

ОТЗЫВ

официального оппонента на диссертацию

на соискание ученой степени кандидата химических наук

Полякова Александра Юрьевича

на тему: «Синтез и оптические свойства нанокompозитов золота и серебра с дисульфидами молибдена и вольфрама с тубулярной и луковичной структурами»

по специальности 02.00.21 – «Химия твёрдого тела»

В обзоре литературы А.Ю.Поляковым на основе рассмотрения многочисленных источников проведён анализ современного состояния науки в области, связанной с тематикой его диссертационной работы, и показано, что в настоящее время нанокompозиты металл-полупроводник привлекают большое внимание благодаря их уникальным физико-химическим свойствам и многообразию их возможных применений. На основе таких нанокompозитов разрабатываются новые оптические, сенсорные, каталитические, магнитные, фотоэлектрические, термоэлектрические и др. материалы, совмещающие в своей структуре наноразмерные металлические и полупроводниковые блоки, что позволяет миниатюризировать различные аналитические тест-системы, элементы оптических схем, компоненты электроники, устройства генерации и хранения электроэнергии и т.п. На основании обзора литературы А.Ю.Поляковым показано, что в этом плане большой интерес вызывают нанотрубки и луковичные наноструктуры на основе MoS_2 и WS_2 , так как композиты на основе дисульфидных нанотрубок и луковичных наноструктур потенциально могут обладать рядом уникальных свойств, недостижимых при использовании самих нанотрубок, или при использовании других материалов.

В связи с этим, как показано автором диссертационной работы на основе анализа литературных источников, разработка новых химических

подходов к созданию нанокомпозитов на основе нанотрубок и луковичных наноструктур MoS_2 и WS_2 с наночастицами золота и серебра и изучение их свойств являются взаимосвязанными актуальными проблемами как с точки зрения развития фундаментальных структурно-химических и синтетических подходов химии твердого тела, так и с практической точки зрения. Оппонент полностью согласен с выводами диссертанта по поводу актуальности темы работы.

Результаты диссертационной работы хорошо апробированы в научной печати – в четырёх рекомендованных изданиях, индексируемых Web of Science и/или Scopus, и в выступления на международных и всероссийских конференциях, как можно заключить по приведённому списку, включающему 12 тезисов докладов в соответствующих сборниках. Это, наряду с представленным в тексте диссертации материалом, свидетельствует о высокой степени новизны и достоверности полученных результатов и обоснованности сформулированных в работе выводов. Наличие указанных публикаций является также достаточным подтверждением значительного личного вклада автора в оппонируемую работу.

Рассматривая вопрос о достоверности полученных диссертантом результатов, особенно хочется отметить тщательность постановки синтетических исследований, как можно заключить на основании анализа Экспериментальной части работы. Оппонент редко встречал такое подробное и тщательное описание синтетического эксперимента, свидетельствующее о высокой степени продуманности всех моментов экспериментальной работы для того, чтобы обеспечить воспроизводимость и однозначность трактовки получаемых результатов. По-видимому, в этом нашло отражение и принадлежность автора диссертации к известной научной школе, развивающейся на Факультете наук о материалах.

Следует отметить, что работа написана хорошим научным языком, к которому практически нет замечаний, если не обращать внимание на некоторые по мнению оппонента не обоснованные «англицизмы» и на

незначительное число невычитанных автором опечаток и неточностей. Хотя некоторые опечатки и неточности, например, «... W(IV) ...» (стр. 99) (должно быть W(VI)), «... сульфаты ...» (стр. 100), когда речь идёт, судя по уравнению на стр. 104 о серной кислоте, и т.п. представляют некоторое неудобство при чтении работы.

Вместе с тем у оппонента есть по диссертации ряд замечаний, основные из которых приводятся ниже.

1. Литературный обзор представляется оппоненту не достаточно критичным и аналитичным. В большой степени – это просто констатация результатов, опубликованных авторами рассматриваемых в обзоре работ. В частности, приводя данные разных авторов по классификации двумерных (квазидвумерных) материалов диссертант не обращает внимание на то, что в них отсутствуют целые классы квазидвумерных структур, которые абсолютно не верно зачислять в разряд «и др.» в связи с их распространённостью, важностью для развития науки и перспективностью практического применения. Недостаточно критичен диссертант и в других разделах литературного обзора. Например, описание модели образования полости при росте луковичных наноструктур и нанотрубок MoS_2 и WS_2 (стр. 23-24 текста диссертации) вызывает вопрос о правомерности предложенной в цитируемой работе причины образования полости на основании сравнения плотностей сульфидов (MoS_2 и WS_2) и соответствующих оксидов (MoO_3 и WO_3), которые отражают массовое содержание вещества в единице объёма $[\text{г/см}^3]$, а не атомарное. Поэтому такое сравнение изменения заполнения пространства веществом при сульфировании оксидов не корректно, так как молярные массы сульфида и оксида различны. Оппонент предлагает проанализировать диссертанту данную ситуацию и убедиться, что при учёте различия в молярных массах сульфидов и

оксидов «дефект плотности заполнения пространства» атомами сульфида и оксида будет не такой значительный. Это ставит под сомнение предложенное в анализируемой работе обоснование образования полости в луковичных структурах и нанотрубках за счёт разности в плотностях [г/см^3] сульфидов и оксидов.

2. К сожалению, при анализе полученных результатов по формированию нанокompозитов $\text{Au/Ag@WS}_2/\text{MoS}_2$ диссертант не использует весь массив полученных им экспериментальных данных. Это, по мнению оппонента, существенно обедняет сформулированные результаты и выводы. Так, вместо того, чтобы приводить средние значения размеров и интервалы варьирования размеров металлических частиц на поверхности нанотрубок и луковичных наноструктур, было бы крайне желательно привести гистограммы распределения частиц по размерам и сравнить их со средними размерами кристаллитов, которые, по-видимому, вполне могут быть определены по данным рентгеновской дифрактометрии (см. рис. 4.8). Это позволило бы дать ответ на характер наночастиц металлов – монокристаллический или поликристаллический. Приведённые в работе HRTEM-изображения наночастиц золота и серебра (см., например, рис. 4.12, 4.25 и др.) не позволили оппоненту сделать такое заключение. Вместе с тем, подобные данные дали бы больше информации для представления о механизмах зародышеобразования и росте зародышей металлических частиц на поверхности нанотрубок и луковичных структур. Кроме того, данная информация позволила бы обосновать фразу о «... росте нанокристаллитов ...» (стр. 106 диссертации), так как только на основании данных приведённых на рис. 4.25 можно сделать заключение о размерах наночастиц (наночастицы и нанокристаллиты – это в общем случае не одно и то же).

3. Представляется некоторым недостатком в постановке эксперимента по синтезу нанокомпозитов наличие только одной температуры (100°C) и одного времени (3 мин) синтеза, а не некоторой серии температур и времён (синтез при 25°C в течение 3 час. нельзя считать серийным). Такая серия (например, ..., 1 мин, 2 мин, ...; 80°C , 90°C , ...) позволила бы дать представление о кинетике и, следовательно, больше информации о механизме формирования наночастиц металлов. Это было бы особенно интересно, так как по приведённым в работе данным практически нельзя выделить стадии зародышеобразования и роста наночастиц, что важно для получения нанокомпозитов с определённым характером распределения наночастиц металла по размерам. Пока, по имеющимся результатам (сравни, например, данные рис. 4.19 и результаты, приведённые на стр. 96 о количестве золота на нанотрубках) можно предполагать, что при рассматриваемых условиях процесс зародышеобразования идёт во много раз быстрее роста зародышей. Но этот вывод требует конкретизации. Кстати, по-видимому, было бы логичнее и нагляднее приводить данные на рис. 4.19 в координатах «объём частиц – концентрация», а не «диаметр частиц – концентрация».
4. Регулярно встречающаяся в работе фраза о том, что «... восстановление ... может происходить в случайном месте на поверхности MoS_2 или WS_2 ...» (см., например, стр. 104 диссертации) находится в противоречии с выводом на той же странице диссертации о том, что происходит «... преимущественный рост НЧЗ вблизи поверхностных дефектов ...», который делает автор на основании данных электронной микроскопии (см., например, рис. 4.13, 4.17). Это требует пояснения, или уточнения приведённой фразы.
5. Третье положение о практической значимости работы, в котором говорится о возможности использования результатов по

исследованию синтезированных нанокomпозитов «... при разработке и оптимизации сенсоров и/или индикаторных систем ...», было бы более обосновано, если бы было подкреплено данными или рассуждениями о потенциальной их селективности.

6. Есть формальное замечание по списку цитируемой литературы, состоящему из 284 наименований и содержащему только три ссылки на русском языке. Некоторые ссылки на работы, опубликованные в журналах, издающихся в России на русском языке, даны в варианте переводной версии журнала. Оппоненту представляется не совсем обоснованным подавляющее использование англоязычных источников при наличии работ в России по тематике диссертации пока ещё и на русском языке.
7. Хочется отметить также некоторую историческую неточность в списке благодарностей, в котором Решеф Тенне назван первооткрывателем неорганических нанотрубок. Впервые возможность образования неорганических нанотрубок была предсказана Поллингом в 1930г., а экспериментально подтверждена в 1950г. на примере нанотрубок со структурой хризотила (Bates T.F., Sand L.B., Mink J.F. // Science. 1950. V.111, Iss. 2889. P. 512-513).

Вместе с тем, указанные замечания не умаляют значимости диссертационного исследования. Диссертация отвечает требованиям, установленным Московским государственным университетом имени М.В.Ломоносова к работам подобного рода. Содержание диссертации соответствует паспорту специальности 02.00.21 – «Химия твёрдого тела» (по химическим наукам), а также критериям, определенным пп. 2.1-2.5 Положения о присуждении ученых степеней в Московском государственном университете имени М.В.Ломоносова, а также оформлена, согласно приложениям № 5, 6 Положения о диссертационном совете Московского государственного университета имени М.В.Ломоносова.

7