

Отзыв оппонента

о диссертационной работе Жеребцова Дмитрия Анатольевича «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 Д.А. Жеребцова посвящена разработке концепции влияния ПАВ на формирование структуры стеклоуглеродных, металлоксидных, а также композитных (металл/металлоксид – стеклоуглерод) наноматериалов.

Современные тенденции в создании высокодисперсных микро- и мезопористых материалов связаны с использованием поверхностно-активных веществ (ПАВ). Микро- и мезопористые материалы применяют в качестве катализаторов, адсорбентов, а также в оптике, нанoeлектронике и медицине. Особое практическое значение имеют микро- и мезопористые стеклоуглеродные материалы; область их применения – адсорбенты, молекулярные сита, мембраны, катализаторы и носители для катализаторов, а также электроды химических источников тока, конденсаторов высокой емкости и солнечных батарей.

Научная разработка и физико-химическое обоснование новых методов синтеза наноматериалов в растворах, содержащих ПАВ, предусматривает решение широкого круга вопросов – от выбора компонентов раствора и исследования диаграмм состояния систем, содержащих ПАВ, до изучения морфологии, структуры и физических свойств полученных в этих растворах твердых наноматериалов. Тесная взаимосвязь этих вопросов требует для их решения экспериментального исследования свойств исходных растворов, кинетики и механизма процессов синтеза, а также морфологии и свойств материалов на всех стадиях синтеза.

С помощью ПАВ возможно управлять морфологией и текстурой получаемых наноматериалов, как органических, так и неорганических. В настоящее время данное направление находится в начале своего развития. Разнообразие наноматериалов и методов их синтеза еще не позволили создать обобщенную методологию синтеза наноматериалов с применением ПАВ.

Сравнительно мало сведений о создании стеклоуглеродных мезопористых материалов из растворов с участием ПАВ. Недостаточно систематических исследований влияния концентрации ПАВ на морфологию и физико-химические свойства получаемых оксидных, оксигидроксидных и стеклоуглеродных наноматериалов.

Таким образом, цель и задачи, поставленные в работе Д.А. Жеребцова, являются весьма актуальными, тем более что описание способов синтеза и физико-химических свойств композитных наноматериалов на основе стеклоуглерода и наночастиц металлов или оксидов металлов может считаться исчезающе малым.

Объектами исследования в работе Д.А. Жеребцова являются растворы, содержащие ПАВ, и полученные из этих растворов микро- и мезопористые стеклоуглеродные материалы и композиты на их основе, а также высокодисперсные оксигидроксиды и оксиды. В частности, с помощью физико-химических методов построена диаграмма состояния системы «вода – фурфуроловый спирт (ФС) – изооктилфенолдекаэтиленгликоль (ИДЭГ)», с использованием оригинального метода измерения и аппаратного оформления. Выявлено влияние природы растворителя и концентрации ПАВ на кинетику и механизм формирования полимеров в растворах на основе ФС, а также на морфологию, пористость и физико-химические свойства стеклоуглеродных материалов, получаемых далее из этих полимеров. Разработаны физико-химические основы двухстадийных методов синтеза нанокompозитов, включающих на первой стадии синтез в растворе с применением ПАВ, а на второй стадии – термическое разложение полученных материалов, а именно: нанодисперсный анатаз/стеклоуглерод с концентрацией наночастиц TiO_2 до 50 % масс.; композиты металл/стеклоуглерод с наночастицами металлов или оксидов металлов - железа, кобальта, никеля, меди, серебра и золота. Разработаны физико-химические основы двухстадийного метода получения нанодисперсных оксидов металлов, включающего получение оксигидроксида в растворах, содержащих ПАВ, с последующей термообработкой. Исследовано влияние концентрации неионогенного ПАВ на морфологию, состав и физико-химические свойства дисперсных оксигидроксидов и оксидов циркония, вольфрама(VI), алюминия, хрома(III) и железа(III). 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.

Основными методами исследования растворов являлись: измерения оптической плотности, вязкости, электропроводности и оптической активности, динамическое рассеяние света и ЯМР¹H-спектроскопия. Основными методами исследования твердых материалов являлись: термический анализ, совмещенный с масс-спектрометрией и ИК-спектроскопией газообразных продуктов термолиза, методы электронной микроскопии (сканирующей и просвечивающей), атомно-силовой микроскопии, рентгенофлуоресцентный и рентгенофазовый анализ, пикнометрия и порометрия, механический анализ, измерения электропроводности и электрохимических свойств и измерения адсорбционных характеристик.

На основании полученных данных автор построил схему изотермического сечения тройной диаграммы состояния «вода – ФС – ИДЭГ», впервые описав в ней существование трех жидкокристаллических фаз и решив рентгеновскими методами структуру гексагональной фазы и параметры ее ячейки. Проведенные исследования привели к расширению методологии синтеза наноматериалов: пористого стеклоуглерода, нанодисперсных оксидов и оксигидроксидов, нанокompозита анатаз/стеклоуглерод и стеклоуглеродных композитов с наночастицами металлов. Показан первый порядок реакции поликонденсации ФС по концентрации ФС и лимитирующий фактор этого процесса – вязкость раствора. На основании результатов исследования процессов, сопровождающих поликонденсацию в растворах, а также морфологии и адсорбционных свойств стеклоуглеродных материалов, полученных в системах: «ДБФ – ФС – ИДЭГ», «ТЭГ – ФС – ИДЭГ», «ЭГ – ФС – ИДЭГ», предложена физико-химическая модель формирования пористости стеклоуглеродного материала, имеющего две или три моды открытых пор, выявлена двоякая роль ПАВ в разных концентрационных интервалах. Предложен механизм формирования в процессе направленной диффузии реагентов оболочек оксигидроксида вольфрама(VI), соединенных друг с другом по всему объему материала.

Одним из наиболее интересных и бесспорных результатов работы является предложенный и широко примененный групповой метод анализа сорбционных свойств пористых материалов по изменению массы образцов в парах бензола при контролируемом парциальном давлении пара бензола.

Заслуживает внимания предложенная автором методика получения композитов нанодисперсного анатаза в матрице из стеклоуглерода, путем совместного синтеза в системе «ТБТ – ФС – ИДЭГ» и последующего термолиза. В целом, полученные данные выглядят убедительными, а их объём достаточным.

Автореферат и публикации полностью отражают содержание диссертации.

Вместе с тем, по работе имеются следующие замечания:

1. К сожалению, в диссертации отсутствуют примеры исследования каталитических свойств наноматериалов. Отсутствие этих характеристик существенно снижает возможность оценки перспективности полученных автором материалов и композитов в химической промышленности.

2. При характеристике пористости стеклоуглеродных наноматериалов, (страница 137) автор высчитывает средний размер пор методом ВЕТ. Как правило, для более детального анализа пористой структуры твёрдого тела используют дополнительные более точные расчётные модели, например ВЖН. Поэтому не лишним было бы предоставить все данные пористости, рассчитанной различными методами, и посмотреть на различия полученных значений.

3. Изотермы физисорбции азота для образцов мезопористого стеклоуглерода с морфологией в виде трехмерной сетки зерен (образцы S13, S14, S15), представленных на рисунке 4.29, вогнуты относительно оси P/P_0 на всем своем протяжении, и у кривых отсутствует перегиб. Как автор может объяснить такое поведение? Более того, интересует механизм заполнения пор адсорбатом данных адсорбентов, так как на графиках кривые сорбции и десорбции в области низких относительных давлений не совпадают. Аналогичный вопрос к рисунку 4.30.

4. Стоит отметить, что часть микрофотографий СЭМ, представленных в работе, очень низкого качества (например, рисунки 4.47, 4.48, 4.52, 4.57) и не несут полезной информации. Таким образом снимки не позволяют сделать качественные выводы о морфологии поверхности.

5. В работе присутствует небрежное описание и оформление рисунков. Так, например, описание рисунков 4.24, 4.25 в полной мере не отражает содержание микрофотографии, а именно отсутствуют уточнения в описании микрофотографий (А) и (Б). На рисунках 1.1, 1.2, 1.4, 1.14, несмотря на то,

что они заимствованы, не переведен текст на русский язык. Также, на некоторых графиках (например, 4.55, 5.10) отсутствуют данные по погрешности измерений, что мешает в полной мере проанализировать представленный материал.

6. Как и любое большое исследование, работа не лишена некоторого количества орфографических, грамматических и стилистических неточностей. Например, на странице 117 отсутствуют важные уточнения «удельная площадь поверхности». Более того, определенные тезисы являются недоказанными и оценочными суждениями автора, например страница 130: «Образец С24 сравнительно плотный (относительно чего?), непористый...».

Однако, несмотря на отмеченные недостатки диссертации, она является весьма ценной. Получены многочисленные новые данные, которые обработаны на современном уровне. Работа обнаруживает все сложности и подводные камни, с которыми сталкиваются исследователи наноматериалов.

Автореферат и публикации правильно отражают содержание диссертации.

Диссертацию Д.А. Жеребцова можно признать соответствующей требованиям ВАК РФ, предъявляемым к диссертациям на соискание учёной степени доктора химических наук по специальности 02.00.04 – Физическая химия, а её автора – заслуживающим искомой степени.

Виноградов Владимир Валентинович,
доктор химических наук, доцент
федеральное государственное автономное
образовательное учреждение высшего образования
«Национальный исследовательский университет ИТМО»
(Университет ИТМО)191002, г. Санкт-Петербург ул. Ломоносова, д. 9
vinogradov@scamt-itmo.ru



Виноградов В.В.

02.12.2019



Подпись заверяю

Директор ЦФ БТ+НС

Barakov = И.В. Баракوف =