

Отзыв

официального оппонента на диссертацию Хрущевой Анастасии Александровны «Золь-гель синтез композитных наночастиц на основе оксидов алюминия, церия и циркония», представленную на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.01 – Неорганическая химия

Диссертационная работа А.А. Хрущевой посвящена решению важной практической проблемы. Несмотря на растущее применение оксидных нанопорошков при получении различных современных материалов и многообразие методов их синтеза, возможности их массового использования остаются крайне ограниченными. Это во многом определяется тем, что методы синтеза, приводящие к получению высококачественных порошков с необходимым размером кристаллитов и узким распределением по размерам, обычно связаны с использованием дорогостоящих исходных реагентов или характеризуются малой производительностью или малым выходом конечного продукта, что приводит к необходимости введения дополнительных стадий его очистки и сепарации. В результате этого цена таких нанопорошков оказывается неприемлемо высокой для ряда потенциальных потребителей. Методы синтеза, которые позволяют получать большие количества оксидных нанопорошков с использованием доступных и недорогих реагентов, как правило, приводят к получению продуктов с гораздо более широким распределением кристаллитов по размерам и достаточно высокой степенью их агрегации, что также значительно ограничивает сферу их возможного применения. Таким образом, существует реальная потребность в создании эффективных методов получения оксидных нанопорошков, которые обеспечивали бы производство значительных количеств продуктов высокого качества при достаточно низкой себестоимости.

Следует также отметить, что подавляющее большинство современных методов массового производства оксидных нанопорошков ориентировано на получение индивидуальных оксидов или, гораздо реже, на получение многокомпонентных оксидных соединений с достаточно простой кристаллической структурой. При этом практически отсутствует массовое производство оксидных нанокомпозитов, которые все более широко используются при получении современных керамических материалов, в том числе биоматериалов конструкционного назначения. Таким образом, **актуальность тематики** представленной работы, целью которой является создание нового, недорогого и эффективного метода получения оксидных нанокомпозитов, никаких сомнений не вызывает.

Главным и очевидным достоинством диссертационной работы А.А. Хрущевой является ярко выраженная **практическая направленность** данного исследования. Одним из

главных условий получения высокоплотной оксидной керамики конструкционного назначения является использование высококачественных оксидных порошков-прекурсоров, к которым предъявляется ряд достаточно противоречивых требований. Прежде всего, это касается малого размера кристаллитов, обычно не превышающего нескольких десятков или сотен нанометров, и достаточно узкого распределения их по размерам. Выполнение этих условий способствует протеканию процессов спекания и горячего прессования при не столь высоких температурах, как при использовании обычных микронных порошков, и обеспечивает равномерность протекания процессов усадки и роста зерна в объеме керамического материала. В последнем случае крайне важным требованием является также минимальный размер агрегатов оксидного порошка-прекурсора, позволяющий избежать образования при спекании крупных замкнутых пор.

Получение высокоплотных керамических композитов на основе тугоплавких оксидов значительно осложняется различным поведением отдельных компонентов многофазной системы в процессах высокотемпературной консолидации. Хорошо известно, что даже небольшое количество химически инертной добавки, локализованной на границах зерен основного компонента, способно значительно замедлить не только рост зерна, но и процессы усадки при спекании, что резко осложняет задачу получения высокоплотной керамики. В данной работе присутствие в композите, как минимум, трех разнородных тугоплавких оксидов является неотъемлемым требованием создания керамического материала необходимого катионного состава. А.А. Хрущевой с использованием подходов и методов неорганической химии удалось разработать метод синтеза нанокристаллических оксидных порошков, характеризующихся не только малым размером кристаллитов и высокой пространственной однородностью распределения компонентов, но и низкой степенью агломерации отдельных частиц. Представленные экспериментальные данные о поведении оксидных нанокомпозитов, полученных предлагаемым методом, при горячем прессовании убедительно доказывают, что использование таких порошков позволяет получать керамику с плотностью около 99% от теоретической (Табл. 18, с. 145) при давлениях и температурах, весьма умеренных для данного типа материалов. Это является убедительным доказательством **высокой практической значимости** данной работы. Продемонстрированная А.А. Хрущевой способность решать практические задачи такого уровня сложности лучше всего характеризует ее как сложившегося специалиста по неорганическому синтезу современных оксидных наноматериалов.

Важным достоинством представленной диссертационной работы, убеждающим в достоверности полученных научных результатов, является активное использование автором различных современных физико-химических методов исследования продуктов синтеза.

Прежде всего, это относится к просвечивающей электронной микроскопии и методам анализа на ее основе, наиболее наглядно и убедительно демонстрирующим основные морфологические особенности полученных нанопорошков. Несомненный научный интерес представляют результаты использования автором достаточно редких методов анализа, в частности, электроакустического метода определения электрокинетического потенциала золей и диффузионной аэрозольной спектрометрии для анализа агрегатной структуры исследуемых порошков. Наряду с горячим прессованием, одним из эффективных методов консолидации синтезированных нанокмпозитов в данной работе является магнитоимпульсное прессование порошков, результаты использования которого весьма интересны как с практической, так и с научной точки зрения. Для меня, как специалиста в области криохимического синтеза оксидных материалов, особый интерес представляли результаты исследования А.А. Хрушевой низкотемпературного воздействия на порошки оксида церия при синтезе, приводящего к существенному увеличению их сорбционной способности, что весьма необычно для данного типа материалов. Указанные особенности являются наиболее значимыми подтверждениями **научной новизны** представленного исследования.

Диссертация изложена на 170 страницах и содержит 109 рисунков, 19 таблиц, 11 схем и 137 литературных ссылок. Работа содержит большое количество экспериментального материала, свидетельствующего о большом объеме исследовательской работы, проделанной автором. Изложению экспериментальных результатов исследования предшествует достаточно подробный обзор публикаций (Глава 1), в которых описывается синтез различных оксидных нанопорошков преимущественно химическими методами. Характер изложения свидетельствует о неплохом знакомстве автора с современной научной литературой по тематике исследования. Ярko выраженный описательный уклон при изложении экспериментального материала делает обзор полезным практическим пособием по изучению различных методов синтеза, однако автору явно недостает критического отношения к анализируемым работам. Это в определенной степени затрудняет научный анализ основных преимуществ предлагаемых методов синтеза по сравнению с существующими аналогами. В то же время описание собственных методов синтеза и анализа исследуемых материалов, приведенное в экспериментальной части (Глава 2), внятно, сжато и конкретно. Изложение экспериментальных результатов работы в Главе 3 свидетельствует о большом и трудном пути, пройденном автором на пути к достижению конечного результата. С этой точки зрения не все направления данной работы выглядят одинаково оправданными. Так, в частности, не вполне понятно, с какой целью нужно было подробно исследовать синтез и особенности нанопорошков оксидов магния и циркония, которые в чистом виде не присутствуют в конечном продукте. В то же время подобные отступления от генеральной

линии работы свидетельствуют о широте и разнообразии научных интересов автора, которые дают возможность использовать экспериментальные результаты работы не только при синтезе нанокompозитов данного состава.

Представленная работа прошла обстоятельную **апробацию** в различных научных сообществах. Ее основные результаты докладывались в 2011-2014 гг. на многих научных конференциях и легли в основу нескольких научных проектов, реализованных в эти годы в Институте металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова РАН. По результатам работы подано 2 патентных заявки и опубликовано 7 научных статей, включая 2 статьи в весьма уважаемом профессиональным сообществом Journal of the European Ceramic Society. Это свидетельствует также о большом **объеме и полноте** выполненного А.А. Хрущевой экспериментального исследования.

Вместе с тем, к представленной работе имеется и ряд замечаний.

- 1) Некоторые выводы, сделанные автором при интерпретации данных рентгеновской дифрактометрии, не выглядят достаточно обоснованными. Прежде всего, вызывает серьезные сомнения утверждение о том, что при взаимодействии небольших количеств оксида магния с оксидом алюминия образуется именно оксидное соединение $MgAl_6O_{10}$ со структурой шпинели. Наиболее известным и легко образующимся продуктом такого взаимодействия обычно является классическая шпинель $MgAl_2O_4$. Шпинели более сложного состава часто нестабильны при нагревании и обычно образуются лишь при достаточно специфических условиях синтеза. При этом структуры магний-алюминиевых шпинелей различного состава весьма схожи, и различить их только по данным РФА при столь малом размере кристаллитов практически невозможно. Трудно поверить и в то, что автору при таких условиях удалось обнаружить при помощи РФА присутствие 0.2% Al_2O_3 (Табл. 6, с. 93). Весьма спорным является также утверждение об одновременном формировании при термоллизе прекурсора сразу двух форм $\gamma-Al_2O_3$ с близкой кристаллографической структурой.
- 2) Схемы химических превращений при синтезе различных оксидов, приведенные в разделе 3.3, как правило, непротиворечивы и соответствуют современным научным представлениям, однако их изложение крайне конспективно и в ряде случаев имеет декларативный характер. Автору следовало бы уделить больше внимание теоретическому и экспериментальному обоснованию предложенных моделей. В результате используемого подхода к описанию этих моделей остаются во многом неясными механизмы влияния химической природы оксидных прекурсоров и осадителей-стабилизаторов на фазовый состав и микроморфологию синтезируемых оксидных порошков.
- 3) Наиболее спорной из этих схем является, на мой взгляд, схема 9, описывающая химические превращения при синтезе диоксида церия с использованием замораживания и последующей сублимационной сушки. Она не дает ясного представления о том, какие именно процессы приводят к столь существенным различиям в микроморфологии

синтезируемых порошков при использовании различных методов сушки полученных гелей. В определенной степени автора оправдывает то, что для создания более реалистичной схемы наблюдаемых превращений необходимо использование представлений, существенно выходящих за рамки предмета неорганической химии.

4) Весьма непривычными в ряде случаев выглядят термины, используемых для обозначения тех или иных реагентов или продуктов синтеза. Так, реагенты, используемые для превращения истинных растворов солей в коллоидные растворы гидратированных оксидов, именуются в работе стабилизаторами (Ст), хотя это не единственная и даже не главная функция используемых аминов. Не является общепринятой и терминология, используемая в работе для обозначения различных оксидных фаз, образующихся при синтезе (сF56, сF8, hR10 и др.). На это указывает, в частности, отсутствие подобных обозначений в главе 1, при анализе А.А. Хрущевой работ других авторов.

5) Больше внимания автору следовало бы уделить редактированию текста диссертации. Названия журналов в списке цитируемой литературы приводятся как в полной, так и в сокращенной форме. В некоторых случаях для обозначения одного и того же журнала в разных ссылках используются различные сокращения.

Указанные замечания не снижают общей положительной оценки данной работы, представляющей собой законченное систематическое научное исследование, в значительной мере ориентированное на достижение основной практической цели. Сделанные выводы основаны на результатах тщательно выполненных и хорошо воспроизводимых экспериментов с квалифицированным применением современных физико-химических методов исследования. Научные публикации по теме работы достаточно полно отражают ее основные научные результаты. Автореферат в полной мере отражает основное содержание диссертации.

В целом, по своей актуальности, научной новизне и практической значимости представленная диссертационная работа отвечает всем требованиям, установленным в п. 9 Положения о порядке присуждения ученых степеней, утвержденного Постановлением Правительства Российской Федерации от 24.09.2013 № 842, и является научно-квалификационной работой, в которой решена важная задача создания эффективного и масштабируемого метода золь-гель синтеза нанокomпозитов на основе оксидов алюминия, церия и циркония с использованием подходов и методов неорганической химии. Основное направление данной работы, нацеленной на разработку новых химических методов синтеза современных **неорганических наноструктурированных материалов**, соответствует профилю специальности 02.00.01- Неорганическая химия. Результаты работы представляют интерес для большого числа специалистов в области синтеза оксидных наноматериалов, а развиваемые автором подходы могут быть использованы в качестве методической основы при создании методов синтеза ряда других многокомпонентных оксидных

нанокристаллических и наноструктурированных материалов. Автор представленной диссертации, Анастасия Александровна Хрушева, заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.01 – Неорганическая химия.

Доктор химических наук



Шляхтин Олег Александрович

28.04.16

ведущий научный сотрудник кафедры неорганической химии

Химического факультета МГУ имени М.В. Ломоносова

Почтовый адрес: 119991, г. Москва, Ленинские горы, дом 1, стр. 3

Телефон: рабочий +7 495 939 10 83

мобильный +7 985 133 59 98

Электронная почта: oleg@inorg.chem.msu.ru

Подпись Шляхтина Олега Александровича заверяю

Декан Химического факультета МГУ, академик РАН



Лунин В.В.