

О Т З Ы В

официального оппонента на диссертационную работу
Фаттаховой Зилары Амирахматовны
по теме: «**Композиты MoO_2/C : синтез, свойства, применение**»,
представленную на соискание ученой степени кандидата химических наук
по специальности 1.4.4 Физическая химия (химические науки)

Оксиды молибдена (MoO_2 , MoO_3) находят широкое применение в различных областях современной науки и техники, включая фотокатализ, электрокатализ, сенсорику, адсорбцию и др. Такой спектр применения обусловлен высокой электрохимической и редокс активностью молибдена, которая может быть в дальнейшем скомбинирована с другими целевыми физико-химическими и электрохимическими характеристиками при создании композитов на основе MoO_2 или MoO_3 . Среди потенциальных сфер применения композитов с компонентом MoO_2 можно особо отметить ионные аккумуляторы, коммерческое развитие которых поспособствовало их повсеместному применению к настоящему времени. Так, сообщается, что MoO_2 -содержащие композиты как аноды были успешно апробированы в лабораторных масштабах для литий-, натрий-, алюминий-ионных аккумуляторов и даже воздушно-цинковых элементов (согласно базе данных Scopus сфера аккумуляторов занимает более 30% от всех других возможных применений обсуждаемых материалов). Из этого следует, что направленный синтез композитов MoO_2/C с тщательным контролем химического (в том числе, катионного) состава и морфологических характеристик является чрезвычайно актуальным для разработки новых анодных материалов с улучшенными функциональными характеристиками. В рамках этой предпосылки и поставлена цель настоящего диссертационного исследования, направленная на выявление закономерностей изменения состава, термических свойств и морфологических характеристик в зависимости от способа получения композитов MoO_2/C .

Для реализации сформулированной цели был поставлен ряд важных задач, в рамках которых диссертант анализировал влияние метода синтеза (золь-гель, гидротермальный, гидротермальный-микроволновой), а также источника углерода (винная кислота, глюкоза) на физико-химические свойства получаемых композитов. Важно отметить, что в диссертации затронуты не только фундаментальные вопросы, но и прикладные, поскольку одна из задач состояла в

демонстрации возможности применения полученного композита в двух типах электрохимических ячеек (литий-ионная батарея и жидкостный сенсор). Очевидно, что поставленные задачи хорошо аккомпанируют цели, позволяя получать широкий набор новых экспериментальных данных для последующей оптимизации используемой технологии синтеза нанокompозитов MoO_2/C . Поэтому **положения**, выносимые на защиту, обладают **высокой степенью обоснованности**.

С точки зрения **научной новизны и значимости** можно отметить синтез композита на молекулярном уровне, с использованием растворных подходов, в которых традиционный парамolibдатный прекурсор $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ заменен на более дешевую пероксомolibдательную кислоту (H_2MoO_4) . На основе тщательного сопоставительного анализа предложены условия формирования требуемых композитов с оптимальным сочетанием физико-химических характеристик, важных для практического применения.

Полученные результаты, их обсуждение и интерпретация не вызывают сомнений, так как экспериментальные данные получены с применением современных и взаимно дополняющих физико-химических и электрохимических методов анализа. Помимо этого, достигнутые результаты не противоречат общим теоретическим принципам, что также является признаком их **достоверности**. Выводы, сформулированные в диссертации, полностью опираются на имеющиеся данные и их интерпретацию; эти **выводы обоснованы и корректны**.

Диссертационная работа изложена на 150 страницах и включает введение, 4 главы, заключение, список цитируемой литературы и приложение. В **главе 1** представлена базовая информация об объектах изучения (оксидов молибдена, а также композитов на их основе), а также способах их получения. В **главе 2** детально описаны используемые подходы к синтезу композитов, а также методы их структурной, физико-химической и электрохимической аттестации. **Глава 3** отражает конкретные экспериментальные результаты, связанные с синтезом композита. При этом рассмотрены все комбинации в зависимости от метода синтеза (золь-гель, гидротермальный, гидротермальный-микроволновой) и источника углерода (винная кислота, глюкоза). В **главе 4** с помощью электрохимических подходов показана возможность применения разработанных композитов как

анодного материала для литий-ионного аккумулятора, а также как ионоселективного электрода для сенсора.

Материалы диссертации прошли широкую экспертную оценку сообщества, что отражается в их представлении в качестве устных и стендовых сообщениях на научных мероприятиях различного уровня (12 единиц), а также их опубликовании в виде статей в ведущих российских и международных журналах (6 единиц). Практическая значимость работы также подтверждается получением 3 патентов Российской Федерации.

Автореферат диссертации **соответствует** самой диссертационной работе, отражая ее краткую суть. При прочтении диссертационной работы и ее автореферата возникли следующие вопросы и замечания:

1. Данные ТГ-ДСК-МС анализа представлены не совсем корректно. Например, рисунки 3в, 7, 12, 15в, 19, 23 автореферата (аналогичные рисунки представлены в диссертации) имеют одну ось ординат (Δm , %), соответствующую ТГ зависимости. Однако ДСК и масс-спектроскопические зависимости не имеют своих осей.

2. Имеется ряд других мелких замечаний относительно данных ТГ-ДСК-МС: (1) Для некоторых композитов в интервале от комнатной температуры до 200 °С наблюдается резкое снижение веса, хотя значимого ДСК сигнала не фиксируется (например, рис. 3.45в,г). Почему? (2) Для подтверждения окисления MoO_2 до MoO_3 в некоторых случаях представляется зависимость $m/z = 32$, но для других примеров – она отсутствует. Следовало бы все данные представлять единообразно. (3) Не совсем понятны причины, почему для некоторых случаев (рис. 3.13в,г) MoO_2 в композите не окисляется до MoO_3 при высоких температурах, так как для других примеров (рис. 3.22в,г) наблюдается его значимое окисление. Следовало бы более детально раскрыть взаимосвязь термической стабильности композитов с методом их получения

3. В чем может заключаться механизм изменения морфологии частиц для получаемых композитов при увеличении концентрации органической компоненты (см. рис. 3.17 и 3.40)? Почему для орторомбической фазы MoO_3 возможно формирование “наноремней” и “габитуса”, тогда как для остальных случаев происходит образование агломерированных хлопьевидных частиц?

4. По результатам главы 3 наиболее оптимальным способом получения композитов является гидротермальный метод, но электрохимические характеристики (раздел 4.1) были аттестованы на композитах, полученных в гидротермально-микроволновых условиях. С чем связано такое несоответствие?

5. Почему при определении концентрации ионов калия в растворе с помощью электрода из MoO_2 наблюдается существенная деградация потенциала (~100 мВ за 1 ч)? Предположение о недостаточной стабильности этого электрода было бы лучше подтвердить дополнительными экспериментальными данными.

Указанные вопросы и замечания не снижают значимость диссертационного исследования и не влияют на корректность сформулированных выводов. Поэтому считаю, что диссертация диссертационная работа представляет собой законченное научное исследование и удовлетворяет требованиям раздела II "Положения о порядке присуждения ученых степеней", утвержденного Постановлением Правительства РФ от 24.09.2013 № 842 (в действующей редакции), а ее автор, Фаттахова Зилара Амирахматовна, заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.4 Физическая химия.

Официальный оппонент:

Медведев Дмитрий Андреевич



31.03.2025

доктор химических наук (02.00.05 – Электрохимия),
лаборатория водородной энергетики Научно-исследовательского института
водородной энергетики в структуре Химико-технологического института,
Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего
образования «Уральский федеральный университет имени первого Президента
России Б.Н. Ельцина», заведующий лабораторией

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

Тел.: +7 (343) 3754676, e-mail: dmitrymedv@mail.ru

ПОДПИСЬ
ЗАВЕРЯЮ.

УЧЕНЫЙ СЕКРЕТАРЬ УРФУ
МОРОЗОВА В.А.

