

## ОТЗЫВ

официального оппонента на диссертацию 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

**Актуальность** темы диссертационной работы О.В.Альмяшевой не вызывает сомнений. Это связано с высокой научной и практической значимостью исследований наноматериалов и нанотехнологий, что определяется возможностью изменения структуры и свойств веществ с уменьшением размера частиц. Из большого числа методов синтеза наноматериалов О.В.Альмяшева обоснованно выбрала в качестве основного один из методов «мягкой химии» - гидротермальный метод в широкой области изменения температур (до 773 К) и давлений (до 70 МПа), позволяющий получать слабо агломерированные наноразмерные частицы, со структурой часто отличной от структуры макроразмерных частиц. Однако до настоящего времени не существует единого физико-химического подхода, на основании которого было бы возможно вести направленный синтез наночастиц оксидов с определенными размерами, морфологией, структурой и свойствами. Еще меньше определенности в описании механизмов поведения неорганических наночастиц при образовании нанокомпозитов, в том числе и композиционных наночастиц, имеющих, в частности, строение типа «ядро-оболочка». Поэтому большое значение приобретает комплексное исследование закономерностей образования, роста, структурных трансформаций наночастиц простых и сложных оксидов металлов с привлечением современных физико-химических методов. Важными этапами таких фундаментальных исследований являются накопление, систематизация, обобщение экспериментальных данных и теоретическое описание полученных знаний, чему и посвящена диссертационная работа О.В.Альмяшевой.

В качестве основных объектов исследования диссертантом были выбраны нанокристаллические простые оксиды  $M_nO_m$  ( $M = Zr, Ti, Al, Cr, Fe$ ), твердые растворы на основе оксидов целого ряда металлов  $ZrO_2-A_2O_3$  ( $A=Y, In, Gd$ ), соединения со шпинельной и перовскитоподобной структурой, а так же гетерогенные системы на основе указанных выше оксидов. Материалы в рассматриваемых системах представляют особый интерес из-за наличия комплекса важных для **практического применения** свойств, включающего высокую химическую и термическую стабильность, каталитическую активность и пр. То есть рассматриваемые в диссертационной работе объекты исследования перспективны для получения наноматериалов, включая нанокомпозиты, с новыми и улучшенными функциональными

характеристиками. Вместе с тем, недостаточная разработанность физико-химических представлений о формировании наноструктур в условиях широко применяемого метода «мягкой химии» лишний раз подчеркивает **актуальность** данного исследования.

Теоретическая и практическая значимость работы определяется тем, что в ходе ее выполнения разработаны физико-химические основы формирования в гидротермальных условиях нанокристаллов ряда простых и сложных оксидов, что позволит получать материалы с заданными структурой, морфологией и свойствами. Предложена физико-химическая модель, позволяющая прогнозировать строение фаз, образующихся в условиях пространственных ограничений. Показана перспективность использования наночастиц и нанокомпозитов на основе изученных систем в качестве катализаторов

окисления, в медицине, оптике, в качестве порошков для применения в теплотехнике, для конструкционной и функциональной керамики. В частности, разработана методика 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. Предложен эффективный метод получения нанокристаллов сложных оксидов, в частности  $CoFe_2O_4$ , с использованием микрореакторной технологии.

Цель данной работы сформулирована достаточно обще и в то же время весьма четко:

- **целью** работы является разработка научных основ формирования оксидных наночастиц и нанокомпозитов в условиях «мягкой химии».

Для достижения данной цели следовало решить следующие основные **задачи**:

.- определение особенностей формирования нанокристаллов простых оксидов при дегидратации гидроксидов в гидротермальных условиях;

.- определение механизмов формирования нанокристаллов на основе оксидных твердых растворов в ходе гидротермальной обработки соосажденных гидроксидов, в том числе механизма самоорганизации наночастиц переменного состава в виде структур «кристаллическое ядро – аморфная оболочка»;

- определение механизмов формирования нанокристаллов двойных оксидов со шпинеле- и перовскиподобной структурами при их синтезе методами «мягкой химии»;

.- определение влияния состояния исходных веществ на формирование наносвитков со структурой хризотила;

- выявление особенностей процессов фазообразования в системах с наноразмерными пространственными ограничениями и определение условий

формирования и свойств оксидных нанокompозитов со структурой «аморфная матрица - нанокристаллические включения»;

- определение особенностей формирования, строения и свойств нанокompозитов типа «полимерная матрица – наноразмерные оксидные включения»;

- определение влияние наноразмерного характера оксидных частиц реагентов на особенности протекания и механизмы твердофазных химических реакций с участием указанных частиц;

- определение свойств полученных наноструктур и анализ перспективы их применения.

Поставленные в диссертационной работе задачи были решены с использованием как широкого круга экспериментальных методов, так и методов термодинамического моделирования. Теснейшее сочетание экспериментальных и расчетных методов – **несомненное достоинство** работы О.В. Альмяшевой.

Диссертация состоит из «Содержания» (стр. 2-4), краткого «Введения» (стр. 5 – 10), в котором изложены традиционные аспекты диссертации: актуальность темы, научная новизна и практическая значимость полученных результатов, личный вклад автора, методология и методы исследования, основные результаты и положения, выносимые на защиту; главы 1 (стр. 11 – 18), в которой достаточно кратко изложены «Методы получения и особенности формирования наноструктур»; очень обширная по объему и содержащейся в ней информации глава 2 (стр. 19 – 195) «Формирование оксидных нанокристаллов в системах  $MO_n - M'O_m - H_2O$ »; меньшая по объему, но не по важности содержащегося в ней материала глава 3 (стр. 196 – 255) «Формирование оксидных нанокompозитов»; и заключительная глава 4 (стр. 256 – 294) «Свойства и применение оксидных наноструктур». Раздел «Заключение и выводы» занимает менее 2 страниц (стр. 294 – 295), его содержание соответствует заглавию раздела. Диссертация изложена на 362 страницах машинописного текста, иллюстрирована 203 рисунками, 39 таблицами, список литературы состоит из 989 ссылок.

Результаты диссертационной работы получены **лично** диссертантом, а также при выполнении успешно защищенных двух кандидатских диссертаций аспирантами, руководителем которых была О.В. Альмяшева.

Работа хорошо апробирована. По материалам диссертации опубликовано 47 научных статей (все они опубликованы после защиты О.А. Альмяшевой кандидатской диссертации в 2007 году). Из этих статей: 3 – в ведущих иностранных журналах с высокими импакт-факторами (например, Journal of Nanopartical Research, I.F.=2.38), 33 – в отечественных научных журналах, индексируемых Web of Science (Журнал общей химии, Журнал

прикладной химии, Журнал неорганической химии, Неорганические материалы, Доклады Академии Наук. Химия) 11 статей (в том числе обзорных) в научном журнале «Наносистемы: математика, физика, химия», который с 2016 года также индексируется Web of Science. Также получено 3 патента Российской Федерации, сделано большое количество научных докладов (77) на представительных Международных и Всероссийских научных конференциях. Эти работы хорошо известны как российским, так и зарубежным исследователям в области химии твердого тела, физической и неорганической химии.

Высокая **практическая значимость** диссертационной работы О.В. Альмяшевой помимо наличия трех Патентов РФ подтверждена также тем фактом, что исследования выполнены при финансовой поддержке: Федеральной целевой программы «Исследования и разработки по приоритетным направлениям развития научно-технологического комплекса России на 2007-2012 годы (ГК № 16.516.11.6073); Российского научного фонда (проект № 16-13-10252), Российского фонда фундаментальных исследований (проекты 16-03-00532-а, 15-08-03238-а, 13-08-01207-а, 13-03-12470-а, 13-03-00888-а); Российской академии наук (в рамках программ Президиума РАН «Разработка методов получения химических веществ и создание новых материалов» и «Основы фундаментальных исследований нанотехнологий и наноматериалов».

Рассмотрим подробно содержание отдельных глав и связь приведенных результатов с защищаемыми положениями диссертации.

В Главе 1 «Методы получения и особенности формирования оксидных наноструктур» в сжатой форме изложена методология исследования строения и свойств наноразмерных объектов, Она базируется 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 исследования совокупности объектов с направленно варьируемым составом, строением, размерными параметрами, предысторией. Процессы формирования наноматериалов и их физико-химические свойства исследовали с использованием следующих экспериментальных методов: методы рентгеновской дифракции (рентгенофазовый анализ, высокотемпературная рентгеновская дифрактометрия, малоугловое рентгеновское рассеяние); растровая и просвечивающая электронная микроскопия; рентгеноспектральный микроанализ; динамическое светорассеяние; ядерный магнитный резонанс; ИК-Фурье спектроскопия; мессбауэровская спектроскопия; комплексный термический анализ (в том числе совмещенный с масс-спектрометрическим определением состава газообразных продуктов),

калориметрия теплового потока при повышенном давлении; низкотемпературная адсорбция азота; анализ каталитической активности; анализ биологической активности. Применение столь широкого круга методов исследования как полученных наноматериалов, так и процессов образования наноматериалов методами «мягкой химии» подтверждают **высокую достоверность** полученных результатов и сделанных выводов.

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. Большое внимание уделено особенностям формирования наноструктур дегидратацией гидроксидов.

Глава 2 «Формирование оксидных нанокристаллов в системах  $MO_n - M'O_m - H_2O$ » ( $M$  и  $M'$  – ( Zr, Ti, Al, Fe, Cr, Y, In, Gd, Co, Mg, Si) очень обширна (стр. 19 – 195, содержит 133 рисунка)) и включает в себя основную часть материалов диссертации.

По составу образующихся частиц все превращения подразделены на четыре группы. Это превращения, приводящие к образованию:

- нанокристаллов на основе простых оксидов;
- нанокристаллических твердых растворов на основе простых оксидов;
- сложных оксидов, включая их твердые растворы;
- оксидных нанокомпозитов.

Первым этапом анализа превращений является **термодинамический анализ**, определяющий условия, в которых возможно протекание рассматриваемых превращений, и величины их движущих сил.

В Разделе 2.1 «Процессы зародышеобразования и формирование нанокристаллов» на основании рассмотрения научной литературы и собственных расчетов диссертант приходит к заключению: - так как в исходных многокомпонентных фазах могут существовать кластеры не только различной морфологии и строения, но и состава, то при фазообразовании в таких средах путем агрегации кластеров должно наблюдаться большое разнообразие образующихся структур, например, возможна эвтектическая кристаллизация.

В Разделе 2.2 рассмотрены процессы дегидратации соответствующих аморфных гидроксидов: оксигидроксида циркония  $ZrO(OH)_2$ ;  $Ti(OH)_4$ ;

Al(OH)<sub>3</sub>; Fe(OH)<sub>3</sub> с образованием нанокристаллов простых оксидов в гидротермальных условиях в диапазоне значений температуры и давления, установленных на основании осуществленных диссертантом расчетов.

Было установлено:

- Основным фактором, влияющим на процесс формирования наноструктур на основе диоксида циркония с определенной морфологией в гидротермальных условиях является предыстория исходных веществ. Структурные превращения:



протекающие в области температур 200-700°C без увеличения размеров кристаллитов могут рассматриваться как химические реакции дегидратации. Это подтверждает роль воды в нанокристаллах, как стабилизатора неравновесной при низких температурах тетрагональной полиморфной модификации диоксида циркония. Увеличение количества *m*-ZrO<sub>2</sub> в области температур 800-1100°C связано, по мнению диссертанта, с процессом массопереноса от неравновесных структурных форм диоксида циркония к равновесной в данной температурной области *m*-ZrO<sub>2</sub>. Подтверждением подобного механизма трансформации *t*-ZrO<sub>2</sub>→*m*-ZrO<sub>2</sub> при температурах 800-1100°C является активный рост кристаллов в данном температурном диапазоне, приводящий к увеличению их размеров от ~20 нм до 50-80 нм.

- В отличие от образования нанокристаллов диоксида циркония, в случае формирования той или иной структурной модификации нанокристаллического диоксида титана определяется термодинамической предпочтительностью данной модификации, зависящей от размеров кристаллической частицы. При этом для частиц малых размеров характерно образование модификации анатаза, которая превращается в структуру рутила при увеличении размера частиц выше определенного значения.

- Отсутствие структурной близости гидроксида предшественника (γ-AlOOH) и образующегося α-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> определяет механизм формирования нанокристаллов оксида алюминия, приводящий к широкому распределению нанокристаллов α-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> по размерам.

- Несмотря на потенциальную возможность формирования наночастиц оксида железа (III) в различных структурных модификациях, в гидротермальных условиях при дегидратации аморфного гидроксида железа образуются нанокристаллы α-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

Увеличение доли кристаллического оксида железа (III) при гидротермальной обработке аморфного гидроксида железа (III) определяется, в основном, процессом массопереноса вещества от аморфной фазы к кристаллическим частицам α-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

- Независимо от условий гидротермальной обработки гидроксида хрома формируются кристаллы  $\alpha\text{-Cr}_2\text{O}_3$  с узким распределением частиц по размерам, являющиеся монокристаллическими, т.е. не образующими при синтезе в гидротермальных условиях прочных агломератов.

Приведенные выше результаты по формированию нанокристаллических простых оксидов при дегидратации гидроксидов в гидротермальных условиях позволили диссертанту сделать ряд обоснованных заключений:

- 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.

- Сравнение полученных в работе экспериментальных данных о возможности относительно устойчивого существования оксидных наночастиц  $\text{ZrO}_2$ ,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  в метастабильной структурной форме с данными о термодинамических характеристиках процессов их формирования с учетом зависимости отношения средних значений поверхностной энергии от отношения мольных объемов фаз и данных о мольных объемах этих фаз показало, что параметром, позволяющим прогнозировать возможность влияния размерного фактора на термодинамическую стабилизацию метастабильной структурной модификации, является величина отношения мольных объемов 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.

В Разделе 2.3. При рассмотрении процессов образования нанокристаллов на основе оксидных твердых растворов в гидротермальных условиях было установлено:

- При формировании наночастиц переменного состава в системах  $\text{ZrO}_2\text{-Gd}_2\text{O}_3\text{-H}_2\text{O}$ ;  $\text{ZrO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3$  и  $\text{ZrO}_2\text{-In}_2\text{O}_3$  в гидротермальных условиях образуются наночастицы со структурой типа «ядро-оболочка». Причем кристаллическое ядро (кристаллы на основе  $c\text{-ZrO}_2$  ( $\text{Gd}_2\text{O}_3$ )) и аморфная оболочка, обогащенная  $\text{Gd}_2\text{O}_3$ . Увеличение толщины оболочки у наночастиц переменного состава коррелирует с уменьшением размера кристаллита («ядра» наночастицы).

Аналогичное исследование процесса образования наночастиц переменного состава было проведено в системах  $\text{ZrO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3$  и  $\text{ZrO}_2\text{-In}_2\text{O}_3$ . В этих системах также было обнаружено формирование наночастиц со строением типа «кристаллическое ядро» на основе  $c\text{-ZrO}_2$  ( $\text{Y}_2\text{O}_3$  или  $\text{In}_2\text{O}_3$ ) –

и аморфная оболочка, обогащенная оксидом иттрия, индия». При дегидратации соосажденных гидроксидов в системах  $ZrO_2-M_2O_3-H_2O$  в гидротермальных условиях формируются нанокристаллы твердых растворов  $c-ZrO_2(Y_2O_3)$  и  $c-ZrO_2(Gd_2O_3)$  тогда, как в случае системы  $ZrO_2-In_2O_3-H_2O$  смесь нанокристаллов  $c-ZrO_2(In_2O_3)$  и  $m-ZrO_2$ , хотя в рассматриваемом диапазоне параметров синтеза, в соответствии с диаграммами состояния данных систем, устойчивой структурной модификацией диоксида циркония является  $m-ZrO_2$ . Дополнительное стабилизирующее действие на флюоритоподобную модификацию наночастиц на основе диоксида циркония оказывает изоморфное замещение ионов  $Zr^{4+}$  на ионы  $M^{3+}$  ( $M - Y, In, Gd$ ), приводящее к генерации дефектов в анионной подрешетке, стабилизирующих структуру  $c-ZrO_2$ .

Проведенные исследования подтверждают тот факт, что формирование наночастиц со строением «кристаллическое ядро - аморфная оболочка» является следствием агрегативного механизма формирования наночастиц при дегидратации гидроксидов 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.

В Разделе 2.4 рассмотрены процессы образования нанокристаллов на основе сложных оксидов в гидротермальных условиях, в частности, соединений со структурой шпинели ( $CoFe_2O_4$  и  $MgFe_2O_4$ ), и со структурой перовскита ( $YFeO_3$  и  $LaFeO_3$ ). В случае  $CoFe_2O_4$  при гидротермальной обработке соосажденных гидроксидов кобальта и железа нагрев осуществлялся двумя различными способами: микроволновым нагревом непосредственно гидротермального раствора и косвенным нагревом через стенки автоклава.

Особенностью фазообразования при синтезе нанокристаллического  $CoFe_2O_4$  является существенно более высокая скорость процесса в случае использования микроволнового нагрева. Интересно отметить, что окончательный размер кристаллитов  $CoFe_2O_4$  не зависимо от способа и продолжительности гидротермальной обработки остается приблизительно на одном уровне и составляет около 10-11 нм. По мнению диссертанта, объяснением этого факта может быть то, что независимо от способа синтеза, при фазообразовании  $CoFe_2O_4$  на начальном этапе образуются зародыши  $CoFe_2O_4$  размером около 6-8 нм. При этом расходуется около половины всего исходного вещества, а вторая часть реагента идет на увеличение размеров образовавшихся на начальной стадии нанокристаллов вследствие массопереноса через гидротермальный раствор от исходного вещества к продукту реакции. Тем самым объем кристаллитов увеличивается приблизительно в два раза. Некоторое различие в размерах образующихся



кристаллитов при разных способах и режимах гидротермального синтеза связано с различной степенью влияния на процесс роста кристаллитов их «слияния» в один кристаллит в предварительно образовавшихся агломератах нанокристаллов.

В случае образования нанокристаллов  $YFeO_3$  предложен механизм с участием четырех кластеров  $FeO(OH)$ , которые образуют тетраэдрический комплекс, окруженный аморфными кластерами иттрий содержащего компонента. При этом основной способ увеличения степени превращения реакции – избежать сегрегационных процессов при образовании исходного осадка.

На основании сравнительного анализа результатов по изучению процессов фазообразования в системах  $MgO-Fe_2O_3-H_2O$ ,  $CoO-Fe_2O_3-H_2O$ ,  $Y_2O_3-Fe_2O_3-H_2O$ ,  $MgO-SiO_2-H_2O$  диссертант делает заключение, что решающее влияние на скорость формирования сложных оксидов, в том числе гидросиликатных наносвистков 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.

Глава 3 (стр. 196 - 255) посвящена анализу процессов формирования оксид-оксидных нанокомпозитов в системах:  $ZrO_2-TiO_2$ ;  $ZrO_2-Al_2O_3$ ;  $ZrO_2-Cr_2O_3$ ;  $ZrO_2-Fe_2O_3$ .

В случае системы  $ZrO_2-TiO_2$  проводилась гидротермальная обработка соосожженных гидроксидов двух составов: 1) близком к эквимольному; и 2) с соотношением оксидов  $ZrO_2 : TiO_2 = 3.5:1$ . Было установлено, что в первом случае - кристаллизуется только  $TiO_2$  в виде структурной модификации анатаза, а  $ZrO_2$  остается в рентгеноаморфном состоянии; во втором случае на рентгеновской дифрактограмме вообще не фиксируются пики кристаллических модификаций, т.е. образец остается полностью рентгеноаморфным. В то же время гидротермальная обработка индивидуальных гидроксидов титана и циркония в указанных условиях приводит к полной дегидратации и кристаллизации соответствующих оксидов. Такое поведение системы может быть связано с тем, что в данном случае процессом, определяющим формирование продуктов химических реакций, является зародышеобразование, которое, по-видимому, сдерживается отсутствием зародышеобразующих комплексов. В первом случае наличие наночастиц диоксида титана свыше 50 мол.% резко затрудняет кристаллизацию диоксида циркония, однако с увеличением температуры и продолжительности изотермической выдержки данный эффект становится менее выраженным. Увеличение температуры ускоряет процесс массопереноса в гидротермальном флюиде, что снижает влияние

пространственных ограничений, создаваемых наночастицами другой фазы, на процесс формирования наночастиц новой фазы даже в тех случаях, когда размер критического зародыша сопоставим с размерами области, в которой он формируется.

Гидротермальная обработка при 475°C смеси осажденного  $\text{Al}(\text{OH})_3$  в суспензии наночастиц диоксида циркония приводит к полному исчезновению с рентгеновских дифрактограмм рефлексов соответствующих какой-либо кристаллической алюминий содержащей фазе. По мнению диссертанта, данный факт связан с тем, что размер образующихся при дегидратации бемита ( $\gamma\text{-AlOOH}$ ) частиц оксида алюминия меньше размера критического зародыша кристаллических фаз  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , а увеличению размеров частиц аморфного  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , по-видимому, препятствуют нанокристаллы диоксида циркония, между которыми и локализуется основная часть оксида алюминия, образующегося при разложении  $\gamma\text{-AlOOH}$ . Факт локализации рентгеноаморфного  $\text{Al}_2\text{O}_3$  на поверхности наночастиц  $\text{ZrO}_2$  и между ними подтверждается отсутствием роста нанокристаллов диоксида циркония даже при достаточно высоких температурах.

Поведение системы  $\text{ZrO}_2\text{-Cr}_2\text{O}_3\text{-H}_2\text{O}$  существенно отличается от системы  $\text{ZrO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-H}_2\text{O}$ . Данные РФА исследований показали что, введение наночастиц диоксида циркония в систему  $\text{Cr}_2\text{O}_3\text{-H}_2\text{O}$  приводит к значительной интенсификации процессов дегидратации  $\text{Cr}(\text{OH})_3$  в гидротермальных условиях и уменьшению времени кристаллизации  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  с 4 часов до 1 часа, минуя образование оксигидроксида хрома.

Для изучения взаимодействия наночастиц  $\text{ZrO}_2$  и  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  исходные компоненты получали методом гидротермального синтеза. Нанопорошки  $\text{ZrO}_2$  и  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  смешивали в среде этилового спирта и формовали в таблетки. Образцы подвергали термической обработке в течение 30 мин. на воздухе в режиме «изотермический обжиг - закалка» при температурах 800, 900, 1000 и 1100°C.

На основе данных рентгеновской дифрактометрии и мессбауэровской спектроскопии диссертант приходит к заключению, что оксид железа при термообработке, начиная с температуры 800°C, трансформируется в рентгеноаморфное суперпарамагнитное состояние, характерное для тонкопленочного состояния  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  на поверхности диоксида циркония. При увеличении температуры термообработки нанокристаллические частицы диоксида циркония начинают расти, что приводит к уменьшению удельной поверхности  $\text{ZrO}_2$  и вызывает агрегирование оксида железа на поверхности  $\text{ZrO}_2$  с образованием частиц объемной фазы  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ .

В отличие от случаев, когда композиции на основе системы  $\text{ZrO}_2\text{-Fe}_2\text{O}_3$  получают путем совместного осаждения компонентов с последующим разложением гидроксидов термообработкой на воздухе или в

гидротермальных условиях, а также использованием других методов, в ходе реализации которых возможно смешение компонентов на атомарном уровне, в данном случае не происходит стабилизации тетрагональной модификации диоксида циркония и образования твердого раствора. Кроме этого, ионы  $Fe^{3+}$  не входят в фазу на основе  $m-ZrO_2$ . Таким образом, при термообработке смеси наночастиц  $ZrO_2$  и  $Fe_2O_3$  по достижении определенного критического значения температуры 800-900°C, наблюдается переход  $Fe_2O_3$  в тонкопленочное состояние на поверхности наночастиц  $m-ZrO_2$ , т.е. формирования композиционных наночастиц типа «ядро (наночастицы  $m-ZrO_2$ ) – оболочка (аморфный  $Fe_2O_3$ )».

Предложенная диссертантом термодинамическая модель фазообразования в системе с пространственными ограничениями позволила теоретически описать экспериментально наблюдаемые особенности фазообразования в нанокompозитах типа реакция среды – наноразмерные гетерофазные включения.

Заключительная глава 4 (стр. 256 – 294) посвящена свойствам и применениям оксидных наноструктур.

Оппонент ограничится лишь перечислением описанной в этой главе важных для практических применений наноматериалов:

- наножидкости на основе водных дисперсий наночастиц  $ZrO_2$ ;
- наночастицы  $ZrO_2$ , обладающие биологическим действием;
- нанокристаллы  $ZrO_2$  ( $Eu_2O_3$ ), обладающие люминесцентными свойствами;
- полимер-неорганические нанокompозиты;
- катализаторы на основе нанокompозитов «нанокристаллический  $ZrO_2$  – аморфный  $Al_2O_3$ ;
- нанопорошки керамических материалов на основе диоксида циркония.

Содержание главы 4 в полной мере подтверждает высокую практическую значимость результатов диссертации О.В.Альмяшевой.

Сформулированные диссертантом пять **основных положений, выносимых на защиту** (они самым тесным образом сочетаются с пятью пунктами научной новизны) в полной мере вытекают из содержания рассмотренных глав диссертации:

1. Решающая роль строения предзародышевых кластеров и размера критических зародышей различного строения на механизм формирования нанокристаллов, их структуру и характер распределения частиц по размерам в условиях «мягкой химии». Механизмы формирования наночастиц простых оксидов в условиях гидротермального синтеза.
2. Формирование оксидных наночастиц переменного состава в виде структур «кристаллическое ядро - аморфная оболочка» при дегидратации соосажденных гидроксидов в гидротермальных условиях, как следствие

самоорганизации системы, состоящей из квазидвумерных слоев переменного состава, с образованием трехмерной наночастицы.

3. Механизм формирования двойных оксидов с перовскито- и шпинелеподобной структурой в гидротермальных условиях. Решающая роль структурной преемственности между исходным состоянием реакционной системы и конечным продуктом, а также пространственного сопряжения компонентов системы.

4. Результаты анализа влияния пространственного и химического сопряжения реагентов на скорость формирования наноситков со структурой хризотила.

5. Физико-химическая модель процесса образования новой фазы в условиях пространственных ограничений, позволяющая прогнозировать структуру формирующихся фаз.

Однако, даже в диссертации, имеющей массу очевидных достоинств, можно выделить отдельные недостатки, которые нередко являются «продолжением достоинств»:

- Несомненно, что столь обширная и очень содержательная диссертационная работа заслуживает более развернутой завершающей части «Заключения и выводы», которая занимает всего полторы страницы. Формулировки 5 положений, выносимых на защиту, вообще занимают половину страницы.

- Ни одна из четырех глав диссертации (даже такая обширная, как глава 2, содержащая 177 страниц) не завершается формулировкой промежуточных выводов, резюмирующих основные результаты данной главы. Этот факт затрудняет восприятие содержания всей диссертации. Не исключено, что именно поэтому положения диссертации, выносимые на защиту, сформулированы излишне лаконично.

- Экспериментальная часть диссертации выполнена с использованием метода «мягкой химии» - гидротермального синтеза при давлении до 70 МПа и температурах 373 – 773 К (т.е. с охватом сверхкритической области воды). При этом был выявлен ряд интересных эффектов при сверхкритических температурах воды, например, в системах с участием  $Al_2O_3$ . Однако чаще всего наблюдаемые явления объясняются диссертантом причинами, не связанными напрямую с изменением структуры воды при переходе в сверхкритическое состояние. По мнению оппонента, при объяснении наблюдаемых эффектов следует учитывать также существенную разницу в свойствах докритической и сверхкритической воды.

- Хотя в диссертации нередко встречаются выражения «вероятно», «повидимому» и т.д. все же следовало более четко разделить выводы, которые являются, несомненно, доказанными, и которые относятся к обоснованным предположениям, сделанным на основе термодинамических моделей или компьютерного моделирования.

- В отдельных случаях диссертант сам не освещает очевидные достоинства своей работы. Например, тот факт, что еще одним важным **практическим применением** результатов диссертационной работы О.В. Альмяшевой является их использование в учебном процессе. При проведении занятий для магистрантов в СПбГЭТУ «ЛЭТИ» по направлению подготовки «Биотехнические системы и технологии» (магистерская программа «Биосовместимые материалы»), при чтении курсов «Основы медицинского материаловедения», «Физико-химические основы образования новой фазы», «Физико-химическое конструирование биоматериалов». Кроме того - в СПбГТИ(ТУ) в рамках программы для магистрантов «Физическая химия и химия твёрдого тела» по направлению «Химия» (дисциплина: «Физико-химические процессы образования новой фазы»). Результаты работы нашли отражение в учебных пособиях: «Физико-химическое конструирование материалов», «Роль неавтономных фаз в химическом взаимодействии твердофазных систем», «Термодинамика зародышеобразования» и в главе «Роль неавтономного состояния вещества в формировании структуры и свойств наноматериалов». Эти материалы также представлены в монографии «Наноматериалы: свойства и перспективные приложения» (под редакцией чл.-корр. РАН А.Б. Ярославцева). Оппоненту остается только выразить сожаление, что все эти обширные сведения о применении материалов диссертации в учебном процессе оппонент не смог найти в тексте диссертации, а выяснил при личной беседе с диссертантом.

- Имеется и существенное замечание по оформлению работы:

В работе использована система единиц СИ. При этом температура выражена не только в «Кельвинах», но и в  $^{\circ}\text{C}$ , что вполне оправдано.

Основное замечание: в системе СИ давление выражается МПа, именно в этих единицах выражено давление в диссертации во многих случаях. Однако по всему тексту диссертации имеет место большая разнородность в использовании совершенно разных единиц давления: МПа, кратный «паскалю» кбар и внесистемная единица – атм, а в одном месте (рис.2.75) давление выражено в  $\text{кг}/\text{см}^2$  и даже в PSI (фунты на квадратный дюйм). Можно привести примеры: рис 2.25, 2.54, 2.56, 2.130 и 2.131 – МПа; рис. 2.26 и 2.27 – кбар; рис. 1.6, 2.31, 2.32, 2.53, 2.63, 2.76, 2.77, 2.90, 2.11 и 2.112 – атм. Правильнее всего было пересчитать все величины давления в систему единиц СИ (т.е. в МПа). В крайнем случае, при первом упоминании величины «давление» в тексте или на рисунке следовало дать сноску внизу этой страницей с соотношением величин давления, выраженных в разных системах.

Подводя итоги, следует отметить, что диссертационная работа О.В. Альмяшевой представляет собой завершенное научное исследование, выполненное на актуальную тему на высоком экспериментальном и теоретическом уровне, в которой решена крупная научная проблема.

Отмеченные отдельные недостатки не снижают высокой оценки данной работы. По объему выполненных на актуальную тему исследований, по научной и практической значимости полученных результатов, их научной новизне и достоверности, высокой степени апробации, обоснованности сформулированных выводов и обобщающих положений диссертационная работа «Формирование оксидных нанокристаллов и нанокompозитов в гидротермальных условиях, строение и свойства материалов на их основе» 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, предъявляемым к диссертациям на соискание ученой степени доктора наук, а ее автор – Оксана Владимировна Альмяшева, заслуживает присуждения ученой степени доктор химических наук по специальности 02.00.21 – химия твердого тела.

Автореферат и публикации в полной мере отражают содержание диссертации.

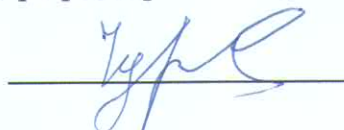
14.03.2018

Официальный оппонент

ведущий научный сотрудник кафедры неорганической химии Химического факультета МГУ имени М.В. Ломоносова

доктор химических наук по специальности 02.00.04–физическая химия,

профессор по специальности 02.00.04 – физическая химия



Чурагулов Булат Рахметович

Почтовый рабочий адрес: 119991, Москва, ГСП-1, Ленинские горы, д. 1, стр. 3, Химический факультет МГУ имени М.В. Ломоносова

Телефоны:

мобильный 89035529973

рабочий 8(495)9392074

Электронная почта:

bulat@inorg.chem.msu.ru

Подпись Б.Р. Чурагулова заверяю:

и.о.декана Химического факультета МГУ  
член-корреспондент РАН, профессор



С.Н.Калмыков

## 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	Чурагулов Булат Рахметович
Гражданство	РФ
Учёная степень	доктор химических наук по специальности 02.00.04– физическая химия
Учёное звание	профессор по специальности 02.00.04 – физическая химия
Место работы:	
Почтовый индекс, адрес, web-сайт, электронный адрес организации	119991, Москва, ГСП-1, Ленинские горы, д. 1, стр. 3 http: www.msu.ru e-mail: bulat@inorg.chem.msu.ru
Полное наименование организации в соответствии с уставом	Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Московский государственный университет имени М.В.Ломоносова»
Должность	ведущий научный сотрудник кафедры неорганической химии Химического факультета
Публикации по теме диссертации (специальность 02.00.21 – химия твердого тела)	
1. Балахонов С.В., Вацадзе С.З., Чурагулов Б.Р. ВЛИЯНИЕ ПАРАМЕТРОВ СВЕРХКРИТИЧЕСКОЙ СУШКИ НА ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА АЭРОГЕЛЕЙ НА СВОЙСТВА ОКСИДОВ ВАНАДИЯ// Неорганические материалы. 2017. Т. 53. № 2. С. 166-169.	
2. Гаврилов А.И., Балахонов С.В., Чурагулов Б.Р. СИНТЕЗ И ФОТОКАТАЛИТИЧЕСКАЯ АКТИВНОСТЬ АЭРОГЕЛЕЙ НА ОСНОВЕ АНАТАЗА // Неорганические материалы. 2016. Т. 52. № 12. С. 1316-1320.	
3. Балахонов С.В., Вацадзе С.З., Чурагулов Б.Р. ВЛИЯНИЕ ПАРАМЕТРОВ СВЕРХКРИТИЧЕСКОЙ СУШКИ НА ФАЗОВЫЙ СОСТАВ И МОРФОЛОГИЮ АЭРОГЕЛЕЙ НА ОСНОВЕ ОКСИДА ВАНАДИЯ // Журнал неорганической химии. 2015. Т. 60. № 1. С. 11.	
4. Balakhonov S.V., Efremova M.V., Churagulov B.R., Ivanov V.K. FACILE SYNTHESIS OF VANADIA AEROGELS WITH CONTROLLED V <sup>3+</sup> /V <sup>4+</sup>	

RATIO // Materials Letters. 2015. Т. 156. С. 109-112.
5. Гаврилов А.И., Балахонов С.В., Гаврилова Д.Ю., Чурагулов Б.Р., Гудилин Е.А. ГИДРОТЕРМАЛЬНЫЙ СИНТЕЗ ТИТАНАТОВ НАТРИЯ И КАЛИЯ И ИССЛЕДОВАНИЕ ИХ ФОТОКАТАЛИТИЧЕСКИХ СВОЙСТВ В РЕАКЦИИ РАЗЛОЖЕНИЯ ВОДЫ И ВОДНО-МЕТАНОЛЬНОЙ СМЕСИ // Доклады Академии наук. 2014. Т. 455. № 5. С. 540.
6. Гаврилов А.И., Белич Н.А., Шуваев С.В., Гиль Д.О., Чурагулов Б.Р., Гудилин Е.А. СИНТЕЗ ПЕРОВСКИТОПОДОБНЫХ ТИТАНАТОВ НАТРИЯ-НЕОДИМА И ИССЛЕДОВАНИЕ ИХ ФОТОКАТАЛИТИЧЕСКИХ СВОЙСТВ // Доклады Академии наук. 2014. Т. 454. № 2. С. 181.
7. Putlyaev V.I., Kukueva E.V., Safronova T.V., Ivanov V.K., Churagulov B.R. FEATURES OF OCTACALCIUM PHOSPHATE THERMOLYSIS // Refractories and Industrial Ceramics. 2014. Т. 54. № 5. С. 420-424
8. Путляев В.И., Кукуева Е.В., Сафронова Т.В., Иванов В.К., Чурагулов Б.Р. ОСОБЕННОСТИ ТЕРМОЛИЗА ОКТАКАЛЬЦИЕВОГО ФОСФАТА // Новые огнеупоры. 2013. № 10. С. 52-56.
9. Евдокимов П.В., Путляев В.И., Мерзлов Д.А., Шаталова Т.Б., Сафронова Т.В., Климашина Е.С., Чурагулов Б.Р. ПОЛИМОРФИЗМ $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ // Наносистемы: физика, химия, математика. 2013. Т. 4. № 1. С. 48-53.

доктор химических наук, профессор

ведущий научный сотрудник

кафедры неорганической химии

Химического факультета МГУ имени М.В. Ломоносова



Б.Р. Чурагулов