

Отзыв официального оппонента

доктора физико-математических наук

Соколова Виктора Ивановича

на диссертационную работу Мышкиной Александры Владимировны

**«НАНОЧАСТИЦЫ ОКСИДА ЦЕРИЯ С МОДИФИЦИРОВАННОЙ КИСЛОРОДНОЙ
НЕСТЕХИОМЕТРИЕЙ: СТРУКТУРА, ОПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА И
КАТАЛИТИЧЕСКАЯ АКТИВНОСТЬ»,**

**представленной на соискание ученой степени кандидата физико-математических наук
по специальности 1.3.8 Физика конденсированного состояния**

1. Актуальность темы исследования

Диссертационная работа Мышкиной А.В. посвящена экспериментальному исследованию взаимосвязи между физико-химическими свойствами наночастиц CeO_2 и проявляемой ими каталитической активностью. Актуальность работы обусловлена недостатком данных об особенностях формирования собственных и примесных дефектов в нанокристаллах CeO_2 , а также наличием в литературе противоречивых результатов о влиянии кислородной нестехиометрии образцов на проявляемые каталитические свойства. Изучение особенностей изменения кислородной нестехиометрии наночастиц CeO_2 при допировании редкоземельными ионами будет способствовать решению проблемы получения наночастиц CeO_2 с контролируемыми параметрами, что представляет собой важную прикладную задачу.

**2. Научная новизна диссертационной работы, ее теоретическая и практическая
значимость для дальнейшего развития науки**

В плане научной новизны полученных результатов в диссертации впервые исследованы наночастицы CeO_2 , допированные редкоземельными ионами Er^{3+} и Sm^{3+} , в биополимерных полисахаридных оболочках. Спектроскопические исследования образцов нанокристаллов CeO_2 позволили установить участие состояний с переносом заряда $\text{O}-\text{Ce}$ в электронных переходах, формирующих спектры поглощения и люминесценции трехвалентных редкоземельных ионов. Результаты изучения особенностей формирования полисахаридной оболочки на поверхности наночастиц показали, что органический полисахарид мальтодекстрин стабилизирует наночастицы CeO_2 посредством образования связей с гидроксильными группами на поверхности атомов церия.

Теоретическая и практическая значимость работы включает следующее:

- полученные экспериментальные результаты расширяют имеющиеся представления о процессах формирования дефектов в наночастицах CeO_2 при их допировании редкоземельными ионами Er^{3+} и Sm^{3+} ;
- установленные взаимосвязи между физико-химическими свойствами наночастиц CeO_2 и проявляемой ими каталитической активностью представляют собой научную основу для разработки новых материалов с управляемыми характеристиками для конкретных прикладных задач;
- анализ полученных закономерностей позволяет сформулировать рекомендации по получению наночастиц CeO_2 с контролируемыми параметрами и их аттестации спектроскопическими методами.

3. Общая характеристика работы

Диссертационная работа включает введение, пять глав с основными результатами, заключение, списка публикаций автора по теме диссертационной работы и списка цитируемой литературы. Объем диссертации составляет 99 страниц, включая 45 рисунков и 9 таблиц, список цитируемой литературы из 62 наименований.

Во введении диссертации отражены все необходимые положения, определяемые рекомендациями ВАК РФ, и включают обоснование актуальности темы, степень ее разработанности, цель и задачи работы, научную новизну, теоретическую и практическую значимость работы, методологию и методы исследования, выносимые на защиту положения, степень достоверности и апробацию результатов.

В **первой главе** диссертации рассмотрены особенности электронной структуры, оптических свойств и люминесценции диоксида церия. Проанализированы работы, посвященные описанию методов синтеза и модификации наночастиц диоксида церия, допированных редкоземельными ионами.

Во **второй главе** диссертации приведено описание технологии синтеза наночастиц CeO_2 , методы аттестации и исследования оптических свойств образцов, а также методики обработки полученных данных.

В **третьей главе** диссертации представлены результаты физико-химической характеристики синтезированных наночастиц CeO_2 . Аттестация наночастиц проводилась с применением методов элементного, рентгенофазового и электронно-микроскопического анализа. Результаты исследований подтверждают, что синтезированные образцы представляют собой наноразмерные кристаллы CeO_2 (около 3 – 5 нм), располагающиеся на поверхности полисахаридной цепи мальтодекстрина.

В четвертой главе диссертации представлены результаты систематического исследования электронной структуры и оптических свойств нанокристаллов CeO_2 при их допировании редкоземельными ионами Er^{3+} и Sm^{3+} . Для исследования использовались методы РФЭС, ИК-спектроскопии, КРС и фотолюминесцентной спектроскопии. Полученные результаты подтверждают, что нанокристаллы CeO_2 содержат долю ионов Ce^{3+} в узлах кристаллической решетки и соответствующую концентрацию кислородных вакансий (F-подобных центров). Показано, что спектр поглощения нанокристаллов CeO_2 определяется электронными переходами между валентной зоной и незаполненной 4f-орбиталью иона Ce^{4+} и определяет в CeO_2 полосу переноса заряда $\text{O}2\text{p}^6 \rightarrow \text{Ce } 4\text{f}^0$. При допировании наночастиц CeO_2 редкоземельными ионами (Er^{3+} , Sm^{3+}) происходит встраивание примесей в узлы кристаллической решетки как ионов замещения, что приводит к увеличению концентрации кислородных вакансий (F-подобных центров) для локальной компенсации заряда. Продemonстрировано, что возбуждение фотолюминесценции ионов Er^{3+} и Sm^{3+} , а также F-подобных центров идет за счет транспорта энергии через комплекс с переносом заряда $\text{O}2\text{p}^6 \rightarrow \text{Ce } 4\text{f}^0$.

Пятая глава диссертации посвящена исследованию каталитических свойств чистых наночастиц CeO_2 и наночастиц CeO_2 , допированных редкоземельными ионами Er^{3+} и Sm^{3+} . Для исследования каталитической активности наночастиц использовались спектрофотометрические методы анализа. Полученные результаты демонстрируют, что наночастицы CeO_2 способны имитировать функции биологических ферментов пероксидазы и оксидазы, причем введение допантов увеличивает каталитическую активность наночастиц. В работе предполагается, что изменение каталитической активности допированных нанокристаллов CeO_2 обусловлено изменением кислородной нестехиометрии образцов и, как следствие, увеличением концентрацией Ce^{3+} ионов и кислородных вакансий.

Основные замечания по работе

1. На Рис. 22 и Рис. 23 энергетические величины обозначены "длина волны (см^{-1})". Надо писать либо длину волны в нм, либо энергию в см^{-1} . Но в тексте энергетические величины указываются правильно. Например, на стр. 57 "полоса в области $1000\text{-}2000 \text{ см}^{-1}$ ".
2. В подписях на Рис. 24 и Рис. 25 размерность величины коэффициента поглощения α^2 указана в нм^{-2} . Эта величина всегда указывается в см^{-1} .

3. В тексте используется термин "запрещенная зона". Лучше писать и говорить о запрещенной щели.

Заключение

Высказанные замечания не влияют на общую положительную оценку работы, представленную диссертантом. Работа Мышкиной Александры Владимировны «Наночастицы оксида церия с модифицированной кислородной нестехиометрией: структура, оптические свойства и каталитическая активность» представляет собой завершённое научное исследование на актуальную тему. Сделанные в работе выводы и сформулированные защищаемые положения адекватны полученным результатам. Основные результаты исследований опубликованы в 13 научных статьях в рецензируемых научных журналах, определенных ВАК РФ и Аттестационным советом УрФУ, из них 12 проиндексированы в международных базах цитирования Scopus.

Представленная работа охватывает широкий круг вопросов, связанных с получением, аттестацией и исследованием оптических свойств нанокристаллы CeO_2 . Исследование взаимосвязи между физико-химическими свойствами наночастиц CeO_2 и проявляемой ими каталитической активностью открывает новые технологические возможности создания материалов на основе наночастиц CeO_2 с управляемыми характеристиками для конкретных прикладных задач.

Диссертация логично построена, ее структура и содержание соответствует целям исследования и паспорту специальности 1.3.8. Физика конденсированного состояния. На основании изучения текста диссертационной работы можно заключить, что цель работы достигнута, а сопутствующие ей задачи выполнены. Представленные в работе научные положения, выводы и рекомендации являются обоснованными и основываются на тщательных систематических экспериментальных исследованиях, обобщениях собственного материала и данных, имеющихся в литературе.

Диссертационная работа «Наночастицы оксида церия с модифицированной кислородной нестехиометрией: структура, оптические свойства и каталитическая активность» полностью соответствует требованиям п. 9 Положения о присуждении ученых степеней в УрФУ, предъявляемых к кандидатским диссертациям. Представляемая работа является завершённым квалификационным научным исследованием, выполненном на

актуальную тему, обладает научной новизной и практической значимостью, соответствует специальности 1.3.8. Физика конденсированного состояния, и ее автор, Мышкина Александра Владимировна, заслуживает присуждения ученой степени кандидата физико-математических наук по специальности 1.3.8. Физика конденсированного состояния.

Даю согласие на обработку персональных данных.

Официальный оппонент, главный научный сотрудник лаборатории оптики металлов Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института физики металлов имени М.Н. Михеева Уральского отделения Российской академии наук, доктор физико-математических наук по специальности 01.04.07 - Физика конденсированного состояния, старший научный сотрудник, адрес: 620219 г. Екатеринбург, Кировский район, ул. Софьи Ковалевской, д. 18, тел: (343) 378-37-85, e-mail: visokolov@imp.uran.ru.

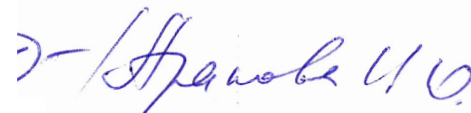


Соколов Виктор Иванович

Подпись Соколова В.И. заверяю



Ученый секретарь ИФМ УрО РАН



1 декабря 2022г.

