

ЗАКЛЮЧЕНИЕ ДИССЕРТАЦИОННОГО СОВЕТА 24.1.149.01 (Д 004.004.01),
СОЗДАННОГО НА БАЗЕ ФГБУН Института химии твердого тела УрО РАН,
МИНИСТЕРСТВО НАУКИ И ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ РФ, ПО
ДИССЕРТАЦИИ НА СОИСКАНИЕ УЧЕНОЙ СТЕПЕНИ КАНДИДАТА НАУК

аттестационное дело № _____

решение диссертационного совета от **23 апреля 2025 г., протокол № 6**
о присуждении **Фаттаховой Зиларе Амирахматовне**, гражданке РФ,
ученой степени **кандидата химических наук**

Диссертация «Композиты MoO_2/C : синтез, свойства, применение» по специальности 1.4.4 Физическая химия (химические науки) принята к защите 21 февраля 2025 г. (протокол № 4) диссертационным советом 24.1.149.01, созданным на базе Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института химии твердого тела Уральского отделения Российской академии наук (ИХТТ УрО РАН), Министерство науки и высшего образования РФ, 620077, г. Екатеринбург, ул. Первомайская, 91; диссертационный совет создан 15.05.2014, приказ № 245/нк.

Соискатель Фаттахова Зилара Амирахматовна, 05 мая 1994 года рождения, в 2018 г. окончила ФГАОУ ВО «Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина» по направлению подготовки 18.04.01 «Химическая технология»; в 2022 г. окончила очную **аспирантуру** ИХТТ УрО РАН по направлению подготовки 04.06.01 Химические науки; **работает научным сотрудником** в лаборатории неорганического синтеза ИХТТ УрО РАН, Министерство науки и образования РФ.

Диссертация выполнена в лаборатории неорганического синтеза ИХТТ УрО РАН, Министерство науки и высшего образования РФ.

Научный руководитель – доктор химических наук, старший научный сотрудник, Захарова Галина Степановна, ИХТТ УрО РАН, лаборатория неорганического синтеза, главный научный сотрудник.

Официальные оппоненты: **Хайкина Елена Григорьевна**, доктор химических наук (02.00.01 – неорганическая химия), профессор, Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Байкальский институт природопользования Сибирского отделения Российской академии наук (г. Улан-Удэ), лаборатория оксидных систем, главный научный сотрудник и **Медведев Дмитрий Андреевич**, доктор химических наук (02.00.05 – электрохимия), Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Уральский федеральный

университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина» (г. Екатеринбург), лаборатория водородной энергетики Научно-исследовательского института в структуре Химико-технологического института, заведующий лабораторией
дали положительные отзывы на диссертацию.

Ведущая организация: Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Южно-Уральский государственный университет (национальный исследовательский университет)», г. Челябинск, в своем **положительном отзыве**, подписанном **Винником Денисом Александровичем**, д.х.н., профессором, профессором РАН, заведующим кафедрой материаловедения и физико-химии материалов, рассмотренном на межкафедральном семинаре с участием научных сотрудников НОЦ «Нанотехнологии», научно-педагогических работников кафедр «Теоретическая и прикладная химия», «Материаловедение и физико-химия материалов» и «Экология и химическая технология» и утвержденном Первым проректором – проректором по научной работе ФГАОУ ВО «ЮУрГУ (НИУ)», д.т.н. Коржовым А.В., указала, что диссертационная работа Фаттаховой З.А. посвящена решению проблемы создания перспективных композиционных материалов на основе оксидов молибдена в наноразмерном состоянии с различной морфологией и содержанием углерода с высокими электрохимическими характеристиками.

В отзыве диссертационная работа охарактеризована как научно-квалификационная работа в области физической химии, в которой решена научная задача разработки основ получения и модификации композитов на основе MoO_2/C как перспективных анодных материалов для применения в электрохимических исследованиях; отмечена законченность научно-исследовательской работы; указано, что по актуальности решаемых задач, научной новизне и практической значимости основных результатов и выводов рассматриваемая диссертация полностью соответствует паспорту специальности 1.4.4 Физическая химия. Текст диссертации написан ясным и чётким языком. Все представленные результаты, полученные различными физико-химическими методами, согласуются друг с другом, а также с литературными данными. Автореферат достаточно полно отражает основное содержание диссертации. Сделано заключение, что по своему объёму, научной новизне и практической значимости диссертационная работа Фаттаховой Зилары Амирахматовны «Композиты MoO_2/C : синтез, свойства, применение» полностью удовлетворяет требованиям ВАК Министерства науки и высшего образования Российской Федерации, предъявляемым к

кандидатским диссертациям, а её автор – Фаттахова Зилара Амирахматовна – заслуживает присуждения учёной степени кандидата химических наук по специальности 1.4.4 Физическая химия.

Соискатель имеет **21 опубликованную работу**, в том числе по теме диссертации **6 работ**, опубликованных в рецензируемых научных изданиях рекомендованных ВАК, получено **3 патента РФ**; имеется **12 публикаций** в материалах конференций. Публикации по теме диссертации не содержат результатов научных работ, выполненных в соавторстве без ссылок на автора и источник заимствования (проверка системой Антиплагиат). Вклад соискателя в каждой публикации составляет не менее 40%.

Наиболее значимые научные работы:

1. Zakharova, G. S. Ion sensor activity of α -MoO₃ prepared using microwave-assisted hydrothermal synthesis / G. S. Zakharova, **Z. A. Fattakhova**, A. N. Enyashin // Journal of Electroanalytical Chemistry. – 2019. – V. 840. – P. 187-192.

2. Фаттахова, З. А. Композиты MoO₂/C: синтез, свойства, механизм формирования / **З. А. Фаттахова**, Г. С. Захарова // Журнал неорганической химии. – 2019. – Т. 64, № 7. – С. 458-466.

3. Фаттахова, З. А. Гидротермально-микроволновой синтез α -MoO₃ / **З. А. Фаттахова**, Г. С. Захарова, Э. Г. Вовкотруб // Журнал неорганической химии. – 2021. – Т. 66, № 1. – С. 41-48.

4. MoO₂/C composites prepared by tartaric acid and glucose-assisted sol-gel processes as anode materials for lithium-ion batteries / G. S. Zakharova, L. Singer, **Z. A. Fattakhova** [et al.] // Journal of Alloys and Compounds. – 2021. – V. 863. – P. 1-8.

5. Захарова, Г. С. Синтез и ионоселективные свойства композита MoO₂/C / Г. С. Захарова, **З. А. Фаттахова** // Журнал неорганической химии. – 2021. – Т. 66, № 10. – С. 1387-1395.

6. Фаттахова, З. А. Композиты на основе оксидов молибдена / **З.А. Фаттахова**, Г. С. Захарова // Журнал неорганической химии. – 2022. – Т. 67, № 12. – С. 1881-1890.

Патенты:

1. Пат. 2656466 Российская Федерация, МПК C01G 39/02, C01B 32/00. Способ получения композита диоксид молибдена / углерод: № 2017118827: заявл. 31.05.17; опубл. 05.06.18 / Захарова Г. С., **Фаттахова З. А.**, Джу Ц., Лю Ю.; заявитель и патентообладатель Институт химии твердого тела УрО РАН. - 10 с.: ил.

2. Пат. 2732249 Российская Федерация, МПК G01N 27/333, C01G 39/02, C01B 32/00, B82B 3/00, B82Y 30/00. Ионоселективный материал для

определения ионов калия: № 2020113177: заявл. 09.04.20: опубл. 14.09.20 / Захарова Г. С., **Фаттахова З. А.**; заявитель и патентообладатель Институт химии твердого тела УрО РАН. - 10 с.: ил.

3. Пат. 2767917 Российская Федерация, МПК C01G 39/02, B01J 23/28, B01J 35/08, B01J 35/10, B01J 37/04, B01J 37/06, B01J 37/08, B01J 37/12, B01J 37/16, H01M 4/48, H01M 10/052, B82B 3/00, B82Y 40/00. Способ получения наночастиц диоксида молибдена: № 2021130313: заявл. 19.10.21: опубл. 22.03.22 / Захарова Г. С., **Фаттахова З. А.**; заявитель и патентообладатель Институт химии твердого тела УрО РАН. - Бюл. № 9. - 10 с.: ил.

На диссертацию и автореферат поступило **10 положительных отзывов:**

1. **Сысоев Виктор Владимирович**, д.т.н., профессор, ФГБОУ ВО «Саратовский государственный технический университет им. Ю.А. Гагарина», г. Саратов. Замечания и вопросы:

– Положения, выносимые на защиту, не сформулированы как «юридические» положения, утверждающие новизну выполненных исследований; в частности, непонятно каковы особенности механизма образования композита и какие конкретно «результаты» и «данные» защищаются. Эти особенности частично изложены только в Заключение.

2. **Чежина Наталья Владимировна**, д.х.н., профессор, ФГБОУ ВО «Санкт-Петербургский государственный университет», г. Санкт-Петербург. Замечания и вопросы:

– В начале автореферата в разделе о практической значимости ничего о ней не сказано, хотя наличие трех патентов определенно свидетельствует о таковой, да и чтение убеждает в ее наличии.

– При описании состава полученных композитов постоянно присутствуют как мольные соотношения, так и весовые проценты, что затрудняет сравнение результатов. Для химиков, все-таки, наиболее информативны мольные соотношения.

– В работе исследованы три различных метода синтеза – наиболее простой золь-гельный, гидротермальный и наиболее сложный по исполнению и аппаратуре, а следовательно, наиболее дорогой гидротермально-микроволновой. Они дают несколько отличающиеся характеристики по морфологии, устойчивости, электрохимическим характеристикам. Хотелось бы увидеть более определенное сравнение и рекомендации, в каком случае следует использовать определенный метод синтеза и какой источник углерода.

3. **Каминский Олег Игоревич**, к.х.н., зав. лабораторией, ФГБУН Хабаровский федеральный исследовательский центр ДВО РАН, г. Хабаровск. Замечания и вопросы:

– Является ли температура термоллиза 500°C в токе азота, используемая автором, оптимальной для образования композиций MoO₂/C? Данная температура известна из литературных данных или эта температура была определена автором экспериментально на основании предварительных исследований, не вошедших в текст автореферата?

– На рисунках 3, 7, 12 и 15 автором представлены результаты термогравиметрического анализа, совмещенные с данными масс-спектрологии. Выбранная автором форма представления данных несколько усложняет их восприятие. Часто, на рисунках такого типа, оси ординат не приводят вовсе, а всю поясняющую информацию размещают непосредственно близь кривой. Либо, напротив, приводят весь набор осей для каждого типа кривой, обозначая принадлежность кривой к определенной оси, например, с помощью изображения их одним и тем же цветом. Последний вариант является более строгим и академичным, и реализован, например, в используемом в программном обеспечении STA 449 F3 Jupiter (Netzsch), который используется в работе.

– Какое влияние могло оказать сочетание более мягкого восстановителя (в виде винной кислоты) и пероксомолибденовой кислоты, которая обладает более выраженными окислительными свойствами (по сравнению с бесперекисными источниками молибдена) на механизм образования композитов MoO_2/C ? Может ли автор предположить, чем отличается химизм процессов, приводящих к образованию прекурсоров (и в конечном итоге композитов MoO_2/C) описанных в представленной работе, от химизма процессов характерных для уже известных методик синтеза? А именно тех, в которых источником молибдена служат соединения с менее выраженными окислительными свойствами, чем пероксомолибденовая кислота, и применяются более сильные восстановители, чем винная кислота.

4. **Марикуца Артем Валерьевич**, к.х.н., доцент, ФГБОУ ВО «Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова», г. Москва. Замечания и вопросы:

– В названии Таблицы 1 не поясняется, по какому критерию соотношения компонентов считаются оптимальными.

– В тексте автореферата указаны разбросы параметров (содержание углерода, удельная поверхность) для серий образцов, полученных каждым способом. Однако в Таблице 1, на которую при этом идет ссылка, данные приведены только по одному образцу на каждый метод синтеза. Это не позволяет оценить изменение всех характеристик образцов при варьировании условий синтеза.

– В таблицах 1 и 2 не указаны погрешности величин. В Таблице 2 величины удельной поверхности приведены с разным числом значащих цифр.

– В экспериментальной части при описании действий со спектрами стоит употреблять термин «регистрировать», избегая слов «снимать» или «записывать».

5. **Маскаева Лариса Николаевна**, д.х.н., профессор, профессор кафедры ФГАОУ ВО «Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина», г. Екатеринбург. Замечания и вопросы:

– Какова роль углерода в композиционном материале? Не оказывает ли он отрицательное влияние на активную емкость (разрядные характеристики анодного материала ЛИТ, ионоселективный отклик)?

6. **Пийр Ирина Вадимовна**, д.х.н., доцент, главный научный ФГБУН ФИЦ «Коми Научный центр УрО РАН», г. Сыктывкар. Замечания и вопросы:

– Почему при установлении наиболее эффективного метода получения композита – гидротермального (стр. 17, 3-й абзац), для сравнения электрохимических характеристик (табл. 2., стр. 19) с литературными данными был выбран композит, полученный гидротермально-микроволновым методом, с не лучшими текстурными характеристиками.

– Кроме того, характеристики образца, представленные в таблице 2, расходятся с данными в таблице 1.

7. **Гаркушин Иван Кириллович**, д.х.н., профессор, профессор кафедры, ФГБУ ВО «Самарский государственный технический университет», г. Самара. Замечания:

– В автореферате не указано, каких марок применяли исходные реактивы для синтезов.

– Только на рисунках 24-27 графики имеют наименования осей, а на остальных графиках приведены лишь их буквенные обозначения.

8. **Гаврилов Владимир Юрьевич**, д.х.н., с.н.с., ведущий научный сотрудник ФГБУН ФИЦ «Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН», г. Новосибирск. Замечание:

– В качестве замечания отмечу некоторое несоответствие данных в табл. 1 (в отношении метода синтеза ГТ-МВ) и их описания на стр. 10-11.

9. **Матвеев Егор Станиславович**, к.х.н., доцент, Институт естественных наук ФГАОУ ВО «УрФУ имени первого Президента России Б.Н. Ельцина», г. Екатеринбург. Замечания и вопросы:

– Перспектива использования материала в качестве анода литиевых источников тока проведена для композита, полученного гидротермально-волновым методом. Однако при обобщении сделан вывод об эффективности гидротермального метода. На основании чего выбор был сделан в пользу композитов с гидротермально-волновой предысторией?

10. **Ковалева Елена Германовна**, д.х.н., доцент, профессор кафедры ФГАОУ ВО «УрФУ имени первого Президента России Б.Н. Ельцина», г. Екатеринбург. Замечания и вопросы:

– Насколько устойчивы композиты MoO_2/C при длительном циклировании в литий-ионных батареях? Были ли проведены исследования деградации материала после множества циклов?

– Какие параметры синтеза (температура, время отжига, соотношение реагентов) наиболее критичны для достижения оптимальных свойств композита? Были ли попытки дальнейшей оптимизации?

– Насколько легко можно масштабировать предложенные методы синтеза для промышленного производства? Какие могут возникнуть препятствия при переходе от лабораторных условий к производственным?

Выбор официальных оппонентов обосновывается компетентностью и высокой квалификацией д.х.н. **Хайкиной Е.Г.** и д.х.н. **Медведева Д.А.** в области неорганического синтеза сложных оксидных систем, композитных материалов, исследованиями их кристаллохимических, спектроскопических и

функциональных свойств, что подтверждается соответствующими публикациями в высокорейтинговых рецензируемых научных журналах.

Выбор ведущей организации, «Южно-Уральский государственный университет (национальный исследовательский университет)», обосновывается широкой известностью ее научных достижений в области синтеза и изучения свойств оксидных соединений, исследования в области кинетики каталитических процессов; разработке теоретических основ химической технологии, разработке основ технологий направленного синтеза сложных неорганических соединений. Безусловными специалистами по теме защищаемой диссертации являются сотрудники: д.х.н. Винник Д.А., д.х.н. Авдин В.В., д.т.н. Сапожников С.Б. и др.

Диссертационный совет отмечает, что на основании выполненных соискателем исследований:

разработаны новые методы получения композитов MoO_2/C , позволяющие выявить закономерности влияния состава реакционной массы и условий её обработки на содержание углерода в композитах, термическое поведение и физико-химические характеристики;

предложены принципиально новый состав реакционной массы, содержащей пероксомолибденовую кислоту, как источник молибдена, и глюкозу или винную кислоту, как источник углерода, и механизм формирования композитов MoO_2/C , позволяющий определить роль используемых источников молибдена и углерода в получении гибридных структур;

доказана перспективность использования полученных композитов MoO_2/C в качестве анодных материалов конверсионного типа литиевых источников тока и твердофазных ионоселективных электродов для определения ионов калия в растворе в присутствии щелочноземельных металлов.

Теоретическая значимость исследования обоснована тем, что:

доказана принципиальная возможность управления электрохимическими свойствами материалов на основе MoO_2/C ;

применительно к проблематике диссертации результативно (эффективно, то есть с получением обладающих новизной результатов)

использован комплекс методов синтеза (золь-гель, гидротермальный и гидротермально-микроволновой методы) и современных методов аттестации и исследования свойств материалов (рентгенофазовый анализ, сканирующая и просвечивающая электронная микроскопия, инфракрасная спектроскопия, спектроскопия комбинационного рассеяния света, рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия, электронный парамагнитный резонанс, термический анализ, совмещенный с масс-спектрометрией, химический анализ, низкотемпературная адсорбция азота);

изложены доказательства влияния условий гидрохимического синтеза, состава и молярного соотношения исходных компонентов реакционной массы на фазовый состав, морфологию, текстурные характеристики, термические свойства синтезированных углеродсодержащих композитов на основе оксидов молибдена;

раскрыта связь между термической стабильностью композитов MoO_2/C и содержанием углерода;

изучен механизм формирования композитов MoO_2/C в золь-гель, гидротермальных и гидротермально-микроволновых условиях.

Значение полученных соискателем результатов исследования для практики подтверждается тем, что:

разработан и реализован экспериментально способ гидротермального синтеза композита MoO_2/C , используемого для изготовления твердофазного ионоселективного электрода, позволяющего определять концентрацию ионов калия в растворе с угловым коэффициентом, близким к теоретическому значению;

определено влияние содержания углерода и величины удельной поверхности композита MoO_2/C , полученного гидротермально-микроволновым синтезом в присутствии глюкозы, на его электрохимическое поведение;

создана система практических рекомендаций для реализации синтеза композитных материалов на основе оксидов металлов с использованием золь-гель, гидротермального и гидротермально-микроволнового методов, которые обеспечивают стабильные и воспроизводимые функциональные характеристики материалов;

представлены рекомендации по обеспечению равномерного распределения углерода в составе композита за счет формирования в процессе синтеза металлоорганических прекурсоров, а также при стабилизации состава и свойств композитов MoO_2/C для их последующего использования.

Оценка достоверности результатов исследования выявила:

результаты получены с помощью современных методов исследования с использованием сертифицированного оборудования: рентгеновских дифрактометров ДРОН-2, XRD-7000 (Shimadzu), сканирующих электронных микроскопов JSM 6390 LA (Jeol) и VEGA COMPACT (Tescan), просвечивающего электронного микроскопа JEM-2100 (Jeol), ИК-Фурье спектрометра Spectrum Two B (Perkin-Elmer), конфокального рамановского дисперсионного спектрометра inVia Reflex (Renishaw), рентгеновского фотоэлектронного спектрометра VG ESCALAB MKII, спектрометра электронного парамагнитного резонанса CMS 8400 (Adani), синхронного термического анализатора STA 449 F3 Jupiter (Netzsch), совмещённого масс-

спектрометром QMS 403 D Aeolos, экспресс-анализатора «Метавак CS-30», прибора для измерения площади удельной поверхности Gemini VII (Micromeritics); экспериментальные данные обрабатывали с помощью современного программного обеспечения, что позволяет считать результаты диссертационного исследования достоверными и надежными;

идея создания перспективных электродных материалов на основе композитов MoO_2 базируется как на анализе экспериментальных данных по исследованию электрохимических характеристик, так и на обобщении имеющихся в литературе сведений и сопоставлении с ними;

использованы возможность формирования металлоорганических прекурсоров с восстановлением ионов Mo^{6+} до Mo^{4+} и окислением глюкозы до глюконовой кислоты, а винной кислоты – до пировиноградной, и результаты по термической стабилизации углеродсодержащей компоненты в композитах MoO_2/C ;

установлено, что выявленные закономерности формирования композитов MoO_2/C в золь-гель, гидротермальных, гидротермально-микроволновых условиях могут быть использованы для направленного высокоэффективного синтеза неорганических функциональных материалов других составов, что согласуется с имеющимися данными и существенно дополняет результаты, описанные в отечественной и зарубежной литературе по анодным материалам литиевых источников тока и ионоселективным электродам;

использованы современные методы анализа физико-химических и структурных свойств продуктов (промежуточных и конечных) и соотнесение результатов, полученных различными методами; показана согласованность фундаментальных положений с основными концепциями физической химии, что позволяет считать полученные результаты достоверными и надежными.

Личный вклад соискателя состоит в непосредственном проведении синтеза композитов с использованием золь-гель, гидротермального, гидротермально-микроволнового методов, получении и обработке результатов исследования методами рентгенофазового анализа, термического анализа, сканирующей и просвечивающей электронной микроскопии, методами колебательной и фотоэлектронной спектроскопии, электронного парамагнитного резонанса, в анализе электрохимических данных, текстурных характеристик. Автором изготовлены твердофазные ионоселективные электроды и проведены исследования по изучению ионоселективных свойств композитов MoO_2/C по отношению к ионам калия. Постановка задач исследования и обсуждение полученных результатов, подготовка и написание научных статей и докладов проведены автором совместно с научным руководителем.

В соответствии с паспортом специальности 1.4.4 Физическая химия работа направлена на установление закономерностей влияния условий синтеза (состава реакционной массы, молярного соотношения исходных компонентов, методов обработки реакционной массы) на физико-химические характеристики углеродсодержащих композитов на основе MoO_2 и развитие физико-химических основ создания наноструктурированных материалов для электрохимических применений.

Результаты исследований могут быть включены в курсы лекций, учебные пособия, методические разработки по физической и неорганической химии, материаловедению, методам синтеза и исследования наноматериалов, а также могут представлять интерес для организаций, занимающихся исследованием наноразмерных металлоксидных систем и анодных материалов на их основе.

В ходе защиты диссертации были высказаны критические замечания и предложения дальнейшего развития работы с более широким привлечением данных по текстурным характеристикам при создании композитных материалов и оценке их свойств (д.х.н. Шевченко В.Г.), по созданию функциональных материалов (д.х.н. Линников О.Д., д.х.н. Марков В.Ф.) на основе нано- и микрогетерогенных систем (д.х.н. Шалаева Е.В., д.ф.-м.н. Зубков В.Г.) с использованием органо-металлических методов синтеза (ак. Кожевников В.Л.).

Соискатель Фаттахова З.А. согласилась с критическими замечаниями.

На заседании 23 апреля 2025 года диссертационный совет принял решение присудить Фаттаховой З.А. ученой степень кандидата химических наук по специальности 1.4.4. Физическая химия за решение научной задачи в области физической химии, связанной с установлением и обоснованием взаимосвязей между условиями формирования и текстурными и электрохимическими характеристиками композитных систем на примере углеродсодержащих оксидов молибдена.

При проведении тайного голосования диссертационный совет в количестве 20 человек, из них 6 докторов наук по специальности 1.4.4 Физическая химия (химические науки), участвовавших в заседании, из 25 человек, входящих в состав совета, проголосовали: за – 20, против – 0, недействительных бюллетеней – 0.

Председатель совета, д.х.н., академик

Кожевников В.Л.

Ученый секретарь совета, к.х.н.

Пасечник Л.А.

23.04.2025 г.

