

## Отзыв

официального оппонента на диссертацию Вохминцева Кирилла Владимировича «Закономерности формирования наносистем на основе ZnO и  $\text{V}_2\text{O}_5$  и их физико-химические свойства», представленной на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 05.16.08-Нанотехнологии и наноматериалы (химия и химическая технология)

В настоящее время исследование закономерностей формирования наноструктур с заданными физико-химическими свойствами представляет одно из интенсивно развивающихся направлений в химии и химической технологии новых материалов. Диссертация Вохминцева К.В. посвящена разработке и исследованию процесса получения нанопорошков оксидов ZnO и  $\text{V}_2\text{O}_5$  и композитов на их основе, включающих также оксиды Ce, Cr, Cu, Ni, Y, и Zr. В качестве метода синтеза выбран модифицированный золь-гель метод, который в последние годы вызывает большой интерес разработчиков и производителей новых материалов благодаря его экономичности и возможности тонко контролировать структуру получаемых материалов на атомно-молекулярном уровне. В работе предложена лабораторная технология получения нанокompозитов на основе ZnO с различной оптической шириной запрещенной зоны.

Актуальность работы определяется тем, что в настоящее время наноструктурированные металл-оксидные композиты востребованы во многих областях производства новых функциональных и конструкционных материалов. Однако существующих научных знаний недостаточно для создания надежной теоретической базы разрабатываемых технологических процессов получения материалов для малоразмерных электронных устройств, катализа и фотокатализа, медицины и других.

Текст диссертации изложен на 182 страницах и состоит из введения, трех глав, выводов, списка цитируемой литературы и приложений. Во введении обоснована актуальность работы, ее цели, задачи, отмечена ее

своевременность для решения комплекса фундаментальных и практических задач в области создания новых материалов с заданными физико-химическими и эксплуатационными свойствами.

В литературном обзоре дан подробный анализ периодической и патентной литературы по синтезу различными способами и исследованию свойств наноструктурированных порошковых материалов и их практическому использованию. При работе над литературным обзором автор использовал 169 источников, главным образом англоязычных. Проведенный анализ опубликованных результатов позволил обосновать поставленную задачу и ее значение в накоплении экспериментальных результатов для развития знаний о получении и физико-химических свойствах наносистем.

В экспериментальной части подробно описаны проведенные опыты по синтезу нанопорошков оксидов Bi, Ce, Cr, Cu, Ni, Y, Zn и Zr, а также композитов на их основе. Все синтезированные в ходе эксперимента порошки были охарактеризованы с помощью комплекса инструментальных методов: рентгеновской дифракции, ПЭМ, СЭМ/, КРС-, ИК-, УФ-спектроскопии. Следует отметить, что использован практически весь набор инструментальных методов, предназначенный для решения задач подобного типа.

В главе «Обсуждение результатов» проведено комплексное рассмотрение условий синтеза большого числа объектов, представляющих интерес в качестве полупродуктов для получения наноматериалов, композитов и гибридных материалов широкого спектра назначения. Разработан оригинальный способ получения наноструктурированных оксидов металлов с использованием сочетания низкомолекулярных N-содержащих соединений и ацетилацетона. Для получения металл-оксидных систем с различной шириной запрещенной зоны предложено использовать химическое декорирование ZnO наночастицами другого состава. Этот оригинальный подход заслуживает в дальнейшем отдельного подробного исследования и развития. Установлено, что путем введения 2-5 мол.%

оксидов Bi, Ce, Cr, Cu, Ni, Y и Zr можно регулировать ширину запрещенной зоны ZnO в широких пределах. Обеспечение химической гомогенности порошковых смесей представляет собой серьезную проблему при получении мелкозернистых керамических материалов для малоразмерных электронных устройств.

Основным направлением исследования было установление закономерностей в ряду «условия синтеза – структура – физико-химические свойства». Большой по объему эксперимент затрагивает изучение условий синтеза, всесторонний анализ структуры простых оксидов металлов и 2-3 компонентных композитов, а также исследование влияния химического состава композита на ширину запрещенной зоны. Все полученные объекты были комплексно проанализированы, в работе подробно интерпретированы полученные результаты по их фазовому составу и морфологии.

В приложении подробно представлены результаты обработки экспериментальных данных и расчеты ширины запрещенной зоны композитов на основе спектральных данных.

Квалифицированный анализ большого объема экспериментальных данных указывает на достоверность полученных результатов и позволяет считать обоснованными заключения, сделанные на их основе.. Научная новизна результатов неоспорима, они могут быть рекомендованы для использования в институтах ОХНМ РАН, а также в высшей школе на кафедрах неорганической химии, физической химии и нанотехнологии и наноматериалов.

Диссертация и автореферат написаны хорошим языком с учетом современных подходов и воззрений к разработке и изучению наноструктурированных материалов.

Опубликованные по теме диссертации семь статей соответствуют поставленным задачам и тексту диссертации, их уровень характеризуется тем, что две из них опубликованы в изданиях из списка ВАК, три – в международных изданиях с IF более 2,2, две – в международном сериальном

издании. Полученные результаты были неоднократно представлены научной общественности, о чем свидетельствует их апробация на большом количестве научных конференций, как российских, так и международных..

По работе имеются следующие замечания:

1. Представленная работа защищается на звание кандидата **химических** наук, однако в тексте диссертации нет химических уравнений. В то же время некоторые реакции совсем не тривиальны и наряду с основным имеют ряд других направлений и побочных продуктов. В частности, превращения ацетилацетона при нагревании совсем не тривиальны и не сводятся к образованию C и H<sub>2</sub>O. Нет уравнений реакций и в том случае, когда в продуктах реакции присутствует металл в нуль-валентном состоянии.
2. Существенное замечание состоит в следующем: при проведении так называемого «декорирования» наночастицами автор получал порошки, в которых находились наночастицы как на поверхности, так и «свободные», не связанные с поверхностью декорируемого объекта. Иными словами, предложенные методики получения образцов не оптимальны и позволяют получать смесь продуктов.
3. Для характеристики полученных образцов автор широко использует метод ПЭМ. В тексте диссертации много рисунков, содержащих информацию, полученную этим методом. Большинство из них по необходимости небольших размеров и в результате низкого качества. Но многие утверждения автора базируются на анализе этих рисунков и часто не подкреплены данными других методов. Однако читателю часто трудно увидеть на этих рисунках то, что «видит» автор, и его утверждения в таком случае повисают в воздухе - проверить их не представляется возможным.
4. Замечание по Выводам. Первый вывод диссертационной работы должен интегрально отражать вклад диссертанта в ту область науки, которая поименована на 1-ой странице Автореферата, в данном случае

– «Нанотехнологию и наноматериалы», а следующие выводы должны конкретизировать и раскрывать это общее положение. К сожалению, в данном случае это не так. Кроме того, при чтении Выводов рецензент встречается с такими утверждениями, которые не раскрываются в тексте диссертации. Так, в Выводе 3 говорится о получении «порошковых смесей, **не подверженных расслоению**» Неясно, о каком расслоении идёт речь. Далее, в Выводе 5 говорится о каком-то «**изменении симметрии связей Me-O-Me**». В тексте диссертации симметрия связей если и упоминалась, то вскользь. Вряд ли это достойно упоминания в Выводах диссертации.

В целом представленное исследование – типичная аспирантская работа, позволяющая оценить умение получать надёжные результаты и возможность их интерпретации на современном уровне; всё это в работе есть.

На основании вышеизложенного считаю, что диссертационная работа «Закономерности формирования наносистем на основе ZnO и  $Bi_2O_3$  и их физико-химические свойства» является законченным научным исследованием, по новизне, актуальности полученных результатов и практической значимости отвечает всем требованиям «Положения о порядке присуждения ученых степеней» (Постановление Правительства Российской Федерации от 24 сентября 2013 года № 842) и паспорту специальности 05.16.08 – Нанотехнологии и наноматериалы (химия и химическая технология), а ее автор Вохминцев Кирилл Владимирович заслуживает присуждения ему ученой степени кандидата химических наук.

Автореферат и публикации полностью отражают содержание диссертации.

Докт.хим.наук, проф.



(С.П.Губин)

Зав. лабораторией химии наноматериалов ИОНХ РАН,

