

## ОТЗЫВ

председателя диссертационного совета на диссертацию Каневой Марии Витальевны на тему: «Послойный синтез наночастиц Pt(0), Ru(0) и гидратированных двойных оксидов, содержащих Ir(III,IV), Rh(III) или Ru(IV) и ряд переходных металлов, и изучение их практически важных свойств», представленную на соискание ученой степени кандидата наук по научной специальности 1.4.15. Химия твердого тела

Диссертация Каневой Марии Витальевны посвящена разработке методов синтеза наночастиц и нанослоев соединений благородных металлов, востребованных в различных областях промышленности, энергетике, медицине. **Актуальность темы** диссертационной работы несомненна и обусловлена важностью создания методов, позволяющих снизить расход благородных металлов в материалах используемых как катализаторы, солнечные элементы, сенсоры, электрохромные, фотохромные и другие материалы. Отличия в функциональных свойствах наноразмерных частиц и тонкослойных покрытий от свойств объемных материалов также стимулируют многочисленные исследования, направленные на поиск новых методов их получения.

Полученные в работе экспериментальные результаты, помимо их практической значимости, имеют фундаментальное значение для развития представлений о взаимосвязи между составом, структурой, функциональными свойствами (в данном случае электрохимическими и электрокаталитическими) и методами синтеза наноразмерных материалов. Эти фундаментальные результаты важны как для развития химии твердого тела и нанотехнологий, так и материаловедения в целом.

Результаты диссертационной работы М.В.Каневой представляют собой **новые данные**. Среди них сведения о деталях разработанных методик получения большого ряда наночастиц и нанослоев: послойного синтеза гидратированных двойных оксидов, содержащих Ir, Rh, Ru, на поверхности титана, наночастиц металлических Pt и Ru на никеле, мультислоев, содержащих платину и кобальт. Рассмотрен механизм формирования слоев и особенности их морфологии (нанолисты, наночастицы, плоские глобулы, микросвитки). Обнаружены и реализованы пути управления в широких пределах морфологией синтезированных мультислоев. Установлено, что ряд синтезированных мультислоев проявляет высокоэффективные электрокаталитические свойства при электролизе воды для выделения кислорода или водорода. Среди синтезированных объектов также найдены слои с составом, позволяющим использовать их в качестве подложек при регистрации спектров КР с усилением полезного сигнала поверхностью, а также в качестве «микромашин», способных перемещать нанообъекты в растворах, содержащих H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>.

При исследовании наночастиц и нанослоев был использован широкий комплекс современных физических методов, таких как сканирующая и просвечивающая электронная микроскопия, включая микроскопию высокого разрешения, ИК-спектроскопия, спектроскопия диффузного отражения, спектроскопии комбинационного рассеяния света, рентгенофотоэлектронная спектроскопия, дифракция рентгеновских лучей, электронография, рентгеноспектральный микроанализ, вольтамперметрия.

**Достоверность** полученных экспериментальных результатов, обосновывается применением широкого спектра взаимодополняющих физико-химических методов исследования, реализованных на современном оборудовании, включая ресурсы Научного Парка СПбГУ. Интерпретация результатов и выводы, сделанные на их основе, аргументированы.

**Практическая значимость** полученных результатов бесспорна. Обнаруженные свойства, как и разработанные методики, определяют практическую значимость результатов диссертационной работы, в силу того, что полученные мультислой могут быть использованы в качестве электрокатализаторов при электролизе воды для получения кислорода или водорода, а также в качестве электрохимических элементов в электродах суперконденсаторов, подложек при регистрации спектров КР органических молекул, а также микромоторов, осуществляющих вращательные или поступательные движения в растворе.

В целом, результаты работы наглядно продемонстрировали большие возможности метода послойного синтеза для целенаправленного поиска новых высокоэффективных электрокатализаторов, других электродных материалов широкого назначения. В целом предлагаемый метод может составить основу новых эффективных технологий получения электродных покрытий.

Диссертационная работа прошла **хорошую апробацию**. Результаты опубликованы в 5 статьях в журналах, индексируемых в базах Scopus и WoS, в частности таких высокорейтинговых профильных изданиях как *Ceramics International* и *Journal of Alloys and Compounds*, и доложены на 6 российских и международных конференциях.

Диссертация соответствует профилю специальности 1.4.15. - Химия твердого тела.

Основные замечания и вопросы следующие:

1. В диссертации обсуждается эффект снижения температуры образования нанокристаллов сложных оксидов, содержащих катионы меди (II). В качестве примеров проявления этого эффекта приводятся соединения  $\text{Bi}_{1.6}\text{Cu}_x\text{Ti}_2\text{O}_7$ ,  $\text{Sr}_2\text{Fe}_{1.5}\text{Mo}_{0.5}\text{O}_{6-x}$  и  $\text{Ba}_2\text{FeMoO}_{6-x}$ . Однако судя по катионному составу этих соединений и их структуре они далеки от обсуждаемых в работе, а медь содержится только в одном из примеров. Поэтому не совсем понятно, чем руководствовался автор, выбирая в качестве сравнения именно такие соединения.

2. В работе приведены результаты рентгенодифрактометрического исследования нанокомпозитов, состоящих из наночастиц Pt и наночастиц гидроксида кобальта. Были ли попытки оценить размеры кристаллитов, используя дифрактограммы?

3. В диссертации представлен новый способ получения микросвитков Pt(0). В связи с этим возникает вопрос о возможности его применения для получения микросвитков со стенками из сплавов платины с другими благородными металлами. В диссертации этот вопрос не обсуждается

4. К сожалению, в работе можно обнаружить и несколько опечаток, например, на стр. 57 на рисунке 3.9 на оси абсцисс вместо “проценты” указано “отн. единицы”, на стр. 77 на рис. 3.27а вместо межплоскостного расстояния указано только обозначение кристаллографической плоскости 220 и т.д.

Приведенные вопросы и замечания не отражаются на общей положительной оценке диссертации М.В. Каневой.

Диссертация М.В. Каневой представляет собой законченную научно-квалификационную работу в области химии твердого тела. Объем работы, качество полученных данных и уровень публикаций находятся на высоком научном уровне. Содержание диссертации указывает на то, что соискатель владеет комплексом экспериментальных и теоретических физико-химических методов исследования, что подтверждает квалификацию, необходимую для присуждения ученой степени кандидата химических наук.

Диссертация Каневой Марии Витальевны на тему: «Послойный синтез наночастиц Pt(0), Ru(0) и гидратированных двойных оксидов, содержащих Ir(III,IV), Rh(III) или Ru(IV) и ряд переходных металлов, и изучение их практически важных свойств» соответствует основным требованиям, установленным Приказом от 19.11.2021 № 11181/1 «О порядке присуждения ученых степеней в Санкт-Петербургском государственном университете», соискатель Канева Мария Витальевна заслуживает присуждения ученой степени кандидата наук по научной специальности 1.4.15. Химия твердого тела. Нарушения пунктов 9 и 11 указанного Порядка в диссертации не установлены.

Председатель диссертационного совета  
Доктор химических наук, профессор,  
профессор кафедры химической термодинамики  
и кинетики Санкт-Петербургского  
государственного университета



Зверева Ирина Алексеевна

04.01.2023