

ОТЗЫВ ОФИЦИАЛЬНОГО ОППОНЕНТА

кандидата физико-математических наук

Ивановских Константина Васильевича

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. Последнее определяется возможностью быстрого переключения валентных состояний церия с Ce^{4+} на Ce^{3+} . Ионы церия, в целом привлекают повышенное внимание исследователей в области физики и химии материалов для оптики, фотоники, электрохимических устройств, биомедицинских применений и проч. Актуальность работы в значительной степени 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 O–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 контролируруемыми параметрами и их аттестации спектроскопическими и микроскопическими методами.

3. Общая характеристика работы

Диссертационная работа состоит из введения, пяти глав, заключения, 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 представленных результатов и апробацию результатов работы.

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 , результаты их аттестации, а также техника и методика исследований 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 люминесцентной оптической спектроскопии. Полученные результаты хорошо демонстрируют, 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 $\text{O } 2p^6 \rightarrow \text{Ce } 4f^0$. 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. Продемонстрировано, что возбуждение фотолюминесценции ионов Er^{3+} и Sm^{3+} , а также F-подобных центров идет за счет транспорта энергии через комплекс с переносом заряда $\text{O } 2p^6 \rightarrow \text{Ce } 4f^0$.

Пятая глава диссертации посвящена исследованию каталитических свойств чистых наночастиц CeO_2 и наночастиц CeO_2 , допировании 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.

4. Основные замечания и вопросы по работе

1. К сожалению, не выдержано должное единообразие в представлении люминесцентных спектроскопических данных (спектры представлены местами в нанометрах, местами в электрон-вольтах).
2. Представляется в какой-то степени упущенной возможность измерить относительный световыход образцов CeO_2 и $\text{CeO}_2:\text{RE}^{3+}$ в сравнении с известными материалами (например, BGO) и определение корреляции с концентрацией допантов и размерностью частиц, условиями отжига и проч. Возможно такие работы планируются в будущем.
3. Не совсем ясен выбор допантов (Er^{3+} и Sm^{3+}) и ограниченность такого выбора. Рассматривались ли другие ионы? Представляется интересным со-допирование наночастиц, используя, например, известные сочетания $\text{Ce}^{3+}-\text{Tb}^{3+}$, $\text{Pr}^{3+}-\text{Yb}^{3+}$ и др., обеспечивающих передачу энергии и представляющих интерес для ряда задач в области фотоники.
4. Поскольку ионы самария могут проявлять состояния Sm^{2+} возникает вопрос о том, насколько исключены или в какой степени ожидается наличие таких состояний в исследуемых материалах? Известно, что РЗ ионы с переменной валентностью, такие как церий, празеодим, тербий, самарий, иттербий в результате фотоионизации могут проявлять состояния типа экситона, локализованного на примеси (impurity trapped exciton) или интервалентного переноса заряда (intervalence charge transfer state). Соответствующие состояния приводят к появлению широких полос поглощения в УФ и видимой части спектра, могут релаксировать, как излучательно, так и безызлучательно.
5. Хотелось бы увидеть более чёткое пояснение о принципах построения энергетических зонных схем (рис. 32 диссертации) в части расположения (локализации) основных 4f уровней относительно потолка валентной зоны.

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 и соответствуют 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. 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 Мышкиной А.В. «Наночастицы оксида церия с модифицированной кислородной нестехиометрией: структура, оптические свойства и каталитическая активность» полностью соответствует паспорту специальности 1.3.8. Физика конденсированного состояния и требованиям п. 9 Положения о присуждении ученых степеней в УрФУ, предъявляемых к кандидатским диссертациям. Представляемая работа является завершенным квалификационным научным исследованием, выполненном на актуальную тему, обладает научной новизной и практической значимостью, ее автор, Мышкина Александра Владимировна, заслуживает присуждения ученой степени кандидата физико-математических наук по специальности 1.3.8. Физика конденсированного состояния.

Ивановских Константин Васильевич
кандидат физико-математических наук,
заместитель директора по науке и инновациям

АО «Государственный научно-исследовательский
и проектный институт редкометаллической
промышленности» имени Н.П. Сажина (г. Москва)
25 ноября 2022 г.

Подпись Ивановских Константина Васильевича заверяю.
Директор АО «Государственный научно-исследовательский
и проектный институт редкометаллической
промышленности» имени Н.П. Сажина
Голиней Андрей Иванович

111524, г. Москва, ул. Электродная, д. 2. стр.1 (м. Шоссе Энтузиастов)
Тел. +7(495) 708-44-66

