

## ОТЗЫВ ОФИЦИАЛЬНОГО ОППОНЕНТА

о диссертационной работе

Симоненко Елизаветы Петровны

«Новые подходы к синтезу тугоплавких нанокристаллических карбидов и оксидов и получению ультравысокотемпературных керамических материалов на основе диборида гафния»,  
представленной к защите на соискание ученой степени доктора химических наук по специальности 02.00.01 – неорганическая химия

Синтез перспективных тугоплавких неметаллических материалов – боридов, карбидов и оксидов элементов IV и V групп периодической системы элементов в настоящее время интенсивно развивается с особым упором на новые методы производства порошков и изготовления изделий. Эти материалы представляют интерес как потенциальные кандидаты для различных высокотемпературных структурных приложений, в том числе деталей двигателей, футеровки гиперзвуковых летательных аппаратов, электродов для плазменных дуговых аппаратов, режущего инструмента, элементов печей и высокотемпературных экранов.

Крупная проблема использования тугоплавких кристаллических боридов и карбидов связана с их высокой реакционной способностью по отношению к кислороду при высоких температурах, что приводит к разрушению изделий, или изменению их формы при высоких температурах в условиях воздействия интенсивных потоков ионизированного воздуха. В научном и технологическом плане важно знание об особенностях влияния добавок или примесей, таких как оксиды, образующиеся за счет частичного гидролиза или окисления на свойства формирующихся при высокотемпературном синтезе продуктов. Устойчивость к окислению может быть увеличена путем спекания и горячего прессования изделий, однако сродство металлов к кислороду гораздо выше, чем к бору или к углероду, поэтому горячая кислородная коррозия керамик на основе  $\text{HfB}_2/\text{SiC}$  зависит от реакционной способности и доступной поверхности, на которой происходит окисление. Прочность материалов и изделий в значительной мере зависит от их микроструктуры и термообработки, добавок второго компонента.

В связи с этим представляет значительный научный и практический интерес разработка научных основ синтеза высокодисперсных тугоплавких карбидов и оксидов металлов как компонентов перспективных ультравысокотемпературных материалов на основе диборидов гафния и

циркония, модифицированных карбидом кремния, апробация новых подходов к созданию материалов данного типа, изучение поведения полученных ультравысокотемпературных керамических материалов в экстремальных условиях, в том числе под воздействием высокоэнтальпийных потоков воздуха. На основании изложенного считаю, что тема диссертационной работы Е.П. Симоненко «Новые подходы к синтезу тугоплавких нанокристаллических карбидов и оксидов и получению ультравысокотемпературных керамических материалов на основе диборида гафния», является актуальной, имеющей важное значение для науки и практики.

Работа выполнена в соответствии с подразделами программы ФНИ государственных академий наук в рамках планов научных исследований Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова Российской академии наук при финансовой поддержке грантов Российского фонда фундаментальных исследований, Президента Российской Федерации, Президиума и Отделения Химии и Наук о Материалах Российской академии наук.

Кратко остановимся на анализе содержания диссертации. Работа написана на 550 страницах машинописного текста. Структура диссертации классическая и включает введение, аналитический обзор научной литературы, методическую главу, пять экспериментальных глав, заключение и список литературы из 570 наименований. Диссертация содержит 286 рисунков и 45 таблиц.

В обзоре литературы по тематике исследований (стр. 22-150) автором рассмотрено современное состояние вопроса в области создания высокоэффективных ультравысокотемпературных керамических материалов на основе диборидов циркония и гафния, дан анализ особенностей окисления  $ZrB_2$  и  $HfB_2$ , допированных SiC. Показаны преимущества использования нанокристаллических компонентов для получения высокотемпературной керамики с улучшенными характеристиками. Основываясь на анализе литературы последнего десятилетия, Е. П. Симоненко творчески развила методологию химического конструирования ультравысокотемпературной керамики, устойчивой к окислительной деструкции, созданную ведущими отечественными и зарубежными научными школами, применительно к тематике и объектам исследования.

Сильной стороной оппонируемой работы является привлечение для ее выполнения оборудования ведущих Российских материаловедческих центров

и ЦКП, творческое сотрудничество и всестороннее обсуждение результатов со специалистами соответствующих областей знаний. Описание используемых методов исследования свойств материалов приведено в Главе 2 (стр.151-158).

В главе 3 (стр.159-219) на модельных композициях, составленных из коммерчески доступных порошков  $\text{HfB}_2$  и  $\text{SiC}$ , изучены процессы формирования защитного барьерного слоя из боросиликатного стекла на поверхности керамики в условиях взаимодействия с высокоэнтальпийным потоком воздуха. Показана роль оксидов и силикатов гафния в формировании термобарьерных покрытий, блокирующих диффузию кислорода вглубь материала, что предотвращает дальнейшее окисление  $\text{HfB}_2$ , а так же снижает интенсивность испарения компонентов слоя стекла при воздействии высокотемпературного воздушного потока.

В последующих главах 4-7 диссертации (стр. 220-438) Е. П. Симоненко развит подход для создания ультравысокотемпературных керамических материалов на основе диборида гафния, связанный с включением в структуру керамики материалов, образующих на поверхности изделий эффективные термобарьерные покрытия в процессе эксплуатации.

Тематически данная часть диссертации включает два направления. Первое связано с разработкой новых энергоэффективных методов получения высококачественных наноразмерных тугоплавких карбидов и оксидов с помощью золь-гель технологии. Второе включает разработку нового метода изготовления ультравысокотемпературных керамических композиционных материалов состава  $\text{HfB}_2/\text{SiC}$  с объединенными стадиями карботермического синтеза нанокристаллического карбида кремния и горячего прессования керамики.

При реализации первого направления Е.П.Симоненко предложен метод синтеза нанокристаллического карбида кремния в виде порошка, тонких пленок, керамических материалов и модифицирующих матриц композиционных материалов с применением гибридного метода, сочетающего золь-гель технологию, многоступенчатую сушку, термическую обработку в инертной атмосфере или в условиях динамического вакуума. Обоснован процесс, совмещающий карботермический синтез и изготовление пористой карбидокремниевой керамики в ходе искрового плазменного спекания составов  $\text{SiO}_2\text{-C}$ . Показаны перспективы применения в качестве источника кремния природного сырья – диатомитового порошка.

Разработаны новые методы получения нанокристаллических карбидов (карбида кремния, сверхтугоплавких карбидов  $\text{TaC}$ ,  $\text{TiC}$ ,  $\text{ZrC}$ ,  $\text{HfC}$  и сложных карбидов тантала-циркония  $\text{Ta}_4\text{ZrC}_5$  и тантала-гафния  $\text{Ta}_4\text{HfC}_5$ , при

относительно низких температурах ( $\leq 1500^\circ\text{C}$ ) через золь-гель стадию получения высокодисперсных и химически активных составов  $\text{MO}_x\text{-C}$ , где М – Si, Ti, Zr, Hf, Ta.

С использованием золь-гель технологии и гликоль-цитратного синтеза развиты два синтетических подхода к решению задачи получения нанодисперсных ультравысокотемпературных тугоплавких оксидов металлов. Синтезированные гликоль-цитратным методом тугоплавкие оксиды, обладают фазовой стабильностью в широком интервале температур, образуются в виде высокодисперсных порошков с малой насыпной плотностью и с микроструктурой пористых каркасов в виде пены с тонкими стенками.

С точки зрения развития неорганической химии представляет значительный интерес использование направленного синтеза гетеролигандных комплексов со строго контролируемым составом координационной сферы в качестве прекурсоров для осуществления золь-гель процесса при синтезе наноструктурированных тугоплавких оксидов металлов III и IV групп. В работе дано экспериментальное обоснование и иллюстрация возможностей золь-гель технологии с применением гетеролигандных прекурсоров класса алкоксо-бета-дикетонатов металлов для получения нанокристаллических порошков и пленок оксидов металлов:  $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ ,  $\text{Nd}_2\text{Hf}_2\text{O}_7$ ,  $\text{Gd}_2\text{Hf}_2\text{O}_7$ , твердого раствора состава 15 мол. %  $\text{Y}_2\text{O}_3$ – 60 мол. %  $\text{ZrO}_2$ – 25 мол. %  $\text{HfO}_2$  и оксида циркония-титана  $\text{ZrTiO}_4$ . Синтез таких материалов стал возможен благодаря установленным закономерностям формирования прекурсоров с регулируемой гидролитической активностью при замещении хелатных лигандов на алкоксо-фрагмент в избытке спирта в соответствующих ацетилацетонатах. Это позволило контролируемо менять реакционную способность прекурсоров путем варьирования состава координационной сферы.

При реализации второго направления была разработана и апробирована технология, основанная на комбинации золь-гель процесса и карботермического синтеза. Технология включает в себя стадии контролируемого гидролиза тетраэтоксисилана в присутствии полимерного источника углерода и диспергированного в реакционной среде микропорошка  $\text{HfB}_2$ , многоступенчатую сушку, карбонизацию при температуре  $400^\circ\text{C}$  (2 ч) при пониженном давлении и карботермический синтез. Реализация данных переделов позволила Е.П. Симоненко получить композиционные порошки состава  $\text{HfB}_2/\text{xSiC}$  ( $\text{x}=10\text{-}65$  об. %), имеющие повышенную окислительную стойкость при нагреве до  $1400^\circ\text{C}$  в токе воздуха по сравнению с материалами, полученными методом искрового плазменного

спекания коммерчески доступных микродисперсных порошков диборида гафния и карбида кремния.

Учитывая проведенный анализ, можно сказать, что научная новизна диссертационной работы Е. П. Симоненко заключается в разработке и апробации на практике новых подходов для управления свойствами материалов на основе диборидов гафния и циркония, модифицированных карбидом кремния, в высокодисперсном, нанокристаллическом состоянии, изучении размерных эффектов в энергетике и кинетике спекания, создании новых подходов к синтезу и обработке тугоплавких модифицирующих матриц для повышения стойкости к окислению, увеличения их прочностных характеристик. Приоритет разработок автора в данной области подтверждается 11 патентами РФ на изобретение.

Проведенное исследование получило высокую оценку специалистов. Е.П.Симоненко в составе авторского коллектива удостоена Премии Президента РФ для молодых ученых в области науки и инноваций за 2010 г. за разработку конструкционных керамических композиционных материалов для перспективных двигательных установок и гиперзвуковых летательных аппаратов.

Достоверность результатов на уровне экспериментальных исследований, относящихся к проведению синтеза тугоплавких нанокристаллических карбидов и оксидов и получения ультравысокотемпературных керамических материалов на основе диборида гафния, не вызывает сомнения. Она определяется глубокой проработкой и творческим осмыслением передовых результатов в данной области и корректностью применения положительно зарекомендовавших себя золь-гель процессов, карботермического синтеза, предложенными новыми необычными подходами, на которые получены патенты РФ. Полученные в диссертации результаты по изучению физико-химических свойств синтезированных материалов являются достоверными, поскольку базируются на прямом эксперименте, проведенном с использованием комплекса методов физико-химического и структурного анализа, а также стандартизированных методик исследования. Сделанные выводы согласуются с современными представлениями о физико-химических процессах, протекающих при высокотемпературном синтезе ультравысокотемпературных материалов и при их взаимодействии с высокоэнтальпийными потоками воздуха, и не противоречат известным литературным данным, характеризующим сходные структуры, и их физико-химические свойства. По теме диссертации Е. П. Симоненко опубликовано 32 статьи в рецензируемых высокоимпактных журналах по профилю

диссертации, входящих в перечень ВАК. Результаты работы неоднократно обсуждались с ведущими специалистами на Международных и отечественных научных мероприятиях.

К диссертации имеется ряд замечаний и вопросов, не снижающих общего положительного впечатления и не ставящих под сомнение достоверность сделанных выводов и научную значимость работы:

1. В работе показано, что с применением предложенного метода получения керамических материалов  $\text{HfB}_2/\text{SiC}$  на основе сочетания подходов золь-гель техники и одновременного горячего прессования с карботермическим синтезом нанокристаллического карбида кремния удалось существенно увеличить окислительную стойкость по сравнению с керамикой, полученной в результате прессования коммерчески доступных порошков  $\text{HfB}_2$  и  $\text{SiC}$ , однако полностью отсутствует объяснение данного факта.

2. Высокодисперсные порошки сложных оксидов на основе  $\text{ZrO}_2$  и  $\text{HfO}_2$ , а также иттрий-алюминиевый гранат находят весьма широкое применение и в других областях науки и техники, помимо их использования в составе высокотемпературных керамических и композиционных материалов, например, в катализе, сенсорике, оптике и др. Возможно, некоторое внимание стоило уделить и рассмотрению перспектив использования синтезированных нанодисперсных порошков в другом качестве.

3. В разделе 6.2.2. (стр. 315-322), посвященном синтезу и исследованию гафнатов неодима и гадолиния общей формулой  $\text{Ln}_2\text{Hf}_2\text{O}_7$ , установлено, что непосредственно после синтеза происходит образование фазы со структурой флюорита и лишь далее, при последующем высокотемпературном нагреве ( $1000-1400^\circ$ ) происходит формирование фазы пирохлора. Наблюдались ли на кривых ДСК тепловые эффекты, соответствующие этому фазовому превращению?

4. Известно, что оксиды в системе  $\text{ZrO}_2\text{-TiO}_2$  широко применяются в качестве фотокатализаторов с улучшенными свойствами как для жидких, так и для газообразных сред. Исследовались ли полученные в разделе 6.4.1.4 нанокристаллические порошки  $\text{ZrTiO}_4$  на фотокаталитическую активность?

5. Из текста диссертации не вполне ясно, удалось ли экспериментально доказать зависимость от строения координационной сферы прекурсора структуры формируемого функционально-градиентного материала  $\text{SiC}/(\text{ZrO}_2\text{-HfO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3)$  – раздел 6.4.3, стр. 383-390.

6. На рисунке 166 (стр. 269) отмечено, что на рентгенограммах карбидокремниевых керамических материалов, полученных горячим прессованием состава  $\text{SiO}_2\text{-C}$ , помимо рефлексов, соответствующих  $\text{SiC}$ , наблюдается дополнительный рефлекс, отнесенный к «графиту или кварцу». Было бы правильным все же определить, к фазе графита или фазе кварца относится этот рефлекс при  $2\Theta \sim 26\text{-}27^\circ$ , т.к. в последнем случае это означает неполное протекание карботермической реакции.

Замечания общего порядка. Разделы диссертации, обозначенные как «Выводы», будь то выводы по главам, или в целом по диссертации, являются не выводами, а констатацией обнаруженных эффектов и перечислением проделанной работы. Необходимо отметить, что, несмотря на очень большой объем диссертации, грамматические ошибки в ней практически отсутствуют. Она грамотно написана, выверенным русским научным языком, хорошо оформлена. В тексте удалось обнаружить всего одно смысловое расхождение: на стр. 143 рис. 77а свидетельствует о снижении скорости образования коллоидной системы, а в тексте идет речь об увеличении, что очевидно связано с опечаткой.

Содержание диссертационной работы соответствует паспорту специальности Неорганическая химия в разделах «Дизайн и синтез новых неорганических соединений и особо чистых веществ с заданными свойствами. Реакционная способность неорганических соединений в различных агрегатных состояниях и экстремальных условиях. Взаимосвязь между составом, строением и свойствами неорганических соединений. Неорганические наноструктурированные материалы».

Оценивая диссертацию в целом, можно заключить, что она является научно-квалификационной работой, в которой на основании выполненных автором исследований разработаны теоретические положения, совокупность которых можно квалифицировать как научное достижение в области неорганической химии: разработаны научные основы синтеза высокодисперсных тугоплавких карбидов и оксидов металлов как компонентов перспективных ультравысокотемпературных материалов на основе диборидов гафния и циркония, модифицированных карбидом кремния, проведено изучение поведения полученных ультравысокотемпературных керамических материалов в экстремальных условиях, в том числе под воздействием высокоэнтальпийных потоков воздуха. Результаты исследования представляют практический интерес при создании деталей двигателей, футеровки гиперзвуковых летательных

аппаратов, электродов для плазменных дуговых аппаратов, режущего инструмента, элементов печей и высокотемпературных экранов.

Автореферат и публикации соответствуют основному содержанию диссертации.

Считаю, что диссертационная работа «Новые подходы к синтезу тугоплавких нанокристаллических карбидов и оксидов и получению ультравысокотемпературных керамических материалов на основе диборида гафния» отвечает критериям, установленным п. 9. Положения о порядке присуждения ученых степеней, утвержденного постановлением Правительства Российской Федерации от 24 сентября 2013 № 842, а ее автор Симоненко Елизавета Петровна заслуживает присуждения ученой степени доктора химических наук по специальности 02.00.01 – неорганическая химия.

Официальный оппонент,

Заведующий лабораторией

«Химия гибридных наноматериалов

и супрамолекулярных систем»

Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института химии растворов им. Г.А. Крестова Российской академии наук,

153045 г. Иваново ул. Академическая д.1

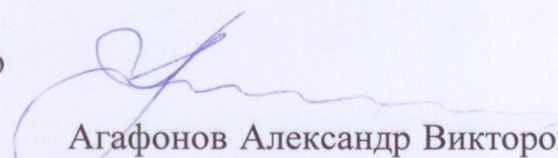
тел. (0932-35-18-59)

e-mail: ava@isc-ras.ru

доктор химических наук

(02.00.01-неорганическая химия,

02-00-04-физическая химия), профессор

  
Агафонов Александр Викторович

15 сентября 2016 г.

Подлинность подписи проф. Агафопова А.В. удостоверяю.

Ученый секретарь ИХР РАН

К.В.Иванов





**Сведения об оппоненте**  
 по диссертационной работе **Симоненко Елизаветы Петровны**  
 на тему «**Новые подходы к синтезу тугоплавких нанокристаллических карбидов и оксидов и получению ультравысокотемпературных керамических материалов на основе диборида гафния**»  
 представленной на соискание ученой степени доктора химических наук  
 по специальности 02.00.01 – неорганическая химия

Фамилия Имя Отчество оппонента	Агафонов Александр Викторович
Шифр и наименование специальностей, по которым защищена диссертация	02.00.01-неорганическая химия, 02.00.04-физическая химия
Ученая степень и отрасль науки	Доктор химических наук
Ученое звание	Профессор
Полное наименование организации, являющейся основным местом работы оппонента	Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт химии растворов им. Г.А. Крестова РАН
Занимаемая должность	Заведующий лабораторией химии гибридных наноматериалов и супрамолекулярных систем
Почтовый индекс, адрес	153045, г. Иваново, ул. Академическая, д.1
Телефон	+7 (4932) 351859
Адрес электронной почты	ava@isc-ras.ru
Список основных публикаций официального оппонента по теме диссертации в рецензируемых научных изданиях за последние 5 лет (не более 15 публикаций)	<p>1. Nanoparticle self-assembly mechanisms in the colloidal synthesis of iron titanate nanocomposite photocatalysts for environmental applications  <i>Agafonov A. V., Afanasiev D.A., Gerasimova T.V., Kraev A.S., Kashirin M.A., Vinogradov V.V., Vinogradov A.V., Kessler V.G.</i>//ACS Sustainable Chemistry &amp; Engineering. – 2016. – Т. 4. – №. 5. – С. 2814-2821.</p> <p>2. Zirconium(IV) and hafnium(IV) coordination polymers with a tetra-acetyl-ethane (BISACAC) ligand: synthesis, structure elucidation and gas sorption behavior  <i>Hentschel F., Persson I., Seisenbaeva G.A., Kessler V.G., Vinogradov V.V., Vinogradov A.V., Agafonov A.V., Guliants V.V.</i>// Polyhedron. 2015. Т. 89. С. 297-303.</p> <p>3. Controlling micro- and nanostructure and activity of the NaAlO<sub>2</sub> biodiesel transesterification catalyst by its dissolution in a mesoporous <math>\gamma</math>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-matrix  <i>Agafonov A.V., Yamanovskaya I.A., Ivanov V.K., Seisenbaeva G.A., Kessler V.G.</i>// Journal of Sol-Gel Science and Technology. 2015. Т. 76. № 1. С. 90-97.</p> <p>4. Фотокаталитическая активность нанопорошков диоксида титана, полученных золь-гель методом при различных значениях pH</p>

*Агафонов А.В., Редозубов А.А., Козик В.В., Краев А.С.*// Журнал неорганической химии. 2015. Т. 60. № 8. С. 1001-1008.

5. Cellulose nanofiber-titania nanocomposites as potential drug delivery systems for dermal applications *Galkina O.L., Agafonov A.V., Seisenbaeva G.A., Kessler V.G., Ivanov V.K.* Journal of Materials Chemistry B. 2015. Т. 3. № 8. С. 1688-1698.

6. Comparative study of adsorption capacity of mesoporous silica materials for molsidomine: effects of functionalizing and solution pH *Alyoshina N.A., Agafonov A.V., Parfenyuk E.V.*// Materials Science and Engineering: C. 2014. Т. 40. С. 164-171

7. *Виноградов А.В., Виноградов В.В., Ермакова А.В., Агафонов А.В.* Низкотемпературный подход для формирования высокопористых Fe(III)-TiO<sub>2</sub> наночастиц, обладающих высокой фотоактивностью // Российские нанотехнологии. 2014. Т. 9. № 1-2. С. 36-39.

8. The first depleted heterojunction TiO<sub>2</sub>-MOF-based solar cell. *Vinogradov A.V., Agafonov A.V., Vinogradov V.V., Zaake-Hertling H., Hey-Hawkins E., Seisenbaeva G.A., Kessler V.G.*//Chemical Communications. 2014. Т. 50. № 71. С. 10210-10213.

9. A simple preparation of highly photoactive Fe(III)-doped titania nanocrystals by annealing-free approach *Vinogradov A.V., Vinogradov V.V., Agafonov A.V.*//Journal of Alloys and Compounds. 2013. Т. 581. С. 675-678.

10. Synthesis of doped and undoped  $\gamma$ -alumina spherical particles by a new sol-gel hybrid process and their application for methanol dehydration *Pillai K.T., Pai R.V., Pathak S.S., Mukerjee S.K., Aggarwal S.K., Vinogradov V.V., Agafonov A.V., Vinogradov A.V.*//Journal of Sol-Gel Science and Technology. 2013. Т. 66. № 1. С. 145-154.

Верно

Ученый секретарь ИХР РАН

« 1 » июля 2016 г.



Пуховский Ю.П.