

## Отзыв

**официального оппонента на диссертационную работу 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**

Высокодисперсные порошки оксидов, в частности оксидов алюминия, циркония, церия и материалов на их основе, широко используются в самых различных отраслях. В последние годы пристальный интерес исследователей вызывают наноразмерные структуры и так называемые нанопорошки вышеперечисленных оксидов. Несмотря на большой накопленный экспериментальный опыт, исследования закономерностей формирования наноструктур, необходимых для создания технологии мелкозернистой керамики, достаточно разрознены. Таким образом, разработка способа получения нанопорошков оксидов алюминия, циркония, церия и материалов на их основе и выявление закономерностей формирования наноструктур, необходимых для создания их технологии, безусловно является **актуальной задачей** и представляет значительный научный и практический интерес.

Работа обладает существенной **научной новизной**, среди наиболее значимых результатов хотелось бы отметить комплекс данных о размерах кристаллитов при получении нанопорошков оксидов алюминия, циркония, церия в присутствии различных стабилизаторов; сравнение свойств порошков и керамических материалов в зависимости от методов получения; теоретическое обоснование способа синтеза композитных наночастиц  $Ce_{0,09}Zr_{0,91}O_2/MgAl_6O_{10}/\gamma Al_2O_3$  (которые синтезированы впервые автором работы) и экспериментальное подтверждение наличия химического взаимодействия между структурными элементами всех трех фаз.

Основная **практическая значимость** работы заключается в разработанном золь-гель методе синтеза наночастиц оксидов алюминия, циркония, церия и композитных наночастиц на их основе, который может быть использован в качестве основы экономичной технологии производства нанопорошков для мелкозернистой керамики широкого спектра назначения.

**По своему содержанию** диссертация Хрущёвой А.А. состоит из введения, 3 глав, выводов, списка цитируемой литературы. Текст диссертации изложен на 170 страницах. Во введении обоснована актуальность темы диссертации, сформулированы цели исследования, научная новизна и практическая значимость результатов. **Первая глава** представляет собой литературный обзор, посвященный синтезу нанопорошков на основе

оксидов алюминия, церия и циркония. Кроме нанопорошков индивидуальных оксидов также рассмотрены синтезы наночастиц твердых растворов  $Ce_xZr_{1-x}O_2$ . Также в литературном обзоре присутствует раздел, посвященный синтезу нанокompозитов на основе оксидов алюминия, преимущественно автор рассматривает нанокompозиты  $ZrO_2 - Al_2O_3$ .

Литературный обзор занимает 69 страниц, что связано с большим количеством иллюстрационного материала. При этом следует отметить, что работа не смотрится перегруженной за счет достаточно большой экспериментальной части. В целом, автор рассмотрел более 120 публикаций российских и зарубежных ученых, начиная с 90-х годов прошлого века по 2015 год (глубина поиска составляет 20 лет). При этом в обзоре отражены результаты, полученные практически всеми основными российскими научными группами, занимающимися данной проблемой. Автором рассмотрены такие методы получения нанопорошков оксидов металлов как гидротермальный, микроэмульсионный, золь-гель метод и метод (co)осаждения; приведены данные о влиянии состава реакционной смеси, природы прекурсоров и условий синтеза на структуру и фазовую чистоту порошков; описаны механизмы синтеза наночастиц оксидов металлов, а также условия получения мелкозернистой керамики ( $\leq 5$  мкм). Литературный обзор оканчивается заключением, в котором отражена общая цель работы.

**Вторая глава** посвящена описанию материалов и методов исследования. Автор подробно излагает методики синтеза наночастиц простых оксидов (оксид алюминия, циркония, церия, магния), наночастиц твердых растворов ( $Ce_xZr_{1-x}O_2$ ) и композитных наночастиц (двухфазные наночастицы с брутто-формулой  $MgO-Al_2O_3$  и трехфазные наночастицы  $Ce_{0,09}Zr_{0,91}O_2/MgAl_6O_{10}/\gamma-Al_2O_3$ ). Для исследования фазового состава и морфологии синтезированных нанопорошков автор использовал такие методы как рентгеновская дифракция, электроакустический метод определения электрокинетического потенциала золь, просвечивающая и сканирующая электронная микроскопия, адсорбция-десорбция азота, синхронный термический анализ с масс-спектрометрией, диффузионная аэрозольная спектрометрия, Фурье-ИК-спектроскопия, элементный анализ. Для получения композитного нанопорошка  $Ce_{0,09}Zr_{0,91}O_2/MgAl_6O_{10}/Al_2O_3$  в консолидации с целью получения мелкозернистой керамики автором использовались такие методы как одноосное прессование с последующим спеканием, магнитно-импульсное прессование и спекание, горячее прессование, дополнительная термообработка керамики после горячего прессования. Все методики ясно и четко изложены.



**Третья глава** посвящена изложению экспериментальных результатов, полученных при синтезе простых оксидов (оксид алюминия, циркония, церия, магния), твердых растворов ( $\text{Ce}_x\text{Zr}_{1-x}\text{O}_2$ ) и композитных наночастиц (двухфазные наночастицы с брутто-формулой  $\text{MgO-Al}_2\text{O}_3$  и трехфазные наночастицы  $\text{Ce}_{0,09}\text{Zr}_{0,91}\text{O}_2/\text{MgAl}_6\text{O}_{10}/\gamma\text{Al}_2\text{O}_3$ ).

Диссертант рассматривает влияние условий синтеза на свойства полученных нанопорошков, используя большое количество современных методов анализа. Проведена оценка размеров кристаллитов, морфологии и размеров наночастиц, удельной поверхности порошков и их фазового состава. На основании полученных результатов автор предлагает механизм формирования металлоксидных наноструктур в условиях модифицированного золь-гель синтеза и последующей термообработки.

Логичным завершением комплекса приведенных в диссертации исследований является последний раздел третьей главы, посвященный тестированию разработанного композитного нанопорошка  $\text{Ce}_{0,09}\text{Zr}_{0,91}\text{O}_2/\text{MgAl}_6\text{O}_{10}/\gamma\text{Al}_2\text{O}_3$  в консолидации с целью получения мелкозернистой керамики. В заключении третьей главы автор оценивает перспективы использования разработанного лабораторного способа синтеза композитных нанопорошков. Несмотря на то, что автор указывает на необходимость продолжения работы, связанной с оптимизацией режимов консолидации разработанной нанопорошковой системы  $\text{Ce}_{0,09}\text{Zr}_{0,91}\text{O}_2/\text{MgAl}_6\text{O}_{10}/\gamma\text{Al}_2\text{O}_3$ , диссертационная работа воспринимается как логично законченное исследование.

На основании представленного анализа экспериментальных результатов и сделанных на их основе выводов следует, что рассмотренные в диссертации научные положения являются новыми и имеют важное практическое значение для разработки технологии получения наночастиц оксидов алюминия, церия и циркония и нанокompозитных порошков на их основе.

По содержанию диссертации можно сделать ряд замечаний:

1. Большая часть работы посвящена синтезу разработанного композитного нанопорошка  $\text{Ce}_{0,09}\text{Zr}_{0,91}\text{O}_2/\text{MgAl}_6\text{O}_{10}/\gamma\text{Al}_2\text{O}_3$ . При этом из рассмотренных автором публикаций, только одна работа посвящена синтезу твердого раствора диоксида церия и циркония с добавками диоксида магния.
2. В рамках своей работы диссертант разрабатывает способ получения нанопорошков для материалов широкого применения. Однако очевидно, что в зависимости от области применения требования к подобным материалам могут существенно различаться. Из работы осталось непонятно, в каких именно отраслях могут применяться разработанные материалы (медицина, катализ, электроника).

3. В работе присутствуют неудачные выражения и формулировки, например, на стр. 17 «К водному золю  $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$  и  $\text{NH}_4\text{OH}$  при  $80^\circ\text{C}$  приливали раствор азотной кислоты до достижения  $\text{pH}=4$ ». Некоторые из них откровенно непонятны. Например, на стр. 84 приведено заключение следующего содержания «В ходе эксперимента проведено 174 синтеза нанопорошков. получено для тестирования. В ходе работы получено: 104 нанопорошка, из них впервые - 16, и 47 модельных образцов мелкозернистой керамики».
4. В работе приведен огромный экспериментальный материал. Автор проработал несколько отдельных направлений исследования. Однако не всегда из текста диссертации очевидно, почему из множества вариантов проведения процесса автор выбирает те или иные методы/реагенты/условия.
5. Автор подробно описывает свойства полученных образцов, полученных при различных условиях синтеза; с учетом полученных данных предлагает схемы формирования частиц, однако, из текста диссертации остается непонятным, выбирает ли автор какие-то условия синтеза в качестве оптимальных или оставляет этот выбор на будущее.

Указанные замечания не снижают общего высокого уровня работы, и большинство из них могут рассматриваться как пожелания на будущее. Квалифицированный анализ большого объема экспериментальных данных, полученных с использованием комплекса современного оборудования, указывает на достоверность полученных результатов и позволяет считать обоснованными заключения, сделанные на их основе.

Научная новизна результатов позволяет рекомендовать их для использования в институтах ОХНМ РАН, а также в учреждениях высшего образования на кафедрах неорганической химии, нанотехнологии, наноматериалов, технологии неорганических веществ. Полученные результаты имеют большое практическое значение для разработок, связанных с получением нанопорошков и нанокompозитов, и могут являться базовыми для дальнейших работ в этой области.

Диссертация Хрущевой А.А. представляет собой законченную научно-квалификационную работу, выполненную на высоком уровне. Автореферат соответствует основному содержанию диссертации. Следует отметить, что диссертация и автореферат хорошо оформлены, в работе практически отсутствуют опечатки. Положения, выносимые на защиту, и основные результаты работы опубликованы в 35 научных публикациях, 4 из которых – статьи в журналах из списка ВАК, 2 патента, 2 статьи в международных рецензируемых журналах с IF более 2 и 1 – в международном сериальном издании.



Полученные результаты многократно доложены диссертантом на профильных российских и международных конференциях.

На основании вышеизложенного считаю, что диссертационная работа «Золь-гель синтез композитных наночастиц на основе оксидов алюминия, церия и циркония» является завершённой научно-исследовательской работой; по актуальности, научной и практической значимости отвечает всем требованиям «Положения о порядке присуждения ученых степеней» (Постановление Правительства Российской Федерации от 24 сентября 2013 года №842) и паспорту специальности 02.00.01 – Неорганическая химия, а ее автор - Хрущёва Анастасия Александровна, заслуживает присуждения ей ученой степени кандидата химических наук.

Кандидат химических наук,  
доцент, доцент кафедры  
коллоидной химии  
РХТУ им. Д.И. Менделеева

О.В. Яровая

Подпись доцента О.В. Яровой заверяю  
Ученый секретарь РХТУ им. Д.И. Менделеева



Т.В. Гусева

05.05.2016г.

Российский химико-технологический университет  
имени Д.И. Менделеева  
Адрес: 125047, г. Москва, Миусская пл., 9  
Тел. 8 (499) 972-44-38  
e-mail: [oyarovaya@muctr.ru](mailto:oyarovaya@muctr.ru)