

Отзыв

официального оппонента

на диссертационную работу **Альмяшевой Оксаны Владимировны**

«Формирование оксидных нанокристаллов и нанокомпозитов в гидротермальных условиях, строение и свойства материалов на их основе»,

представленную на соискание ученой степени доктора химических наук по специальности 02.00.21 – химия твердого тела

Представленная диссертационная работа посвящена разработке научных основ формирования оксидных наночастиц и нанокомпозитов в условиях «мягкой химии». Актуальность работы О.В. Альмяшевой определяется отсутствием единого физико-химического подхода, на основании которого было бы возможно вести направленный синтез наночастиц оксидов с определенными размерами, морфологией, структурой и свойствами. В качестве основных объектов исследования в настоящей работе были выбраны нанокристаллические простые оксиды M_nO_m ($M = \text{Zr, Ti, Al, Cr, Fe}$), твердые растворы на основе системы $\text{ZrO}_2\text{-A}_2\text{O}_3$ ($A = \text{Y, In, Gd}$), соединения со шпинельной и перовскитоподобной структурой, а так же гетерогенные системы на основе указанных выше оксидов. Материалы в рассматриваемых системах представляют интерес вследствие наличия комплекса важных для практического применения свойств, включающего высокую химическую и термическую стабильность, каталитическую активность и пр. Решение задач, поставленных в работе позволит значительно расширить круг получаемых из рассматриваемых оксидов материалов или повысить уровень характеристик известных материалов, например таких, как сорбенты, катализаторы и носители катализаторов, ферриты и др. Особый интерес представляет описание механизмов поведения неорганических наночастиц при образовании нанокомпозитов, в том числе и композиционных наночастиц, имеющих, например, строение типа «ядро-оболочка».

К числу **наиболее значимых результатов**, полученных Автором, следует отнести предложенную физико-химическую модель процесса образования новой фазы в условиях пространственных ограничений, позволяющую прогнозировать структуру формирующихся фаз. Автором показана решающая роль строения предзародышевых кластеров и соотношение размеров критических зародышей различного строения на механизм формирования нанокристаллов в условиях «мягкой химии», их структуру и характер распределения частиц по размерам. Предложены механизмы формирования наночастиц простых оксидов в условиях гидротермального синтеза. Установлен механизм формирования наночастиц переменного состава типа «кристаллическое ядро – аморфная оболочка» в гидротермальных условиях. Показана решающая роль структурной преемственности между исходным состоянием реакционной системы и конечным продуктом, а также пространственного сопряжения компонентов системы на формирование сложных оксидов в условиях «мягкой химии».

Предложен способ получения катализаторов окисления на основе композиционного материала «нанокристаллы ZrO_2 – аморфный Al_2O_3 » по ряду характеристик, превосходящих применяемые в настоящее время Pt-Pd-катализаторы. Показана и обоснована эффективность получения нанокристаллов сложных оксидов, в частности $CoFe_2O_4$, при использовании микрореакторной технологии. На основании результатов проведенных исследований получено 3 патента РФ, что свидетельствует не только о научной, но о практической значимости работы.

Альмяшевой О.В. был использован комплекс взаимодополняющих современных методов физико-химического анализа. В частности, процессы формирования наноматериалов и их физико-химические свойства исследовали с использованием методов рентгеновской дифракции (рентгенофазовый анализ, высокотемпературная рентгеновская дифрактометрия, малоугловое рентгеновское рассеяние), растровой и просвечивающей электронной микроскопии; рентгеноспектрального микроанализа; динамического светорассеяния; ядерного магнитного резонанса, ИК-Фурье спектроскопии, мёссбауэровской спектроскопии, комплексного термического анализа (в т. ч. совмещенного с масс-спектрометрическим определением состава газообразных продуктов), калориметрии теплового потока при повышенном давлении, низкотемпературной адсорбции азота. Исследовалась каталитическая и биологическая активность полученных материалов. Следует обратить внимание на то, что методология исследования строения и свойств наноразмерных объектов базировалась на принципе использования комплексного подхода к выбору методов, которые взаимно дополняют и корректируют данные, получаемые каждым из этих методов, а также на формировании выводов о поведении вещества на основании изучения не отдельно взятого объекта, а на основе исследовании совокупности объектов с направленно варьируемым составом, строением, размерными параметрами, предъисторией. Использование такого подхода обеспечивает достоверность полученных экспериментальных результатов, корректность и обоснованность сделанных выводов.

Диссертационная работа изложена на 362 страницах машинописного текста, иллюстрирована 207 рисунками и 39 таблицами. Список цитируемой литературы содержит 989 ссылок. Работа состоит из введения, четырех основных глав, заключения, основных выводов и списка цитируемой литературы.

Во **введении** обоснована актуальность работы, сформулированы цели и задачи, отмечена новизна и практическая значимость, приведены положения, выносимые на защиту.

Первая глава посвящена краткому обзору методов получения и особенностям формирования оксидных наноструктур. Предложена классификация методов получения наночастиц. В качестве основных, классифицирующих факторов в работе рассматриваются термодинамические факторы, прежде всего, удаленность исходной системы от состояния равновесия (величины и виды обобщенных термодинамических сил), а также наличие и интенсивность потоков вещества и энергии, в которых формируются наночастицы в условиях

стремления системы к стационарному состоянию. Кроме этого, в качестве классифицирующих использованы и кинетические факторы, учитывающие агрегатное и структурное состояние исходной реакционной системы, фиксирующее роль катализаторов и граничных поверхностей, на которых могут формироваться наноструктуры. Особое внимание уделено особенностям формирования наноструктур дегидратацией гидроксидов.

Во **второй главе** рассматриваются процессы формирования нанокристаллов простых и сложных оксидных соединений в системах $MO_n-M'O_m-H_2O$ (M, M' - Zr, Ti, Al, Fe, Cr, Y, In, Gd, Co, Mg, Si).

Проведен термодинамический анализ и экспериментальное исследование процесса формирования простых оксидов в условиях гидротермального синтеза. Сравнение описанных результатов исследования процесса формирования нанокристаллических частиц ZrO_2 , TiO_2 , Al_2O_3 , Fe_2O_3 , Cr_2O_3 при дегидратации гидроксидов в гидротермальных условиях позволило Автору заключить, что основным условием, определяющим быстрое формирование оксидных наночастиц с узким распределением по размерам, является наличие генетической преемственности структуры вещества в предзародышевом состоянии и структуры образующихся нанокристаллов. А возможность относительно устойчивого существования оксидных наночастиц ZrO_2 , TiO_2 , Al_2O_3 , Fe_2O_3 , Cr_2O_3 в метастабильной структурной форме определяется величиной отношения мольных объёмов метастабильной и равновесной модификаций фаз. Относительно стабильное существование наночастиц диоксида циркония в неравновесной структурной модификации наблюдается вследствие локализации воды в структуре наночастиц, стабилизирующей тетрагональную модификацию нанокристаллического диоксида циркония.

Описан процесс формирования наночастиц со строением «кристаллическое ядро - аморфная оболочка» в системе $ZrO_2-M_2O_3$ ($M=Y, In, Gd$), который является следствием агрегативного механизма формирования наночастиц при дегидратации гидроксидов со слоистой структурой в гидротермальных условиях, резкого изменения пределов растворимости компонентов при переходе от квазидвумерного состояния к трехмерным структурам и сегрегации выделяющегося при этом компонента в виде рентгеноаморфной оболочки.

На основании сравнительного анализа результатов по изучению процессов фазообразования в системах $MgO-Fe_2O_3-H_2O$, $CoO-Fe_2O_3-H_2O$, $Y_2O_3-Fe_2O_3-H_2O$, $MgO-SiO_2-H_2O$ сделано заключение о том, что решающее влияние на скорость формирования сложных оксидов, в том числе гидросиликатных наносвитков со структурой хризотила, в условиях «мягкой химии» оказывает структурная преемственность между исходным состоянием реакционной системы и конечным продуктом, а также наличие пространственного сопряжения реагентов в реакционной системе.

Третья глава посвящена анализу процессов формирования оксидных нанокомпозитов.

Рассмотрены процессы формирования оксид-оксидных, углерод-оксидных наноконкомпозитов и композитов на основе наночастиц, распределенных в полимерной матрице.

На основании полученных результатов предложена термодинамическая модель фазообразования в системе с пространственными ограничениями, позволяющая теоретически описать экспериментально наблюдаемые особенности фазообразования в наноконкомпозитах типа реакционная среда – наноразмерные гетерофазные включения.

В четвертой главе рассмотрены свойства и возможные области применения оксидных наноструктур.

Показало, что на настоящий момент наиболее перспективным представляется использование наноразмерных частиц в виде порошков, дисперсий в жидких или твердых средах (наножидкостей и наноконкомпозитов), полученных при относительно низких температурах, позволяющих сохранить размер частиц в нанометровом диапазоне, следовательно, сохранить и особенности структуры, свойств и поведения наноразмерных объектов. Повышение температуры сверх определенного граничного значения приводит с одной стороны к консолидации нанопорошков в компактный материал, а с другой – к активному перекристаллизационному росту нанокристаллов, приводящему к потере всех особенностей поведения наноструктурированных материалов. В таком случае перспективным направлением создания консолидированных наноструктурированных материалов может быть использование двух- и более фазных композиций, в которых эти фазы служат барьером для переноса вещества между одноименными наночастицами, блокируя тем самым перекристаллизационную дегградацию наноматериала, или применение наночастиц со структурой типа «ядро – оболочка».

К тексту диссертационной работе имеются следующие вопросы и замечания:

1. В чем разница между используемыми Автором терминами «предзародышевый центр» и «зародыш»?

2. Какие экспериментальные данные подтверждают наличие упоминаемых в работе «предзародышевых кластеров»?

3. Утверждение об образовании наноструктур «ядро-оболочка» на основе систем $ZrO_2-M_2O_3$ ($M=Y, In, Gd$) и $ZrO_2-Fe_2O_3$ имело бы более основательную доказательную базу при привлечении данных просвечивающей электронной микроскопии.

4. Из текста работы не ясно, имеются ли у Автора доказательства предложенного механизма образования наночастиц типа «ядро-оболочка» при дегидратации соосаждённых гидроксидов в гидротермальных условиях, или этот механизм следует рассматривать как гипотезу?

5. Автор не приводит экспериментальных доказательств выстраивания наночастиц диоксида циркония в виде кубической решётки при образовании наноконкомпозита $ZrO_2-Al_2O_3$, что делает построение модели, на основании которой Автор объясняет стабилизацию аморфного состояния оксида алюминия, недостаточно обоснованной?

Общая оценка работы. Тема диссертационной работы соответствует специальности 02.00.21 – химия твердого тела, а изложенный материал и полученные результаты соответствуют паспорту этой специальности. В целом совокупность полученных автором результатов и выводов позволяет говорить о разработанном научном подходе, на основании которого можно вести направленный гидротермальный синтез наноструктурированных материалов с заданными свойствами, что является научным достижением в области разработки физико-химических представлений о формировании наноструктур различного состава и строения.

Автореферат автора отражает содержание работы. Приведенные выводы следуют из полученных в диссертации результатов.

Представленный в работе материал отражен в 147 работах, включая 67 статей (в том числе 61 статья в рецензируемых отечественных и международных научных журналах, рекомендованных перечнем ВАК, из них 49 – опубликованы после защиты диссертации на соискание ученой степени кандидата наук), 77 тезисов докладов на научных конференциях и 3 патента РФ.

В целом, по своей актуальности, научной новизне и практической значимости представленная диссертационная работа отвечает всем требованиям п. 9 «Положения о порядке присуждения ученых степеней», утвержденного постановлением Правительства РФ от 24.09.2013 № 842 с изменениями от 21 апреля 2016 г. № 335, а ее автор – Альмяшева Оксана Владимировна заслуживает присуждения ученой степени доктор химических наук по специальности 02.00.21 – химия твердого тела.

05.03.2018

Официальный оппонент, член-корреспондент РАН,
доктор технических наук по специальности 05.16.06 – порошковая металлургия и композиционные материалы,
профессор по кафедре физики прочности,
ВРИО директора ФГБУН Институт структурной макрокинетики и проблем материаловедения им. А.Г. Мерджанова РАН (ИСМАН)

 Альмов Михаил Иванович

Почтовый рабочий адрес: 142432, Россия, г. Черноголовка, Московская область,
ул. Академика Осипьяна, д.8
Телефон: мобильный +7 903-755-7594
рабочий: +7 (49652) 46376
Электронная почта: director@ism.ac.ru

Подпись М.И. Альмова заверяю:

ученый секретарь
к. ф. - м. н. О. К. Альмяшева



03. 2018

Сведения об официальном оппоненте

по диссертации Альмяшевой Оксаны Владимировны

«Формирование оксидных нанокристаллов и нанокompозитов в гидротермальных условиях,
строение и свойства материалов на их основе»

по специальности 02.00.21 – химия твердого тела

на соискание ученой степени доктора химических наук

Фамилия, Имя, Отчество	Альмов Михаил Иванович
Гражданство	РФ
Ученая степень	доктор технических наук по специальности 05.16.06 – порошковая металлургия и композиционные материалы
Учёное звание	член-корреспондент РАН
Место работы:	
Почтовый индекс, адрес, web-сайт, электронный адрес организации	142432, Россия, г. Черноголовка, Московская область, ул. Академика Осипьяна, д.8 http: www.ism.ac.ru e-mail: director@ism.ac.ru
Полное наименование организации в соответствии с уставом	Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт структурной макрокинетики и проблем материаловедения им. А.Г. Мерджанова Российской академии наук (ИСМАН)
Должность	ВРИО директора
Публикации по теме диссертации (специальность 02.00.21 – химия твердого тела)	
1. Ковалев Д.Ю., Вадченко С.Г., Рогачев А.С., Аронин А.С., Альмов М.И. Динамическая рентгенография перехода аморфного сплава TiCu в кристаллическое состояние // Доклады Академии Наук. 2017. Т. 473. № 1. С. 28-31.	
2. Гнедовец А.Г., Анкудинов А.Б., Зеленский В.А., Трегубова И.В., Альмов М.И. Процессы самоорганизации и синтез наноструктурированных микрочастиц серебра в растворах AgNO ₃ с изменяемыми значениями pH // Доклады Академии Наук. 2017. Т. 474. № 6. С. 703-706.	
3. Альмов М.И., Рубцов Н.М., Сеплярский Б.С., Зеленский В.А., Анкудинов А.Б. Получение и исследование наночастиц железа, защищенных оксидной пленкой // Неорганические материалы. 2017. Т. 53. № 9. С. 929-933.	
4. Alutov M.I., Milyaev I.M., Yusupov V.S., Milyaev A.I. Nanocrystalline hard magnetic materials // Advanced Materials and Technologies. 2017. № 2. С. 10-18.	
5. Петракова Н.В., Баринов С.М., Евстратов Е.В., Альмов М.И., Ашмарин А.А., Шворнева Л.И., Егоров А.А., Куцев С.В. Уплотнение нанопорошков гидроксипатита с применением гидростатического прессования // Материаловедение. 2016. № 11. С. 35-41.	
6. Альмов М.И., Евстратов Е.В., Анкудинов А.Б., Зеленский В.А., Голосова О.А., Колобова А.Ю. Получение, структура и свойства пористых материалов на основе титана // Физика и химия обработки материалов. 2015. № 6. С. 70-75.	
7. Первухин Л.Б., Альмов М.И., Сайков И.В., Капустин Р.Д., Первухина О.Л., Петров Е.В. Компактирование взрывом керамических // Письма о материалах. 2015.	

Т. 5. № 1 (17). С. 57-60.
8. <i>Бажин П.М., Столин А.М., Алымов М.И., Чижиков А.П.</i> Особенности получения длинномерных изделий из керамического материала с наноразмерной структурой методом СВС-экструзии // Перспективные материалы. 2014. № 11. С. 73 -80.
9. <i>Столин А.М., Бажин П.М., Алымов М.И.</i> Получение наноструктурных композиционных керамических материалов и изделий в условиях сочетания процессов горения и высокотемпературного деформирования (СВС-экструзия) // Российские нанотехнологии. 2014. Т. 9. № 9-10. С. 6-18.
10. <i>Алымов М.И.</i> Консолидированные порошковые наноматериалы (обзор) // Авиационные материалы и технологии. 2014. № S4. С. 34 -39.
11. <i>Алымов М.И., Первухин Л.Б., Рогачев А.С., Первухина О.Л., Сайков И.В.</i> Комбинирование СВС и ударно-волнового компактирования для получения композиционных материалов // Письма о материалах. 2014. Т. 4. № 3 (15). С. 153-158

доктор технических наук
 профессор, член-корреспондент РАН
 ВРИО директора Федерального государственного
 бюджетного учреждения науки
 Института структурной макрокинетики
 и проблем материаловедения им. А.Г. Мержанова
 Российской академии наук (ИСМАН)

М.И. Алымов

Подпись М.И. Алымова подтверждаю.

Ученый секретарь ИСМАН
 к.ф.-м.н.



О.К. Камынина