

ОТЗЫВ

официального оппонента на диссертационную работу Соколова Ильи Евгеньевича «Синтез наноразмерных сложных оксидов с использованием сверхкритического флюида CO₂», представленную на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.1. Неорганическая химия.

Создание новых наноразмерных материалов с заданными характеристиками является одной из важных задач современного материаловедения. Одним из возможных способов получения наноразмерных материалов является осаждение частиц в среде сверхкритического антирастворителя. Сверхкритические среды становятся всё более привлекательными как экологически чистые заменители органических растворителей для проведения химических реакций и обработки материалов. Кроме того, в отличие от объемных материалов наноразмерные материалы усиливают свои свойства за счет квантовых эффектов. С помощью сверхкритической флюидной технологии можно получать аморфные продукты с высокой степенью чистоты. Флюидные технологии успешно используются для получения ряда материалов, однако, эти технологии недостаточно изучены для получения сложных оксидов. По этой причине разработка метода осаждения в среде сверхкритического антирастворителя для получения многокомпонентных наноразмерных оксидов с заданными свойствами является актуальной задачей.

В настоящей работе предполагается разработать физико-химические основы получения наноразмерных сложных оксидов переходных элементов с использованием сверхкритических флюидных технологий (флюид CO₂).

Диссертационная работа Соколова И.Е. состоит из введения, трех глав, выводов, списка цитируемой литературы (203 наименования). Работа изложена на 143 страницах машинописного текста, содержит 54 рисунка, 17 таблиц.

Во **введении** работы автор обосновывает актуальность темы, формулирует цель работы, научную новизну и основные результаты, выносимые на защиту, практическую значимость работы.

В литературном обзоре (**глава 1**) автор работы приводит сравнительные данные по основным методам получения наночастиц простых и сложных оксидов. Автор отмечает, что метод сверхкритической флюидной технологии широко применяется для синтеза фармацевтических препаратов и биологически активных

веществ, для синтеза катализаторов. В целом литературный обзор содержит систематизированные и обобщенные данные по флюидным технологиям и содержит всю необходимую информацию для последующего сравнения полученных в работе данных с литературными. Литературный обзор заканчивается выводами, в которых автор диссертации обосновывает выбор метода сверхкритического антисольвентного осаждения (SAS) и антирастворителя – сверхкритического диоксида углерода (СК-CO₂).

В экспериментальной части работы (**глава 2**) автор описывает синтез сложных оксидов, полученных методом осаждения в среде сверхкритического антирастворителя (SAS). Установлены критические параметры проведения осаждения методом SAS в системах CO₂-DMCO, CO₂-MeOH, CO₂-MeCN при различных температурах. Для всех полученных оксидов Y₃Fe₅O₁₂ (ЖИГ), Eu₃Fe₅O₁₂ (ЖЕГ) со структурой граната и твердого раствора системы CoO-ZrO₂ автор приводит необходимый материал по условиям их синтеза.

В третьей главе (**Результаты и обсуждение**) приведены полученные экспериментальные результаты физико-химических исследований процессов формирования наноразмерных сложных оксидов Y₃Fe₅O₁₂ (ЖИГ), Eu₃Fe₅O₁₂ (ЖЕГ) со структурой граната и твердых растворов в системе CoO-ZrO₂, полученных методом SAS. Приведены выявленные зависимости некоторых функциональных свойств полученных материалов в зависимости от условий проведения реакций получения.

Научная новизна. В диссертационной работе установлено, что при синтезе сложных оксидов на первой стадии процесса образуется непрерывный ряд рентгеноаморфных твердых растворов из исходных компонентов. Показано, что температуры синтеза наноразмерных сложных оксидов переходных элементов с применением СКФ технологии на 450-600°С ниже температур твердофазного синтеза. Определен критический размер (33 нм) перехода в однодоменное магнитное состояние сложного оксида Eu₃Fe₅O₁₂ со структурой граната. Показано, что внедрение оксида кобальта (II) в структуру наноразмерного диоксида циркония стабилизирует метастабильную тетрагональную полиморфную модификацию и снижает температуру разложения оксида азота (I) по сравнению с наноразмерными ортоферритом лантана или оксидом кобальта.

Представленная работа имеет практическое значение. Полученные результаты будут полезны для получения наноразмерных сложных оксидов переходных элементов с заданной морфологией. Предложенный метод прямого определения критического размера магнитного домена в сложных оксидах со структурой граната позволяет получать магнитные материалы с высокими магнитными характеристиками. Материал на основе оксида кобальта и диоксида циркония может использоваться для разложения оксидов азота (I).

В целом работа выполнена на высоком экспериментальном и научном уровне. Приведенные в работе новые экспериментальные данные не вызывают сомнений, т.к. получены с использованием современных методов исследования, а именно: дифракционные методы, ИК спектроскопия, электронная микроскопия с элементным анализом, термический анализ, определение среднего размера частиц, определение удельной поверхности частиц, измерение магнитных свойств. Проведена каталитическая реакция разложения оксида азота (I). Все экспериментальные данные обсуждаются с привлечением разных областей знаний и не противоречат общепринятым представлениям химии твердого тела. Выводы работы вполне обоснованы. Работа грамотно написана и оформлена. Однако, по работе можно сделать следующие замечания:

1. На рис. 17 (стр. 70), 26 (стр. 82) приведены дифрактограммы оксидов при разных температурах. В тексте диссертации обсуждается наличие тех или других фаз на этих рентгенограммах. Однако, на рисунках не приведены штрихрентгенограммы фаз из порошковой базы данных, нет ссылок на эти рентгенограммы. Для доказательства присутствия тех или других фаз нужно приводить штрихрентгенограммы из базы данных как это сделано на рис. 44 (стр. 105) и 46 (стр. 107) диссертации.

2. В тексте диссертации (стр. 84) приведены экспериментальные данные по удельной поверхности с высокой точностью ($S_1 = 43,765 \text{ м}^2/\text{г}$ и $S_2 = 39,103 \text{ м}^2/\text{г}$), но без ошибки. Это действительно такая точность в определении этого параметра?

3. Почему в диссертации и автореферате на кривой ТГ-ДСК температуру теплового эффекта определяли по его максимуму пика, а не по началу эффекта как это принято?

Высказанные замечания не влияют на общую положительную характеристику работы, которая выполнена на высоком уровне с использованием современных методов анализа. Содержание автореферата и публикаций полностью отражают содержание работы.

По научной новизне, актуальности, уровню и объему проведенных исследований, теоретической и практической значимости, достоверности полученных результатов диссертационная работа соответствует требованиям п. 9-14 «Положения о порядке присуждения ученых степеней» ВАК РФ, утвержденного Постановлением Правительства РФ от 24 сентября 2013 года №842 (в действующей редакции), предъявляемым к диссертациям на соискание ученой степени кандидата наук, а ее автор, Соколов Илья Евгеньевич, заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.1 Неорганическая химия.

Официальный оппонент:

Лазорьяк Богдан Иосипович

доктор химических наук

специальность 02.00.01 – Неорганическая химия (химические науки)

профессор кафедры химической технологии и новых материалов.

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова»

119991, Москва, Ленинские горы, д.1 стр. 11

Тел.: +7(495)939-21-38

E-mail: blazoryak@gmail.com

«30» октября 2024 г.

Подпись сотрудника Химического факультета МГУ имени М.В. Ломоносова

Лазорьяка Б.И. удостоверяю:

