

«УТВЕРЖДАЮ»

Заместитель директора ФГБУН

«Институт химии твердого тела»

УрО РАН, доктор химических наук



Е.В. Поляков

«18» сентября 2019 г.

### ОТЗЫВ ВЕДУЩЕЙ ОРГАНИЗАЦИИ

на диссертационную работу Жеребцова Дмитрия Анатольевича «Физико-химические основы управления синтезом стеклоуглеродных и оксидных наноматериалов при помощи поверхностно-активных веществ», представленную диссертационному совету Д 212.298.04 на соискание ученой степени доктора химических наук по специальности 02.00.04 – «Физическая химия».

Актуальность работы. Развитие современных технологий получения функциональных материалов связано с широким применением наночастиц и их композиций в устройствах различного назначения. Нанодисперсные оксиды металлов используются в солнечной энергетике, катализе, очистке газов и жидкостей и многих других сферах применения материалов. Мезопористые вещества применяют в качестве катализаторов, сорбентов, молекулярных сит, мембран. Благодаря наличию электропроводности, в сочетании с малым удельным весом и дешевизной используемого сырья, особое значение приобретают мезо- и микропористые стеклоуглеродные материалы. Области их применения, дополнительно к выше перечисленным, включает электроды химических источников тока, конденсаторов высокой емкости и компонентов для топливных элементов. Актуальность задачи повышения эксплуатационных характеристик стеклоуглеродных композитов

привела к выбору в качестве объектов исследования данной работы высокодисперсные порошки оксигидроксидов и оксидов совместно с микро- и мезопористыми стеклоуглеродными материалами и композитами на их основе.

Новый импульс для работ в области создания современных микро- и мезопористых материалов вызван использованием при их синтезе поверхностно-активных веществ (ПАВ). Но имеющееся разнообразие видов ПАВ не позволяет разработать общие принципы, методологию синтеза структурированных наноматериалов с применением ПАВ. Данное исследование нацелено на разработку новых методов синтеза наноматериалов в растворах, содержащих ПАВ. Решение этих задач требует использования физико-химических подходов для исследования свойств исходных растворов, кинетики и механизма процессов формирования твердой фазы в растворе, а также морфологии и свойств материалов на заключительной коллоидно-химической стадии их синтеза. Представленная работа направлена на решение актуальной задачи создания методологии синтеза дисперсных наноматериалов с применением ПАВ и разработку механизмов формирования специфической морфологии данных оксидных и стеклоуглеродных наноматериалов и нанокомпозитов с их участием.

Научная новизна. В области стеклоуглеродных материалов в диссертации впервые экспериментально установлено влияние ПАВ на формирование микро-, мезо- и макропористого стеклоуглерода с морфологией прочной трёхмерной сетки из образующих ее зёрен. Физико-химически обоснован и экспериментально осуществлён новый метод синтеза композитов с наночастицами анатаза, железа, кобальта, никеля, меди, серебра или золота в матрице стеклоуглерода. Установлен первый порядок реакции поликонденсации по концентрации фурфуролового спирта и определён лимитирующий фактор в кинетике этой реакции, - объёмная диффузия мономера.

В области получения оксидных наноматериалов разработан и физико-химически обоснован синтез дисперсных оксигидроксидов циркония, вольфрама (VI) в условиях контакта растворов при встречной диффузии компонентов в присутствии ПАВ. Предложена модель образования оксидного наноматериала  $WO_2$ , наследующего морфологию сетки соединенных оболочек исходного оксигидроксида вольфрама, образующегося в условиях встречной диффузии компонентов. Развита метод получения нанодисперсных диоксидов титана и кремния гидролизом органических соединений: тетрабутоксититана и тетраэтоксисилана в этанольных растворах путём применения различных типов ПАВ, выявлено влияние концентрации ПАВ на морфологию и адсорбционные свойства получаемых материалов. Исследовано влияние вида и концентрации неионогенных ПАВ в водных растворах на морфологию и физико-химические свойства дисперсных оксигидроксидов и оксидов циркония, вольфрама (VI), алюминия, хрома(III) и железа(III).

Диссертация состоит из введения, пяти глав, выводов и списка литературы. Во введении приводится описание актуальности проблемы, обсуждается предмет исследования.

Первая глава посвящена обзору существующих методов синтеза наноматериалов с применением ПАВ и их исследованиям.

Сделан вывод о том, что с помощью ПАВ на стадии синтеза возможно управление морфологией как органических, так и неорганических наноматериалов, создавая пористые или дисперсные твёрдые материалы с заданным размером и формой пор или частиц. Вместе с тем убедительно показано, что данное направление находится в начале своего развития. Относительно мало приведено диаграмм состояния систем с участием ПАВ, недостаточно исследованы структуры лиотропных жидких кристаллов. В литературе также отсутствуют сведения о мезопористых стеклоуглеродных материалах, полученных синтезом из растворов на основе фурфуролового

спирта. Недостаточно изучены возможности создания нанокompозитов на основе стеклоуглерода.

Проведен анализ существующих методов получения текстурированных наноматериалов. Показано, что в области создания нанодисперсных оксидов и оксигидроксидов металлов мало изучены возможности управления морфологией и текстурой продуктов при синтезе в условиях встречной диффузии реагентов. Мало работ посвящено исследованию процессов синтеза и свойств материалов, получаемых гидролизом алкоксидов металлов в растворах, содержащих ПАВ.

Вторая глава посвящена экспериментальным методикам синтеза и исследованиям наноматериалов, разработанных автором и взятых из литературных источников. Более подробно изложена оригинальная методика исследования многокомпонентных растворов ПАВ.

При разработке новых методов синтеза наноматериалов выбор растворителей и ПАВ определялся видом синтезируемого материала и той ролью, которую выполнял каждый компонент в формировании требуемой морфологии и физико-химических свойств поручаемого материала.

Рассмотрены требования, предъявляемые к компонентам систем для синтеза оксидных и стеклоуглеродных наноматериалов. Обосновано широкое применение неионогенных ПАВ как более растворимых в органических и водных растворах. Кроме того, при термообработке неионогенные ПАВ разлагаются на летучие компоненты  $\text{CO}_2$  и  $\text{H}_2\text{O}$ , не оставляя в материале неорганических остатков.

В третьей главе представлены результаты исследования многокомпонентных растворов неионогенных ПАВ: предложена схема изотермического сечения тройной диаграммы состояния вода – ПАВ – фурфуроловый спирт (ФС), впервые установлено образование трех жидкокристаллических фаз в этой системе и решена структура одной из этих фаз методом малоуглового рентгеновского рассеяния. При анализе реакции

поликонденсации фурфуроилового спирта в растворах путем измерения их вязкости, электропроводности и оптической плотности, а также исследования динамического рассеяния света и ЯМР<sup>1</sup>H выявлено, что реакция поликонденсации имеет первый порядок по ФС, а лимитирующим этапом в кинетике данной реакции является диффузия молекул ФС в растворе. Кроме этого, обоснована оригинальная методика адсорбционных измерений с помощью насыщения микро- и мезопористых материалов парами бензола.

В четвертой главе описаны результаты исследования микро- и мезопористых стеклоуглеродных материалов, синтезированных из растворов, содержащих неионогенное ПАВ и ФС.

Вначале рассмотрен вопрос выбора растворителя для синтеза, установлено, что алифатические соединения и высокополярные растворители приводят к образованию непористого стеклоуглерода. Выбран ряд слабо полярных растворителей, позволяющих синтезировать микро- и мезопористый стеклоуглерод.

Далее приведены результаты исследования морфологии и свойств материалов, полученных термообработкой полимера, синтезированного в растворах «дибутилфталат – ФС – ПАВ» или «триэтиленгликоль – ФС – ПАВ». Синтез проведен в широком интервале составов от 20 до 100 масс. % ФС. По результатам комплексного исследования с использованием просвечивающей и сканирующей электронной микроскопии, адсорбции азота и бензола установлены области составов, в которых образуется мезопористый стеклоуглерод с однородным распределением пор размером от 1 до 50 нм. В системе «триэтиленгликоль – ФС – ПАВ» впервые созданы пористые материалы с морфологией в виде трехмерной сетки соединенных мостиками зерен стеклоуглерода. Данные материалы отличаются высокой механической прочностью и электропроводностью при сохранении общей пористости 40-60 % и удельной поверхности 100-250 м<sup>2</sup>/г. Эти особенности, в совокупности с возможностью получения пористых стеклоуглеродных материалов в форме

крупных блоков до 50x50x50 мм, делают их привлекательными для применения в электрохимических устройствах – аккумуляторах, электролитических конденсаторах, топливных элементах, электролизерах.

Согласно изотермам адсорбции азота и данным микроскопии предложена n-модальная модель ( $n=2; 3$ ) пористости стеклоуглеродных материалов, согласно которой возможно присутствие микропор диаметром 1–2 нм, мезопор диаметром 5–50 нм и макропор диаметром 0,1–5 мкм.

Прочность и однородность высокопористого стеклоуглерода с морфологией трехмерной сетки зерен открывает перспективу изготовления из него деталей аппаратов – электрохимических, адсорбционных и каталитических.

В заключении главы представлены результаты разработки методов синтеза нанокompозитов анатаз/стеклоуглерод и металл/стеклоуглерод. Предложен и впервые осуществлен новый метод синтеза нанокompозита анатаз/стеклоуглерод в системе «тетрабутоксититан – ФС – ПАВ». Вода, выделяющаяся при поликонденсации ФС, служит реагентом для гидролиза тетрабутоксититана до оксигидроксидных наночастиц. Присутствие ПАВ при этом увеличивает устойчивость к расслоению системы. Данные особенности синтеза обеспечивают зарождение и рост наночастиц оксигидроксида титана по всему объему фуранового полимера. После стадии прокаливания до 950 °С продуктом является нанокompозит анатаз/стеклоуглерод.

По данным электронной микроскопии размер кристаллов анатаза составляет 5–15 нм, а рентгенофазовый анализ выявил его средний размер в 5,9 нм. Данный метод прост в реализации и позволяет получать перспективные для солнечной энергетики нанокompозиты в широком интервале концентраций  $\text{TiO}_2$ : от 1 до 50 масс. %.

Нанокompозиты металл/стеклоуглерод перспективны также в катализе химических реакций. Особенностью разработанного метода синтеза таких композитов представляется введение металлов в исходный раствор в виде

органических или неорганических соединений. Метод синтеза композитов металл/С апробирован в растворах систем “вода – ПВС – ПАВ” “ДБФ – ФС – ИДЭГ” и “ТЭГ –ФС – ИДЭГ”. Получены стеклоуглеродные материалы с наночастицами железа, кобальта, никеля, меди, серебра и золота; размер металлических частиц составил от 10-20 нм до 5 мкм.

Пятая глава рассматривает результаты исследования процесса синтеза и свойств оксидных и оксигидроксидных материалов в растворах, содержащих ПАВ; описаны методика синтеза, морфология и свойства полученных нанодисперсных оксигидроксидов и оксидов циркония, вольфрама(IV, VI), алюминия, хрома(III), железа(III), титана(IV) и кремния.

Разработан метод получения дисперсных оксигидроксидов и оксидов, состоящий из двух стадий: 1) синтез оксигидроксида металла из водного раствора его соли с применением ПАВ; 2) термическое разложение оксигидроксида металла с образованием оксида. Синтез реализован двумя способами: а) смешением растворов, содержащих ПАВ и соль металла с раствором осадителя; б) диффузией осадителя из газовой фазы в раствор соли металла и ПАВ.

В случае получения гиббсита, синтезированного из нитрата алюминия при концентрации в растворе 10 масс. % неионогенного ПАВ, продукт представляет собой слои гидроксида алюминия толщиной ~80 нм, состоящие из упакованных в форме сот гексагональных призм с основанием ~100 нм. Такая морфология появляется как следствие образования гексагональной ЖК фазы в системе «вода –  $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$  – ПАВ», подобной найденной в растворах «вода – ПАВ». Кристаллическая морфология выявлена и в оксигидроксидах хрома(III) и железа(III) при содержании ПАВ в растворах 7-25 масс. %.

Далее описана методика синтеза оксигидроксидов циркония и вольфрама диффузией осадителя из газовой фазы в раствор соли металла и ПАВ. При синтезе оксигидроксида циркония скорость реакции уменьшается с ростом концентрации ПАВ, вследствие снижения скорости диффузии аммиака

по мере увеличения вязкости раствора. А при синтезе оксигидроксида вольфрама (VI) эта скорость с концентрацией ПАВ возрастет. Причиной этого является, скорее всего, более сложный механизм образования оксигидроксида W.

Показано, что оксид циркония, полученный диффузией аммиака из газовой фазы в раствор нитрата цирконила, в узком диапазоне концентраций ПАВ способен приобретать упорядоченную шестигранную столбчатую текстуру. Самоорганизация геля оксигидроксида Zr в столбчатую текстуру, по-видимому, обусловлена определенным соотношением скорости движения фронта реакции и скорости синерезиса геля.

При синтезе оксигидроксида вольфрама диффузией соляной кислоты из газовой фазы в раствор  $\text{Na}_2\text{WO}_4$  и ПАВ впервые найдена морфология продукта в виде трехмерной сетки полых сферических оболочек, соединенных друг с другом каналами по всему объему материала. Размеры оболочек зависят от концентрации ПАВ в растворе: наиболее мелкие сферы образуются при большем содержании ПАВ; такой оксигидроксид проявляет более высокие адсорбционные свойства. Особенности оболочечной морфологии полученного нанодисперсного оксигидроксида W объяснены в предложенной модели ее формирования.

В заключительной части главы рассмотрены результаты синтеза анатаза и силикагеля гидролизом тетрабутоксититана и тетраэтоксисилана в этанольном растворе ПАВ. В синтезе силикагеля использовали неионогенное ПАВ. А для оксигидроксида Ti использовали 7 ПАВ всех типов.

С целью определения состава материала, полученного в реакции гидролиза, и режима его термообработки провели комплексное термическое исследование геля оксигидроксида с анализом выделяющихся при нагреве газов методами ИК- и масс-спектрометрии. Для ксерогеля  $\text{SiO}_2$  по данным термического анализа найдена брутто-формула продукта, полученного гидролизом:  $\text{SiO}_{1,85}(\text{OC}_2\text{H}_5)_{0,30}$ , показывающая, что гидролиз прошел не



полностью. Гидролиз тетрабутоксититана в подобных условиях завершается образованием  $TiO_{1,56}(OH)_{0,52}(OC_4H_9)_{0,36}$ . По этой формуле видно, что гидролиз ТБТ не ограничивается замещением буюкси-групп на ОН-группы, а протекает с образованием мостиков Ti–O–Ti, сшивающих гель. Высокая концентрация буюкси-групп в продукте гидролиза ТБТ свидетельствует о затрудненном доступе молекул воды к буюкси-группам, которые находятся в объеме твердых частиц геля.

В заключении приводятся выводы, отражающие основные результаты работы.

В процессе обсуждения работы на семинаре Института химии твёрдого тела УрО РАН возникли следующие вопросы:

- 1) Чем обусловлен выбор использованных в работе ПАВ? Какова природа химического взаимодействия ПАВ с вашими соединениями?
- 2) Как установили наличие ближнего и дальнего порядка в полученных соединениях? Почему не использовали метод КР-спектроскопии?
- 3) Проводились ли прямые сравнения электропроводности синтезированных в работе материалов и тех, которые уже используются в литий-ионных батареях? Удалось ли в работе получить материалы с улучшенными характеристиками?
- 4) Для выбора ПАВ из существующего многообразия служит "гидрофильно-лиофильный баланс" (ГЛБ), который характеризует соотношение между гидрофильными и гидрофобными свойствами. Чем больше число ГЛБ, тем полнее баланс сдвинут в сторону полярных (гидрофильных) свойств ПАВ. Выбор составов в работе, вероятно, сделан на основе "функциональных групп в растворах"?
- 5) Есть ли результаты практического использования полученных материалов? Имеются ли заинтересованные фирмы в доведении Ваших НИР до конечного потребителя?

По диссертации имеются следующие замечания:

- В работе уделено основное внимание перечислению методик и предложенных моделей без акцентов на практику, обосновывающую цель их использования и областей их применения.
- Базируясь на принципах коллоидной химии, следует в перспективе рассмотреть эволюцию системы с точки зрения происходящих в ней коллоидно-химических процессов.

Данные замечания частного характера, в целом, не снижают научной ценности диссертационной работы. Диссертация оставляет впечатление многогранного, многостадийного, последовательного, законченного исследования. Рассмотрен широкий спектр соединений различного строения, включающих различные типы ПАВ, соединений металлов и полимеров. Результаты описаны доступно, последовательно, хорошо проиллюстрированы на рисунках, основные выводы подкреплены экспериментами. Принципиально новым результатом представленной диссертации, важным для развития коллоидно-химического направления физической химии является впервые сформулированный и экспериментально обоснованный принцип влияния ПАВ на структуру, морфологию и другие физико-химические свойства получаемых при их воздействии на коллоидные растворы наноматериалов. Результаты работы могут быть использованы в разработке технологий производства перспективных стеклоуглеродных и оксидных наноматериалов.

Автором проделана значительная работа по созданию экспериментальных установок, разработке оригинальных методик и построению физико-химических моделей процессов, происходящих при синтезе новых материалов. Основные результаты работы опубликованы в российских и международных изданиях, входящих в список ВАК. Работа

