

## О Т З Ы В

на автореферат диссертации Альмяшевой Оксаны Владимировны «ФОРМИРОВАНИЕ ОКСИДНЫХ НАНОКРИСТАЛЛОВ И НАНОКОМПОЗИТОВ В ГИДРОТЕРМАЛЬНЫХ УСЛОВИЯХ, СТРОЕНИЕ И СВОЙСТВА МАТЕРИАЛОВ НА ИХ ОСНОВЕ» на соискание ученой степени доктора химических наук по специальности 02.00.21 –химия твердого тела.

Рецензируемая работа посвящена новым, перспективным, активно развивающимся направлениям получения оксидных наноматериалов - методам гидротермального синтеза. Представленное комплексное фундаментальное исследование фокусируется на закономерностях образования, роста, структурных трансформаций наночастиц простых и сложных оксидов с привлечением современных физико-химических методов, включая накопление, систематизацию, обобщение экспериментальных данных, теоретическое осмысление полученных результатов. Применяемые экспериментальные подходы базируются на использовании методов «мягкой химии», преимущественно в водных средах при относительно невысоких температурах с получением слабоагломерированных наноразмерных частиц. Развитие этих методов позволяет значительно расширить круг оксидных материалов или повысить уровень характеристик известных, синтезировать нанокомпозиты со строением типа «ядро-оболочка». В качестве основных объектов исследования в настоящей работе были выбраны нанокристаллические оксиды циркония, титана, алюминия, хрома, железа и твердые растворы на основе системы ZrO<sub>2</sub> с оксидами иттрия, индия, гадолиния со шпинельной и перовскитоподобной структурой. Рассматриваемые материалы представляют особый практический интерес, благодаря высокой химической и термической стабильности.

В результате выполнения работы создана физико-химическая модель «реакционная среда – наноразмерные гетерофазные включения», объясняющая особенности структуры и морфологии продуктов фазообразования в нанокомпозитах, влияние пространственных ограничений в реакционной системе. Разработан новый способ стабилизации аморфного состояния оксидных матриц путём включения в них оксидных наночастиц. Выявлено, что основным условием быстрого формирования наночастиц с узким распределением по размерам, является сопряженность структуры в предзародышевом состоянии и образующихся нанокристаллов. Установлены физико-химические условия устойчивого существования метастабильных структурных модификаций диоксидов титана и циркония, полученных в гидротермальных условиях. Выявлена решающая роль структурной воды на стабилизацию псевдокубического диоксида циркония. Также получены другие важные результаты.

Рассматриваемая работа многогранна и, конечно, вызывает научную дискуссию. В качестве небольшой доли вопросов, возникающих при чтении, сформулируем следующее.

1. Представляется, что в ряде мест литературного обзора допущено терминологическое смешение «стационарности и равновесия». В частности, при рассмотрении методов получения наночастиц предложена классификация, в которой в качестве основных рассматриваются термодинамические факторы. И далее поясняется: «прежде всего, удаленность исходной системы от состояния равновесия» (?), величины и виды обобщенных термодинамических сил, наличие и интенсивность потоков вещества и энергии, в которых формируются наночастицы, в условиях стремления системы к стационарному состоянию. Но ведь, чем дальше система от равновесия, тем менее применимы термодинамические показатели.

2. В работе исследуется известный парадокс кристаллизации из растворов, при достаточно низких температурах тетрагонального оксида циркония t-ZrO<sub>2</sub>, стабильного выше 1100°C. Объяснениедается через присутствие кристаллизационной и «конституционной» воды,

приводящей к нерегулярному расположению анионов. К сожалению рисунков не приводится. А нельзя ли объяснить процесс кристаллизации через образование водородных связей в структуре, поддерживающих более высокую симметрию вокруг катионов циркония?

Давая общую оценку работе, следует признать, что диссертация соответствует пункту 9 Положения о присуждении ученых степеней, утвержденного постановлением Правительства РФ от 24.09.2013, №842. Результаты работы хорошо известны научной общественности. Это позволяет быть уверенным в том, что автор работы Альмяшева Оксана Владимировна достойна присуждения ученой степени доктора химических наук по специальности: 02.00.21 – «химия твердого тела».

Профессор Кафедры физической и неорганической химии, д.х.н.,

Кирик Сергей Дмитриевич, 02.00.01, 02.00.04

Сибирский федеральный университет, 660041 г. Красноярск, пр.Свободный 79.

Kiriksd@ya.ru, 8(3912)912848

18.02.18

 С.Д.Кирик

