

Отзыв

официального оппонента о диссертации

Альмяшевой Оксаны Владимировны

«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

Актуальность темы рассматриваемой диссертационной **работы** определяется, прежде всего, интересом к наноматериалам и нанотехнологиям, который не снижается на протяжении многих последних лет. Он обусловлен благодаря возможностям для реализации направленного изменения структуры и свойств веществ в зависимости от размеров и формы образующих их частиц. Теоретический прогноз о таких кардинальных особенностях материи получил, в ряде случаев, убедительное экспериментальное подтверждение. Это послужило оправданием для включения в сферу физико-химической оценки нового материала дополнительных параметров, характеризующих форму и размеры его составляющих. Тем более, что до сих пор не существует единого мнения о роли и механизму влияния характера наночастиц на процессы образования, строение и свойства простых и сложных оксидов, в том числе, и соединений, имеющих тубулярное строение. До сих пор не существует также единого научного подхода, на основании которого возможно вести направленный синтез наночастиц оксидов с заданными размерами, морфологией, структурой и свойствами. Вместе с тем, решение данной задачи позволило бы значительно расширить круг новых оксидных материалов, а также повысить уровень характеристик уже известных. Фактически нет однозначности в представлениях о механизмах поведения наночастиц при образовании нанокompозитов, в том числе таких, как сорбенты, катализаторы, носители катализаторов, ферриты при их самоорганизации и формировании структурной архитектуры.

В этой связи комплексное исследование закономерностей образования и роста структурных трансформаций наночастиц в простых и сложных оксидах, выполненное с привлечением современных физико-химических методов, приобретает особенное значение. Теоретическое обоснование, получение и систематизация экспериментальных данных, их обобщение и продвижение полученных знаний в практику представляются важнейшими этапами представленных к защите результатов фундаментальных исследований. Перечисленные причины, а также недостаточная разработанность физико-химических

представлений о процессах формирования наноструктур в условиях «мягкой химии» делает рассматриваемую работу, безусловно, актуальной и значимой.

Новизна полученных результатов в рассматриваемой работе обеспечена предложенной автором оригинальной физико-химической модели процесса образования новой фазы в условиях пространственных ограничений, позволяющей прогнозировать структуру и морфологию формирующихся фаз, установить существенное влияние размерных факторов критических зародышей на механизм образования, дисперсионное распределение нанокристаллов и наночастиц при гидротермальном синтезе «мягкой химии».

Автором предложен механизм образования гетерофазных наночастиц переменного состава типа «кристаллическое ядро - аморфная оболочка» и сложных с различной структурой оксидов, реализованный в условиях гидротермального синтеза. При этом убедительно показана решающая роль структурной преемственности и пространственного сопряжения между исходным состоянием компонентов и конечным продуктом реакционной системы на формирование сложных оксидов.

Достоверность научных положений и выводов в диссертации определяется комплексным подходом к выбору взаимно дополняющих и корректирующих методов и методик для получения результатов, которые, в свою очередь, позволяют формулировать соответствующие прогнозы о поведении веществ в заданных варьируемых условиях. Их достоверность подтверждается также и достойной апробацией основных результатов на многочисленных конференциях, семинарах, в опубликованных работах и патентах на изобретения.

Научная и практическая значимость выполненной работы заключается в создании физико-химических основ процессов формирования нанокристаллов ряда простых и сложных оксидов в гидротермальных условиях. Они, безусловно, способствуют получению материалов с заданными структурой, морфологией и свойствами. Предложенная при этом модель позволила также спрогнозировать строение образующихся в условиях пространственных ограничений фаз. На основе изученных простых и многокомпонентных оксидных систем убедительно показана перспективность использования наночастиц и нанокомпозитов на их основе в катализе окисления, в медицине, оптике, в качестве наполнителей в гетерофазных теплоносителях, для

конструкционной и функциональной керамики. В частности, разработанный автором катализатор окисления на основе композиционного материала из нанокристаллического ZrO_2 и аморфного Al_2O_3 по ряду характеристик оказался эффективнее применяемых в настоящее время Pt-Pd-катализаторов. Разработан новый микрореакторный метод получения нанокристаллов сложных оксидов, например, $CoFe_2O_4$. Результаты этих и других исследований явились предметом полученных автором патентов РФ.

Личный вклад автора заключался в постановке цели и задач исследования, в разработке оригинальных методик, их аттестации, непосредственном проведении экспериментов, обработке, анализе и обобщении полученных результатов. Часть экспериментов, выполненных в рамках работ над кандидатскими диссертациями, проводилась под научным руководством автора рассматриваемой работы.

Общая оценка работы. Диссертация Альмяшевой Оксаны Владимировны представляет собой законченное исследование, направленное на разработку научных основ и их реализацию в процессах формирования наночастиц и нанокомпозитов в гидротермальных условиях «мягкой химии». Выполненная на высоком научном уровне, с использованием современных методов и новых оригинальных методик она представляет серьезный вклад в создание физико-химических основ процессов организации и самоорганизации твердых веществ и материалов в нанодисперсном состоянии. При этом автором удачно использованы возможности термодинамических оценок процессов фазообразования с участием зародышей как центров роста и кристаллизации.

Диссертация изложена на 362 страницах основного текста и состоит из введения, четырех глав, заключения, основных выводов, списка цитируемой литературы. Она содержит 207 рисунков, 39 таблиц и 989 ссылок на литературные источники. Грамотно оформленный текст диссертации достаточно полно раскрывает суть защищаемых положений, выводы по которым вполне убедительны и обоснованы.

Текст автореферата и публикации по результатам выполненных исследований (147 работ, включая 61 статью в рецензированных отечественных и зарубежных журналах, 77 тезисов докладов, 3 патента) соответствуют требованиям и полностью отражают содержание диссертации.

При ознакомлении с диссертационными исследованиями Альмяшевой О.В. возникли следующие **вопросы и замечания**:

1. Что является «критическим» в зародыше при фазообразовании, его размеры или морфология?
2. Структурная преемственность и пространственное сопряжение компонентов системы являются, на мой взгляд, известными понятиями об изоморфизме.
3. Чем регулируются величины пространственных ограничений в наночастицах, определяющих структуры формирующихся фаз в рамках прогнозирования?
4. Каковы структурные позиции молекул воды (кристаллизационной и конституционной по данным ПМР-спектроскопии) в наночастицах диоксида циркония (стр.53) и является ли это характерным и для массивных образцов.
5. Наличие дуализма в представленном механизме структурной трансформации при переходе наночастиц анатаза в наночастицы рутила (стр. 9, автореферата) требует экспериментальной проверки.
6. Возможны ли магнитные упорядочения в наночастицах оксидов 3-d металлов при их гидротермальном синтезе?
7. Стабилизация флюоритовой структуры диоксида циркония при допировании оксидом иттрия – распространена в технологической практике. При этом, имеющаяся гомогенность объясняется дефектностью структуры флюорита, а не образованием твердых растворов. Аналогичный подход возможен и в обсуждаемых автором диссертации случаях для систем $ZrO_2 - Gd_2O_3$, $ZrO_2 - Y_2O_3$, $ZrO_2 - In_2O_3$.

Заключение по диссертационной работе и общие выводы.

Указанные вопросы и сделанные замечания носят характер пожеланий. Они не снижают научный уровень и общую высокую оценку выполненных исследований. Диссертация удачно структурирована, грамотно оформлена и **полностью соответствует паспорту заявленной специальности 02.00.21 – химия твердого тела**. Автореферат соответствует содержанию диссертации. Приведенные в заключении выводы сформулированы на основании полученных экспериментальных результатов и закономерно им следуют.

В целом, диссертация О.В. Альмяшевой, представленная на соискание ученой степени доктора наук, является достойной научно-квалификационной работой. В ней на основании выполненных исследований разработаны теоретические положения, совокупность которых квалифицируется как научное достижение в области разработки физико-

химических основ формирования оксидных наноструктур различного состава и строения при их синтезе в гидротермальных условиях «мягкой химии».

Учитывая актуальность выполненных исследований, их научную новизну и практическую значимость считаю, что представленная диссертационная работа удовлетворяет всем требованиям п. 9 «Положения о порядке присуждения ученых степеней», утвержденного Постановлением Правительства РФ от 24.09.2013 № 842, с изменениями от 21.04.2016 г №335, предъявляемым к диссертациям на соискание ученой степени доктора наук. Ее автор, Альмяшева Оксана Владимировна, безусловно, заслуживает присуждения ученой степени доктор химических наук по специальности 02.00.21 – химия твердого тела.

Официальный оппонент

главный научный сотрудник лаборатории химии соединений РЗЭ, Федерального государственного бюджетного учреждения науки Институт химии твердого тела (ИХТТ УрО РАН), доктор химических наук по специальности 02.00.01 – Неорганическая химия, профессор, член-корреспондент РАН,



Бамбуров Виталий Григорьевич

Адрес: ИХТТ УрО РАН

620990, Екатеринбург, ул. Первомайская, 91.

Телефоны:

Институт химии твердого тела УрО РАН

мобильный +7 9122547849,

рабочий +7(343) 374-59-52,

Электронная почта:

bam@ihim.uran.ru

Подпись руки Бамбура В.Г. удостоверяю,
ученый секретарь ИХТТ УрО РАН,
доктор химических наук




Т.А.Денисова

07.03.2018 г.

Сведения об официальном оппоненте

по диссертации Альмяшевой Оксаны Владимировны
«Формирование оксидных нанокристаллов и нанокompозитов в
гидротермальных условиях, строение и свойства материалов на их основе»
по специальности 02.00.21 – химия твердого тела
на соискание ученой степени доктора химических наук

Фамилия, Имя, Отчество	Бамбуров Виталий Григорьевич
Гражданство	РФ
Ученая степень	Доктор химических наук 02.00.01 – Неорганическая химия
Ученое звание	Профессор
Место работы	
Почтовый индекс, адрес, web-сайт, электронный адрес организации	620990, г. Екатеринбург, ул. Первомайская, д. 91. http://www.ihim.uran.ru bam@ihim.uran.ru
Полное наименование организации в соответствии с уставом	Федеральное государственное бюджетное учреждение науки «Институт химии твердого тела Уральского отделения Российской Академии Наук»
Должность	Главный научный сотрудник лаборатории химии соединений редкоземельных элементов
Публикации по специальностям: 02.00.21 (химия твердого тела) 02.00.04 (физическая химия)	
1. Гырдасова О.И., Красильников В.Н., Мелкозерова М.А., Шалаева Е.В., Заболоцкая Е.В., Булдакова Л.Ю., Янченко М.Ю., Бамбуров В.Г. Синтез, микроструктура и собственная дефектность фотоактивных твердых растворов $Zn_{1-x}Cu_xO$ ($0 < x < 0.1$) с трубчатой формой агрегатов // Доклады академии наук. Химия. – 2012. – Т. 447. – № 3. – С. 292.	
2. Гырдасова О.И., Бакланова И.В., Мелкозерова М.А., Красильников В.Н., Бамбуров В.Г. Синтез, оптические свойства и дефектная структура диоксида титана, допированного углеродом // Доклады академии наук. Химия. – 2013. – Т. 452. – № 1. – С. 42.	
3. Zhuravlev V.D., Bamburov V.G., Perelyaeva L.A., Baklanova I.V., Sivtsova O.V., Vasil'Ev V.G., Vladimirova E.V., Shevchenko V.G., Grigorov I.G., Beketov A.R. Solution Combustion Synthesis of Al_2O_3 Using Urea // <i>Ceramics International</i> . – 2013. – V. 39. – № 2. – P. 1379–1384.	

4. Бакланова И.В., Красильников В.Н., Гырдасова О.И., Булдакова Л.Ю., Переляева Л.А., Бамбуров В.Г. Морфология, спектры поглощения и фотокаталитическая активность наноразмерного твердого раствора $Ti_{1-x}Eu_xO_{2-x/2}$ // Доклады академии наук. Физическая химия. – 2014. – Т. 457. – № 3. – С. 304.
5. Журавлёв В.Д., Бамбуров В.Г., Ермакова Л.В., Лобачевская Н.И. Синтез функциональных материалов в реакциях горения // Ядерная физика и инжиниринг. – 2014. – Т. 5. – № 6. – С. 505.
6. Pikalova, E.Y., Bamburov V.G., Rukavishnikova I.V., Demin, A.K., Kolchugin A.A. The development of electrolytes for intermediate temperature solid oxide fuel cells // WIT Transactions on Ecology and the Environment. – 2014. – V. 190. – № 1. – P. 261–272.
7. Халиуллин Ш.М., Бамбуров В.Г., Русских О.В., Остроушко А.А., Журавлев В.Д. Синтез $CaZrO_3$ в реакциях горения с глицином // Доклады академии наук. – 2015. – Т. 461. – № 4. – С. 418.
8. Zhuravlev V.D., Bamburov V.G., Ermakova L.V., Lobachevskaya N.I. Synthesis of functional materials in combustion reactions // Physics of Atomic Nuclei. – 2015. – V. 78. – № 12. – P. 1389–1405.
9. Khaliullin S.M., Zhuravlev V.D., Bamburov V.G., Russkikh O.V., Ostroushko A.A. Solution Combustion Synthesis and Electroconductivity of $CaZrO_3$ // International Journal of Self-Propagating High-Temperature Synthesis. – 2015. – V. 24. – № 2. – P. 83–88.
10. Попов И.С., Кожевникова Н.С., Еняшин А.Н., Бамбуров В.Г. Квантово-химическое исследование структурных и электронных свойств нового полиморфа моносulfида олова // Доклады РАН – 2017. Т. 472, № 4 – С. 416 – 419.
11. Ворох А.С., Кожевникова Н.С., Горбунова Т.И., Бакланова И.В., Гырдасова О.И., Булдакова Л.Ю., Янченко М.Ю., Бамбуров В.Г. Механизм формирования фоточувствительного наноструктурированного TiO_2 с низким содержанием наночастиц CdS // Доклады академии наук. Физическая химия. – 2016. – Т. 467. – № 6. – С. 675.
12. Кожевникова Н.С., Гырдасова О.И., Ворох А.С., Мелкозерова М.А., Бамбуров В.Г. Синтез и дефектная структура квазиодномерного композитного материала ZnO/ZnS // ДАН, 2017 – Т.474, №3, С.306-310.

Официальный оппонент

Доктор химических наук,

Профессор, член-корреспондент РАН,

Главный научный сотрудник лаборатории

Химии соединений редкоземельных элементов

Института химии твердого тела

Уральского отделения РАН



Бамбуров В.Г.