

ОТЗЫВ

ОФИЦИАЛЬНОГО ОППОНЕНТА

на диссертационную работу

Коцаревой Клары Викторовны

**"СИНТЕЗ И МОРФОЛОГИЯ ГИБРИДНЫХ НАНОСИСТЕМ НА ОСНОВЕ
ГРАФЕНА И ОКСИДОВ Ni, Co, Mo, W и Si",**

*представленную на соискание ученой степени кандидата химических наук по
специальности 02.00.01 – неорганическая химия*

Диссертационная работа посвящена актуальной теме исследований по созданию новых поколений нанокомпозитов на основе графена и использованию дисперсных оксидов металлов для осуществления практически важных каталитических реакций. Работа многоплановая и включает в себя большой объем экспериментов по исследованию процессов получения данных типов материалов. В целом, представленные результаты и выводы из работы являются прямым следствием экспериментальных усилий автора и не содержат ложной информации. В работе активно использовано современное аналитическое оборудование, что повышает достоверность полученных автором диссертации данных. В ходе проведения работ был получен ряд обоснованных результатов, в основном, относящихся к методикам синтеза материалов, которые имеют элементы новизны, что было отражено в научных положениях диссертации, выносимых на защиту. В работе показана также практическая значимость ряда полученных автором результатов, в том числе, в области более эффективных методик получения нанокомпозитов и их каталитической активности. Особо следует подчеркнуть разработку методики получения графеноподобных материалов и их использования в качестве основы для создания полифункциональных нанокомпозитов, что может быть рекомендовано для различных групп и научных организаций, занимающихся близкой тематикой в Российской Федерации.

Диссертация написана простым и понятным языком (иногда слишком простым), она состоит из общего введения, в котором содержится обоснование актуальности, новизны, целей и задач исследования, 3 глав, выводов, списка цитируемой литературы, включающего 217 ссылок. Диссертация содержит 14 таблиц, 10 схем, 166 рисунков и 3 приложения, что в целом составляет 217 страниц. Ссылки содержат актуальную информацию и информационный срез за несколько десятков лет, включая статьи последних лет. Таблицы, схемы и рисунки, в основном, подготовлены качественно и позволяют лучше понять текстовое изложение и идеи автора, хотя в ряде случаев к ним имеются замечания.

В главе 1 представлен анализ публикаций по получению ультрадисперсных оксидов Co, Ni, Mo W и нанокompозитов с графеном на их основе, которые являются перспективными материалами для создания анодов Li-батарей, (фото)катализаторов, суперконденсаторов, транзисторов, сенсоров, солнечных батарей, топливных элементов, электрохромных устройств и т.д. В литературном обзоре проводится анализ влияния состава реакционной смеси, природы прекурсоров и условий синтеза, а также режима термообработки на структуру и свойства рассматриваемых материалов. На основании анализа публикаций сформулированы актуальность и цель работы, обоснована постановка задач диссертационного исследования.

В главе 2 описаны экспериментальные методики получения и анализа ультрадисперсных оксидов Co, Ni, Mo и W и нанокompозитов на их основе. Для характеристики синтезированных объектов были использованы рентгеновская дифракция, различные виды электронной микроскопии, адсорбция-десорбция азота, спектроскопия в инфракрасной, УФ, видимой области, спектроскопия комбинационного рассеяния. Возможности практического использования полученных результатов продемонстрированы на примере модельных катализаторов, протестированных в синтезе спиртов из водорода и монооксида углерода.

В главе 3 проведено обсуждение полученных результатов по синтезу и структурным особенностям разработанных нанопорошков оксидов Co, Ni, Mo, W, и нанокompозитов на их основе; показаны возможности для создания технологий получения графен-керамических нано композитов с использованием золь-гель метода. Приложения содержат материал, дополняющий основной текст диссертационной работы.

Цель, поставленная в работе, и сопутствующие ей задачи в основном выполнены, что следует из детального обсуждения полученных результатов. На современном уровне, с привлечением необходимых методов анализа выполнен большой объем экспериментальной работы и проведена интерпретация полученных результатов. Достоинством работы является ее многопрофильный характер, а также выраженная практическая направленность в приоритетной области получения полифункциональных нанокompозитов. Выводы соответствуют полученным в работе результатам. Содержание автореферата вполне соответствует материалам диссертации.

Основное содержание работы изложено в 38 научных публикациях (как указано в диссертации, однако лишь 22 из них приведены в автореферате), 3 из которых – статьи в журналах из списка ВАК, 4 – в международных журналах и сериальных изданиях. Работа прошла широкую апробацию, ее автор принял участие в более, чем 10 российских и международных конференциях с устными и стендовыми сообщениями, сама работа выполнялась в рамках научных приоритетов ИМЕТ РАН и проектов Российского Фонда Фундаментальных Исследований.

Таким образом, диссертация представляет собой, в целом, завершенное, самодостаточное, структурировано изложенное исследование. Тем не менее, к работе имеется ряд замечаний и вопросов, ряд которых имеет сугубо технический характер, однако часть вопросов и замечаний касается сути работы и, в ряде случаев, не вполне обоснованной или произвольной интерпретации полученных результатов.

1. Не вполне ясен смысл употребления термина «гибридный» в диссертационной работе, который часто относят к гибридным органо – неорганическим системам. В контексте диссертационной работы сочетание «гибридные наносистемы» целесообразнее было бы заменить на термин «наноккомпозиты».

2. В работе объекты исследований выбраны достаточно случайно и их по факту ничто не объединяет, что несколько нарушает целостность работы. Чем именно обусловлен такой выбор объектов исследований (неорганических оксидов, в частности)?

3. На странице 72 экспериментальной части не вполне ясно, для каких состояний наблюдается золь / гель переход (в методе золь – гель, как называет его автор). Каков механизм формирования «смешанных» наночастиц на основе оксидов кобальта и никеля, никеля и вольфрама, никеля и молибдена?

4. Как при получении наноккомпозитов графена с оксидами металлов подтверждали формирование именно наноккомпозита (отличали от механической смеси частиц)?

5. Почему в разделе 2.5 для исследования каталитической активности не использовали наноккомпозиты с графеном (а только «голые» оксиды)? Какое отношение раздел 3.5 имеет к теме наноккомпозитов с графеном? Раздел выглядит сильно оторванным от основной тематики работы, в то же время, для наноккомпозитов с графеном не изучены никакие функциональные характеристики.

6. По какой выборке частиц в ПЭМ оценивался средний размер частиц, особенно в присутствии частиц анизотропной формы? Насколько данные соотносятся с оценкой размеров областей когерентного рассеяния по данным рентгеновской дифракции (или других независимых методов).

7. Каковы реальные (а не умозрительные) экспериментальные основания для построения весьма тенденциозной схемы 3 на странице 99 и схемы 5 на странице 105, они очень слабо согласуются с известными химическими особенностями молибдатов / вольфрамов, в частности, откуда в процессе

разложения появляются оксиды азота, особенно при формировании продукта MoO_3 / WO_3 , который и так не обладает сколь либо значимыми окислительными возможностями. Как это экспериментально доказано? Даже в известной реакции разложения бихромата аммония (хром в степени окисления +6!) формируется, скорее, молекулярный азот, а не его оксиды.

8. На основе каких именно экспериментальных данных на странице 112 был сделан вывод о наличии гидроксида, гидроксинитрата и некоего 3D олигомерного геля (что это такое?) с некоторым элементарным звеном E? Аналогично, на каких именно реальных экспериментальных данных основана Схема 7 на странице 115? На каких именно экспериментальных данных основана Схема 8 на странице 119?

9. Что такое капли ПАВ на рисунке 89? Имеются в виду мицеллы или что – то иное? Если это мицеллы, то можно ли это назвать эмульсией пиккеринга?

10. Как именно Рис.90 в (дифракция) подтверждает «слоистость» графена? Данное утверждение не очевидно.

11. Как микродеформации могут вносить существенный вклад в уширение наночастиц? Просьба пояснить и доказать это утверждение (тем более, что в приводимых таблицах этот вклад невелик). Не вполне ясно, как такое влияние может вызывать графен, очень слабо взаимодействующий химически и механически с наночастицами (ван дер ваальсово взаимодействие по утверждению автора).

12. Каким образом в Таблице 11 на странице 121 содержание фаз было установлено с точностью до 1% без проведения каких – либо калибровок? Какова, оценочно, реальная точность анализа фазового состава по обычной дифрактограмме в присутствии дисперсных и рентгеноаморфных фаз?

13. В литературном обзоре отсутствует детальный анализ влияния дисперсности различных оксидов на их практическое использование, тем самым, дан излишне широкий, совершенно не сфокусированный, спектр их применения, который создает ощущение некоторой сумятицы и излишнего использования литературного материала.

14. Выводы на странице 176 не в полной мере отражают результаты работы. Выводы 1, 2, по сути, выводами не являются, потому что содержат лишь констатационную часть. Вывод 6 содержит термин «текстурирование», которое с трудом можно отнести к наносистемам, для которых чаще всего используется термин наноструктурирование или упорядочение.

15. Использовать аббревиатуры при формулировании задач не вполне целесообразно, для этого должен существовать раздел типа «Используемые сокращения и основные термины», к сожалению, совершенно отсутствующий в работе.

Тем не менее, перечисленные замечания носят, по большей части, частный, в ряде случаев, дискуссионный характер и не снижают общего положительного впечатления от диссертации. Представленный в работе материал диссертационной работы в значительной степени представлен в публикациях автора и прошел апробацию на международных и российских конференциях достаточно высокого уровня. Совокупность перечисленных факторов и большой объем выполненных работ позволяет заключить, что диссертационная работа Коцаревой К.В. в полной мере отвечает квалификационным требованиям ВАК, предъявляемым к кандидатским диссертациям, установленным в п.9 «Положение о порядке присуждения ученых степеней», утвержденного постановлением правительства РФ от 24.09.2013 г., а ее автор достоин присвоения степени кандидата химических наук по специальности 02.00.01 – неорганическая химия.

Официальный оппонент

Заведующий кафедрой наноматериалов,

зам. декана факультета наук о материалах

Московского государственного университета

Имени М.В. Ломоносова,

Доктор химических наук, член-корреспондент РАН



Гудилин Е.А.