

ОТЗЫВ

на автореферат диссертации 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

Основная фундаментальная цель современного материаловедения – установление взаимосвязи состава, строения, условий получения и свойств соединений. В своей диссертационной работе Почтарь А.А. в данной цепочке выделила «состав» как наиболее важную фундаментальную характеристику, так как она включает в себя определение валового элементного состава, стехиометрии элементного состава и количественного содержания фаз в гетерофазных объектах с учетом проявлений пространственной неоднородности их состава. Последнее материаловеды стараются не замечать, усредняя пробы и навески, что, вполне очевидно, не является корректным, но применимым в ряде случаев. Безусловно, не менее важную роль играет и сам объект исследования, в частности, в каком он находится состоянии: поликристаллическом, монокристаллическом, аморфном или нанокристаллическом (а именно все эти объекты и находятся в центре внимания соискателя), так как для каждого объекта свои задачи и свои подходы для их решения.

Таким образом, диссертационная работа Почтарь А.А., посвященная теории и практики безэталонного (таких методов очень мало) стехиографического метода дифференцирующего растворения (ДР) для определения проявлений пространственной неоднородности состава твердых неорганических веществ *актуальна, востребована и перспективна*. Данная работа имеет большое значение не только в материаловедении функциональных веществ, но и, прежде всего, в области аналитической химии, так как Почтарь А.А. применяет, развивает и совершенствует химический стехиографический метод ДР, который уже показал свою работоспособность для определения неоднородности состава фаз в неоднородных объектах, в частности, многофазных нанокристаллических с оксидами титана(IV).

Работу Почтарь А.А. можно условно разделить на две связанные между собой части: теоретическую и экспериментальную. В рамках первой части диссертантом разработаны математические модели твердых фаз и их смесей с учетом проявлений неоднородности на разных уровнях пространственной структуры, проведено математическое моделирование динамических процессов растворения смесей фаз, установлены нелинейные зависимости селективности и эффективности разделения смесей от вида функций возрастания концентрации растворителя в ходе процессов растворения. Наиболее значимым результатом, безусловно, является впервые разработанный соискателем 2-х ступенчатый способ стехиографических расчетов при решении задачи разделения смесей фаз, включенных в капсулированной форме в объеме матричной фазы: на первой стадии расчетов проводится определение стехиометрического состава капсулированной фазы, а на второй – разделение этой фазы с матрицей. Такие системы (к ним, прежде всего, относятся каталитические, нанокристаллические) в настоящее время весьма актуальны, что позволяет отнести применяемые подходы, модели и полученные зависимости не только к *научным*, но и *практически значимым*.

Безусловно, наибольший интерес представляет экспериментальная часть работы, где на реальных каталитических системах TiO_2 , SiO_2 , Al_2O_3 , ZrO_2 , Nb_2O_5 с оксидами ванадия и оксидных Fe-Co-катализаторов, нанесенных на Al_2O_3 , MgO и CaCO_3 (для синтеза многослойных углеродных нанотрубок), систем с высокотемпературными сверхпроводниками с квазислоистой структурой и Na-Al-Si и Na-Zr-Si стеклоткани продемонстрированы возможности развиваемого метода ДР.

Именно для последних систем получены наиболее значимые результаты как с научной, так и практической, точек зрения. Диссертантом впервые найдено количественное распределение элементов из состава стеклотканей между их различными формами: поверхностными ионообменными (Na), гидратированными (Al, Si) и каркасными (Al, Si), установлено неравномерное распределение циркония в структуре стеклотканей и отсутствие их в поверхностных слоях, обнаружено, идентифицировано и количественно определено содержание различных форм как их основных компонентов, так и модификаторов – каталитически активных добавок платины и кобальта.

Необходимо отметить и высокую значимость полученных результатов при использовании метода ДР для характеристики наночастиц 2H-MoS_2 , которые свидетельствуют об их стехиометрии, с малым содержанием Mo и S и большим MoO_3 на поверхности наночастиц, обусловленным хемосорбцией кислорода на оборванных химических связях молибдена.

Все полученные результаты стехиографического метода дифференцирующего растворения подтверждены или дополнены другими информативными методами, такими как рентгенография, электронная микроскопия, рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия, спектроскопия комбинационного рассеяния света.

Работа Почтарь А.А. прекрасно выстроена и с методической точки зрения. Понимание и грамотное применение стехиографического метода ДР и квалифицированный анализ полученных результатов свидетельствует о высоких профессиональных качествах диссертанта.

К работе есть вопросы и пожелания:

1) Известны три уравнения сокращающейся сферы $1-(1-\alpha)^{1/3}=k\tau$, $[1-(1-\alpha)^{1/3}]^2=kt$ (Яндер) и $1-(1-\alpha)^{2/3}=kt$ (Гистлинг). Из автореферата неясно, почему выбрано первое уравнение.

2) Чем вызвана конкретная окраска микрообластей кристаллов переменного состава $\text{Li}_{3-x}\text{In}_{1+x}\text{Se}_2$, однофазных по рентгенографическому эксперименту? Есть ли данные по этим твердым растворам, полученные другими методами? Безусловно, в данном случае самым надежным и самодостаточным методом определения состава в локальных частях кристалла, по-разному окрашенных, является (рентгено)структурный анализ, и именно с ним нужно сопоставлять полученные результаты методом ДР. Это было бы самым надежным и безоговорочным подтверждением работоспособности стехиографического метода дифференцирующего растворения.

3) Хотелось бы получить четкое перечисление (возможно, в виде таблицы с конкретными примерами) с обоснованием границ применимости стехиографического метода ДР: в каком случае он дает надежные результаты, в каком случае требуется применение дополнительных методов, а в каком он просто неприменим и по каким причинам.

В заключении надо отметить, что диссертационная работа Почтарь А.А. соответствует паспорту специальности 02.00.02 «Аналитическая химия» и удовлетворяет требованиям ВАК РФ п. 9 нового положения "О порядке присуждения ученых степеней", установленного Постановлением Правительства РФ №842 от 24 сентября 2013 г, предъявляемым к кандидатским диссертациям.

Работа актуальна, востребована уже сегодня и перспективна в будущем; в полученных результатах, есть новизна, практическая и научная значимость, и ее автор Почтарь А.А. безусловно заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.02 - аналитическая химия.

Профессор кафедры материаловедения и технологии функциональных материалов и структур Московского государственного университета тонких химических технологий имени М.В.Ломоносова,
доктор химических наук

Г.М.Кузьмичева

Кузьмичева Галина Михайловна
galina_kuzmicheva@list.ru
+7 (495)246 05 55 (434)
Москва, 119571, пр. Вернадского, 86
МИТХТ им. М.В.Ломоносова

02.11.2015

Подпись Г. М. Кузьмичевой
УДОСТОВЕРЕН
Ученый секретарь
МИТХТ им. М.В.

