

МИНОБРНАУКИ РОССИИ
ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ НАУКИ
ИНСТИТУТ ОБЩЕЙ И НЕОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ им. Н.С. КУРНАКОВА
РОССИЙСКОЙ АКАДЕМИИ НАУК
(ИОНХ РАН)

119991, г. Москва, Ленинский проспект, 31. Тел. (495) 952-0787, факс (495) 954-1279, E-mail: info@igic.ras.ru

№ _____
на № _____ от _____

УТВЕРЖДАЮ:
чл.-корр. РАН  В.К. Иванов
«02» ноября 2024 г.

М.П.

ОТЗЫВ ВЕДУЩЕЙ ОРГАНИЗАЦИИ

Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова Российской академии наук
(ИОНХ РАН) о диссертационной работе

Соколова Ильи Евгеньевича на тему: «**Синтез наноразмерных сложных оксидов с использованием сверхкритического флюида CO₂**», представленную на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.1 Неорганическая химия (химические науки)

Актуальность темы исследования

В настоящее время существует довольно широкий набор способов получения наноразмерных материалов. К ним относятся методы диспергирования, такие как механохимический и плазмохимический синтез, метод разложения, и конденсационные методы, такие как золь-гель метод, гидротермальный синтез, метод комплексонатной гомогенизации и др. Недостатками перечисленных подходов являются либо проблемы с получением наночастиц (НЧ) с узким распределением по размеру частиц, либо трудности (а в ряде случаев и невозможность) очистки конечного продукта от примесей компонентов-предшественников.

Большое внимание уделяется наноразмерным оксидным системам, используемым в качестве катализаторов в гетерогенном катализе, что приводит к возрастанию удельной активности катализатора. Также, в отличие от объемных массивных материалов, наноразмерные материалы, часто нанесенные на инертную основу (подложку) обладают уникальными оптическими, магнитными и другими свойствами, которые проявляются за счет квантовых эффектов.

Ферриты представляют собой ферримагнетики, магнитные свойства которых обеспечены присутствием в составе переходного элемента железа (III). Они проявляют магнетизм, подобный ферримагнитным материалам ниже температуры Кюри; выше температуры Кюри, они становятся парамагнитными по своей природе. Ферримагнетизм наблюдается только в соединениях со сложными кристаллическими структурами. Ферриты со структурой граната имеют химическую формулу $M_3Fe_5O_{12}$, где М-трехвалентные редкоземельные ионы (Y, Gd, Eu). Эти вещества используются в микроволновых устройствах, таких как вращатели, изоляторы, а также переключатели фазовращателей и в радиолокационных схемах. Уменьшение размеров частиц ферримагнетиков до нано уровня позволяет модифицировать их кристаллическую структуру до одинарного домена, что усиливает коэрцитивную силу, приводящую к большим значениям затухания гистерезиса. Методы получения наноразмерных ферритов позволяют создать материалы с меньшей толщиной покрытия микроволнового поглотителя и повысить их эффективность за счет наноразмерных свойств.

На основании вышеизложенного, диссертационная работа Соколова Ильи Евгеньевича является **актуальной, имеет научную и практическую значимость**, достойную уровня кандидатской диссертации.

Научная новизна исследования, полученных результатов и выводов

К основным достижениям, определяющим научную новизну работы, относятся результаты, показывающие, что при синтезе сложных оксидов из неорганических солей на начальной стадии процесса образуется непрерывный ряд рентгеноаморфных твердых растворов исходных компонентов, а после их отжига при температурах до 450°C – рентгеноаморфных твердых растворов соответствующих оксидов во всем интервале концентраций. Установлено, что конечные температуры синтеза наноразмерных сложных оксидов переходных элементов с применением сверхкритической флюидной технологии на 450-600°C ниже температур твердофазного синтеза компактного материала из оксидов. Определен критический размер перехода в однодоменное магнитное состояние для сложного оксида со структурой граната (ЖЕГ). Проведены термодинамические и кинетические исследования этих процессов. Также установлено, что внедрение оксида кобальта (II) в структуру наноразмерного диоксида циркония позволяет стабилизировать метастабильную тетрагональную полиморфную модификацию, а иммобилизованный на наночастице оксид кобальта (II, III) снижает температуру разложения

оксида азота (I) по сравнению с наноразмерными ортоферритом лантана или оксидом кобальта (II, III).

Практическая значимость работы

Практическая значимость диссертационной работы состоит в том, что разработана методика получения наноразмерных сложных оксидов переходных элементов с заданной морфологией с использованием СК-СО₂ и неорганических солей переходных элементов в качестве исходных компонентов. Полученные таким способом продукты представляют собой высококачественные предшественники в производстве нанокерамики. 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 показывает лучшую каталитическую активность в реакции оксида азота (I) по сравнению с существующими катализаторами.

Соответствие работы паспорту научной специальности

Научные положения диссертации соответствуют паспорту специальности 1.4.1. Неорганическая химия в соответствии с формуляром специальности в направлениях исследований по следующим пунктам: п. 2 - Дизайн и синтез новых неорганических соединений и особо чистых веществ с заданными свойствами.; п. 4 - Реакционная способность неорганических соединений в различных агрегатных состояниях и экстремальных условиях; п. 5 - Взаимосвязь между составом, строением и свойствами неорганических соединений. Неорганические наноструктурированные материалы.

Личный вклад автора

Личный вклад автора состоит в поиске и анализе научной литературы, в постановке задач исследования, планировании и проведении экспериментов, в обработке и интерпретации результатов, формировании выводов, подготовке и проведении докладов на конференциях и написании научных публикаций.

Степень обоснованности и достоверности научных положений, выводов и рекомендаций

На основании изложения материалов диссертационной работы можно сделать вывод, что методы исследования выбраны корректно в соответствии с поставленными задачами. Экспериментальные исследования выполнены с применением современных методов анализа, что соответствует требованиям к экспериментальным исследованиям и свидетельствует об их высоком научном уровне. Выводы по работе сделаны на основании полученных данных, и являются научно обоснованными.

Оценка содержания диссертации, ее завершенность

Диссертационная работа Соколова Ильи Евгеньевича характеризуется целостностью и направленностью испытаний на решение поставленных задач. Работа имеет традиционную структуру и четкое распределение по главам и разделам.

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

Во введении обоснована актуальность темы исследования, показана научная новизна и практическая значимость полученных результатов, сформулированы цель, основные задачи работы и выносимые на защиту положения, перечислены методы исследования, сведения о личном участии автора работы, апробации и публикациях по полученным результатам исследования.

В литературном обзоре подробно описаны основные методы получения наночастиц простых и сложных оксидов, которые имеют свои особенности. Подробно описаны методы получения сложных оксидов с использованием сверхкритических флюидных сред (СКФ), рассмотрены теоретические основы для каждого метода, указаны их преимущества и недостатки. Детальное внимание уделено методу осаждения в среде сверхкритического антирастворителя (SAS). На основании собранной информации сформулированы цель и задачи диссертационной работы.

В экспериментальной части перечислены использованные реактивы и оборудование. Подробно описана методика получения сложных оксидов из предшественников, полученных методом осаждения в среде сверхкритического антирастворителя (SAS). Описан расчет фазового равновесия с помощью уравнения Пенга-Робинсона для двухкомпонентной системы. Указаны параметры синтеза железо-иттриевого граната (ЖИГ), железо-европиевого граната (ЖЕГ), а также твердого раствора оксидной системы CoO-ZrO_2 .

В результатах и обсуждении автором подробно охарактеризованы сложные оксиды со структурой граната ЖИГ и ЖЕГ с использованием широкого спектра физико-химических методов анализа, таких как РФА, ИК спектроскопия, ПЭМ, определена удельная площадь поверхности образцов по БЭТ, РФЭС. Показано, что использование метода SAS для получения предшественников на первом этапе, позволило снизить температуру синтеза конечной оксидной фазы на 450-600°C по сравнению с твердофазным синтезом. Полученный результат был подтвержден термодинамическими расчетами. Было продемонстрировано, что варьирование параметров синтеза прекурсоров методом SAS позволяет получать сложные оксиды со структурой граната контролируемого размера. Это было подтверждено зависимостью магнитных свойств ЖЕГ от размера полученных частиц. Показано, что внедрение CoO в кристаллическую решетку наноразмерного ZrO_2 позволяет получать метастабильную тетрагональную полиморфную

модификацию при температуре 650°C, а материал на основе твердых растворов CoO-ZrO₂ проявляет большую каталитическую активность в реакции разложения N₂O по сравнению с существующими аналогами.

В выводах по работе обобщены основные результаты диссертационной работы, которые соответствуют поставленной цели и задачам исследования. Выводы следуют из полученных данных, являются обоснованными и логичными.

Структура диссертационной работы соответствует стандарту и логике исследования. По материалам диссертации опубликовано 12 работ, в том числе 3 статьи в изданиях, рекомендованных ВАК.

В автореферате и публикациях достаточно полно отражено основное содержание диссертационной работы.

Тем не менее, по диссертационной работе Соколова И.Е. есть некоторые **замечания**

- 1) Небрежное оформление. В работе много орфографических ошибок, допущено несколько фактологических ошибок в литературном обзоре.
- 2) В литературном обзоре не упомянуты некоторые работы, суть которых относится к теме диссертации, и которые выполнены в российских институтах РАН.

и вопросы:

- 1) В работе обсуждается зависимость размера морфологии и размера кристаллитов осажденных солей металлов от области фазовой диаграммы двухкомпонентной смеси СК CO₂ - растворитель, но не упоминается тот факт, что растворенная соль меняет фазовую диаграмму, т.е. это уже не двухкомпонентный раствор, а многокомпонентная система;
- 2) В диссертации обсуждается присутствие в получаемых прекурсорах солей значительного количества серы. Проводились ли эксперименты по установлению полноты промывки получаемого продукта осаждения от ДМСО?

Перечисленные замечания не снижают научной новизны и практической значимости, а также общего высокого качества диссертационной работы.

Заключение

Диссертационная работа Соколова И.Е. «Синтез наноразмерных сложных оксидов с использованием сверхкритического флюида CO₂» является завершенной научно-квалификационной работой, в которой автором решена актуальная научная задача, связанная с разработкой физико-химических основ и демонстрацией эффективности способа получения наноразмерных сложных оксидов переходных элементов с использованием сверхкритических флюидных технологий.

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.

Отзыв составил:

кандидат химических наук (02.00.15. – Кинетика и катализ)

заведующий Лабораторией «Сверхкритических флюидных технологий» ИОНХ РАН

Паренаго Ольга Олеговна



Диссертация Соколова И.Е и отзыв ведущей организации рассмотрены на заседании Секции «Неорганическая химия» Учёного Совета ИОНХ РАН, 24 октября 2024 года, протокол №5.

119991, г. Москва, Ленинский проспект д.31

Тел.: +7 (495) 9520787

E-mail: info@igic.ras.ru

Веб-сайт: www.igic.ras.ru