

«УТВЕРЖДАЮ»

Проректор по научной работе

Российского университета

дружбы народов, д.ф.н.,

профессор

Н.С. Жирабаев

2016 г.

ОТЗЫВ ВЕДУЩЕЙ ОРГАНИЗАЦИИ

на диссертацию Хрущёвой 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

Актуальность. Создание научных основ синтеза наноструктурированных материалов и их порошковых предшественников является актуальным, несмотря на большой перечень таких материалов на рынке. Разработанные в диссертации порошковые системы, состоящие из наночастиц оксидов металлов или композитных наночастиц, востребованы как для производства уже известных материалов (мелкозернистой керамики широкого спектра применения: протезы тазобедренного, коленного, локтевого суставов, зубов, экологических катализаторов, ТОТЭ, сажевых фильтров, конструкционной керамики), так и при разработке новых материалов с заданными свойствами. В работе использованы подходы к синтезу наночастиц оксидов металлов, базирующиеся на нанотехнологических приемах, в основу которых положено моделирование на молекулярном уровне структуры будущих частиц еще на стадии формирования коллоидов. Исследования закономерностей формирования наноструктур, необходимых для создания технологии, немногочисленны, разрознены и, как правило, узконаправлены. Особое значение имеют композитные наночастицы, необходимость использования которых при разработке технологических подходов к созданию малоразмерных устройств, давно назрела. Однако

разработка методов получения наночастиц оксидов металлов и изучение закономерностей их формирования связаны с постановкой большого количества экспериментов и комплексной характеристикой синтезированных объектов. Для получения мелкозернистых керамических материалов с необходимыми физико-химическими свойствами требуется химическая однородность порошковой смеси, узкое распределение по размеру частиц и фазовая чистота используемых полупродуктов. В последнее 10-летие внимание разработчиков было сфокусировано на следующих способах получения нанопорошков: золь-гель, гидротермальный, разложение геля цитратов, сонохимия, сжигание прекурсоров, использование которых позволяет обеспечить требуемые физико-химические и эксплуатационные свойства. Поэтому **актуальность и целесообразность** диссертации не вызывают сомнений, а ее появление очень своевременно, поскольку разработанные научные основы позволяют создать отечественную технологию нанопорошковых полупродуктов и вносят в клад в решение проблемы импортозамещения и создания задела для развития отечественных инновационных технологий.

Цель работы. Работа направлена на создание на основе золь-гель метода способа получения наночастиц оксидов алюминия, церия и циркония, твердых растворов $\text{Ce}_x\text{Zr}_{1-x}\text{O}_2$ ($0,03 \leq x \leq 0,16$) и композитных наночастиц $\text{Ce}_{0,09}\text{Zr}_{0,91}\text{O}_2/\text{MgAl}_6\text{O}_{10}/\gamma\text{Al}_2\text{O}_3$. Порошки, содержащие такие частицы, являются основой для создания технологий производства мелкозернистой керамики широко спектра назначения.

Поставленные для достижения указанной цели задачи автор решает творчески: исследует закономерности процессов, происходящих при синтезе, устанавливает зависимости в ряду «условия синтеза – структура», проводит полную характеристику синтезированных объектов, предлагает лабораторную технологию и проводит первичное тестирование одной из разработанных порошковых систем в консолидации различными методами.

Теоретическая и практическая значимость полученных результатов обусловлена тем, что проведен большой объем экспериментов, а также получены результаты комплексной характеристики синтезированных наночастиц. Полученные результаты расширяют знания о закономерностях формирования наноструктур в условиях модифицированного золь-гель синтеза. Они открывают новые возможности для создания теоретических основ технологии получения

широкого спектра нанокompозитных полупродуктов для мелкозернистых керамических материалов широкого спектра назначения.

Научная новизна исследования и полученных результатов заключается в следующем:

- установлено, что использование в качестве стабилизаторов золь моноэтаноламина, тетраэтиламмоний гидроксида и N,N-диметилоктиламина позволяет получать нанопорошки оксидов Al, Ce и Zr с размерами кристаллитов ≤ 18 нм;
- установлены оптимальные параметры синтезов наночастиц $\gamma\text{Al}_2\text{O}_3$ и $\text{Ce}_{0,09}\text{Zr}_{0,91}\text{O}_2$ с размерами менее 10 нм, в том числе, исходная соль, величины мольного отношения в реакционной смеси МЭА/ Σ Ме (Ме – металл);
- установлено, что криообработка Ce-содержащего золя приводит к повышению дисперсности порошка CeO_2 в несколько раз;
- разработан и теоретически обоснован способ получения композитных наночастиц $\text{Ce}_{0,09}\text{Zr}_{0,91}\text{O}_2/\text{MgAl}_6\text{O}_{10}/\gamma\text{Al}_2\text{O}_3$, которые синтезированы впервые;
- с привлечением ИК-спектроскопии доказано наличие химических связей между всеми фазами в составе композитных наночастиц;
- установлено, что использование разработанного композитного нанопорошка $\text{Ce}_{0,09}\text{Zr}_{0,91}\text{O}_2/\text{MgAl}_6\text{O}_{10}/\gamma\text{Al}_2\text{O}_3$ позволяет получить горячим прессованием мелкозернистую керамику с плотностью на 20% выше, чем у керамики, изготовленной в тех же условиях из механической смеси того же химического и фазового состава.

Личный вклад диссертанта. Автором лично проведен анализ научной литературы по выбранной тематике, синтезированы все разработанные порошковые системы, ею квалифицированно проведен комплексный анализ полученных нанопорошков с использованием современных трактовок результатов инструментальных методов, исследование синтезированных объектов методом ДАС проведено автором лично. Ею сделано 13 устных презентаций на российских и международных конференциях.

Достоверность полученных в работе результатов не вызывает сомнений, поскольку при обсуждении полученных данных использованы современные инструментальные методы, а выводы основаны на результатах логично спланированного и добросовестно выполненного

эксперимента, обсуждение полученных результатов проведено на современном научно-теоретическом уровне.

Общая характеристика работы. Диссертация состоит из введения, 3 глав, выводов, списка цитируемой литературы, включающего 131 ссылку. Диссертация изложена на 167 страницах, включает 19 таблиц, 11 схем и 109 рисунков. Материалы диссертации изложены в 35 печатных работах, в том числе в 5 статьях в рецензируемых журналах и изданиях, рекомендованных ВАК и Минобрнауки РФ, и 2 статьях в международных рецензируемых журналах с IF более 2 и 1 статьи – в международном сериальном издании, 2 патентах РФ, а также апробированы на множестве российских и международных конференций, преимущественно в виде устных сообщений (25 тезисов докладов).

Во **Введении** обоснована актуальность темы диссертации, сформулированы цель исследования, научная новизна и практическая значимость полученных результатов.

В Главе 1 представлен аналитический обзор литературы по синтезу нанопорошков Al_2O_3 , ZrO_2 , CeO_2 , $Ce_xZr_{1-x}O_2$ и композиций состава $Ce_{0,09}Zr_{0,91}O_2/MgO/Al_2O_3$ с различным количественным отношением компонентов, которые являются актуальными полупродуктами для получения новых керамических материалов. Рассмотрены «мокрые» методы получения нанопорошков оксидов металлов: гидротермальный, микроэмульсионный, золь-гель и (co)осаждения. Проанализировано влияние состава реакционной смеси, природы прекурсоров и условий синтеза на структуру и фазовую чистоту порошков. Рассмотрены механизмы синтеза наночастиц оксидов металлов, а также условия получения мелкозернистой керамики (≤ 5 мкм). На основании результатов анализа публикаций обоснована постановка задачи, сформулированы актуальность и цели исследования.

В Главе 2 описаны синтезы нанопорошков Al_2O_3 , ZrO_2 , CeO_2 , MgO , $Ce_xZr_{1-x}O_2$ и композитных порошков на их основе модифицированным золь-гель методом, отличающийся использованием низкомолекулярных органических стабилизаторов золь: моноэтаноламина, N,N-диметилоктиламина и тетраэтиламмоний гидроксида. Также описаны инструментальные методы, использованные для характеристики полученных порошков: адсорбция-десорбция N_2 , ПЭМ, СЭМ, РЭМ диффузионная аэрозольная спектрометрия, а также методы математической обработки полученных данных.

Глава 3 является основной, в ней представлено обсуждение особенностей разработанного модифицированного золь-гель синтеза чистых и композитных оксидных нанопорошков и исследование полученных композитов перечисленными выше инструментальными методами. На начальном этапе исследования были разработаны синтезы наночастиц индивидуальных оксидов Al, Ce и Zr и однофазного твердого раствора $Ce_xZr_{1-x}O_2$, исследованы их фазовая чистота и морфологические характеристики, установлено влияние предшественника, мольного отношения стабилизатор/металл в реакционной смеси на фазовую чистоту и размер частиц. Установлено положительное влияние криообработки Ce-содержащего золя на размер прокаленных наночастиц CeO_2 . Затем обсуждаются условия синтеза двух- и трехфазных наночастиц $MgAl_6O_{10}/\gamma Al_2O_3$ и $Ce_{0,09}Zr_{0,91}O_2/MgAl_6O_{10}/\gamma Al_2O_3$, соответственно. С помощью метода ИК-спектроскопии доказан химический характер взаимодействия различных фаз в составе композитных наночастиц, о чем свидетельствует формирование в них новых связей. Предложены механизмы формирования наночастиц оксидов Al, Ce и Zr и композитных наночастиц на их основе. С использованием дифференциального термического анализа с масс-спектрометрией приведены доказательства формирования органо-неорганического геля, включающего в свой состав стабилизатор золя. В заключении главы приводятся результаты тестирования разработанной нанопорошковой композитной системы $Ce_{0,09}Zr_{0,91}O_2/MgAl_6O_{10}/\gamma Al_2O_3$ в консолидации различными методами: одноосным прессованием с последующим спеканием, магнитно-импульсным и горячим прессованием.

Выводы полностью отражают полученные результаты и подчеркивают их значимость: разработанный модифицированный золь-гель синтез наночастиц оксидов Al, Ce и Zr с размерами менее 10 нм, а также однофазных наночастиц твердых растворов $Ce_xZr_{1-x}O_2$ ($0,03 \leq x \leq 0,16$) с размерами менее 20 нм основан на концепции формирования *in situ* олигомерного темплата; оптимизирован состав реакционной смеси для получения наночастиц с минимальными размерами для каждого оксида; предложен способ получения композитных наночастиц с размерами ≤ 15 нм состава $Ce_{0,09}Zr_{0,91}O_2/MgAl_6O_{10}/\gamma Al_2O_3$ путем последовательного нанесения компонентов из золь на γAl_2O_3 , такой дизайн наночастиц на атомно-молекулярном уровне может быть положен в основу способа получения химически однородных нанопорошков, предназначенных для

спекания мелкозернистой керамики; предложены механизмы формирования наночастиц оксидов в условиях синтеза предложенным методом; установлено, что использование разработанного композитного нанопорошка $\text{Ce}_{0,09}\text{Zr}_{0,91}\text{O}_2/\text{MgAl}_6\text{O}_{10}/\gamma\text{Al}_2\text{O}_3$ обеспечивает получение горячим прессованием мелкозернистой керамики с плотностью на 20 отн.% выше, чем у керамики, полученной в тех же условиях из механической смеси того же химического и фазового состава. Полученные нанопорошки являются актуальными полупродуктами для разработки на их основе новых материалов для протезов (тазобедренного, коленного, локтевого суставов, зубных), экологических катализаторов, ТОТЭ, сажевых фильтров, конструкционной керамики.

Конкретные рекомендации по использованию результатов и выводов. Полученные в ходе выполнения работы закономерности, установленные факты и выводы могут быть включены в учебные программы спецкурсов «Нанотехнологии и наноматериалы» кафедр химического, физико-химического и нанотехнологического профиля ВУЗов. Результаты могут быть положены в основу новых технологических процессов получения нанопорошковых полупродуктов (raw products) инновационных материалов, в соответствии с поставленной в ежегодном послании Президента РФ в 2014 г. задачей создания национальной технологической инициативы. Полученные результаты можно использовать для развития «вытягивающих» проектов, связанных с разработкой новых материалов для машиностроения и медицины и обеспечения эффективного импортозамещения в соответствующих областях.

Следует отметить, что автореферат диссертации полностью отражает содержание выполненной работы.

В целом диссертация оставляет положительное впечатление, логично изложена и тщательно оформлена. Тем не менее имеется ряд замечаний:

1. В диссертации (раздел 2.1) не приведены методики получения исходных растворов нитратов церия и цирконии, которые необходимы для синтеза твердых растворов на основе оксида циркония (IV), в частности твердого раствора состава $\text{Ce}_{0,09}\text{Zr}_{0,91}\text{O}_2$. Для достижения такого точного состава важны достоверные сведения о количественном составе исходных веществ (например, содержание кристаллизационной воды), либо необходим химический анализ полученных твердых растворов. Такая информация в диссертации, к сожалению, отсутствует.

2. На рис. 65 (стр.101) представлены дифрактограммы порошков ZrO_2 , снятые с использованием разных анодов CuK_α и CoK_α . Согласно закону Вульфа-Брэгга изменение длины волны анодного излучения должно сопровождаться изменением углов отражения (2θ) на дифрактограммах. Было бы интересно узнать мнение диссертанта о причинах отсутствия этой зависимости на указанном рисунке.

3. При исследовании образцов методом дилатометрии (рис.94, стр.140) была выявлена усадка керамики при температуре 1000-1550°C, причину которой диссертант трактует частичным плавлением фаз, образующихся при фазовом расслоении твердого раствора. Однако, автор не объясняет, чем вызвано такое резкое снижение температур плавления тугоплавких оксидов Al_2O_3 и ZrO_2 ($T_{пл.}=2015^\circ C, 2680^\circ C$ соответственно; «Справочник химика», т.2, Ленинград-Москва, Государственное научно-техническое издательство химической литературы, 1963.).

Заключение.

Диссертация Хрущёвой Анастасии Александровны, посвященная исследованиям закономерностей формирования наночастиц оксидов Al, Se и Zr в условиях модифицированного золь-гель синтеза, является завершённой научно-исследовательской работой. По актуальности тематики, объёму полученного экспериментального материала, его новизне, научной и практической значимости диссертация соответствует пунктам 9,10,11,13,14 «Положения о порядке присуждения ученых степеней» от 24 сентября 2013 года №842, предъявляемым к диссертациям на соискание ученой степени кандидата наук, соответствует паспорту научной специальности 02.00.01 – Неорганическая химия, а ее автор - Хрущёва Анастасия Александровна, заслуживает присуждения ей ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.01 – Неорганическая химия.

Отзыв ведущей организации на диссертацию Хрущёвой Анастасии Александровны составлен к.х.н., доцентом кафедры неорганической химии Российского университета дружбы народов Сафроненко М.Г., д.х.н., заведующим кафедрой неорганической химии Российского университета дружбы народов Хрусталевым В.Н. и д.х.н., профессором, заведующим кафедрой физической и коллоидной химии Российского университета дружбы народов Серовым Ю.М., рассмотрен и утвержден на совместном

заседании кафедр неорганической и физической и коллоидной химии
(Протокол №0216-04/07, от 08.02. 2016 г.)

Доцент кафедры неорганической
химии Российского университета
дружбы народов, к.х.н. (02.00.01)

М.Г.Сафроненко

117198 г.Москва
Ул.Миклухо-Маклая, д.6
Тел.:8(495)9550917
e-mail: soroka_100@mail.ru

Заведующий кафедрой
неорганической химии Российского
университета дружбы народов,
д.х.н. (02.00.01)

В.Н.Хрусталеv

117198 г.Москва
Ул.Миклухо-Маклая, д.6
Тел.:8(495)9550976
e-mail: vnkhrustalev@gmail.com

Заведующий кафедрой
физической и коллоидной химии
Российского университета дружбы
народов, профессор, д.х.н. (02.00.04)

Ю.М.Серов

117198 г.Москва
Ул.Миклухо-Маклая, д.6
Тел.:8(910)9112223
e-mail: jserov2@gmail.com

Подписи к.х.н., доцента Сафроненко М.Г., д.х.н., зав.кафедрой
неорганической химии Хрусталева В.Н. и д.х.н., профессора, зав.кафедрой
физической и коллоидной химии Серова Ю.М. заверяю

Ученый секретарь Российского университета
дружбы народов, д.ф.-м.н., профессор



В.М.Савчин