



«УТВЕРЖДАЮ»

Ректор

И.Т.Н., профессор

университета ИТМО

В.Н. Васильев

2021 г.

ОТЗЫВ ВЕДУЩЕЙ ОРГАНИЗАЦИИ

на диссертацию Булановой Александры Владимировны «Особенности структурообразования оксигидроксида иттрия, полученного золь-гель и гидротермальными методами», представленную диссертационному совету 24.2.437.03 (Д 212.298.04) на соискание учёной степени кандидата химических наук по специальности 1.4.4. (02.00.04) – «Физическая химия»

Актуальность работы. Наноразмерные материалы на основе оксидов металлов находят всё большее применение как основа керамики, неорганических высокоселективных мембран, сорбентов и (фото)катализаторов. Оксиды и гидроксиды иттрия получили широкое распространение в последнее время как основа для получения PSZ-матриц (yttria stabilized zirconia). Расширение спектра применения данных материалов связано также с появлением исследовательского оборудования с более высокими возможностями, позволяющими изучать наноматериалы непосредственно на уровне отдельных наночастиц. Как следствие, требуют разработки и уточнения физико-химических основ формирования ультра- и нанодисперсных материалов. Традиционно для данных материалов использовали порошки оксида или оксигидроксида иттрия, полученные по стратегии «сверху-вниз», то есть измельчением. Такие частицы имеют неправильную форму, различное строение и, как следствие, разные свойства. Унификация морфологии и строения таких частиц как правило повышает эксплуатационные свойства конечных материалов. Актуальность работы заключается в нахождении закономерностей, связывающих подходы к получению с физико-химическими характеристиками оксигидроксида иттрия.

Для исследования применены современные методы и оборудование – сканирующий, просвечивающий электронные микроскопы высокого разрешения, рентгеновский дифрактометр с высоким разрешением, дифференциальная сканирующая калориметрия, совмещённая с термогравиметрией и масс-спектрометрией газообразных продуктов термолиза, УФ-видимую спектроскопию. Кроме того, изучены фотокаталитические свойства полученных образцов в реакции деструкции метиленового голубого.

Таким образом, тема представленной диссертационной работы представляется актуальной, выбор объектов и методов исследования – правильным, полученные результаты и выводы – обоснованными и достоверными.

Научная новизна результатов. В диссертационной работе впервые получен и систематизирован экспериментальный материал по зависимости процессов, протекающих при формировании оксигидроксидов иттрия, и физико-химических характеристик полученных материалов от метода и условий синтеза. Обнаружено, что окклюдированные примеси могут образовывать с оксигидроксидной матрицей собственные кристаллические фазы. Количество окклюдированных примесей зависит от противоиона исходной соли, условий получения, в том числе рН синтеза и времени введения гидролитического агента. Впервые установлено, что оксигидроксиды иттрия, синтезированные из нитратов имеют намного меньшую фотокаталитическую активность, чем образцы, полученные из хлорида или бромида иттрия.

Практическая значимость.

Установлено, что фотокаталитическая активность оксигидроксидов иттрия, синтезированных из хлорида и бромида иттрия на порядок выше, чем в образцах, полученных из нитрата иттрия. Найдены условия для воспроизводимого синтеза при помощи золь-гель метода с последующей гидротермальной обработкой оксигидроксидов иттрия, имеющих минимальное количество примесей и определённую морфологию: сферические, палочкообразные наночастицы, полые микросферы, шестигранные полые и сплошные трубки. Синтезированы оксигидроксиды иттрия, допированные европием или неодимом, люминесцирующие в ультрафиолетовом диапазоне.

Полученные результаты могут представлять интерес для организаций, занимающихся исследованием наноразмерных металлоксидных систем, например, таких как: Химический факультет Московского государственного университета им. М.В. Ломоносова, Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН, Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского, Институт химии твёрдого тела УрО РАН, Институт химии УрО РАН, Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И.В.Танананова и др.

Дополнительные комментарии. Рассматриваемая диссертация изложена на 118 страницах, включает введение с обоснованием актуальности, выделением научной новизны и практической значимости, основных положений, выносимых на защиту, степени достоверности, личного вклада автора и публикаций, трёх глав, в том числе литературного обзора, выводов и списка цитируемой литературы, содержащего 145 ссылок. В тексте содержится 59 рисунков и 1 таблица.

Автореферат достаточно полно отражает основное содержание диссертации.

Количество публикаций в научных изданиях, рекомендованных ВАК – 5. Работа достаточно апробирована на международных и всероссийских научных конференциях.

Во **введении** обоснована актуальность работы, сформулирована цель, определены задачи исследования, показана научная новизна, практическая значимость работы, описаны основные методы и подходы к проведению эксперимента, перечислены положения, выносимые на защиту, обоснована достоверность полученных результатов и сделанных выводов. Указаны данные по апробации результатов диссертационной работы, публикациям, личному вкладу автора, финансированию и благодарностям коллегам.

В **первой главе** представлен обзор литературных источников. Рассмотрены методы синтеза оксигидроксидов иттрия различными методами, получение допированных материалов, сделан обзор по основным физико-химическим свойствам оксигидроксидов иттрия: морфологическим, термическим, спектральным, (фото)каталитическим, описаны области применения оксигидроксидов иттрия.

Вторая глава посвящена описанию условий синтеза, применённых методов получения и характеристики: термический анализ, совмещённый с масс-спектрометрией газообразных продуктов термолитиза, порошковый рентгенофазовый анализ, УФ-видимая спектроскопия диффузного отражения, сканирующая и просвечивающая электронная микроскопия высокого разрешения, а также метод рентгенофлуоресцентного энергодисперсионного микроанализа.

В **третьей главе** представлены полученные результаты и их обсуждение. В разделе 3.1. сделан анализ результатов исследования влияния типа противоиона исходной соли, pH синтеза и времени введения гидролитического агента на количество захватываемых примесей, морфологию получаемых образцов, фазовый состав и кристалличность.

В разделе 3.2. проанализированы физико-химические характеристики оксигидроксидов иттрия, допированных европием и неодимом. Показано, что введение допанта существенно меняет кристаллическую решётку, морфологические и люминесцентные свойства.

В разделе 3.3 представлены результаты исследования фотокаталитических характеристик оксигидроксидов иттрия. Показана возможность применения данных материалов как фотокатализаторов в реакции разложения метиленового голубого как модельного загрязнения, найдено, что противоион исходной соли оказывает значительное влияние на фотокаталитические характеристики данных образцов.

В разделе 3.4. описаны результаты исследования влияния ряда гидроксикарбоновых кислот на формирование оксигидроксидов иттрия. Показана возможность направленного получения полых микросфер, полых и заполненных шестигранных трубок, имеющих практического применения.

В заключении сделаны основные выводы по результатам проведённых исследований. Полученные выводы полностью соответствуют сформулированным задачам и поставленной цели.

Текст диссертации написан ясным и чётким языком, читается легко. Все основные результаты получены различными физико-химическими методами и согласуются друг с другом и с литературными данными.

Замечания. В целом при прочтении диссертации не возникает серьёзных возражений ни по полученным результатам, ни по их трактовке, ни по способам получения. Поэтому замечания имеют технический или рекомендательный характер.

1. На дифрактограммах образцов не отмечены идентифицированные фазы.
2. Нет объяснения почему из хлорида иттрия получены более упорядоченные образцы, чем из других прекурсоров.

3. Можно ли доказать или опровергнуть вхождение в структуру оксигидроксида иттрия европия и неодима?

4. Каков механизм влияния гидрокскарбоновых кислот на формирования частиц определённой формы? Почему в присутствии яблочной кислоты при варьировании её концентрации образуются полые или заполненные шестигранники?

5. Где в структуре находятся ионы хлора, брома, нитрат-ионы?

6. При проведении фотокаталитического теста как учитывалась сорбция метиленового голубого? Изучались ли образцы после фотокатализа?

7. Как обосновывается потеря кристалличности после прокаливания образцов, полученных в присутствии гидроксикарбоновых кислот?

8. Условия получения, допирвания, структурообразования сделано словесно без схем, что усложняет понимание сути сказанного.

Сделанные замечания не ухудшают общего положительного впечатления о работе и не снижают её высокого уровня.

Заключение. Диссертация А.В. Булановой «Особенности структурообразования оксигидроксида иттрия, полученного золь-гель и гидротермальным методами» представляет собой законченную научно-исследовательскую работу. По актуальности решаемых задач, научной новизне и практической значимости основных результатов и выводов рассматриваемая диссертация полностью 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».

Отзыв ведущей организации на диссертацию Булановой Александры Владимировны подготовлен доктором химических наук, директором и доцентом химико-биологического кластера Университета ИТМО Виноградовым Александром Валентиновичем.

Отзыв рассмотрен и одобрен на заседании химико-биологического кластера (протокол № 2 от 10 сентября 2021 г.).

Директор
химико-биологического кластера
Университета ИТМО,
доктор химических наук
(1.4.1 (02.00.01) –
«Неорганическая химия»,
1.4.4. (02.00.04) –
«Физическая химия»)

А.В. Виноградов

Наименование организации: Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Национальный исследовательский университет ИТМО (Университет ИТМО)». Адрес: 197101, Российская Федерация, Санкт-Петербург, Кронверкский пр., д.49, лит. А. Тел.: +7(812)480-00-00. Адрес электронной почты: od@itmo.ru

Подпись Виноградова А.В.

удостоверяю
Менеджер ОПС

Шипик В.А.

20.09.21

