсоров // XII Конференция молодых ученых по общей и неорганической химии: Тезисы докладов конференции. Москва, 2022. С. 196.

16. Фисенко Н. А. **Горобцов Ф.Ю.**, Симоненко Н.П., Симоненко Т.Л., Симоненко Е.П., Севастьянов В.Г., Кузнецов Н.Т. Изучение процесса формирования тонких плёнок  $V_2O_5$  с применением алкоксоацетилацетоната ванадила и струйной печати // Материалы Международного молодежного научного форума «ЛОМОНОСОВ-2021». Москва, 2021.

17. Фисенко Н. А., **Горобцов Ф.Ю.**, Симоненко Н.П., Симоненко Т.Л., Симоненко Е.П., Севастьянов В.Г., Кузнецов Н.Т. Изучение процесса формирования тонких пленок  $V_2O_5$  с использованием органометаллических прекурсоров и струйной печати // Тезисы XI Конференции молодых ученых по общей и неорганической химии. Москва, 2021. С. 281.

### **Благодарности**

Автор выражает глубокую благодарность д.х.н. Е.П. Симоненко за руководство; чл.-корр. РАН, д.х.н. В.Г. Севастьянову за научную консультацию на начальном этапе работы; к.х.н. Н.П. Симоненко за помощь в анализе экспериментальных данных, выполнение РЭМ, термического анализа, РФА, помощь при печати плёнок, советы по проведению исследований и помощь при вычитке и редактировании диссертации; к.х.н. Т.Л. Симоненко за помощь в анализе экспериментальных данных, синтезе и исследовании оксидных порошков, выполнение ПЭМ и измерений электрофизических свойств; к.х.н. А.С. Мокрушину за помощь в анализе экспериментальных данных и изучение хемосенсорных характеристик; студентам Н.А. Фисенко (за помощь при печати плёнок) и М.К. Григорьевой (за помощь при синтезе и исследовании оксидных порошков). Также автор хочет поблагодарить коллектив лаборатории химии лёгких элементов и кластеров Института общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН в целом за поддержку в ходе проведения исследований и написания диссертации.