

«УТВЕРЖДАЮ»

И.о. директора Института химии

Коми НЦ УрО РАН

д.х.н., с.н.с. Ю. И. Рябков

«02» мая 2017 г.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Федерального государственного бюджетного учреждения науки Институт химии Коми научного центра Уральского отделения РАН

Диссертация «Морфология и свойства оксидов алюминия и титана, полученных темплатным синтезом с применением целлюлозы и её производных» выполнена в лаборатории ультрадисперсных систем ФГБУН Институт химии Коми научного центра Уральского отделения Российской академии наук.

В период подготовки диссертации соискатель Мартаков Илья Сергеевич работал в ФГБУН Институт химии Коми научного центра Уральского отделения Российской академии наук в должности младшего научного сотрудника, с 2012 г. по 2016 г. являлся аспирантом очной формы обучения.

В 2012 г. Мартаков И. С. окончил с отличием Сыктывкарский лесной институт (филиал) ФГБОУ ВПО «Санкт-Петербургский государственный лесотехнический университет им. С. М. Кирова» (Технологический факультет, кафедра целлюлозно-бумажной промышленности, лесохимии и промышленной экологии) с присуждением квалификации – Инженер по специальности «Технология химической переработки древесины».

Справки о сдаче кандидатских экзаменов выданы Коми научным центром Уральского отделения Российской академии наук (№10/А от 10.06.2016) и Институтом химии Коми научного центра Уральского отделения Российской академии наук (№2/А от 20.06.2016).

Научный руководитель – кандидат химических наук, доцент Кривошапкин Павел Васильевич, работает в ФГБУН Институт химии Коми научного центра УрО РАН в должности старшего научного сотрудника лаборатории ультрадисперсных систем.

По результатам рассмотрения диссертации «Морфология и свойства оксидов алюминия и титана, полученных темплатным синтезом с

применением целлюлозы и её производных» принято следующее заключение.

Диссертационная работа Мартакова И. С. на тему «Морфология и свойства оксидов алюминия и титана, полученных темплатным синтезом с применением целлюлозы и её производных» выполнена в соответствии с тематикой исследований, включенных в планы ФГБУН Институт химии Коми НЦ УрО РАН по теме «Физико-химические основы технологии керамических и композиционных материалов, включая наноматериалы, на основе синтетического и природного сырья» (№ Гос. Рег. 01201260994). Работа поддержана грантами «УМНИК» фонда содействия развитию малых форм предприятий в научно-технической сфере (номера договоров 2492ГУ1/2014 и 8221ГУ2/2015); РФФИ (16-33-00108 мол_а); Программой инициативных проектов фундаментальных исследований, выполняемых в Учреждении Российской академии наук Уральском отделении РАН (12-У-3-1014); Программой научных проектов молодых ученых и аспирантов УрО РАН (14-3-НП-208); конкурсом МБНФ им. К. И. Замараева «Краткосрочные научные стажировки в ведущих научных центрах России и за рубежом» 2015 года (№ ДП-01/15).

Личное участие автора в получении результатов, изложенных в диссертации

Синтез образцов, изучение свойств, анализ и обобщение экспериментальных данных выполнено лично соискателем. Участие соавторов заключалось в проведении совместных экспериментальных исследований (синтез нанокристаллической целлюлозы, структурных и химических модификаций целлюлозных темплатов) измерение ζ -потенциала и размеров частиц) и экспериментально-расчетной части (расчет энергии взаимодействия частиц). Обработка и интерпретация данных, подготовка научных статей и тезисов докладов на научных конференциях, а также диссертации выполнены автором при участии научного руководителя и соавторов публикаций.

Степень достоверности результатов проведенных исследований

Достоверность результатов основана на комплексном использовании современных методов физико-химического анализа с применением сертифицированного оборудования со стандартизованными калибровками, на общепринятых в научном мире методиках расчета и подтверждается их воспроизводимостью.

Научная новизна результатов исследования

Научная новизна работы заключается в следующем:

- Впервые применена направленная функционализация целлюлозных темплатов и изучено влияние химической модификации и надмолекулярной структуры полимера на морфологию и текстурные

характеристики мезопористых волокон оксида алюминия и диоксида титана;

- Впервые изучено взаимодействие между наноразмерными частицами целлюлозы и оксидов металлов в коллоидных растворах. С использованием обобщенной теории ДЛФО дано теоретическое описание процессов формирования гибридных частиц. Исследованы интервалы агрегативной устойчивости совместных нанодисперсий: нанокристаллическая целлюлоза – Al_2O_3 и нанокристаллическая целлюлоза – TiO_2 ;

- Установлено, что первичной стадией формирования гибридных систем на основе биополимера и наночастиц оксидов металлов является электростатическое взаимодействие противоположно заряженных компонентов. Дальнейшее взаимодействие приводит к образованию водородных связей, обеспечивающих прочное закрепление частиц оксидов металлов на целлюлозе;

- Предложен новый процесс формирования макропористой керамики с узким распределением пор по размерам на основе биотемплатов, задающих структуру и морфологию алюмооксидных волокон;

- Выявлено, что в процессе термической обработки в системе целлюлоза– TiO_2 происходит снижение температуры фазового перехода аморфный диоксид титана – анатаз, за счет размерного эффекта и локального перегрева наночастиц диоксида титана, возникающего в результате экзотермического разложения целлюлозы.

Теоретическая и практическая значимость работы.

Выявление особенностей взаимодействия нанокристаллической целлюлозы с оксидами металлов перспективно для уменьшения агрегации термодинамически нестабильных неорганических наночастиц, создания нетоксичных и экологичных носителей различных веществ, например системы доставки лекарств, носители катализаторов, ферментов. Способность нанокристаллической целлюлозы к образованию стабильных коллоидных дисперсий позволяет использовать ее для получения различных продуктов – чернил для 1D-, 2D- и 3D-печати, дисперсий, пленок или 3D-композиций. Выявление особенностей взаимодействия нанокристаллической целлюлозы с неорганическими наночастицами составляет фундаментальную основу данных областей применения материалов.

Керамические волокна перспективны для применения в качестве катализаторов и их носителей, структурных элементов керамических фильтров и мембран, теплоизоляционных и огнеупорных материалов, армирующих наполнителей в пластиках и керамике. Практическая значимость полученных соискателем результатов исследования подтверждается тем, что полученные материалы на основе диоксида титана, термически обработанные при 300–700 °С, проявляют фотокаталитическую

активность в реакциях разложения органических соединений; образцы, обожженные при 600 °С, обладают активностью, сопоставимой с коммерчески доступными образцами. Оксид алюминия в виде волокон перспективен для создания микрофильтрационных мембран, применяемых для очистки загрязнений и разделения смесей.

Ценность научных работ соискателя

Ценность работы соискателя Мартакова И. С. Состоит в том, что впервые с использованием химически модифицированных целлюлоз получены алюмо- и титанооксидные материалы методом темплатного синтеза. Проведено комплексное исследование их физико-химических свойств и морфологии. Полученные системы имеют перспективное применение в качестве структурных элементов керамических фильтров и мембран, а также каталитически-активных материалов для водоочистки.

По материалам диссертации опубликованы 5 статей в рекомендованных ВАК журналах, а также тезисы 17 докладов.

Специальность, которой соответствует диссертация

Диссертация соответствует паспорту специальности 02.00.04 – физическая химия в п. 4 (теория растворов, межмолекулярные и межчастичные взаимодействия) и п. 7 (макрокинетика, механизмы сложных химических процессов, физико-химическая гидродинамика, растворение и кристаллизация) и п. 11 (физико-химические основы процессов химической технологии).

Полнота изложения материалов диссертации в работах, опубликованных соискателем

Основные результаты работы отражены в 5 статьях в журналах, рекомендованных ВАК, а также в 17 тезисах докладов международных, всероссийских и региональных конференций.

Статьи:

1. Мартаков, И. С. Влияние надмолекулярной структуры целлюлозы на морфологию волокон оксида алюминия, полученного золь-гель методом / И. С. Мартаков, П. В. Кривошапкин, М. А. Торлопов, Е. Ф. Кривошапкина, В. А. Дёмин // Химия в интересах устойчивого развития. – 2014. – Т. 22. – С. 145-151.

2. Martakov, I. S. Application of chemically modified cellulose as a templates for obtaining alumina materials / I. S. Martakov, P. V., Krivoshapkin, M. A. Torlopov, E. F. Krivoshapkina // Fibers and Polymers. – 2015. – V.16. – № 5. – С. 975-981.

3. Мартаков, И. С. Получение пористой проницаемой керамики из волокон оксида алюминия, синтезированных темплатным методом /

И. С. Мартаков, М. А. Торлопов, П. В. Кривошапкин, Е. Ф. Кривошапкина, В. А. Дёмин // Огнеупоры и техническая керамика. – 2016. – №6. – С.17-21.

4. Martakov, I. S. Study on the stability of hybrid dispersions of cellulose nanocrystals and aluminum oxide / I. S. Martakov, P. V. Krivoshapkin, M. A. Torloпов, V. I. Mikhailov, E. F. Krivoshapkina // Glass Physics and Chemistry. – 2016. – V. 42. – № 6. – P. 590–596.

5. Torloпов, M. A. Cellulose nanocrystals prepared in $H_3PW_{12}O_{40}$ -acetic acid system / M. A. Torloпов, E. V. Udoratina, I. S. Martakov, P. A. Sitnikov // Cellulose. – 2017. – V. 24. – № 5. – P. 2153–2162.

Тезисы докладов:

1) Мартаков, И. С. Получение керамических материалов с использованием целлюлозы в качестве темплата / И. С. Мартаков, Е. Ф. Кривошапкина, М. А. Торлопов, П. В. Кривошапкин // Структура, вещество, история литосферы тимано-североуральского сегмента: сб. матер. 21 научн. конф. Института геологии Коми НЦ УрО РАН. – Сыктывкар, 2012. – С. 141–145.

2) Мартаков, И. С. Получение композиционных материалов с использованием полимеров в качестве темплата / И. С. Мартаков, Е. Ф. Кривошапкина, П. В. Кривошапкин // Менделеев-2013: тез. докл. 7-ой Всеросс. конф. мол. уч., асп. и студ. с междун. участ. по химии и наноматериалам. – Санкт-Петербург, 2013. – С. 155–157.

3) Мартаков, И. С. Получение керамических материалов с использованием целлюлозы в качестве темплата / И. С. Мартаков, Е. Ф. Кривошапкина, М. А. Торлопов, П. В. Кривошапкин // Молодежь и наука на севере: матер. докл. II Всеросс. (XVII) мол. научн. конф. Сыктывкар, 2013. – С. 37–38.

4) Мартаков, И. С. Керамические волокна, полученные с помощью полимерных темплатов / И. С. Мартаков, Е. Ф. Кривошапкина, М. А. Торлопов, П. В. Кривошапкин // Керамика и композиционные материалы: матер. докл. VIII Всеросс. конф. – Сыктывкар, 2013. – С. 37–38.

5) Мартаков, И. С. Темплатный синтез оксида алюминия золь-гель методом с использованием производных полисахаридов в качестве темплатов / И. С. Мартаков, П. В. Кривошапкин, М. А. Торлопов, Е. Ф. Кривошапкина, Е. М. Тропников // Золь-гель 2014: тез. докл. III Междун. конф. стран СНГ. – Суздаль, 2014. – С. 35.

6) Мартаков, И. С. Темплатный синтез оксида алюминия с использованием химически модифицированных полисахаридов / И. С. Мартаков, Д. А. Рожков, П. В. Кривошапкин, М. А. Торлопов, Е. Ф. Кривошапкина // Химия и технология новых веществ и материалов: тез. докл. IV Всеросс. мол. научн. конф. – Сыктывкар, 2014. – С. 41–43.

7) Мартаков, И. С. Получение керамических материалов с использованием целлюлозы в качестве темплата / И. С. Мартаков, П. В. Кривошапкин, М. А. Торлопов, Е. Ф. Кривошапкина, Е. И. Истомина //

Структура, вещество, история литосферы тимано-североуральского сегмента: сб. матер. 23 научн. конф. Института геологии Коми НЦ УрО РАН. – Сыктывкар, 2014. – С. 80–82.

8) Мартаков, И. С. Химическая модификация темплата – эффективный способ регулирования текстурных характеристик неорганических материалов / И. С. Мартаков, П. В. Кривошапкин, М. А. Торлопов, Е. Ф. Кривошапкина // Химия и технология новых веществ и материалов: тез. докл. IV Всеросс. мол. научн. конф. – Сыктывкар, 2014. – С. 87–89.

9) Мартаков, И. С. Изучение взаимодействия нанокристаллической целлюлозы и наночастиц неорганических оксидов / И. С. Мартаков, П. В. Кривошапкин, М. А. Торлопов, В. И. Михайлов // Химия и технология новых веществ и материалов: тез. докл. IV Всеросс. мол. научн. конф. – Сыктывкар, 2014. – С. 89–91.

10) Мартаков, И. С. Взаимодействие нанокристаллической целлюлозы и наночастиц TiO_2 , Al_2O_3 и SiO_2 / И. С. Мартаков, П. В. Кривошапкин, М. А. Торлопов // Синхротронные и нейтронные исследования: аннот. докл. Нац. мол. научн. шк. – Москва, 2015. – С. 77–78.

11) Мартаков, И. С. Темплатный синтез мезопористых волокнистых материалов с применением золь-гель систем / И. С. Мартаков, П. В. Кривошапкин, М. А. Торлопов, Е. Ф. Кривошапкина // II Байкальский материаловедческий форум: матер. докл. Всеросс. научн. конф. с междун. уч. – Улан-Удэ, 2015. – С. 82–83.

12) Martakov, I. Preparation of (nanocrystalline cellulose)-based hybrid organic-inorganic composites: fundamental aspects / I. Martakov, M. Torlopov, P. Krivoshapkin, V. Mikhaylov // 5th Asian Symposium on Advanced Materials (ASAM-5): proceedings. – Busan, Korea, 2015. – P. 120–121.

13) Мартаков, И. С. Физико-химические аспекты взаимодействия наночастиц оксидов металлов и наноцеллюлозы / И. С. Мартаков, М. А. Торлопов, В. И. Михайлов, П. В. Кривошапкин // Химия для биологии, медицины, экологии и сельского хозяйства: тез. докл. Междун. симп. – Санкт-Петербург, 2015. – С. 163.

14) Мартаков, И. С. Получение волокон диоксида титана темплатным методом с использованием целлюлозы / И. С. Мартаков, Е. И. Кучева, П. В. Кривошапкин, Е. Ф. Кривошапкина, М. А. Торлопов // Химия и технология новых веществ и материалов: тез. докл. VI Всеросс. мол. научн. конф. – Сыктывкар, 2016. – С. 88–89.

15) Мартаков, И. С. Процессы формирования гибридных нанообъектов «целлюлоза – оксиды металлов / И. С. Мартаков, П. В. Кривошапкин, М. А. Торлопов, В. И. Михайлов, Е. Ф. Кривошапкина // Химия и технология новых веществ и материалов: тез. докл. VI Всеросс. мол. научн. конф. – Сыктывкар, 2016. – С. 90–91.

16) Мартаков, И. С. Процессы взаимодействия нанокристаллической целлюлозы и наночастиц оксидов металлов в водных дисперсиях / И. С. Мартаков, М. А. Торлопов, Е. Ф. Кривошапкина В. И. Михайлов,

П. В. Кривошапкин // Золь-гель 2016: тез. докл. IV Междун. конф. стран СНГ. – Ереван, 2016. – С. 42.

17) Мартаков, И. С. Агрегативная устойчивость нанокристаллических полисахаридов в водных растворах KCl / И. С. Мартаков, В. И. Михайлов, М. А. Торлопов, Е. Ф. Кривошапкина, П. В. Кривошапкин // Золь-гель 2016: тез. докл. IV Междун. конф. стран СНГ. – Ереван, 2016. – С. 66.

Диссертация Мартакова И. С. на тему «Морфология и свойства оксидов алюминия и титана, полученных темплатным синтезом с применением целлюлозы и её производных» представляет собой самостоятельно выполненную автором научно-квалификационную работу, результаты которой обеспечивают решение важных экспериментальных и теоретических задач, вносят вклад в развитие физико-химических основ направленного синтеза наноструктурированных материалов различной морфологии с заданными свойствами при использовании высокодисперсных систем оксидов алюминия и титана (IV). Она полностью соответствует критериям Положения о порядке присуждения ученых степеней, предъявленным к кандидатским диссертациям.

Диссертация «Морфология и свойства оксидов алюминия и титана, полученных темплатным синтезом с применением целлюлозы и её производных» Мартакова И. С. рекомендуется к защите на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.04 – физическая химия.

Заключение рассмотрено и одобрено на заседании объединенного семинара по неорганическому материаловедению Отдела химии и физики материалов ФГБУН Института химии Коми НЦ УрО РАН.

На заседании присутствовало 15 чел. Результаты голосования: «за» – 15 чел., «против» – 0 чел., «воздержалось» – 0 чел. (протокол № 5 от 04 апреля 2017 г.).

Председатель семинара
д.х.н., с.н.с.



Рябков Ю. И.

Секретарь семинара
к.х.н., н.с.



Лоухина И.В.