

ОТЗЫВ

На диссертацию Жеребцова Дмитрия Анатолевича «Физико-химические основы управления синтезом стеклоуглеродных и оксидных наноматериалов при помощи поверхностно-активных веществ», представленной на соискание ученой степени доктора химических наук по специальности 02.00.04 – физическая химия.

Диссертация состоит из введения, пяти глав, заключения и списка литературы. Объем диссертации составляет 255 страниц, включая 137 рисунков, 3 таблицы и список литературы из 241 наименований.

Представленная работа выполнена в рамках гранта ФЦП «Исследования и разработка по приоритетным направлениям развития научно-технического комплекса России на 2007-2013 годы» ГК 3 14.513.11.0134, гранта Правительства Российской Федерации (постановление № 211 от 16.03.2013 г., соглашение № 02.А03.21.00110 и Государственного задания вузам Министерства образования и науки РФ (4.1346.2017/4.6).

Современное развитие науки и техники предполагает широкое использование наноматериалов: мезапористые вещества, применяют в качестве катализаторов, сорбентов, сенсоров, а также материалов для оптики, наноэлектроники и медицины. Прогресс в создании высокодисперсных микро- и мезопористых материалов обусловлен использованием поверхностно-активных веществ (ПАВ). Известно, что структура высокодисперсных материалов формируется под влиянием ПАВ, но разнообразие видов ПАВ не позволили создать методологию синтеза структурированных наноматериалов с их применением. На пути создания такой методологии основная роль сегодня принадлежит экспериментальным методам исследования.

Актуальность данной работы заключается в научной разработке новых методов синтеза наноматериалов в растворах, содержащих ПАВ. Предлагается решение ряда вопросов – от выбора компонентов раствора, содержащего ПАВ, и решение широкого круга вопросов – от выбора компонентов раствора и методов синтеза до изучения структуры и свойств полученных наноматериалов. Тесная взаимосвязь этих вопросов требует для их решения экспериментального исследования свойств и структуры исходных растворов, кинетики и механизма процессов синтеза, а также морфологии и свойств материалов на всех стадиях синтеза. Совместный анализ всей совокупности результатов таких исследований нацелен на выявления физико-химических особенностей применения и роли ПАВ в создании мезапористых материалов с необходимыми свойствами. Диссертационная работа предлагает решение актуальной задачи создания методологии синтеза дисперсных наноматериалов с применением ПАВ и разработка механизма их получения.

Целью работы является разработка концепции влияния ПАВ на формирование структуры стеклоуглеродных, металлоксидных, а также композитных (металл/металлоксид – стеклоуглерод) наноматериалов.

Для достижения поставленной цели были решены следующие задачи:

1. Исследовано физико-химическими методами диаграмма состояния системы «вода-фурфуриловый спирт-изооктилфенолдекаэтиленгликоль», образующей эмульсии и жидкокристаллические фазы при помощи оригинального метода измерения и аппаратурного оформления и определить области существования жидкокристаллических фаз.
2. Определено влияние природы растворителя и концентрации ПАВ на кинетику и механизм формирования стеклоуглеродных материалов в растворах на основе фурфурилового спирта при помощи измерения вязкости, электропроводности растворов, методами динамического рассеивания света и ЯМР¹H. Процессы термолитиза фуранового полимера и оксигидроксидных гелей металлов изучить методами термического анализа, ИК и масс-спектрологии.
3. Выявлено влияние концентрации компонентов системы «растворитель – фурфуриловый спирт – изоктилфенолдекаэтиленгликоль» на кинетику поликонденсации фурфурилового спирта в растворах, а также на морфологию, пористость и физико-химические свойства стеклоуглеродных материалов.
4. Выявлено роль ПАВ в формировании высокодисперсной морфологии материалов, полученных в растворах «дибутилфталат – фурфуриловый спирт – изооктилфенолдекаэтиленгликоль», «триэтиленгликоль – фурфуриловый спирт – изооктилфенолдекаэтиленгликоль», «этиленгликоль – фурфуриловый спирт – изооктилфенолдекаэтиленгликоль»
5. Разработаны физико-химические основы двухстадийных методов синтеза нанокompозитов, включающих на первой стадии синтез с применением ПАВ, на второй стадии – термическое разложение полученных материалов следующих типов:
 - 1) диоксид титана/стеклоуглерод с концентрацией наночастиц TiO₂ в фазе анатаза до 50 % масс – на основе системы «тетрабутоксититан – фурфуриловый спирт – ПАВ»;
 - 2) композиты металл/стеклоуглерод с наночастицами металлов – путем введения в растворы «вода – ПСВ – ПАВ», «дибутилфталат – фурфуриловый спирт – изооктилфенолдекаэтиленгликоль» и «триэтиленгликоль – фурфуриловый спирт – изооктилфенолдекаэтиленгликоль» солей железа(III), кобальта(II), никеля, меди(II), серебра и золота(III).

6. Разработаны физико-химические основы двухстадийного метода получения нанодисперсных оксидов металлов, включающего получение оксигидроксида в растворах, содержащих ПАВ, с последующей термообработкой. Первая стадия реализовалась смешением растворов компонентов или в условиях их встречной диффузии.

7. Исследовать влияние концентрации неионогенного ПАВ на морфологию, состав и физико-химические свойства дисперсных оксигидроксида и оксидов циркония, вольфрама(VI), алюминия, хрома(III) и железа(III).

8. Выявлено влияние концентрации катионо-, анионоактивных и неионогенных ПАВ на морфологию и физико-химические свойства нанодисперсных диоксидов титана и кремния при получении их гидролизом тетрабутоксититана и тетраэтоксисилана.

Научная новизна работы:

1. Впервые определена роль ПАВ в формировании микро-, мезо-, и макропористого стеклоуглерода с морфологией прочной трехмерной сетки зерен в системах «триэтиленгликоль – фурфуроловый спирт – ПАВ» и «этиленгликоль – фурфуроловый спирт – ПАВ». Предложена модель пористости стеклоуглеродистого материала, имеющего две или три моды открытых пор. Обоснована физико-химическая модель действия ПАВ, объясняющая их двойную функцию в разбавленных и концентрированных растворах при формировании морфологии полимера.

2. Физико-химически обоснован и осуществлен новый комплекс методов синтеза компонентов с наночастицами анатаза, железа, кобальта, никеля, меди, серебра и золота в матрице стеклоуглерода, включающей применение ПАВ для стабилизации коллоидного раствора.

3. Впервые определено влияние ПАВ на поликонденсацию фурфуролового спирта, имеющего первый порядок по фурфуроловому спирту с лимитирующим этапом – диффузией фурфуролового спирта в растворе.

4. Впервые построено изотермическое сечение диаграммы состояния системы «фурфуроловый спирт – вода – ПАВ» при 20 °С и выявлены концентрационные области существования жидкокристаллических фаз. Впервые решена кристаллическая структура наиболее устойчивой фазы, имеющей гексагональную сингонию.

5. Предложена модель механизма формирования оболочек оксигидроксида вольфрама(VI), соединенных друг с другом по всему объему материала, в процессе направленной диффузии реагентов в присутствии ПАВ.

6. Установлено, что при помощи ПАВ можно регулировать процессы гидролиза трибутоксититана и тетраэтоксисилан, управляя размером частиц, их склонностью к агрегации и адсорбционными свойствами TiO_2 и SiO_2 .

Работа может иметь и практическое применение:

1. Для разработки технологии производства стеклоуглеродных материалов, которые составляют основу кинетики реакции поликонденсации фурфуролового спирта.
2. Предложены новые способы синтеза, а также результаты исследования свойств полученных наноматериалов, рекомендуется использовать для создания адсорбентов, молекулярных сит, мембран и носителей катализаторов, а также электродных материалов в химических источниках тока, солнечных элементах и конденсаторах высокой емкости.
3. Предложены аппаратура и методы измерения свойств (оптической плотности, вязкости и электропроводности) для построения диаграмм состояния многокомпонентных систем, образующих растворы, эмульсии и жидкокристаллические фазы.

Положения и результаты, выносимые на защиту

Результаты исследования тройной диаграммы состояния «вода – фурфуроловый спирт – изооктилфенолдекаэтиленгликоль».

Результаты экспериментального исследования полученных оригинальными методами наноматериалов; пористого стеклоуглерода, нанодисперстных оксидов и оксигидроксидов, нанокомпозита анатаз/стеклоуглерод и стеклоуглеродных композитов с наночастицами металлов.

Морфология, фазовый состав и адсорбционные свойства стеклоуглеродных материалов. Концентрационные области для создания материалов с необходимыми физико-химическими свойствами в следующих системах: «дибутилфталат – фурфуроловый спирт – изооктилфенолдекаэтиленгликоль», «триэтиленгликоль – фурфуроловый спирт – изооктилфенолдекаэтиленгликоль», «тетрабутоксититан – фурфуроловый спирт – изооктилфенолдекаэтиленгликоль».

Результаты исследования кинетики процессов поликонденсации фурфуролового спирта. Физико-химическая модель пористости стеклоуглеродного материала, имеющего две или три моды открытых пор.

Модель механизма формирования в процессе направленной диффузии реагентов оболочек оксигидроксида вольфрама(VI), соединённых друг с другом по всему объёму материала.

Результаты исследования влияния природы ПАВ и его концентрации в растворе на морфологию и свойства синтезированных наноматериалов.

Достоверность научных положений и полученных результатов обосновывается: большим объёмом взаимодополняющих экспериментальных исследований, проведенных с применением современных физико-химических методов, реализованных на высокотехнологических приборах с современным программным обеспечением.

Полученные результаты согласуются с современными физико-химическими представлениями в области физической и коллоидной химии и литературными данными.

Положения, выносимые на защиту, прошли рецензирование в ведущих российских и зарубежных журналах и обсуждены на всероссийских и международных конференциях. На способы получения диоксида титана получены патенты.

В качестве замечания можно отметить, что работа не нашла широкого практического применения, хотя предложены новые способы синтеза адсорбентов, молекулярных сит, мембран и носителей катализаторов, а также электродных материалов в химических источниках тока, солнечных элементах и конденсаторах высокой емкости. Разработана технология производства стеклоуглеродных материалов. Предложены аппаратура и методы измерения свойств (оптической плотности, вязкости и электропроводности) для построения диаграмм состояния многокомпонентных систем, образующих растворы, эмульсии и жидкокристаллические фазы.

Работа выполнена в соответствии требованиями, предъявляемым к докторским диссертациям, а ее автор, Жеребцов Дмитрий Анатольевич, заслуживает присуждения ученой степени доктора химических наук по специальности 02.00.04 – физическая химия.

Д.х.н, доцент 02.00.04-физическая химия, гл. н. с. лаборатории высокотемпературных углеродных материалов ФИЦ УУХ СО РАН (650 000 г. Кемерово, Советский пр. 18)



Барнаков
Чингиз Николаевич,
Т.р. 8384 236 55 61
Сот. 8913 43 91 336
barnaikov@rambler.ru

21.10.2019

Подпись Ч.Н. Барнакова ЗАВЕРЯЮ
Директора ФИЦ УУХ СО РАН



В.И. Кочетков