

Ученому секретарю
Диссертационного совета Д.002.060.04
при ИМЕТ РАН к.г.-м.н. Ивичевой С.Н.

ОТЗЫВ

на автореферат диссертационной работы Хрущёвой Анастасии Александровны
«Золь-гель синтез композитных наночастиц на основе оксидов алюминия, церия и циркония», представленной на соискание учёной степени кандидата химических наук по специальности 02.00.01 Неорганическая химия

Отечественная химическая промышленность испытывает потребность в современных технологиях полученияnanoструктурированных полупродуктов, которые можно было бы синтезировать используя доступное оборудование. Овладение такими технологиями позволит создать стабильный внутренний рынок материалов широкого спектра назначения, в том числе мелкозернистой керамики, предназначенный для малоразмерных электронных устройств, медико-биологических приложений, создания конструкционных материалов, и т.д. Одной из трудно преодолимых проблем в разработке подобных технологий является неоднородность получаемых материалов на микроуровне. Использование сложных порошковых смесей, содержание отдельных компонентов в которых может составлять доли процента, часто не способно обеспечить получение материалов с одинаковым химическим составом во всем объеме, а также получение малоразмерных изделий с постоянным химическим составом. Все эти обстоятельства диктуют необходимость создания научных основ технологии получения порошковых полупродуктов, способных гарантировать получение химически однородных материалов с заданными физико-химическими свойствами. В связи с этим, тема диссертации является актуальной. Работа представляет собой глубокое исследование, направленное на создание на основе модифицированного золь-гель метода способа получения порошков, состоящих из наночастиц, в состав которых входят различные оксиды металлов, а их сочетание обеспечивает получение материалов с контролируемыми физико-химическими свойствами.

Автором по результатам анализа методов синтеза наночастиц оксидов Al, Ce и Zr выбран золь-гель метод как наиболее перспективный для будущего промышленного производства. Предлагаемый метод синтеза многофазных наночастиц отличается простотой технологического воплощения, отсутствием стадии промывки большим количеством воды, как это требуется в методах (со)осаждения, «мягкими» условиями синтеза, отсутствием стадий синтеза при высоких давлениях. Особенно интересно использование низкомолекулярных органических соединений с низкой рыночной стоимостью для решения задач синтеза наночастиц, которые традиционно получают с использованием дорогостоящих высокомолекулярных темплатов. Это, в свою очередь, обеспечивает экономичность предложенной технологии и делает ее еще более привлекательной для реализации.

Автором лично синтезировано большое количество образцов нанопорошков оксидов Al, Ce и Zr, а также порошков, состоящих из наночастиц сложного состава. Несколько видов композитных наночастиц были синтезированы золь-гель методом впервые. Автор установил влияние количественного и качественного состава реакционной смеси на дисперсность и фазовый состав получаемых металл-оксидных наночастиц, а также предложил свое видение химических процессов, приводящих к формированию наночастиц индивидуальных оксидов и композитных наночастиц. Предложенные схемы, демонстрируют главные стадии формирования структуры наночастиц оксидов, и не противоречат общим химическим представлениям о модифицированном золь-гель синтезе, в котором процесс протекает на границе фаз «вода-масло» в щелочной среде.

Автореферат написан профессиональным языком с адекватным использованием современной терминологии IUPAC, хорошо и подробно иллюстрирован. Основные положения работы четко сформулированы, выводы соответствуют поставленным задачам. Количество публикаций в авторитетных изданиях свидетельствуют о высоком научном уровне полученных результатов и их достоверности и оригинальности. Основные результаты, приведенные в автореферате и вынесенные А.А. Хрущёвой на защиту, являются новыми и достаточно полно отражены в 8 публикациях в изданиях из списка ВАК РФ и международных научных изданиях с IF выше 2, а также апробированы на российских и международных конференциях по основной тематике работы.

В качестве замечаний к автореферату можно отметить следующее:

- 1) В описании актуальности автор указывает на проведенное «моделирование на молекулярном уровне структуры будущих частиц еще на стадии формирования коллоидов», однако из дальнейшего текста понятно, что в данном случае лишь предложены химические схемы превращений, в то время как моделирование предполагает проведение более тонких и подробных исследований с привлечением например термодинамических или квантовохимических расчетов, и последующее создание математической модели. Отметим, что в выводах приводится более правильная формулировка «Предложены предполагаемые схемы химических превращений в процессе формирования наночастиц оксидов...»
- 2) В автореферате большое внимание уделяется «композитным нанопорошкам Ce_{0,09}Zr_{0,91}O₂/MgAl₆O₁₀/ γ Al₂O₃», однако в тексте не приводится более конкретное описание или схема строения (морфологии) данного объекта. Отсюда не ясно, с каким именно объектом работал автор: нанокристаллы ядро/оболочка, носитель/загрузка или произвольная смесь химически связанных кристаллитов отдельных фаз, в то время как от разных типов объектов можно ожидать различия в физико-химических и механических свойствах.
- 3) На странице 6 в таблице 1 указаны весовые соотношения в фазовом составе нанопорошков Al₂O₃ согласно результатам РФА, однако, на мой взгляд, приведенные данные некорректны без указания точности определения фазового состава (приведенная в таблице разница составила максимум в 1%, что при общем виде приведенных рентгенограмм вызывает сомнения). В данном случае более правильно просто уточнить, что при изменении условий синтеза в рентгенограммах начинают проявляться специфичные рефлексы фазы α -Al₂O₃.
- 4) В тексте автореферата не расшифрованы некоторые сокращения (TOTЭ на стр. 1, D_{OKР} на стр. 7).
- 5) На стр. 8 приведены ПЭМ изображения нанопорошков CeO₂ и данные по определению диаметров наночастиц из этих снимков. На мой взгляд, качество приведенных снимков (степень увеличения и контрастность) не позволяют однозначно судить о корректности приведенных в тексте размеров наночастиц.
- 6) На стр. 9 говорится, что «Для получения композитного нанопорошка Ce_{0,09}Zr_{0,91}O₂/MgAl₆O₁₀/ γ Al₂O₃, соответствующего европейскому стандарту ISO 6474-2, был разработан метод...», однако из текста автореферата не ясно, было ли подтверждено соответствие стандарту.

В целом автореферат и научные публикации автора позволяют сделать вывод, что диссертация является законченным научно-исследовательским трудом, выполненным самостоятельно на высоком научном уровне. Работа соответствует классификационным признакам диссертации, определяющим характер результатов кандидатской диссертационной работы. Полученные автором результаты достоверны, выводы и заключения обоснованы.

Диссертационная работа А.А. Хрущёвой полностью отвечает требованиям ВАК РФ,

предъявляемым к кандидатским диссертациям, и соответствует паспорту специальности 02.00.01 - Неорганическая химия в части Формулы специальности: «Фундаментальные основы получения объектов исследования неорганической химии и материалов на их основе», «Дизайн и синтез новых неорганических соединений и особо чистых веществ с заданными свойствами», «Химическая связь и строение неорганических соединений», «Реакционная способность неорганических соединений в различных агрегатных состояниях и экстремальных условиях», «Взаимосвязь между составом, строением и свойствами неорганических соединений», «Неорганические наноструктурированные материалы», «Реакции координированных лигандов», а ее автор, Хрущёва Анастасия Александровна, заслуживает присуждения ей ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.01 - Неорганическая химия.

Старший научный
сотрудник лаборатории
Нано-биоинженерии
НИЯУ МИФИ, к.х.н.

ПОДПИСЬ

Самохвалов Павел
Сергеевич

Адрес: 115409, г. Москва, Каширское ш., 31, Э-308
тел.: +7 (495) 788-56-99, доб. 8063
e-mail: p.samokhvalov@gmail.com

Подпись Самохвалова П.С. заверяю

Начальник отдела кадров
НИЯУ МИФИ



ПОДПИСЬ
М.П.

Хохлова Е.Ф.