

«УТВЕРЖДАЮ»

Директор ИСМАН
профессор, чл.-корр. РАН
М.И. Алымов

« 25 » апреля 2017 г.

ОТЗЫВ ВЕДУЩЕЙ ОРГАНИЗАЦИИ

Федерального государственного бюджетного учреждения науки
Института структурной макрокинетики и проблем материаловедения
Российской академии наук
на диссертационную работу Попкова Вадима Игоревича
«Формирование, строение и свойства нанокристаллического ортоферрита
иттрия», представленной на соискание ученой степени кандидата химических
наук по специальностям 02.00.21 (химия твердого тела) и 02.00.04 (физическая
химия)

На отзыв представлены:

– текст диссертационной работы на 140 страницах, включая 44 рисунка и 8 таблиц, библиографический список из 273 источников; диссертация содержит следующие разделы: введение, аналитический обзор (включает 3 раздела), экспериментальная часть, результаты и их обсуждение (включают 2 раздела), заключение и список литературы;

– автореферат диссертации на 20 страницах, включая список из 20 основных публикаций по теме диссертационной работы, из которых 8 статей в журналах, входящих в перечень изданий, рекомендованных ВАК РФ, и 12 публикаций в сборниках трудов международных и всероссийских научно-технических конференций.

Актуальность диссертационной работы заключается в установлении механизмов формирования нанокристаллов ортоферрита иттрия в зависимости от условий его получения и связи функциональных свойств кристаллов $YFeO_3$ с параметрами их (нано)структуры. Отсутствие таких данных препятствует

активному практическому применению материалов на основе нанокристаллических ортоферритов и, в частности, YFeO_3 . Хотя функциональные свойства YFeO_3 определяются условиями и методом синтеза нанокристаллов ортоферрита иттрия, их строением, размером кристаллитов и морфологическими особенностями наночастиц YFeO_3 , однако согласно анализу литературных данных, характер этих зависимостей в рамках рассматриваемой системы остается практически не исследованным. Таким образом, проведение научно-исследовательских работ в этой области является актуальным и своевременным, а полученные при этом результаты являются практически востребованными.

Научная новизна представленной работы состоит в определении механизмов формирования нанокристаллов ортоферрита иттрия $o\text{-YFeO}_3$ в различных условиях, а также в установлении связи морфологических особенностей и средних размеров нанокристаллов ортоферрита иттрия с их магнитными свойствами. В работе установлено, что формирование нанокристаллов ортоферрита иттрия с ромбической структурой в гидротермальных условиях ($T = 250\text{--}400^\circ\text{C}$, $p = 50$ МПа) происходит из рентгеноаморфных наногетерогенных агломератов в результате дегидратации иттрий- и железосодержащих компонентов и протекает без кристаллизации промежуточных фаз. В случае термической обработки соосажденных гидроксидов железа и иттрия формирование нанокристаллического $o\text{-YFeO}_3$ происходит при существенно более высокой температуре ($T = 690^\circ\text{C}$) преимущественно из рентгеноаморфного предшественника путем его дегидратации, которая не сопровождается кристаллизацией промежуточных фаз. При использовании прямого глицин-нитратного синтеза выявлено формирование нанокристаллов с ромбической и гексагональной структурой - $o\text{-YFeO}_3$ и $h\text{-YFeO}_3$, с размерами 25–40 нм и 8–15 нм соответственно, соотношение мольных долей и размеры которых, как показано в работе, определяются температурным режимом в волне горения, количеством образующихся газообразных продуктов реакции и наличием пространственных

ограничений. В случае термической обработки рентгеноаморфных продуктов глицин-нитратного горения показано, что образование нанокристаллов ромбического и гексагонального ортоферрита иттрия протекает через последовательность фазовых превращений $am\text{-YFeO}_3 \rightarrow h\text{-YFeO}_3 \rightarrow o\text{-YFeO}_3$, последнее из которых происходит при достижении нанокристаллами гексагонального ортоферрита иттрия критического размера 15 ± 2 нм. Установлено, что магнитные свойства нанокристаллов $o\text{-YFeO}_3$ в значительной степени зависят от метода и условий их получения: с уменьшением размера кристаллитов снижаются связанные со спиновой переориентацией эффекты. В частности, уменьшается значение величины остаточной намагниченности, а различие в морфологии частиц (пластинчатая и стержневидная) приводит к практически двукратному отличию в значениях коэрцитивной силы нанокристаллов с близкими значениями размеров кристаллитов. Таким образом, полученные в диссертационной работе результаты имеют высокую степень научной новизны и, как было показано в аналитическом обзоре, практически не освещены в известной автору работы научной литературе.

Практическая значимость результатов работы определяется установленными в работе особенностями и механизмами формирования нанокристаллов ортоферрита иттрия в различных условиях, на основании которых осуществляется разработка физико-химических подходов к конструированию наноструктурированных материалов на базе широкого класса ферритов редкоземельных элементов РЗЭ. Одним из наиболее важных результатов является установление механизма и условий формирования метастабильной гексагональной модификации ортоферрита иттрия, которые перспективны для получения различных метастабильных модификаций перовскитоподобных соединений, в том числе ферритов РЗЭ. Такие вещества и материалы на их основе обладают свойствами, не характерными для известных стабильных модификаций. Это указывает на целесообразность получения и исследования целого класса соединений и структур с ограниченной размерной устойчивостью, стабилизация которых в рамках предложенного метода

получения значительно расширит область практического применения материалов на их основе.

Основные результаты диссертации были апробированы в ходе выступления автора на 2 международных и 10 всероссийских конференциях. Материалы представленной работы опубликованы в форме 8 научных статей в российских и зарубежных рецензируемых журналах, входящих в перечень ВАК. Основное направление диссертационной работы было поддержано грантами Российского фонда фундаментальных исследования (РФФИ) № 13-03-12470-офи_м, 13-03-0088-а, 16-03-01056-а, 16-03-00532-а, 16-33-00345-мол_а (руководитель проекта), а также грантом Российского научного фонда № 16-13-10252.

Достоверность научных положений, результатов и выводов, приведенных в диссертационной работе, обеспечивается использованием в исследовании современного весьма широкого комплекса физико-химических методов анализа, в том числе взаимодополняющих методов, а также адекватной интерпретацией их результатов. Высокий уровень воспроизводимости экспериментальных данных и их сравнительно низкая статистическая погрешность свидетельствуют о достаточно высокой точности экспериментальных результатов для уверенного формулирования на их основе обобщающих выводов. В дополнение к этому в некоторых случаях экспериментально наблюдаемые явления дополнительно подкрепляются теоретическими расчетами, проводимыми на основании современных физико-химических представлений.

Рекомендации по использованию результатов и выводов диссертации заключаются в целесообразности осуществления научно-исследовательской деятельности в направлении изучения особенностей формирования размерно-стабилизированных оксидных нанокристаллов с метастабильной структурой и определения связанных с этим функциональных свойств материалов на их основе. Например, описанный в работе подход к получению метастабильных нанокристаллов ортоферрита иттрия в условиях глицин-нитратного горения и

термообработки может быть успешно применён к ортоферритам других РЗЭ и в целом к более широкому классу оксидных соединений. Интересным для практического использования является развитие метода растворного горения для получения наноструктурированных материалов с мезопористой микроструктурой, которые перспективны для применения в гетерогенном катализе, устройствах электроэнергетики, медицине и других областях промышленности.

По диссертационной работе Попкова Вадима Игоревича имеются следующие замечания:

В разделах автореферата «Актуальность» и «Теоретическое и практическое значение работы» автор допускает стилистические погрешности «...тесно связано со всё более нарастающей междисциплинарностью наук...» и общие фразы в избыточном количестве «являются научной основой для... открывает возможность к поиску... может привести к получению... откроет новые возможности практического применения».

Вместе с тем, в основном тексте диссертации на страницах 30–38 дана исчерпывающе научно обоснованная постановка задачи исследования, сформулированная стилистически безупречно. На её основе следовало написать указанные части автореферата.

Высказанные замечания не затрагивают научную ценность проведённого В.И. Попковым исследования и носят, скорее, характер пожеланий.

Заключение

Представленная к защите диссертация Попкова Вадима Игоревича «Формирование, строение и свойства нанокристаллического ортоферрита иттрия» имеет как научную, так и практическую ценность. Автореферат и публикации в научных изданиях подробно отражают содержание диссертационной работы. Выводы по диссертации являются полными, логичными и обоснованными.

Диссертация В.И. Попкова представляет собой научно-квалификационную работу, удовлетворяющую критериям Положения о

присуждении ученых степеней, утвержденного постановлением Правительства РФ от 24.09.2013 №842 (п. 9). В работе изложены новые научно-обоснованные подходы к получению нанокристаллического ортоферрита иттрия в условиях гидротермального синтеза, глицин-нитратного горения и термической обработки композиций различного химического состава, а также заложены физико-химические основы конструирования функциональных материалов на базе нанокристаллических ортоферритов РЗЭ. Автор заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальностям 02.00.21 (химия твердого тела) и 02.00.04 (физическая химия).

Диссертационная работа заслушана и обсуждена на тематическом семинаре ИСМАН «Материалообразующие процессы горения и взрыва» 25 апреля 2017 года (Протокол № 4/2017).

Председатель семинара,
Заместитель директора Института
по научной работе, к.ф.-м.н.

В.В. Грачев

Рецензент, г.н.с., д.х.н.

Н.М. Рубцов

Ученый секретарь ИСМАН, к.ф.-м.н.

О.К. Камынина

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки
Институт структурной макрокинетики и проблем материаловедения
Российской академии наук (ИСМАН)
Академика Осипьяна ул., д. 8, г. Черноголовка, 142432. Тел. 8 496 524 63 76.
Факс: 8 496 524 62 55, E-mail: isman@ism.ac.ru ,