

## ОТЗЫВ

официального оппонента на диссертационную работу Булановой Александры Владимировны «Особенности структурообразования оксигидроксида иттрия, полученного золь-гель и гидротермальным методами», представленную на соискание учёной степени кандидата химических наук по специальности

1.4.4. (02.00.04) – «Физическая химия»

Диссертационное исследование Булановой Александры Владимировны решает актуальную задачу материаловедения – установление закономерностей синтеза технически важных материалов с заданными свойствами. Объекты исследования - оксиды и оксигидроксида иттрия применяют в составе люминофоров, сорбентов, керамических изделий, а в последнее время наибольшая область использования данных материалов – диоксид циркония, стабилизированный оксидом иттрия (PSZ).

Основные методы получения высокодисперсных порошков основаны на стратегии «сверху-вниз», то есть измельчении крупнокристаллических или агрегированных материалов. Получаемый таким образом коммерческий оксид иттрия имеет стабильный малый размер частиц, но структурные характеристики получаемых продуктов, в частности, дефектность кристаллической решетки, форма частиц технологически трудно воспроизводимы. От этих характеристик зависят физико-химические свойства материалов, для получения которых они используются – люминофоров, катализаторов керамики, матриц PSZ и др. Для обоснования своей работы Буланова А.В. использовала достижения в области нанотехнологий, в частности, разработанный подход получения ультра- и нанодисперсных частиц оксигидроксида металлов с воспроизводимой морфологией, размерами и структурой золь-гель методом. Выполненные исследования особенностей образования оксидов и оксигидроксида иттрия по золь-гель технологии с последующей обработкой гидротермальным способом и выявление закономерных связей морфологии и свойств данных оксидных продуктов является важной и **актуальной** проблемой материаловедения.

При выборе методов и подходов исследования автором проведён основательный литературный обзор как методов синтеза оксидов и оксигидроксида иттрия, так и методов их характеристики. В работе использовано современное исследовательское оборудование: сканирующий и просвечивающий электронный микроскопы с высоким разрешением, термический анализатор (ТГ-ДСК), совмещённый с масс-спектрометром для анализа газообразных продуктов термолитиза, порошковый рентгеновский дифрактометр высокой точности, автоматический УФ-видимый спектрометр.

Результаты, полученные разными методами, согласуются друг с другом, не противоречат и дополняют данные, представленные в научной литературе. Таким обра-

зом, результаты, полученные в ходе выполнения диссертационного исследования, представляются **достоверными**, а сделанные выводы – **обоснованными**.

**Научной новизной** полученных результатов является определение зависимости количества захватываемых при синтезе примесей, а также морфологических особенностей оксигидроксидов иттрия от условий получения. В частности, определено, что значительное влияние на физико-химические характеристики образцов оказывает время введения гидролитического агента. Заметные отличия между свойствами образцов проявляются при логарифмическом изменении длительности гидролиза. Впервые изучен процесс получения формирования оксигидроксидов иттрия при совместном осаждении иттрия с европием или с неодимом. Показано, что степень внедрения допирующего иона в оксигидроксидную матрицу немонотонно зависит от количества допанта в исходной соли. Эта немонотонность коррелирует с люминесцентными характеристиками оксигидроксидов иттрия. Кроме того, впервые получены зависимости константы реакций фотокаталитического разложения метиленового голубого.

**Практическая значимость** оппонируемого диссертационного исследования состоит в нахождении условий для направленного синтеза оксигидроксидов с определённой морфологией – сфероидальных, палочкообразных наночастиц. Особый интерес представляет воспроизводимое получение полых и сплошных шестигранных палочкообразных микрочастиц, сохраняющих морфологию после прокаливания и образования чистого оксида иттрия.

Текст диссертационной работы изложен на 118 страницах и состоит из введения, литературного обзора, экспериментальной части, обсуждения результатов, заключения и списка использованной литературы. В тексте диссертации содержится 59 рисунков, 1 таблица, 145 ссылок на литературные источники. Автореферат отражает основное содержание диссертации. По результатам диссертационного исследования опубликовано 5 статей в журнале, входящем в Перечень ВАК по специальности 1.4.4. (02.00.04) «Физическая химия». Результаты доложены на 4-х конференциях всероссийского и международного уровня. Материал, опубликованный в статьях и доложенный на конференциях, является основой содержания диссертации.

Во **введении** обоснована актуальность проведённого исследования, на основании которой определена цель работы, сформулированы задачи. Представлена научная новизна и практическая значимость проведённого исследования, указаны основные методы синтеза и характеристики полученных образцов, сформулированы положения, выносимые на защиту, приведены факторы, обеспечивающие достоверность полученных экспериментальных результатов и сформулированных выводов. Представлены сведения по публикациям и апробации работы, личному вкладу диссертанта, источнику финансирования исследований и благодарности.

**Первой главе** представлен собой обзор научной литературы по теме работы. Проанализированы существующие методы синтеза оксидов и оксигидроксидов ит-

трия, методы допирования. Рассмотрены методы изучения физико-химических свойств оксигидроксидов иттрия, в том числе фотокаталитических, указаны области применения данных материалов.

Во **второй главе** приведены сведения о применённых реактивах, методиках синтеза, указаны и обоснованы интервалы варьирования условий получения образцов. Описаны методы характеристики получаемых образцов и приведены данные об использованном оборудовании.

В **третьей главе** представлены полученные результаты и приведено их обсуждение.

**Часть 3.1.** посвящена анализу результатов изучения зависимости физико-химических свойств оксигидроксидов иттрия от природы противоиона исходной соли, pH синтеза и времени добавления раствора гидроксида натрия в реакционную смесь. Исследована динамика изменения количества захватываемых примесей, форма и размеры полученных частиц, фазовый состав и кристалличность образцов.

В **части 3.2.** сделан анализ исследования физико-химических свойств оксигидроксидов иттрия, полученных при совместном осаждении иттрия с европием или неодимом. Показано, что допанты равномерно распределяются в матрице оксигидроксида и влияют на его кристаллическую решётку. В то же время показано, что степень внедрения допантов не монотонно растёт при повышении их концентрации в исходном растворе. Также не монотонно изменяется люминесценция полученных образцов.

В **части 3.3** описано исследование фотокаталитических свойств оксигидроксида иттрия, полученного из разных исходных солей, при варьировании pH синтеза и времени гидролитического осаждения. Обнаружено, что все образцы, синтезированные из нитратов иттрия, а также образцы, синтезированные из других прекурсоров при времени гидролиза около 0,1 ч практически не проявляют фотокаталитической активности в реакции разложения метиленового голубого; константа реакции разложения, определённая для данных образцов на порядок и более ниже констант реакции синтеза образцов в других условиях. При этом, фотокаталитическая активность заметно выше у оксигидроксидов, обработанных в гидротермальных условиях.

Наибольший интерес с точки зрения возможного практического применения, вероятно, имеют описанные в **части 3.4.** образцы, полученные при использовании гидроксикарбоновых кислот, особенно яблочной кислоты. Автору удалось получить и описать частицы в форме шестигранного параллелепипеда – полого или сплошного в зависимости от условий получения. Трубки, судя по приведённым СЭМ-изображениям, имеют незначительную дисперсию по величинам диаметра и длины. Кроме того, форма этих частиц сохраняется после прокаливания, приводящего к образованию оксида иттрия.

В **заключении** представлены выводы по работе. Выводы соответствуют сформулированным во введении задачам, показывают, что задачи решены и цель достигнута.

### **Замечания.**

1. Автор, основываясь на обширном экспериментальном материале связывает морфологию получаемых продуктов с природой карбоновых кислот, в частности с их способностью хелатообразования. При этом не рассмотрены пространственные модели комплексных молекул-темплатов, что позволило бы, вероятно, предложить механизм формирования определенной морфологии частиц продуктов.

2. Требуется комментарий автора по поводу объяснения на с.30 высокой температуры выгорания органики. Затруднение удаления темплата при нагревании следует рассматривать не только в связи с «глубиной» расположения этих молекул внутри структурных образований (в частности, кинетические факторы), но и с термодинамикой процессов термолиза.

3. Описывая условия получения продуктов с минимальным разбросом значений величин размеров частиц и их морфологических особенностей, автор обошла вниманием характеристику количественного состава оксигидроксидов иттрия (ОГИ) – справочных или собственных. ТГА и масс-спектрометрия позволяют определить или оценить брутто-состав. Этого в диссертации нет, поэтому возникает вопрос о легитимности характеристик получаемых продуктов.

4. В работе сделано предположение о слоистой кристаллической структуре ОГИ по наличию пика  $10^\circ 2\theta$ . Однако не определено межслоевое расстояние – какое или какие, не оценен количественный состав слоев (есть только для одного случая с кубическим оксидом иттрия на с.57).

5. На с.98 автор упоминает об «изначально упорядоченных частицах», которые в результате прокаливании распадаются на большое количество кристаллитов с разными размерами и структурой». Какой структурой?

6. По данным РФА несколько раз утверждается, что структуру ОГИ определить не удалось. Если это кристаллическая фаза (фазы), которой нет в базе, почему ее нельзя заявить как новую?

7. В работе методично изучены фотокаталитические эффекты, имеющие важное прикладное значение для перспектив технического использования разработанных автором материалов. Требуется уточнения тезис автора (с.88) о том, что ширина запрещенной зоны уменьшается в результате гидротермальной обработки только для продуктов, полученных из галогенидов, хотя приведенные данные демонстрируют такое понижение и для продуктов, полученных из нитратов. При обсуждении результатов не описаны природа и симметрия координации активных атомов в изучаемых материалах.

**Заключение.** В целом диссертационная работа Булановой А.В. «Особенности структурообразования оксигидроксида иттрия, полученного золь-гель и гидротермальными методами» представляет собой законченную научно-исследовательскую работу, которая соответствует паспорту специальности 1.4.4. (02.00.04) – «Физическая

химия» по п. 5. «Изучение физико-химических свойств систем при воздействии внешних полей, а также в экстремальных условиях высоких температур и давлений» и п. 11. «Физико-химические основы процессов химической технологии», а также п. 9 «Положения о присуждении учёных степеней», утверждённого Постановлением Правительства РФ от 24 сентября 2013 г. № 842 в редакции от 01.10.2018, предъявляемым к кандидатским диссертациям, а её автор – Буланова Александра Владимировна – заслуживает присуждения учёной степени кандидата химических наук по специальности 1.4.4. (02.00.04) – «Физическая химия».

Заместитель директора по научной работе  
Института химии Федерального исследовательского центра  
Коми научный центр Уральского отделения  
Российской академии наук,  
доктор химических наук  
(02.00.04 – «Физическая химия»), доцент

Рябков Юрий Иванович

Подпись

Ю.И. Рябкова заверяю:  
Ученый секретарь Института химии  
ФИЦ Коми НЦ УрО РАН, к.х.н.

20.08.2021 г.



Клочкова Ирина Владимировна

167000, Республика Коми,  
г. Сыктывкар,  
ул. Первомайская, д.48  
8-821-2218477  
e-mail: ryab2012@gmail.com