

УТВЕРЖДАЮ  
Директор АО «НИИГрафит»  
Е.П. Маянов  
« 14 » \_\_\_\_\_ 2017 г.



## ОТЗЫВ ВЕДУЩЕЙ ОРГАНИЗАЦИИ

на диссертацию Коцаревой Клары Викторовны

«Синтез и морфология гибридных наносистем на основе графена и

оксидов Co, Ni, Mo, W и Si»,

представленную на соискание ученой степени

кандидата химических наук по специальности

02.00.01 – Неорганическая химия

**Актуальность.** Создание научных основ синтеза наноструктурированных материалов, в особенности графеновых наносистем, является актуальной задачей, так как большой объем публикаций, посвященных графену и композитам на его основе, практически не сфокусирован на исследовании особенностей процессов формирования гибридных структур. Эти исследования, необходимые для создания технологических подходов, разрознены и, как правило, узконаправлены. Разработанные в диссертации порошковые системы, состоящие из наночастиц оксидов металлов или композитных наночастиц, востребованы как для производства уже известных материалов: суперконденсаторов, анодов Li-батарей, (фото)катализаторов, топливных элементов, транзисторов, сенсорных материалов, солнечных батарей, электрохромных устройств, так и при разработке новых материалов с заданными свойствами. Постоянный спрос на их оптимизацию вдохновляет исследователей на проектирование и создание специально построенных гибридных архитектур с заданными параметрами. В работе использованы подходы к синтезу наночастиц оксидов металлов и графеновых композитов на их основе, базирующиеся на нанотехнологических приемах, в основу которых

положено моделирование на молекулярном уровне структуры будущих частиц еще на стадии формирования коллоидов. Одной из важнейших задач создания научных основ метода является установление корреляции между условиями синтеза, структурой композита и его физико-химическими и эксплуатационными свойствами. Однако разработка методов получения гибридных композитов и изучение закономерностей их формирования связаны с постановкой большого количества экспериментов и комплексной характеристикой синтезированных объектов. В последнее 10-летие внимание разработчиков было сфокусировано на методах *in-situ* кристаллизации, позволяющих добиваться равномерного распределения наночастиц оксидов металлов и листов графена в композите путем управления зародышеобразованием в коллоидном растворе. К данной группе относятся следующие методы: электрохимическое осаждение, химическое восстановление, золь-гель синтез, термическое выпаривание, гидротермальный и сольвотермальный методы. Поэтому **актуальность и целесообразность** диссертации не вызывают сомнений, а ее появление очень своевременно, поскольку разработанные научные основы позволяют создать отечественную технологию нанопорошковых полупродуктов и вносят вклад в решение проблемы импортозамещения и создания задела для развития отечественных инновационных технологий.

**Цель работы.** Работа направлена на создание на основе золь-гель метода способа синтеза гибридных наноструктур на основе графена и оксидов Co, Mo, Ni, W и Si.

Поставленные для достижения указанной цели задачи автор решает творчески: исследует закономерности процессов, происходящих при синтезе нанопорошков оксидов металлов, устанавливает зависимости в ряду «условия синтеза – структура», разрабатывает метод получения 2D- и 3D-графеновых наночастиц и гибридных композитов на их основе, проводит полную характеристику синтезированных объектов.

**Теоретическая и практическая значимость полученных результатов** обусловлена тем, что проведен большой объем экспериментов, а также получены результаты комплексной характеристики синтезированных наночастиц. Полученные результаты расширяют знания о закономерностях формирования наноструктур в условиях модифицированного золь-гель синтеза. Они открывают новые возможности для создания теоретических основ технологии получения нанокompозитных полупродуктов широкого спектра назначения.

**Научная новизна исследования и полученных результатов** заключается в следующем:

- установлено, что использование в качестве стабилизаторов зольей гексаметилентетрамина, тетраэтиламмоний гидроксида и N,N-диметилоктиламина позволяет получать нанопорошки оксидов Co, Ni, Mo и W с размерами кристаллитов от 10 нм;
- установлены оптимальные параметры синтезов наночастиц оксидов металлов с размерами 10-30 нм: величина мольного отношения в реакционной смеси стабилизатор/металл, равное 2 (6 – для  $WO_3$ ), короткий режим термообработки (за исключением  $Co_3O_4$ );
- впервые предложен способ фиксации графеновых листов на границе ДМОА-вода в кислой среде (pH=3);
- разработан и химически обоснован способ получения гибридных наноструктур на основе графена и оксидов Co, Mo, Ni, W и Si путем сочетания золь-гель метода и ультразвукового воздействия на синтетический графит;
- установлено, что при синтезе предложенным способом графеновые листы играют двоякую роль: структурообразующего агента в ходе гелеобразования и текстурирующего компонента при последующем формировании гибридных наноструктур.

**Личный вклад диссертанта.** Автором лично проведен анализ большого объема научной литературы по выбранной тематике, синтезированы все



разработанные порошковые системы, ею квалифицированно проведен комплексный анализ полученных нанопорошков с использованием современных трактовок результатов инструментальных методов. Ею сделано 13 устных презентаций на российских и международных конференциях.

**Достоверность** полученных в работе результатов не вызывает сомнений, поскольку при обсуждении полученных данных использованы современные инструментальные методы, а выводы основаны на результатах логично спланированного и добросовестно выполненного эксперимента, обсуждение полученных результатов проведено на современном научно-теоретическом уровне.

**Общая характеристика работы.** Диссертация состоит из введения, 3 глав, выводов, списка цитируемой литературы, включающего 217 ссылок. Диссертация изложена на 217 страницах, включает 14 таблиц, 10 схем, 166 рисунков и 3 приложения. Материалы диссертации изложены в 38 печатных работах, в том числе в 3 статьях в рецензируемых журналах и изданиях, рекомендованных ВАК и Минобрнауки РФ, 4 – в международных журналах и сериальных изданиях, а также апробированы на множестве российских и международных конференций, преимущественно в виде устных сообщений (29 тезисов докладов).

Во **Введении** обоснована актуальность темы диссертации, сформулированы цель исследования, научная новизна и практическая значимость полученных результатов.

В **Главе 1** представлен аналитический обзор литературы по синтезу нанопорошков оксидов Co, Ni, Mo W и графеновых композитов на их основе с разными соотношениями компонентов, которые являются актуальными полупродуктами для создания новых материалов широкого спектра применения: анодов Li-батарей, (фото)катализаторов, суперконденсаторов, транзисторов, сенсоров, солнечных батарей, топливных элементов, электрохромных устройств. Проанализировано влияние состава реакционной

смеси, природы прекурсоров и условий синтеза на структуру и фазовую чистоту порошков. Основное внимание уделено процессам формирования гибридных структур, знание которых является необходимым для создания технологических подходов. На основании результатов анализа публикаций обоснована постановка задачи, сформулированы актуальность и цели исследования.

В **Главе 2** описаны синтезы нанопорошков оксидов Co, Ni, Mo и W золь-гель методом, отличающимся использованием низкомолекулярных органических стабилизаторов: гексаметилентетрамина, тетраэтиламмоний гидроксида и N,N-диметилоктиламина. Суспензия графена была получена ультразвуковой эксфолиацией синтетического графита. Графеновые композиты были синтезированы путем сочетания золь-гель метода и приемов сонохимии. Также описаны синтезы каталитических систем, протестированных в синтезе спиртов из CO и H<sub>2</sub>, с использованием в качестве мезопористого носителя Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и Ti<sub>0.03</sub>Si<sub>0.97</sub>O<sub>2</sub>. В этой главе также приведены инструментальные методы, использованные для характеристики полученных порошков: адсорбция-десорбция N<sub>2</sub>, ПЭМ, ПЭМВР, СЭМ, рентгеновская дифракция, Фурье-ИК-, УФ-Вид.-, КРС-спектроскопия.

**Глава 3** является основной, в ней представлены обсуждение особенностей разработанного модифицированного золь-гель синтеза чистых и композитных нанопорошков и исследование полученных систем перечисленными выше инструментальными методами. На начальном этапе исследования были разработаны синтезы наночастиц индивидуальных оксидов Co, Ni, Mo и W, исследованы их фазовая чистота и морфологические характеристики, установлено влияние предшественника, мольного отношения стабилизатор/металл в реакционной смеси, природы стабилизатора, режима термообработки на фазовую чистоту и размер частиц. Затем обсуждаются условия получения 2D- и 3D-графеновых наночастиц и композитов на их основе с использованием приемов молекулярного дизайна. Установлено

влияние мольного отношения N,N-диметилоктиламин/графит, продолжительности эксфолиации и pH среды на морфологию полученных композитов. С помощью метода ИК-спектроскопии доказано, что полученные гибридные композиты являются ван-дер-ваальсовыми системами. Предложены механизмы формирования наночастиц оксидов Co, Ni, Mo и W, графеновых структур и композитных наночастиц на их основе.

**Выводы** полностью отражают полученные результаты и подчеркивают их значимость: разработанный модифицированный золь-гель синтез наночастиц оксидов Co, Ni, Mo и W и бинарных композитов на их основе с размером кристаллитов 10-200 нм основан на концепции формирования *in situ* олигомерного темплата; оптимизирован состав реакционной смеси для получения наночастиц с минимальными размерами для каждого оксида; показаны возможности синтеза слоистых наночастиц MoO<sub>3</sub>, образованных листами толщиной до 2,5 нм; предложен способ получения графеновых листов, не содержащих кислородных функциональных групп, путем фиксации графена на границе раздела фаз N,N-диметилоктиламин/вода; сочетание двух вышеописанных подходов позволяет получать гибридные наноструктуры на основе графена и оксидов W, Mo, Ni, Co и Si, являющиеся ван-дер-ваальсовыми системами; установлено, что в композитных и гибридных частицах, полученных из смешанных золь или смеси золя и графеновой суспензии, соответственно, дисперсность кристаллитов оксидов металлов в 3-10 раз выше, чем при синтезе индивидуальных оксидов в тех же условиях золеобразования; установлено, что при синтезе предложенным способом графеновые листы играют двоякую роль: структурообразующего агента в ходе гелеобразования и текстурирующего компонента при последующем формировании гибридных наноструктур. Такой дизайн наночастиц на атомно-молекулярном уровне может быть положен в основу способа получения материалов с заданными свойствами.



**Конкретные рекомендации по использованию результатов и выводов.**

Полученные в ходе выполнения работы закономерности, установленные факты и выводы могут быть включены в учебные программы спецкурсов «Нанотехнологии и наноматериалы» кафедр химического, физико-химического и нанотехнологического профиля ВУЗов. Результаты могут быть положены в основу новых технологических процессов получения нанопорошковых полупродуктов инновационных материалов, в соответствии с поставленной в ежегодном послании Президента РФ в 2014 г. задачей создания национальной технологической инициативы.

Таким образом, поставленные в работе задачи выполнены.

**Замечания.**

1. Неверно истолковано принадлежность пиков ( $2\theta \approx 9,6^\circ; 19,3^\circ$ ) к углероду на рис. 107(а-в), стр.144. Единственной кристаллической наноформой углерода, имеющей пики в этой области является кристаллический фуллерит, который в данной работе не мог образоваться.
2. Не объяснено отсутствие на дифрактограммах (рис.116 а-в, стр. 154) кристаллических пиков оксида вольфрама.
3. На дифрактограмме (рис.125 б, стр. 164) присутствует гало ( $2\theta \approx 10^\circ$ ). Обычно широкое гало в области значений  $2\theta$  от  $8^\circ$  до  $16^\circ$  наблюдается для оксидов графена. Однако в тексте диссертации не объяснена природа этого гало.

Однако указанные недостатки не являются принципиальными и не снижают общего положительного впечатления от диссертации и ее научной значимости, и работа заслуживает высокой оценки.

**Заключение.**

Диссертация Коцаревой Клары Викторовны, посвященная исследованиям закономерностей формирования гибридных наносистем на основе графена и оксидов Co, Ni, Mo, W и Si путем сочетания модифицированного золь-гель синтеза и приемов сонохимии, является завершенной научно-исследовательской работой. По актуальности тематики, объему полученного

экспериментального материала, его новизне, научной и практической значимости диссертация отвечает требованиям п. 7 «Положения о порядке присуждения ученых степеней» (Постановление Правительства РФ от 30 января 2002 г. № 74 в редакции постановления Правительства РФ от 20 июня 2011 г. № 475) и соответствует паспорту научной специальности 02.00.01 – Неорганическая химия, а диссертант Коцарева Клара Викторовна заслуживает присуждения ей ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.01 – Неорганическая химия.

Отзыв рассмотрен и одобрен на заседании секции Научно-технического совета АО «Научно-исследовательский институт конструкционных материалов на основе графита «НИИГрафит» (г. Москва) «Конструкционные графиты и сырьевые материалы» «12» декабря 2017 года.

Протокол № 28 от «12» декабря 2017 года.

Доктор технических наук, начальник отдела инновационного развития и перспективных разработок АО «НИИГрафит»



Самойлов Владимир

Маркович

111524, Москва, Электродная ул. 2

e-mail: vsamoylov@niigrafit.org

+7(916)608-96-49



Подпись Самойлова В.М. заверяю:

Ученый секретарь, к.т.н.



Т. Д. Фирсова

Акционерное общество «Научно-исследовательский институт конструкционных материалов на основе графита «НИИГрафит»

111524, г. Москва, ул. Электродная, д.2; <http://niigrafit.ru/>; телефон +7(495)278-00-08; факс: +7(495)672-72-77; электронная почта: vsamoylov@niigrafit.org.