

РЕЦЕНЗИЯ

на диссертационную работу докторанта PhD Мархабаевой Айымкул Алихановны на тему: «**Получение наноструктурированных материалов на основе оксидов цинка, вольфрама и исследование их свойств**», представленной на соискание степени доктора философии (PhD) по специальности «6D074000 –Наноматериалы и нанотехнологии (физика)»

Ознакомившись с диссертацией Мархабаевой Айымкул Алихановны на тему: «Получение наноструктурированных материалов на основе оксидов цинка, вольфрама и исследование их свойств», представленной на соискание степени доктора философии (PhD) по специальности «6D074000 – Наноматериалы и нанотехнологии (физика)», рецензент пришел к следующему заключению:

Диссертационная работа Мархабаевой А.А посвящена развитию экспериментальных методов синтеза и исследованию фотокатализически активных нанопорошков на основе оксидов вольфрама и вольфрамата цинка, которые находят широкое применение области очистки воды от органических загрязнений, наночастиц из восстановленного вольфрама с покрытой оболочкой оксида вольфрама - для разработки электродов суперконденсаторов, а также наноструктурированных поликристаллических пленок оксида цинка, перспективных для применения в качестве люминофоров и газовых датчиков.

1. Актуальность темы исследования и ее связь с общенаучными и общегосударственными программами

В настоящее время наноразмерные материалы, обладающие высокой фотокатализической активностью для разложения органических соединений с помощью солнечного излучения, привлекают все большее внимание из-за своего потенциала практического применения. Использование возобновляемых источников энергии - неисчерпаемого солнечного излучения, и сравнительная простота технологии обусловливают перспективы и привлекательность использования наноразмерных материалов. В связи с этим, разработка оптимальных методов синтеза фотокатализических материалов с контролируемой морфологией, и установление взаимосвязей фотокатализической активности материалов с их основными свойствами остается в настоящее время весьма актуальной задачей и интенсивно исследуется.

Первый раздел диссертации Мархабаевой А.А сфокусирован на разработке низкозатратных экспериментальных методов получения высокоэффективных нанопорошков на основе WO_3 и ZnWO_4 и исследовании каталитических свойств полученных в работе материалов в зависимости от технологических условий синтеза.

Второе направление работы Мархабаевой А.А посвящено разработке технологии получения на основе наночастиц WO_3 электродов, обладающих высокой электрической емкостью и стабильностью при многократном заряде и разряде. В настоящее время такие емкостные накопители электроэнергии в

виде суперконденсаторов на основе оксидов переходных металлов, обладающие высокой удельной мощностью и энергоемкостью, являются источниками электрического тока нового поколения. Электроды суперконденсаторов для запасания и вы свобождения энергии в настоящее время активно разрабатываются и исследуются, поскольку находят широкое применение в транспортных системах, в системах бесперебойного электропитания, для запуска двигателя, в качестве источников резервного питания для электронных устройств и т.д.

Третье направление работы посвящено исследованию свойств наноструктурированных пленок ZnO, обработанных в плазме в атмосфере водорода. Высоко проводящие и прозрачные пленки ZnO находят широкое применение в качестве слоев для изготовления тонкопленочных солнечных элементов и для изготовления различных датчиков. Свойства пленок оксида цинка могут быть изменены с помощью различных технологических обработок для получения требуемых характеристик. Влияние поверхностных дефектов на функциональные свойства образцов и установление взаимосвязи между оптическими и электрическими свойствами ZnO является актуальным и интенсивно исследуется. В работе систематически изучено влияние термических и плазменных обработок на свойства пленок ZnO, обнаружена корреляция между фотолюминесценцией (ФЛ) и электронной проводимостью образцов, обнаружен эффект изменения электрических и фотолюминесцентных свойств при освещении ультрафиолетовым излучением.

2. Научные результаты и их обоснованность

Итогом работы Мархабаевой А.А. по теме диссертации является ряд новых и достоверных научных результатов. Наиболее впечатляющие из них:

1. Экспериментально показано, что термическая обработка в атмосфере водорода положительно влияет на фотокаталитическую активность нанопорошков оксида вольфрама, что связано с формированием кислородных вакансий в структуре материала.

2. Синтезирован материал W@WO₃, состоящий из наночастиц вольфрама, покрытых тонким слоем оксида. Электрохимические измерения показали высокую удельную емкость материала W@WO₃ со структурой «ядро-оболочка» по сравнению с исходным оксидом вольфрама.

3. Оптимизированы методы синтеза, при котором получаются нанопорошки h-WO₃ с гексагональной структурой. Обнаружено, что гексагональная структура оксида вольфрама после водородной обработки переходит в основном в метастабильную фазу металлического вольфрама, тогда как моноклинная структура оксида вольфрама восстанавливается только в стабильную фазу вольфрама.

4. Обнаружены обратимые изменения электрических и оптических свойств поликристаллических пленок оксида цинка при облучении ультрафиолетовым излучением после обработки в плазме водорода.

3. Степень обоснованности и достоверности каждого научного результата (научного положения), выводов и заключения соискателя, сформулированных в диссертации

Обоснованность и достоверность научных результатов обеспечивается правильностью, точностью и оригинальностью поставленных задач, применением проверенных экспериментальных методов синтеза и методов исследования свойств полученных материалов.

Степень обоснованности и достоверности каждого научного результата подтверждается большим количеством собственных исследований, выполненных с использованием комплекса физико-химических методов анализа, логической взаимосвязью полученных экспериментальных результатов и их соответствия общепринятым научным принципам.

Основные результаты диссертации были опубликованы в журналах, рекомендованных Комитетом по контролю в сфере образования и науки Министерства образования и науки Республики Казахстан для публикации результатов PhD диссертаций, а также в рецензируемых зарубежных научных журналах, включенных в базы данных Web of Science и Scopus, и в сборниках материалов международных и зарубежных конференций. Все это свидетельствует об обоснованности и достоверности полученных в диссертации результатов.

4. Степень новизны каждого научного результата (положения), вывода соискателя, сформулированных в диссертации

Представленные в диссертации результаты исследований являются новыми и заключается в следующем:

- Обнаружено, что термическая обработка при 450 °C в водородной атмосфере в течение часа может повысить фотокatalитическую активность исходных нанопорошков WO₃, что объясняется формированием кислородных вакансий в материале;
- Электроды W@WO₃ из наночастиц металлического вольфрама с оксидной тонкой пленкой проявляют высокие электрохимические характеристики, их удельная емкость составляет 272 Ф г⁻¹, тогда как удельная емкость электродов из исходного оксида WO₃ составляла 56.8 Ф г⁻¹;
- Выявлено, что восстановление наночастиц WO₃ с моноклинной модификацией приводит к формированию стабильной фазы металлического вольфрама, тогда как восстановление наночастиц h-WO₃ с гексагональной модификацией приводит в формированию метастабильного металлического вольфрама beta-W;
- Обнаружены обратимые изменения интенсивности межзонной ФЛ, которые коррелируют с изменениями электронной проводимости в образцах ZnO после кратковременной (3 минуты) обработки в водородной высокочастотной плазме: интенсивность ФЛ и электронная проводимость уменьшаются синхронно при выдержке образцов в темноте и увеличиваются при ультрафиолетовом освещении образцов.

5. Практическая и теоретическая значимость научных результатов

Полученные в рамках выполнения диссертационной работы результаты могут быть применены для решения проблем загрязнения воды от различных

органических загрязнений. Кроме того, обнаруженное положительное влияние водородной термической обработки на фотокаталитическую активность материалов может быть применено для изучения механизма и природы фотокаталитических процессов. Наночастицы со структурой «металлическое ядро-оксидная оболочка» позволяют повысить электрохимические характеристики электродов суперконденсаторов и могут быть использованы для создания высокоэффективных и стабильных электродов для хранения электрической энергии. Обнаруженная зависимость фотопроводимости и межзонной фотолюминесценции наноструктурированных пленок ZnO может быть полезна для создания различных датчиков, основанных на изменениях проводимости и оптических свойств ZnO.

6. Замечания, предложения по диссертации

Диссертация выполнена на достаточно высоком научно-методологическом уровне, однако по содержанию имеются следующие замечания:

- 1) в главе 3 приведен тест стабильности для нанопорошков ZnWO₄, тогда как для нанопорошков WO₃ такой тест стабильности отсутствует;
- 2) на рисунках в разделе 3.2 кинетические кривые фотокаталитического окисления водного раствора Родамина Б, содержащего нанопорошки, приведены сравнительные кривые без облучения, желательно было бы показать также кинетические кривые Родамина Б без фотокатализатора;
- 3) По тексту диссертации встречаются стилистические и грамматические погрешности.

7. Соответствие содержания диссертации в рамках требований Правил присуждения ученых степеней

Приведенные выше замечания не имеют принципиального значения и не снижают научную значимость работы. Диссертационная работа полностью соответствует всем современным требованиям к PhD диссертациям. Диссертация «Получение наноструктурированных материалов на основе оксидов цинка, вольфрама и исследование их свойств», соответствует требованиям «Правил присуждения научных степеней» ККСОН МОНРК как по содержанию, так и по объему.

На основании вышеизложенного считаю, что заявитель **Мархабаев А.А.** заслуживает присуждения степени доктора философии (PhD) по специальности «6D074000 –Наноматериалы и нанотехнологии (физика)».

Рецензент,

д.ф.м.н., профессор сектора физики
Базового факультета АО "КБТУ"

