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)»

Диссертационная работа Мархабаевой Айымкул Алихановны нацелена на решение важной и актуальной научной и практической задачи – созданию научных подходов к синтезу и применению фотокатализаторов на основе нанопорошков оксида вольфрама и вольфрамата цинка, электродов с высокой емкостью для электрохимического хранения энергии, получению и исследованию наноструктурированнных поликристаллических пленок оксида цинка, перспективных для разработки различных газовых датчиков и люминофорных материалов.

Диссертация состоит из введения, пяти разделов, заключения и списка использованных источников. В работе содержится 61 рисунок и 3 таблицы. Список использованных источников включает 189 библиографических ссылок. Общий объем диссертации 101 страница.

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

В последнее время в связи с ростом промышленных отходов проблема очистки воды стала важной экологической проблемой. Получение материалов, которые бы удовлетворяли всем требованиям к фотокатализаторам, то есть имели бы высокий коэффициент поглощения солнечного излучения, проявляли стабильность свойств в водных средах и под действием солнечного излучения, обладали подходящей зонной структурой и низкой стоимостью, является весьма актуальной задачей. Благодаря свойствам вступать в окислительно-восстановительные реакции под воздействием внешних факторов оксиды переходных металлов могут быть использованы в качестве фотокатализаторов. Актуальность работы обусловлена рядом преимуществ метода фотокаталитической очистки воды, такими как низкая стоимость, простота технологий, нетоксичность конечных продуктов и использование солнечного излучения. Способность оксидов металлов к обратимым окислительно-восстановительным реакциям также применяется для разработки электродов псевдоконденсаторов. Несмотря на то, что в настоящее время существуют различные виды устройств для хранения электрической энергии, электродные материалы, обладающие одновременно высокой удельной энергией и мощностью, все еще на этапе интенсивного развития из-за широких потенциальных практических применений.

Представленные в работе результаты способствуют как развитию представлений о физических свойствах наноматериалов на основе оксидов цинка и вольфрама, так и помогают найти оптимальные параметры для синтеза и применения их в фотокатализе и для разработки электродов суперконденсаторов. Практическое использование разработанных методов синтеза и анализа оптических, электрических и электрохимических свойств таких наноматериалов также вносит весомый вклад в развитие технологии создания электродов с высокой ёмкостью.

2. Научные результаты и их обоснованность

Диссертационная работа Мархабаевой А.А. содержит следующие новые и вполне достоверные научные результаты:

1. Показано, что отжиг синтезированных нанопорошков оксида вольфрама в атмосфере водорода положительно влияет на их фотокаталитическую активность, обнаруженный в работе рост фотокаталитической активности связан с формированием кислородных вакансий в структуре материала при восстановительной термообработке.

2. В работе получен новый материал $W@WO_3$ со структурой «ядро-оболочка», состоящий из наночастиц металлического вольфрама, покрытых тонким слоем оксида

вольфрама. Обнаружено, что такой материал $W@WO_3$ имеет значительно более высокую удельную емкость по сравнению с исходным оксидом вольфрама.

3. Оптимизированы методы синтеза, при котором получаются нанопорошки h-WO_3 с гексагональной структурой. При проведении процессов восстановления наноразмерных порошков оксида вольфрама обнаружено, что при водородном восстановлении моноклинной структуры оксида вольфрама образуется только стабильная фаза металлического вольфрама, тогда как при водородном восстановлении гексагонального метастабильного оксида вольфрама образуется метастабильная фаза металлического вольфрама.

4. При воздействии ультрафиолетового облучения на поликристаллические пленки оксида цинка, предварительно обработанные в водородной плазме, обнаружены сильные и обратимые изменения электрических и оптических свойств пленок ZnO, что можно использовать при создании датчиков.

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

Диссертационная работа Мархабаевой А.А., является квалификационной научной работой и содержит новые научно обоснованные и достоверные теоретические и экспериментальные результаты, поскольку базируются на фундаментальных положениях физики, использовании современных методов исследований и аппаратуры. Результаты работы неоднократно докладывались на международных научных конференциях ближнего и дальнего зарубежья, обсуждались на семинарах и конференциях. Результаты опубликованы в профильных журналах с высоким рейтингом, включенных в базы данных Web of Science и Scopus. 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:

- увеличение фотокаталитической активности нанопорошков WO_3, обусловленное возникновением дефектов в структуре материала, в результате термообработки в водородной атмосфере ранее не сообщалось;
- обнаружена высокая удельная емкость (272 Ф $г^{-1}$) электродов из восстановленных наночастиц WO_3 по сравнению с исходным оксидом WO_3 (56.8 Ф $г^{-1}$), что связывается в работе с наличием металлического ядра и малой толщиной оксида на его поверхности, благодаря чему ускоряется протекание обратимых окислительно-восстановительных реакций;
- продемонстрировано, что наночастицы металлического вольфрама могут быть получены путем восстановления в атмосфере водорода при сравнительно низких (500-600°C) температурах: восстановление моноклинной модификации оксида вольфрама приводит к формированию стабильной фазы вольфрама, в то же время восстановление гексогональной фазы оксида h-WO_3 приводит к формированию метастабильного вольфрама beta-W;
- установлен обратимый характер изменений интенсивности фотолюминесценции (ФЛ) и электронной проводимости наноструктурированных пленок ZnO, обработанных в водородной плазме: интенсивность ФЛ и электронная проводимость увеличиваются синхронно при ультрафиолетовом освещении образцов и уменьшаются при выдержке образцов в темноте.

5. Практическая и теоретическая значимость научных результатов

Полученные результаты в рамках выполнения диссертационной работы могут быть применены для решения проблем очистки воды от различных органических промышленных отходов и создания задела для реализаций производства высокоэффективных фотокатализаторов.

Проводящие пленки на основе оксида цинка могут служит в качестве газовых датчиков и материалов люминофоров с интенсивной фотолюминесценцией. Установленная взаимосвязь между основанными характеристиками и функциональными свойствами наноматериалов может быть ключевым при созданиях таких материалов.

Замечания, предложения по диссертации

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

1) На рисунке 36 (стр. 39) автором представлены экспериментальные данные максимального значения деградации красителя у образцов, синтезированных при высоком значении кислотности, однако диссертант не вполне обоснованно объясняет факторы воздействия кислотности на фотокаталитическую активность, лишь описывая увеличение направления роста кристаллов $ZnWO_4$ в процессе синтеза;

2) в работе на рисунке 40 (стр. 62) приведены результаты фотокаталитической активности для наноблоков и нанопластин WO_3 до и после водородной обработки, однако отсутствуют спектры их диффузного отражения и фотолюминесценции, что является не маловажной характеристикой при описании оптических свойств.

3) В работе в качестве тестового красителя использовался только Родамин Б, интересно было бы посмотреть фотокаталитическую активность нанопорошков на основе WO_3 и $ZnWO_4$ по отношению к другим красителям или органическим загрязнителям, как например, фенольные соединения.

Упомянутые выше замечания не снижают общий высокий уровень диссертации и не носят принципиальный характер.

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

Оценивая диссертационную работу «Получение наноструктурированных материалов на основе оксидов цинка, вольфрама и исследование их свойств» в целом, следует отметить современный уровень и законченность научных исследований, представляющих теоретический и практический интерес. Диссертация обладает научной новизной и практической значимостью, соответствует требованиям раздела 2 “Правил присуждения ученых степеней”, а ее автор Мархабаева А.А. заслуживает присвоения степени доктора философии (PhD) по специальности «6D074000 –Наноматериалы и нанотехнологии (физика)».

Рецензент,
Заведующий кафедры инженерной физики,
Институт металлургии и промышленной
инженерии КазНИТУ им. К.И. Сатпаева
PhD, Бейсенов Р.Е

Институт Металлургии и Промышленной инженерии
Металлургия және Өнеркәсіптік инженерия институты

«08» января 2020 г.