

УТВЕРЖДАЮ

Проректор Федерального государственного  
бюджетного образовательного учреждения  
высшего образования "Московский государственный  
университет имени М.В.Ломоносова", профессор



А.А.Федянин

2015 г.

### ОТЗЫВ

ведущей организации ФГБОУ ВО "Московский государственный университет имени М.В.Ломоносова" о диссертационной работе Почтарь Алены Анатольевны на тему "Исследование пространственной неоднородности химического состава твердых неорганических веществ и материалов стехиографическим методом дифференцирующего растворения", представленной на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.02 - аналитическая химия

Диссертация А.А.Почтарь посвящена разработке метода дифференцирующего растворения, позволяющего исследовать пространственные неоднородности состава твердых гетерогенных объектов на микро- и наноуровне и определять стехиометрический состав отдельных фаз. Многие современные конструкционные и функциональные материалы являются гетерогенными, неоднородность состава - необходимое условие для достижения их желательных свойств. С другой стороны, возникновение неоднородностей таких материалов вследствие неконтролируемых процессов приводит к потере их потребительских свойств. Таким образом, разработка и применение методов исследования неоднородностей твердых гетерогенных материалов - задача актуальная как с точки зрения создания таких материалов, так и с точки зрения контроля их качества.

Традиционно для изучения неоднородности гетерогенных материалов применяют главным образом физические методы исследования, такие, как рентгеноэмиссионная и рентгенодифракционная спектроскопия (рентгенофазовый анализ) и различные варианты электронной микроскопии. Однако каждый из этих методов имеет свои ограничения. Рентгеноэмиссионная спектроскопия и электронная микроскопия применимы главным образом для исследования поверхностной, а не объемной, неоднородности.

*Минь!*



Рентгенофазовый анализ для надежной идентификации и тем более определения кристаллических фаз требует применения соответствующих образцов сравнения, а в отношении аморфных фаз его возможности вообще достаточно ограничены.

Примененный в работе метод дифференцирующего растворения основан на химических свойствах веществ, источником информации в нем служат кинетические данные об элементном составе раствора, образующегося в процессе растворения твердых частиц исследуемого материала. При этом состав и температура растворителя изменяются по заранее задаваемой программе или непосредственно *in situ* в соответствии с ходом процесса растворения (стехиографическое титрование). Этот метод во многом свободен от упомянутых ограничений, так как, с одной стороны, процесс растворения затрагивает весь объем вещества, а с другой, элементный состав раствора зависит только от состава растворяющейся фазы, а не от ее структуры. Это позволило автору охарактеризовать применяемый метод как "безэталонный" (т.е. абсолютный) в том смысле, что для установления состава и определения количеств отдельных фаз не требуются соответствующие фазы как образцы сравнения (хотя для непосредственного определения элементного состава раствора использованным в работе методом атомно-эмиссионной спектроскопии, разумеется, образцы сравнения нужны).

Научная новизна работы имеет как теоретическую, так и экспериментальную составляющую. Теоретическая новизна состоит в построении математических моделей дифференцирующего растворения в динамическом режиме для гетерогенных объектов разнообразного строения, в том числе с фазами, инкапсулированными в матрице, различной дисперсности и др. Это моделирование позволило выявить влияние состава растворителя на селективность и эффективность разделения фаз, выбрать оптимальные режимы программирования его состава. Разработан новый метод стехиографических расчетов состава фаз, включенных в объем матрицы. Применение этого способа расчета при исследовании дифференцирующего растворения катализаторов перовскитового ряда на основе купратов лантана позволило впервые идентифицировать в их составе новую метастабильную фазу, не обнаруженную ранее традиционными методами рентгенофазового анализа. С экспериментальной точки зрения новизна работы состоит в получении множества новых данных о фазовом составе разнообразных гетерогенных материалов - катализаторов (ванадиевых, железо-кобальтовых, упомянутых ранее купратов лантана), графеноподобных наночастиц дисульфида молибдена, алюмосиликатных стекловолоконистых материалов, селенидах лития-индия. Установлены многочисленные корреляции между фазовым составом материалов и условиями их синтеза, а также их свойствами (например, окраской оптических стекол на основе  $\text{Li}_2\text{Se}$  -



$\text{In}_2\text{Se}_3$ ). Таким образом, работа имеет междисциплинарный характер, внося вклад как в аналитическую химию, так и в неорганическое материаловедение.

Практическая значимость диссертации А.А.Почтарь состоит в том, что предложенные в работе новые подходы к стехиографическим расчетам позволяют выявить различные проявления пространственной неоднородности химического состава разнообразных конструкционных и функциональных материалов. Результаты, приведенные в работе, в дальнейшем могут быть применены при разработке нормативных документов, регламентирующих процесс синтеза и контроль качества таких материалов.

Диссертация состоит из введения, обзора литературы (глава 1), посвященного теории и применению метода дифференцирующего растворения, экспериментальной части (глава 2), в которой описаны материалы, оборудование и общая методология исследования, теоретической главы 3, в которой приведены и обсуждены основные результаты математического моделирования динамического дифференцирующего растворения смесей фаз и способы расчета их состава, главы 4 с результатами исследования реальных объектов, выводов, заключения и списка цитируемой литературы. Диссертация изложена на 127 страницах. Список литературы содержит 106 ссылок.

По теме диссертации опубликовано 17 работ, в том числе 7 статей в отечественных журналах, входящих в перечень ВАК, 2 статьи в международных рецензируемых журналах, 8 тезисов докладов на всероссийских и международных научных конференциях.

Результаты, полученные в работе А.А.Почтарь, обладают всеми признаками научной новизны, имеют существенное практическое значение, основные выводы и заключения обоснованы, их достоверность не вызывает сомнений. Автореферат в полной мере отвечает содержанию диссертации. Диссертация соответствует паспорту специальности 02.00.02 - аналитическая химия в п. 2 - методы химического анализа (химические, физико-химические, атомная и молекулярная спектроскопия, хроматография, рентгеновская спектроскопия, масс-спектрометрия, ядерно-физические методы и др.).

К работе имеется несколько замечаний.

1. В автореферате (с. 7) тема обзора литературы заявлена как обобщение и систематизация сведений о проявлениях неоднородности химического состава твердых неорганических веществ и материалов. Такая тема представляется совершенно необъятной и не реализуемой в рамках обзора диссертационной работы. Точнее было бы сказать о методических аспектах и практическому применению дифференцирующего растворения для исследования такой неоднородности, чему в действительности обзор и посвящен.



2. Таблицы, посвященные условиям анализа (на с. 69, 77, 89, 99, 101, 104, 108 диссертации), недостаточно конкретны и не позволяют в полной мере воспроизвести эксперимент. Что означают, например, фразы "Состав потока растворителя плавно изменяли от  $\text{H}_2\text{O} \rightarrow 1,2 \text{ M HCl} \rightarrow 3,8 \text{ M HF}$ . Температуру растворителя повышали от 20 до  $75^\circ\text{C}$ " (с.69)? В какие именно моменты изменяли состав и температуру, с какой скоростью, как соотносятся во времени эти два процесса между собой? Такие данные следовало бы либо привести непосредственно в таблицах, либо с помощью соответствующих отметок и подписей указать на полученных в результате эксперимента кинетических кривых (в данном случае - на рис. 23, с.70).

3. В любых методах локального анализа метрологические аспекты составляют очень сложную проблему, что справедливо отмечает автор (с.39-40). Тем не менее в работе хотелось бы видеть больше информации относительно метрологической оценки результатов.

1) Почему доверительные интервалы рассчитанных значений (стехиометрических отношений, массовых долей) приведены лишь эпизодически в тексте (например, на с.72, 78, 79, 83-86, 91), но не в таблицах?

2) Как рассчитаны эти интервалы - из какого числа данных, из одной стехиограммы или по результатам параллельных анализов, проводили ли такие анализы?

3) В табл. 8 на с. 78 указано содержание  $\text{Fe}^{2+}$  в одной из фаз, равное 26,8%. Можно ли определить содержание  $\text{Fe}^{2+}$  с такой точностью с помощью индикаторных тест-полосок (с.77)?

Эти замечания не являются принципиальными, не ставят под сомнение достоверность и обоснованность основных положений и выводов диссертации и не отражаются на ее общей оценке. Работа А.А.Почтарь "Исследование пространственной неоднородности химического состава твердых неорганических веществ и материалов стехиографическим методом дифференцирующего растворения" является научно-квалификационной работой, в которой содержится решение задачи определения стехиометрического состава фаз гетерогенных материалов, имеющей существенное значение для аналитической химии и неорганического материаловедения, что соответствует требованиям п. 7 "Положения о порядке присуждения ученых степеней", утвержденного Постановлением Правительства РФ от 30.01.2002 г. № 74 (с изменениями, внесенными Постановлением Правительства РФ от 20.06.2011 г. № 475), предъявляемым к диссертациям на соискание ученой степени кандидата наук, а ее автор, Почтарь Алена



Анатольевна, заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.02 - аналитическая химия.

Отзыв подготовил

доцент кафедры аналитической химии

химического факультета МГУ,

кандидат химических наук

А.В.Гармаш

Отзыв заслушан и утвержден на заседании кафедры аналитической химии Химического факультета Московского государственного университета имени М.В.Ломоносова, протокол заседания № 20 от 18 ноября 2015 г.

Заведующий кафедрой аналитической химии Химического факультета МГУ имени М.В.Ломоносова

доктор химических наук, академик РАН

Ю.А.Золотов

Секретарь заседания

доктор химических наук

Т.И.Тихомирова

Зам. декана Химического факультета МГУ имени М.В.Ломоносова по научной работе, доктор химических наук, профессор

В.И.Тишков

119991, Москва, Ленинские горы, дом 1, строение 3, ГСП-1, МГУ, химический факультет





**МОСКОВСКИЙ  
ГОСУДАРСТВЕННЫЙ  
УНИВЕРСИТЕТ  
имени М.В.ЛОМОНОСОВА  
( МГУ )**

Ленинские горы, Москва,  
ГСП-1, 119991  
Телефон: 939-10-00  
Факс: 939-01-26

*Председателю диссертационного совета*

*Д 003.051.01*

*члену-корреспонденту РАН В.П.Федину*

*30.11.2015 № 264-15/013-03*

На № \_\_\_\_\_

**СОГЛАСИЕ  
ведущей организации**

В ответ на Вашу просьбу № 15325-05-6215 от 23.10.2015 г. Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования "Московский государственный университет имени М.В.Ломоносова" дает согласие выступить в качестве ведущей организации и предоставить отзыв на диссертацию Почтарь Алены Анатольевны, представленную на соискание ученой степени кандидата химических наук на тему "Исследование пространственной неоднородности химического состава твердых неорганических веществ и материалов стехиографическим методом дифференцирующего растворения" по специальности 02.00.02 - аналитическая химия.

Проректор Федерального государственного  
бюджетного образовательного учреждения  
высшего образования "Московский государственный  
университет имени М.В.Ломоносова", профессор

А.А.Федянин



"30" ноября 2015 г.