

ОТЗЫВ ОФИЦИАЛЬНОГО ОППОНЕНТА

на диссертационную работу Жеребцова Дмитрия Анатольевича тему:
«Физико-химические основы управления синтезом стеклоуглеродных и оксидных наноматериалов при помощи поверхностно-активных веществ»,
представленную на соискание ученой степени доктора химических наук
по специальности 02.00.04 – «Физическая химия»

Актуальность работы.

Современные технологии получения новых материалов, обладающих заданными эксплуатационными свойствами, обеспечивают в том числе формирование мезопористых композитов, которые широко применяют в качестве катализаторов, сорбентов, сенсоров, материалов для оптики, наноэлектроники и медицины.

При создании таких композитов широко применяются металлические, оксидные и оксигидроксидные наночастицы. Однако для реализации, например, высоких фотокаталитических и фотоэлектрических свойств наночастиц, необходимо использование проводящих материалов в качестве подложки, обеспечивающей перенос заряда к электродам. В этой связи особое практическое значение имеют мезо- и микропористые стеклоуглеродные материалы, которые не только широко применяют в качестве адсорбентов, молекулярных сит, мембран, катализаторов, но и используют в качестве носителей для катализаторов, электродов химических источников тока и конденсаторов высокой емкости. Для повышения удельной поверхности таких стеклоуглеродных материалов и композитов на их основе перспективным является использование при синтезе поверхностно-активных веществ (ПАВ). По этой проблеме в настоящее время в литературе имеются только спорадические публикации. Известно лишь, что ПАВ существенно влияет на структуру высокодисперсных материалов. Разнообразие видов ПАВ, методов синтеза высокодисперсных и композиционных материалов затрудняют разработку методологии синтеза

структурированных наноматериалов с их применением. Объектами исследования в данной работе являются пористые стеклоуглеродные материалы и композиты на их основе, включающие оксиды железа(III) и алюминия, диоксид титана, оксиды кобальта(II, III), никеля(II), меди(I, II), хрома(III), вольфрама(IV, VI), циркония(IV), наночастицы железа, кобальта, никеля, меди, серебра и золота.

Для исследования применены современные взаимодополняющие методы и оборудование мирового уровня – сканирующая и просвечивающая электронная микроскопия высокого разрешения, атомно-силовая микроскопия, рентгеновская дифрактометрия, включающая режим малоуглового рассеяния, термогравиметрический анализ, УФ-видимая и ИК-Фурье спектроскопия, комбинационное рассеяние, ЯМР-спектроскопия, динамическое рассеяние света. Изучены также электрические и электрохимические свойства, адсорбция бензола и метиленового голубого, а также параметры общей пористости стеклоуглеродных наноматериалов.

Таким образом, тема представленной диссертационной работы представляется актуальной, выбор объектов и методов исследования адекватным.

Научная новизна. В диссертационной работе впервые получен и систематизирован экспериментальный материал по физико-химическим процессам, протекающим при синтезе наноструктурированных материалов в растворах в зависимости от типа и концентрации ПАВ, при термоллизе продуктов, образующихся в этих растворах, а также по физико-химическим свойствам полученных композитов.

Впервые исследована тройная диаграмма состояния «вода – фурфуроловый спирт (ФС) – изооктилфенолдекаэтиленгликоль (ИДЭГ)», построено её изотермическое сечение при 20°C и выявлены концентрационные области существования жидкокристаллических фаз. Впервые определена кристаллическая структура наиболее устойчивой фазы,

имеющей гексагональную сингонию. Изучены морфология, фазовый состав и адсорбционные свойства стеклоглеродных материалов. Установлены концентрационные области для создания материалов с необходимыми физико-химическими свойствами в следующих системах: «дибутилфталат (ДФФ) – ФС – ИДЭГ», «триэтиленгликоль (ТЭГ) – ФС – ИДЭГ», «этиленгликоль (ЭГ) – ФС – ИДЭГ». Определены концентрационные области систем с участием ПАВ и изучаемых компонентов, в которых образуются стеклоглеродные материалы с бимодальной и полимодальной пористостью. Научно обоснован и практически реализован новый комплекс методов синтеза композитов, включающих наночастицы анатаза, железа, кобальта, никеля, меди, серебра и золота в матрице стеклоглерода. Впервые показано, что поликонденсация ФС имеет первый порядок по ФС, а лимитирующим этапом в кинетике реакции является диффузия молекул ФС в растворе. Предложена модель механизма формирования в присутствии ПАВ оболочек оксигидроксида вольфрама(VI), соединенных друг с другом по всему объёму материала.

Исследовано влияние природы ПАВ и его концентрации в растворе на морфологию и свойства синтезированных гидролизом нанодисперсных оксигидроксидов Zr, W(VI), Al, Cr(III) и Fe(III). Методом встречной диффузии реагентов впервые получен оксигидроксид циркония с характерной текстурой вдоль направления диффузии. Смешением растворов с последующим прокаливанием получен высокодисперсный ZrO_2 , удельная поверхность которого $\sim 450 \text{ м}^2/\text{г}$. Установлены физико-химические закономерности процессов, протекающих при двухстадийном получении высокопористых диоксидов титана и кремния гидролизом тетрабутоксититана (ТБТ) и тетраэтоксисилана (ТЭОС) в водно-спиртовом растворе, содержащем неионогенные, анионактивные или катионактивные ПАВ. Полнота протекания реакций гидролиза ТБТ и ТЭОС не превышает

80%. Выявлено, что введение ПАВ позволяет регулировать размер частиц и адсорбционные свойства материалов, синтезированных путем гидролиза.

Практическая значимость. Разработаны подходы к получению стеклоглеродных и оксидных материалов, а также композитов, включающих наноразмерные частицы металлов и оксидов металлов, которые позволяют регулировать морфологию, фазовый состав, пористость, адсорбционные и другие физико-химические свойства. Получены функциональные материалы с контролируемыми параметрами размера пор и частиц и высокими сорбционными свойствами. Установлены закономерности изменения сорбционных, механических, электрических, а также электрохимических свойств стеклоглеродных наноматериалов от состава исходных растворов.

Результаты выполненных исследований могут представлять интерес при отработке и совершенствовании технологии получения адсорбентов, молекулярных сит, мембран и носителей катализаторов, а также электродных материалов в химических источниках тока, солнечных элементах и конденсаторах высокой ёмкости. Разработанные аппаратура и методы измерения свойств (оптической плотности, вязкости и электропроводности) могут быть использованы для построения диаграмм состояния многокомпонентных систем, образующих растворы, эмульсии и ЖК фазы.

Дополнительные комментарии. Диссертация изложена на 255 страницах, включает введение, пять глав, в том числе литературный обзор, выводы и список использованной литературы, содержащий 241 наименование. Текст диссертации включает 3 таблицы и 137 рисунков.

Автореферат достаточно полно отражает основное содержание диссертации.

Количество публикаций в научных изданиях, рекомендованных ВАК – 28, в том числе 2 патента РФ. Работа достаточно хорошо апробирована на научных форумах разного уровня, в том числе международных и всероссийских.

Текст диссертации написан ясным и чётким языком, читается легко. Все основные результаты получены современными взаимодополняющими физико-химическими методами с использованием научного оборудования мирового уровня и согласуются с литературными данными.

В диссертационном исследовании получен ряд новых интересных результатов, на основании которых автором выявлены общие физико-химические закономерности процессов, протекающих при получении высокопористых стеклоглеродных и оксидных наноматериалов.

Замечания. В целом к диссертации нет серьёзных замечаний ни по способам решения поставленных задач, ни по полученным результатам, ни по их интерпретации. Поэтому приведенные ниже замечания имеют технический или рекомендательный характер.

1. Диоксид титана интересен своими фотокаталитическими свойствами. К сожалению, в работе фотокаталитические свойства композиционных материалов на основе стеклоглерода, содержащего нанодисперсный диоксид титана, остались не изученными.

2. В работе слабо исследованы фильтрационные свойства полученных высокопористых стеклоглеродных материалов.

3. Некоторые формулировки научной новизны выбраны неудачно. Например, «Предложена модель механизма формирования оболочек оксигидроксида вольфрама(VI), соединенных друг с другом по всему объему материала, в процессе направленной диффузии реагентов в присутствии ПАВ» – не понятно, каким образом оболочки соединяются по всему объему материала. Соответствующая формулировка есть и в выводах по работе.

4. Подписи к рисункам излишне краткие и однотипные (например многократно повторяется «морфология стеклоглерода...» или «данные термических исследований...»), требуют поиска пояснений в тексте. На приведенных рентгенограммах не указаны индексы hkl дифракционных максимумов наблюдаемых фаз (приходится принимать на веру утверждение

автора о фазовом составе материала). Встречается неудачно подобранная терминология при описании наблюдаемых объектов исследования, например: «кристаллическая морфология...», «столбчатая текстура...». Имеются мелкие недочеты технического плана, например на стр.25 автореферата указана ссылка на рис.24«а», который не приведен; подпись к рис.12 «...темнопольное изображение в свете рефлекса TiO_2 » не указана модификация и обычно приводят индексы hkl рефлекса.

Сделанные замечания не снижают общего положительного впечатления о работе и её высоком уровне.

Заключение о соответствии диссертационной работы требованиям Положения о присуждении ученых степеней, утвержденного Постановлением Правительства Российской Федерации от 24.09.2013 № 842. Диссертация Д.А. Жеребцова «Физико-химические основы управления синтезом стеклоглеродных и оксидных наноматериалов при помощи поверхностно-активных веществ» представляет собой законченную научно-исследовательскую работу, в которой разработаны основы влияния ПАВ на формирование структуры стеклоглеродных, металлоксидных, а также композитных (металл/металлоксид – стеклоглерод) наноматериалов. По актуальности решаемых задач, научной новизне и практической значимости основных результатов и выводов рассматриваемая диссертация полностью соответствует паспорту специальности 02.00.04 – «Физическая химия» по области исследования – пункты 2 и 3:

«п. 2. Экспериментальное определение термодинамических свойств веществ, расчет термодинамических функций простых и сложных систем, в том числе на основе методов статистической термодинамики, изучение термодинамики фазовых превращений и фазовых переходов.

п. 3. Определение термодинамических характеристик процессов на поверхности, установление закономерностей адсорбции на границе раздела фаз и формирования активных центров на таких поверхностях.»

В соответствии с пунктом 9 «Положения о присуждении учёных степеней» (Постановление Правительства РФ от 24 сентября 2013 г. № 842) диссертационная работа Жеребцова Дмитрия Анатольевича может быть охарактеризована как научно-квалификационная работа в области физической химии, в которой содержится решение важных задач для развития представлений о процессах, протекающих в растворах органических и неорганических веществ в присутствии ПАВ, а также при термоллизе полученных в этих растворах твердых продуктов, что приводит к формированию потенциально промышленно значимых функциональных наноматериалов (сорбентов, электродов, катализаторов).

По своему объёму, научной новизне и практической значимости диссертационная работа Жеребцова Дмитрия Анатольевича «Физико-химические основы управления синтезом стеклоуглеродных и оксидных наноматериалов при помощи поверхностно-активных веществ» полностью удовлетворяет требованиям ВАК Министерства науки и высшего образования Российской Федерации, предъявляемым к докторским диссертациям, а её автор – Жеребцов Дмитрий Анатольевич – заслуживает присуждения учёной степени доктора химических наук по специальности 02.00.04 – «Физическая химия».

Официальный оппонент

В.А. Тюменцев

Тюменцев Василий Александрович
 профессор, доктор химических наук
 по специальности 02.00.21 – Химия твёрдого тела,
 профессор кафедры физики конденсированного состояния
 Федерального государственного бюджетного
 образовательного учреждения высшего образования
 «Челябинский государственный университет»,
 454001, Россия, г. Челябинск, ул. Братьев Кашириных, 129
 E-mail: tyum@csu.ru Тел.: +7 (351) 799-71-17

16.10.2019

Подпись официального оппонента
 В.А. Тюменцева заверяю:



Специальный кадр

В.И. Кутин

