



IMT Mines Alès
École Mines-Télécom

Institut Mines-Télécom (IMT)
<https://www.imt.fr/imt/les-ecoles/les-ecoles-de-linstitut/>

IMT Mines Alès (IMT-MA)
www.mines-ales.fr
<http://www.mines-ales.fr/international>

Research Center Louis Leprince-Ringuet,
Center of Materials Mines Alès (C2MA)
6, avenue de Clavières 30319 Alès Cedex FRANCE

Res. Pr. **EVSTRATOV A.**, Habil. Doc. Chem.

Phone +33 (0)4 66 78 27 56
Fax +33 (0)4 66 78 53 65
E-mail alexis.evstratov@mines-ales.fr

В Диссертационный Совет Д 002.021.02
при Институте общей и неорганической
химии им. Н.С. Курнакова РАН

119991, Москва, Ленинский пр., д. 31

ОТЗЫВ

на автореферат диссертации Альмяшевой О.В.
«Формирование оксидных нанокристаллов и нанокompозитов в гидротермальных условиях,
строение и свойства материалов на их основе»,
представленной на соискание ученой степени доктора химических наук
по специальности 02.00.21 – Химия твердого тела.

Работа О.В. Альмяшевой «Формирование оксидных нанокристаллов и нанокompозитов в гидротермальных условиях, строение и свойства материалов на их основе» посвящена проблемам разработки и реализации альтернативных концепций и технологических решений для получения современных активных материалов с заданными составами, структурами, морфологией и геометрией.

В указанном плане, актуальность представленного исследования и его практическую ценность трудно переоценить: оно вносит существенный вклад в развитие группы технологических методов синтеза наноразмерных структур доступными и оправданными средствами – так с технической, так и с экономической точек зрения. В известном смысле, результаты данной работы дополняют достижения группы методов синтеза наноразмерных материалов, предполагающих использование решений, которые, с приемлемыми затратами, могут быть уверенно реализованы в большинстве исследовательских лабораторий и в производственных условиях – таких, например, как золь-гель технология, спрей-пиролиз (spraypyrolysis), гетерогенно-каталитический пиролиз (при синтезе углеродных наноматериалов) и пр.

Phone : +33 (0) 4 66 78 27 56
Fax : +33 (0) 4 66 78 53 65
Email : alexis.evstratov@mines-ales.fr

В этой связи цель проведенного исследования – создание научных основ формирования оксидных наночастиц и нанокомпозитов в условиях «мягкой химии» – в полной мере продиктована требованиями времени, поскольку остро ощущается потребность в разработке относительно недорогих и предназначенных к широкому промышленному применению методов получения наноразмерных хорошо охарактеризованных объектов минерального происхождения.

Обращает на себя внимание внушительный объем выполненных экспериментальных исследований, позволивший, в конечном счете, сформировать, в том числе на концептуальном уровне, комплекс выводов и практических рекомендаций по условиям контролируемого и воспроизводимого применения метода гидротермального синтеза для получения кислородсодержащих минеральных наноразмерных материалов с требуемыми химическими, структурными, морфологическими и геометрическими характеристиками. Следует подчеркнуть, что именно *контроль протекания и воспроизводимость результатов* применения метода гидротермального синтеза вызывает в настоящее время основные затруднения. Нам, в частности, пришлось столкнуться с этой проблемой при создании нано- и микрокомпозитных материалов на базе оксидов алюминия и цинка, предназначенных для антимикробиологического кондиционирования атмосферного воздуха в частично замкнутых пространствах (indoorair). Несмотря на кажущуюся проработанность протокола синтеза, при использовании гидротермального метода возникли серьезные трудности при воспроизведении морфологических и геометрических характеристик активных оксидных компонентов, и данный вопрос до сих пор не решен полностью так и не решен.

Наиболее значимыми результатами представленной работы, на наш взгляд, являются следующие:

- создана модель, состоящая из достаточно четко очерченного и рационального, с практической точки зрения, набора физико-химических параметров системы «реакционная среда – наноразмерные гетерофазные включения», позволяющая прогнозировать базовые характеристики продуктов фазообразования (наноразмерных агрегатов), получаемых методом гидротермального синтеза;

- в случае простых соединений (оксиды циркония, титана, алюминия, железа, хрома) установлена определяющая роль генетической преемственности структуры компонента-предшественника (агент в предзародышевом состоянии) и формирующихся продуктов фазообразования;

- показано, что метастабильные структурные модификации синтезируемых наноразмерных объектов могут быть стабилизированы с помощью оптимальных соотношений мольных объемов метастабильных и равновесных (хорошо окристаллизованных) модификаций формирующихся фаз;

- при дегидратации в гидротермальных условиях соосажденных гидроксидов циркония и $M(OH)_3$, где $M = Y, In, Gd$, обнаружено формирование наночастиц core-shell типа, имеющих аморфную M_2O_3 оболочку, что весьма важно с точки зрения перспектив возможного применения материалов данного класса;

- очерчены и предварительно протестированы возможности практического использования полученных результатов в целом ряде важных областей (теплотехника, гетерогенный катализ, фармакология).

По результатам работы опубликовано 67 статей, в том числе 61 – в рецензируемых научных журналах, она прошла апробацию на без малого восьмидесяти научных конференциях,

Phone : +33 (0) 4 66 78 27 56

Fax : +33 (0) 4 66 78 53 65

Email : alexis.evstratov@mines-ales.fr

разработанные в ходе ее выполнения технические решения защищены тремя патентами Российской Федерации.

Мы считаем также необходимым высказать ряд замечаний по тексту автореферата и пожеланий по содержанию работы, которые, возможно, будут учтены автором в ходе продолжения исследований.

В плане получения важной информации о роли структурной воды при стабилизации псевдокубической модификации диоксида циркония заслуживает внимания также вероятная роль воды при стабилизации анатазной модификации наночастиц диоксида титана, которая может оказаться тем более существенной, что в начале процесса фазообразования формируются именно мелкие частицы анатаза с узким распределением по размерам (по умолчанию, комплекс сформированных в таких условиях частиц обладает высокой удельной поверхностью). Поскольку уже на воздухе, в стандартных условиях и при относительной влажности 60% наноразмерный диоксид титана анатазной модификации адсорбирует 414 мг воды на 1 грамм TiO_2 (J.M. Coronado, M.E. Zorn, I. Tejedor-Tejedor, M.A. Anderson, *Appl. Catalysis B: Environmental* 43, 329 (2003)), причем до 30% этой массы формируется химически связанной водой (A.Y. Nosaka, Y. Nosaka, *Joint International Meeting of the Electrochemical Society and the Electrochemical Society of Japan* (October 03rd – 08th (Honolulu, Hawaii, USA, 2004), abstract 1536, 1 (2004)), адсорбционная емкость наноразмерного анатаза по структурной химически связанной воде в водной среде будет, по крайней мере, не ниже. Супергидрофильность поверхности TiO_2 может, таким образом, выступать в условиях гидротермального синтеза в качестве фактора, препятствующего нежелательному в ряде случаев фазовому переходу «анатаз – рутил».

В аспекте возможного фармакологического применения синтезированных соединений представляет несомненный интерес продолжение исследований в направлении создания безопасных материалов core-shell типа, внешняя оболочка которых представляет собой аморфные слои, по возможности, не редкоземельных, а более распространенных в природе оксидов, сформированных оксидообразующими элементами p -типа (например, оксидом алюминия). Такой материал, примененный в качестве транспортного агента для медикаментозных средств, кроме уже известных преимуществ, позволил бы, во-первых, обеспечить хорошую адгезию доставляемого препарата на поверхности наногранулы. Во-вторых, и это очень важно, его присутствие в организме, скорее всего, не представляло бы опасности формирования ROS (reactive oxygen species), главным образом – гидроксил-радикалов HO^\bullet . Естественно, реализации данного предложения должен предшествовать серьезный этап лабораторных и клинических исследований, но возможность исключить или сильно подавить образование ROS при применении нанотранспорта лекарственных препаратов при использовании минеральных агентов представляется аргументом заслуживающим пристального внимания.

Что касается вероятного применения оксидных композитов $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$ в качестве гетерогенных катализаторов, то данное предложение требует, как и предыдущее, весьма значительного объема специализированных исследований. К сожалению, в автореферате только буквально из двух последних предложений параграфа *Катализаторы на основе нанокompозита «нанокристаллический ZrO_2 – аморфный Al_2O_3 »* можно сделать заключение, что речь идет о гетерогенных катализаторах дожигания водорода.

В большинстве стран, в том числе в России, принято и реализуется решение об оснащении действующих и строящихся атомных электростанций (АЭС) системами аварийного дожигания водорода до паров воды. Устройства-дожигатели получили название пассивных

Phone : +33 (0) 4 66 78 27 56

Fax : +33 (0) 4 66 78 53 65

Email : alexis.evstratov@mines-ales.fr

автокаталитических рекомбинаторов – ПАР. Традиционные ПАР должны включиться в работу только в случае аварии на станции и надежно отработать в герметичных объемах АЭС всего несколько сотен часов. С этой точки зрения декларируемые автором сроки службы $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$ -катализаторов представляются вполне адекватными. При этом автор отмечает высокую активность предложенных катализаторов, вдвое превышающую активность традиционных платиново-палладиевых контактов, но не высказывает предположений о механизме каталитического действия материалов состава $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$.

Было бы весьма интересно ознакомиться с мнением автора по данному вопросу, учитывая то обстоятельство, что механизм каталитического действия должен существенно (скорее всего – радикально) отличаться от хорошо известного механизма действия Pt/Pd катализаторов, функционирование которых обеспечивается за счет формирования на их поверхности при температурах 500-550 °С достаточно слабо связанных с высококоординированными кристаллическими плоскостями (111) платины и палладия водородными адсорбционными комплексами, обладающими сравнительно низкой устойчивостью и поэтому легко разрушающимися при действии 2D синглетного кислорода. В случае применения составов $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$, в которых как в объеме, так и, по всей видимости, на поверхности (вследствие использованного метода приготовления) преобладает аморфный оксид алюминия (70 % мол.), не проявляющий, по целому ряду широко известных причин, окислительных каталитических свойств, условия для формирования указанных адсорбционных комплексов не складываются, тем более в области низких температур (≥ 300 °С).

На наш взгляд, значительный «моментальный» интерес могут также представить результаты, полученные в ходе исследований в направлении *Полимер-неорганические нанокompозиты*, именно в части материалов, содержащих наночастицы диоксида циркония в полимерных матрицах. Перспективы использования материалов данного типа в настоящее время проверяются в рамках европейского договора HORIZON 2020 MSCA-RISE-2015 HUNTER (координатор – Андрей Любчик, Лиссабонский университет, andrey.lyubchik@campus.fct.unl.pt), целью которого является создание альтернативных источников тока, функционирующих в качестве электрогенераторов во влажных природных средах (атмосферный воздух, вода).

Представляется вполне естественным, что текст автореферата не свободен от ряда орфографических и синтаксических ошибок, опечаток, неточностей, среди которых, в качестве примеров, можно отметить следующие:

- орфографические ошибки и опечатки: *шпинелная структура* (стр. 1), «*мфгкая химия*» (стр. 5), *сопряжон* (стр. 7), *критсаллитов* (стр. 8), *некоторое* (стр. 35) и пр.;

- согласование и редакция фраз: *В настоящее время активно развивающимся и достаточно перспективными направлениями получения оксидных материалов представляются направления* (стр. 1), *Термодинамического анализ зависимости предпочтения существования различных модификаций диоксида циркония от размера кристаллов показал* (стр. 6), *Сопоставление значений размеров кристаллитов и размеров частиц диоксида титана со структурой анатаза показало, что значения кристаллитов, систематически ниже, чем значения размера частиц TiO_2* (стр. 10) и др.

- терминология: *величины и виды обобщенных термодинамических сил* (стр. 5); автор, вероятно, имел в виду термодинамические потенциалы (?);

- требуют расшифровки обозначения *m*-, *t*-, *c*-в легенде к рис. 2 и в тексте автореферата (в частности, на стр. 6), хотя из содержания представленной информации можно заключить, что

речь идет о моноклинной, тетрагональной и (псевдо)кубической модификациях диоксида циркония;

- из данных рис. 4 (в) не следует, что можно получать наноразмерные материалы с высокими значениями пористости и площади удельной поверхности, т.к. соответствующие экспериментальные данные ни в легенде рисунка, ни в тексте автореферата не приводятся;

- рис. 8, стр. 12: необходимость легенды описания кривых четырех различных типов для левой части данного рисунка.

Высказанные замечания носят, в основном, редакционный характер и ни в коей мере не умаляют качества работы в целом, основным достоинством которой является, по нашему мнению, привнесение определенного концептуального и технологического порядка в «приручение» весьма сложных и чрезвычайно хрупких, с термодинамической точки зрения, гетерофазных систем «реакционная среда – наноразмерные гетерофазные включения», формирующихся и непрерывно изменяющихся в процессах гидротермального синтеза. Именно неравновесность, имманентная изменчивость систем такого рода в значительной мере сдерживает широкое применение гидротермальной технологии: пользователи не без оснований опасаются проблем с воспроизводством требуемых характеристик целевых продуктов.

Применительно к синтезу оксидных и оксидоподобных наноразмерных материалов, работа О.В. Альмяшевой позволяет успешно решить известную долю отмеченных проблем, и ее автор без сомнения заслуживает присвоения ученого звания доктора химических наук по специальности по специальности 02.00.21 – Химия твердого тела.

Алексей Евстратов,
Habil. Doc. Chem. (экв. д.х.н.) Гренобльского университета им. Жозефа Фурье,
проф. по НИР в группе вузов Institut Mines-Télécom (IMT), Франция

ALEXEI EVSTRATOV

Dr Ing., HD Chem., Research Professor
Center of Materials Mines Alès – C2MA
Skill center RIME

alexis.evstratov@mines-ales.fr

Cell +33 (0)6 89 72 84 77

Office +33 (0)4 66 78 27 56



6 avenue de Clavières
30319 Alès Cedex - France
T+33 (0)4 66 78 50 00
www.mines-ales.fr



02 апреля 2018 г., Алес, Франция

Phone : +33 (0) 4 66 78 27 56
Fax : +33 (0) 4 66 78 53 65
Email : alexis.evstratov@mines-ales.fr