

Утверждаю



Врио-директора ИХТТМ СО РАН

д.х.н. Немудрый А.П.

«14» марта 2018 г.

Отзыв ведущей организации

на докторскую 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.

Диссертационная работа Альмяшевой О.В. посвящена исследованию процессов гидротермального синтеза оксидов простого и сложного состава. Материалы на основе нанодисперсных простых и сложных оксидов, содержащих в своем составе Al, Zr, Ti, Cr, Fe представляют интерес в качестве катализаторов, носителей катализаторов, материалов для функциональной и конструкционной керамики. Поэтому разработка научных основ методов синтеза этих материалов, в том числе на основе применения гидротермальных методов, представляет собой актуальную научную задачу. Поэтому тема диссертационной работы Альмяшевой О.В. **актуальна.**

В ходе выполнения диссертации соискателем были выявлены особенности формирования нанокристаллов простых оксидов при дегидратации гидроксидов в гидротермальных условиях, определены механизмы формирования нанокристаллов на основе оксидных твердых растворов и двойных оксидов, определено влияние состояния исходных веществ на формирование наноситков со структурой хризотила, выявлены особенности процессов фазообразования в системах с наноразмерными пространственными

ограничениями, определены условия формирования и свойств оксидных нанокompозитов со структурой «аморфная матрица - нанокристаллические включения», определены особенности формирования, строения и свойств нанокompозитов типа «полимерная матрица – наноразмерные оксидные включения», определено влияние наноразмерного характера оксидных частиц реагентов на особенности протекания и механизмы твердофазных химических реакции с участием указанных частиц.

Новизна исследования и полученных результатов.

Научная новизна диссертационной работы Альмяшевой О.В. состоит в следующем.

Прежде всего, выявлено влияние строения предзародышевых кластеров и соотношение размеров критических зародышей на механизм формирования нанокристаллов в гидротермальных условиях, их структуру и характер распределения частиц по размерам, а также предложены возможные механизмы формирования наночастиц простых оксидов.

Экспериментально выявлен факт существования наночастиц переменного состава типа «кристаллическое ядро - аморфная оболочка», образующихся в гидротермальных условиях и предложен возможный механизм их формирования.

Предложен механизм образования сложных оксидов с перовскито- и шпинелеподобной структурой в гидротермальных условиях. Высказано и обосновано предположение о решающей роли структурной преемственности между исходным состоянием реакционной системы и конечным продуктом, а также пространственного сопряжения компонентов системы на формирование сложных оксидов и хризотила в гидротермальных условиях.

Предложена и обоснована модель влияния пространственных ограничений на процесс образования новой фазы.

Теоретическая и практическая значимость работы.

Теоретическая и практическая значимость работы заключается в том, что на примере большой группы простых и сложных оксидов выявлено влияние условий природы прекурсоров и условий гидротермальной обработки на фазовый и дисперсный состав образующихся нанодисперсных оксидов. На основании полученных результатов заложены научные основы формирования в гидротермальных условиях нанокристаллов ряда простых и сложных оксидов. Это в перспективе дает возможность получать материалы с заданными структурой, морфологией и свойствами. Показана принципиальная возможность использования нанокompозитов на основе системы «нанокристаллы ZrO_2 – аморфный Al_2O_3 » в качестве катализаторов окисления водорода, превосходящих применяемые в настоящее время Pt-Pd-катализаторы. Предложен эффективный метод получения нанокристаллов $CoFe_2O_4$ с использованием микрореакторной технологии. Показана возможность

применения наночастиц и нанокompозитов на основе изученных систем в медицине, оптике, в качестве порошков для применения в теплотехнике, для конструкционной и функциональной керамики.

Достоверность полученных результатов базируется на комплексном подходе к выбору взаимно дополняющих методов, а также на формулировке выводов на основе исследовании ряда объектов с варьируемым составом, строением и размерными параметрами. Исследование процессов синтеза наноматериалов и их физико-химических свойств в работе осуществлялось с использованием современных 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; мессбауэровской спектроскопии и др.

Апробация работы. Представленная на защиту работа прошла апробацию на многочисленных международных и российских конференциях по химии твердого тела, керамике и композиционным материалам, наноматериалам, кинетике и механизму кристаллизации. Результаты диссертации отражены в 147 работах. Среди них 67 статей, 77 тезисов докладов на научных конференциях и 3 патента РФ.

Структура диссертации. Диссертационная работа изложена на 362 страницах, содержит 207 рисунков и 39 таблиц. Список литературы содержит 989 ссылок. Диссертация состоит из введения, четырех основных глав, заключения и основных выводов и списка цитируемой литературы.

Работа была выполнена лично автором или под его непосредственным руководством в СПбГТИ(ТУ) и СПбГЭТУ «ЛЭТИ». Личный вклад Альмяшевой О.В. заключается в постановке цели и задач диссертационной работы, непосредственном проведении экспериментов, обработке, анализе и обобщении полученных результатов. Вклад соискателя в постановку задач исследований и интерпретацию результатов исследований, выполненных в соавторстве с другими авторами, является определяющим. Часть диссертационной работы выполнена в рамках работы над диссертациями на соискание ученой степени к.х.н. А.Н.Бугрова (2013 г. ИВС РАН, Диссертационный совет Д 002.229.01) и В.И.Попкова (2016 г. МГУ им. М.В. Ломоносова, Диссертационный совет Д 501.002.05), научным руководителем которых являлся автор.

Финансовая поддержка работы. Работа выполнена при финансовой поддержке ФЦП «Исследования и разработки по приоритетным направлениям развития научно-технологического комплекса России на 2007-2012 годы» (ГК № 16.516.11.6073), РФФ (проект № 16-13-10252), РФФИ (проекты 16-03-00532-а, 15-08-03238-а, 13-08-01207-а, 13-03-

12470-а, 13-03-00888-а), РАН (в рамках программ Президиума РАН «Разработка методов получения химических веществ и создание новых материалов» и «Основы фундаментальных исследований нанотехнологий и наноматериалов»).

Структура диссертации.

Во введении кратко обоснована актуальность, сформулированы цель и задачи, показаны научная новизна и практическая значимость работы.

В первой главе рассмотрены методы получения и особенности формирования оксидных наноструктур. В основе классификации методов получения наночастиц предлагается использовать термодинамические факторы (удаленность исходной системы от состояния равновесия, наличие и интенсивность потоков вещества и энергии), а также кинетические факторы (агрегатное и структурное состояние исходной реакционной системы, наличие катализаторов и граничных поверхностей). Рассмотрены особенности получения наночастиц оксидов при гидротермальной дегидратации гидроксидов.

Во второй главе, которая является наибольшей по объему, рассматриваются процессы формирования нанокристаллов простых и сложных оксидных соединений в системах MeO_n - $Me'O_m$ - H_2O (Me, Me' - Zr, Ti, Al, Fe, Cr, Y, In, Gd, Co, Mg, Si). В разделе 2.1. этой главы рассмотрены работы по процессам зародышеобразования и формирование нанокристаллов и проанализирована возможность агрегационного механизма образования критических зародышей. В разделе 2.2. рассмотрено формирование нанокристаллов на основе простых оксидов (ZrO_2 , TiO_2 , Al_2O_3 , Fe_2O_3 , Cr_2O_3). Для каждой рассмотренной конкретной системы соискатель предварительно анализирует имеющиеся в литературе данные по гидротермальному синтезу этих систем и термодинамике этих процессов, а также проводит термодинамическую оценку возможности образования тех или иных оксидов в нанодисперсном состоянии. При обсуждении собственных экспериментальных данных соискатель одновременно привлекает данные других исследователей. В результате проведенных исследований показано, что фазовый и дисперсный состав образующихся простых наноксидов зависит как от условий проведения процесса, так и от предыстории получения гидроксидных прекурсоров, используемых для синтеза. В случае нанодисперсных диоксидов циркония выявлено, что они содержат в своей структуре молекулы воды и гидроксид-ионы, удаление которых при термической обработке происходит в интервале температур 200-700 °С без увеличения размеров кристаллитов. В отличие от образования нанокристаллов диоксида циркония формирование той или иной структурной модификацией нанокристаллического диоксида титана определяется термодинамической предпочтительностью данной модификации, зависящей от размеров

кристаллической частицы. В случае гидротермальной обработки аморфного гидроксида алюминия при 250-300 °С образуется бемит, а не термодинамически устойчивый в данных условиях диаспор. Повышение температуры гидротермальной обработки до 450°С приводит к образованию корунда, а не структурно близкого к бемиту гамма-оксида алюминия, что соискатель связывает с высокой скоростью процессов перестройки кристаллической структуры. Выполнен детальный термодинамический анализ возможности образования оксида железа различных модификаций в координатах «температура-давление». Показано, что во всем диапазоне существования оксида железа термодинамически устойчива объемная фаза α -Fe₂O₃. Уменьшение размера частиц до 14 нм, как свидетельствуют расчеты, приводит к тому, что более устойчивой становится фаза γ -Fe₂O₃. Однако в гидротермальных условиях в эксперименте при всех условиях его реализации образуются нанокристаллы α -Fe₂O₃.

В разделе 2.3 приведены данные по образованию нанокристаллов на основе оксидных твердых растворов в системах ZrO₂-Gd₂O₃, ZrO₂-Y₂O₃, ZrO₂-In₂O₃. На основании полученных данных делается вывод о том, что с большой степенью уверенности при формировании таких наночастиц происходит образование структуры типа кристаллическое ядро-рентгеноаморфная оболочка, обогащенная Me³⁺. Сделан вывод о том, что образование наночастиц с такой структурой 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 синтеза нанокристаллов на основе двойных оксидов (CoFe₂O₄, MgFe₂O₄, LaFeO₃, YFeO₃), а также Mg₃Si₂O₅(OH)₄. На основании полученных результатов сделан вывод о том, что решающее влияние на скорость формирования сложных оксидов, в том числе гидросиликатных наносвитков со структурой хризотила, в гидротемальной обработки оказывает структурная преемственность между исходным состоянием реакционной системы и конечным продуктом, а также наличие пространственного сопряжения реагентов в реакционной системе.

В **третьей главе** рассмотрены процесс формирования оксидных нанокомпозитов в системах ZrO₂-TiO₂, ZrO₂-Al₂O₃, ZrO₂-Cr₂O₃, ZrO₂-Fe₂O₃. Гидротермальная обработка соосажденных гидроксидов циркония и титана приводит при гидротермальной обработке к образованию нанокомпозитов, содержащих смесь оксидов титана и циркония, а также титаната циркония. Исследовано влияние пространственных ограничений на процессы кристаллизации оксидов в системе ZrO₂-TiO₂. Показано, что пространственные ограничения, создаваемые наночастицами диоксида циркония, не влияют на кристаллизацию диоксида титана в виде структуры анатаза. В то же время наличие наночастиц диоксида титана свыше

50 мол.% резко затрудняет кристаллизацию диоксида циркония. При гидротермальной обработке гидроксида алюминия, осажденного в суспензии наночастиц диоксида циркония, не наблюдается образование кристаллической фазы. Иная ситуация наблюдается при кристаллизации оксидов хрома при гидротермальной обработке смеси, состоящей из аморфного гидроксида хрома и наночастиц оксида циркония.

Рассмотрена модель образования наночастиц оксидной фазы из гидроксида в нанокompозитах, состоящих из сферических наночастиц другого оксида, равномерно распределенных в матрице гидроксида. Предпринята попытка использовать данную модель для объяснения результатов, наблюдающихся при гидротермальной обработке фазообразовании в системах гидроксид-наночастицы диоксида циркония.

В четвертой главе рассмотрено применение оксидных наноструктур для получения наножидкостей на основе водных дисперсий наночастиц ZrO_2 , нанокристаллов ZrO_2 в качестве сорбционных тепловых аккумуляторов, полимер-неорганических композитов на основе диоксида циркония, катализаторов дожигания на основе нанокompозита «нанокристаллический ZrO_2 - аморфный Al_2O_3 », керамики на основе диоксида циркония, допированного индием. Приведены данные по биологическому действию наночастиц диоксида циркония. Изучены люминесцентные свойства наночастиц диоксида циркония, допированного европием.

Замечания по диссертационной работе.

1. В диссертационной работе нет четко выделенного литературного обзора. Помимо главы 1, в которой приведены методы получения наноструктур, каждый раздел диссертации предваряется анализом литературы. С одной стороны это хорошо, так как позволяет увязывать, обсуждаемые в литературе вопросы, с тематикой конкретного раздела диссертации. С другой стороны, из такого построения текста иногда не сразу ясно, что сделано в литературе, а что выполнено соискателем.

2. Описание экспериментальных методик и используемых программ разбросано по тексту диссертации и не всегда эти методы описаны достаточно полно. Так, в диссертации практически нет информации по деталям гидротермальных экспериментов (объем автоклава, степень его заполнения, масса исходной твердой навески, масса исходного флюида, наличие или отсутствие перемешивания, погрешности при проведении кинетических исследований). В диссертации не приведены погрешности определения экспериментально измеряемых величин (давления, температуры, размера кристаллитов, удельной поверхности и т.д).

3. В диссертации мало информации о составе, структуре и дисперсных характеристиках использованных гидроксидных прекурсоров. Так, для рентгеноаморфного

гидратированного оксида титана, использованного для синтеза наночастиц оксидов титана, отсутствует валовый химический состав и дисперсные характеристики. Для рентгеноаморфного гидроксида алюминия, использованного для синтеза наночастиц оксидов алюминия, отсутствует валовый химический состав, способ его синтеза. Для рентгеноаморфного гидроксида железа нет его состава и дисперсных характеристик. Для совместно осажденных гидроксидов циркония и иттрия, а также циркония и гадолиния, отсутствуют данные по фазовому, химическому и дисперсному составу. Нет химического состава гидроксидного прекурсора, использованного для синтеза феррита кобальта и ортоферрита иттрия. Наличие такой информации было бы полезно для обоснования механизмов гидротермальных превращений гидроксидных прекурсоров в наночастицы оксидов.

4. Оценка размера кристаллитов образующихся оксидных систем в диссертации сделана на основе уширения рефлексов без учета микронапряжений. Эта оценка была бы более корректна при учете микронапряжений.

5. Модель, объясняющая влияние кристаллических частиц нанооксидов на фазообразование, базируется на предположении о том, что частицы оксидов первого компонента равномерно распределены в матрице гидроксида второго компонента в узлах кубической решетки и не смещаются друг относительно друга при дегидратации гидроксида. Следовало бы обосновать корректность этих предположений для экспериментально исследованных в диссертации систем.

6. На рис.25. автореферата, на котором приведены рентгенограммы для нанокomпозитов в системе TiO_2-ZrO_2 , не указаны рефлексы, характерные для $(Zr,Ti)_2O_4$, хотя упоминание об этом соединении в тексте есть.

7. Имеется значительное количество описок в автореферате: «проведенных исследования» вместо «проведенных исследований» (стр.4); «мфгкой химии» вместо «мягкой химии», (стр. 5); «сопряжон» вместо «сопряжен» (стр.7); «критсаллитов» вместо «кристаллитов» (стр.8); «скоростви» вместо «скорости» (стр.23); и др. Имеются опечатки и в диссертации: подпись к рис.3.17.; «с существенно различающейся электронной плотности» вместо «с существенно различающейся электронной плотностью» (стр.142); и др. В списке литературы часть названий журналов приведена в сокращенном варианте, а часть полностью.


Указанные замечания не носят принципиального характера, не затрагивают защищаемых положений и основных выводов диссертации и не снижают общую положительную оценку работы. В целом работа выполнена на высоком научно-методическом уровне и носит законченный характер. В данном исследовании получены

новые результаты, представляющие интерес для специалистов, работающих в области синтеза нанодисперсных оксидных систем. Диссертация написана ясным языком, текст автореферата соответствует содержанию диссертации.

Результаты диссертации по гидротермальному синтезу наноразмерных оксидов простого и сложного состава могут быть использованы для выполнения научных исследований и организации учебного процесса в следующих научных организациях и вузах: институтах СО РАН (ИХТТМ, ИНХ, ИК, ИУХМ, ИХХТ), институтах РАН (ИОНХ, ИОХ, ГЕОХИ), вузах (РХТУ им. Д.И.Менделеева, НГУ, МГУ, СФУ, УрФУ, ТПУ, ТГУ).

Таким образом, диссертация Альмяшевой Оксаны Владимировны «Формирование оксидных нанокристаллов и нанокompозитов в гидротермальных условиях, строение и свойства материалов на их основе», представленная к защите на соискание ученой степени доктора химических наук по специальности «02.00.21 – химия твердого тела» представляет собой завершённую научно-исследовательскую работу, которая по научно-практической значимости поставленных в работе задач, уровню их решения и научной новизне полученных результатов полностью соответствует требованиям ВАК РФ, представляемым к докторским диссертациям (п.9 Положения о порядке присуждения учёных степеней, утверждённого постановлением правительства РФ от 24 сентября 2013 г., № 842), а её автор Альмяшева Оксана Владимировна заслуживает присуждения учёной степени доктора химических наук по специальности 02.00.21 – химия твёрдого тела.

Отзыв ведущей организации на диссертацию и автореферат Альмяшевой Оксаны Владимировны «Формирование оксидных нанокристаллов и нанокompозитов в гидротермальных условиях, строение и свойства материалов на их основе» обсуждён и одобрен на заседании научного семинара ИХТТМ СО РАН 06 марта 2018 года. Протокол №2.

Заведующий лабораторией интеркаляционных и механохимических реакций ИХТТМ СО РАН, главный научный сотрудник, доктор химических наук  В.П. Исупов

630128 Новосибирск, ул. Кутателадзе, д.18 Тел.: (383) 332-40-02

E-mail: root@solid.nsc.ru

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт химии твёрдого тела и механохимии Сибирского отделения Российской академии наук (ИХТТМ СО РАН)

Подпись доктора химических наук В.П. Исупова заверяю

Учёный секретарь ИХТТМ СО РАН, д.х.н.



 Т.П. Шахтшнейдер

Сведения о ведущей организации

по диссертации Альмяшевой Оксаны Владимировны

«Формирование оксидных нанокристаллов и нанокомпозитов 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

Полное наименование организации в соответствии с уставом	Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт химии твердого тела и механохимии Сибирского отделения Российской академии наук
Сокращенное наименование организации в соответствии с уставом	ИХТТМ СО РАН
Почтовый индекс, адрес организации	630128, Новосибирск, Кутателадзе 18
Телефон	(383) 332-40-02
web-сайт, электронный адрес	solid.nsc.ru root@solid.nsc.ru
Список основных публикаций работников ведущей организации по теме диссертации в рецензируемых научных изданиях за последние 5 лет (не более 15 публикаций):	
1. Исупов В.П., Еремина Н.В., Бородулина И.А. МЕХАНИЧЕСКИ СТИМУЛИРОВАННЫЙ ТЕРМИЧЕСКИЙ СИНТЕЗ ПЕНТААЛЮМИНАТА ЛИТИЯ ИЗ КАРБОНАТА ЛИТИЯ И ГИДРОКСИДА АЛЮМИНИЯ // Журнал прикладной химии. 2017. Т. 90. № 10. С. 1303-1308.	
2. Исупов В.П., Катунина А.И., Бородулина И.А., Шацкая С.С. СИНТЕЗ СОРБЕНТА МЫШЬЯКА ПРИ ВЗАИМОДЕЙСТВИИ ГИДРОКСИДА МАГНИЯ И ВОДНОГО РАСТВОРА ХЛОРНОГО ЖЕЛЕЗА // Журнал прикладной химии. 2017. Т. 90. № 9. С. 1215-1220.	
3. Исупов В.П., Герасимов К.Б., Бородулина И.А., Трухина Я.Е. ИССЛЕДОВАНИЕ НИЗКОТЕМПЕРАТУРНЫХ СТАДИЙ МЕХАНОХИМИЧЕСКОГО СИНТЕЗА ГАММА-МОНОАЛЮМИНАТА ЛИТИЯ // Неорганические материалы. 2017. Т. 53. № 1. С. 54-58.	
4. Хуснутдинов В.Р., Исупов В.П. ПРИМЕНЕНИЕ МЕХАНОХИМИЧЕСКИХ МЕТОДОВ ДЛЯ СИНТЕЗА СЛОИСТЫХ ДВОЙНЫХ ГИДРОКСИДОВ // В книге: V Международная конференция-школа по химической технологии сборник тезисов докладов сателлитной конференции XX Менделеевского съезда по общей и прикладной химии. 2016. С. 320-321.	
5. Исупов В.П., Трухина Я.Е., Еремина Н.В., Булина Н.В., Бородулина И.А. МЕХАНОХИМИЧЕСКИЙ СИНТЕЗ ВЫСОКОДИСПЕРСНОГО γ -LiAlO ₂ // Неорганические материалы. 2016. Т. 52. № 11. С. 1262-1270.	
6. Логинов А.В., Багавиева С.К., Апарнев А.И., Уваров Н.Ф. СИНТЕЗ ОКСИДНЫХ МАТЕРИАЛОВ В СИСТЕМЕ Mg-Sn-O ДЛЯ ПРИМЕНЕНИЯ В КОМПОЗИЦИОННЫХ ТВЕРДЫХ ЭЛЕКТРОЛИТАХ // Журнал прикладной химии. 2017. Т. 90. № 3. С. 390-392.	
7. Исупов В.П., Булина Н.В., Еремина Н.В. СТРУКТУРНЫЕ И ДИСПЕРСНЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ КАРБОНАТА ЛИТИЯ ПОСЛЕ МЕХАНИЧЕСКОЙ АКТИВАЦИИ И ТЕРМИЧЕСКОЙ ОБРАБОТКИ // Неорганические материалы. 2015. Т. 51. № 4. С. 396.	
8. Шефер К.И., Черепанова С.В., Цыбуля С.В., Исупов В.П., Мороз Э.М. ВЛИЯНИЕ НАРУШЕНИЙ СТРУКТУРЫ И УПАКОВКИ СЛОЕВ НА ДИФРАКЦИОННУЮ КАРТИНУ ГИБСИТА И БАЙЕРИТА // Журнал структурной химии. 2013. Т. 54. № 4. С. 685-695.	

9. Гусев А.А., Раевский И.П., Аввакумов Е.Г., Исупов В.П. ВЛИЯНИЕ
МЕХАНИЧЕСКОЙ АКТИВАЦИИ НА СИНТЕЗ ФЕРРОНИОБАТА СВИНЦА //
Химия в интересах устойчивого развития. 2013. Т. 21. № 6. С. 623-629.

Ученый секретарь

Федерального государственного

бюджетного учреждения науки

«Институт химии твердого тела и механохимии

Сибирского отделения Российской академии наук»

д.х.н.



Шахтшнейдер

Т.П. Шахтшнейдер