

О Т З Ы В

официального оппонента на диссертацию Мартакова Ильи Сергеевича на тему: «Морфология и свойства оксидов алюминия и титана, полученных темплатным синтезом с применением целлюлозы и её производных», представленную на соискание учёной степени кандидата химических наук по специальности 02.00.04 – «Физическая химия»

В последние десятилетия методы синтеза функциональных материалов на основе наноструктурированных металлоксидных соединений интенсивно развиваются, что связано с их уникальными свойствами как катализаторов, сорбентов, мембранных материалов, молекулярных сит, основы сверхпрочной керамики, полупроводниковой техники со специальными свойствами и пр. Кроме того, в последние десятилетия появились возможности для глубокого исследования физико-химических характеристик наноматериалов и особенностей их формирования и структурообразования. Это придало дополнительный импульс развитию закономерностей и особенностей структурообразования ультрадисперсных и коллоидных систем, которые ранее исследовались лишь по косвенным данным.

Одним из перспективных направлений развития методов синтеза металлоксидных материалов с заданной морфологией и физико-химическими свойствами является темплатный синтез, где в качестве темплата применяется материал, хорошо поддающийся модификации и легко удаляемый из конечного продукта. Таким темплатом является целлюлоза. Целлюлоза, обладая природной структурированностью, может быть подвергнута функционализации, что даёт возможности для существенного изменения её структурно-морфологических характеристик. Для успешного контроля свойств получаемых конечных продуктов важно знать закономерности взаимодействия коллоидных металлоксидных частиц с темплатом. Поэтому тема диссертационной работы, несомненно, является **актуальной**.

В оппонируемой диссертации применены давно известные, хорошо зарекомендовавшие себя методы синтеза и исследования металлоксидных материалов. Но, используя современные подходы, автор получил новые закономерности и новые зависимости, позволяющие осуществлять направленный синтез материалов с заданными наноструктурными особенностями и физико-химическими характеристиками, что позволяет их использовать в различных прикладных областях (чернила для 1D-, 2D-, 3D-печати, высокоэффективные сорбенты, катализаторы и пр.). В работе описаны механизмы формирования наноструктурированных материалов, найдены возможные направления их применения. Таким образом, **научная новизна, теоретическая и практическая значимость** оппонируемой работы также не вызывают сомнений.

Диссертация И.С. Мартакова состоит из введения, шести глав, заключения и списка литературы. Работа изложена на 133 страницах машинописного текста, включает 71 рисунок, 8 таблиц и 261 литературный источник в списке использованной литературы. Материалы диссертации опубликованы в 5 статьях, рекомендованных ВАК Минобрнауки РФ, в том числе в 2, входящих в Перечень ВАК и 3, индексирующихся в базах данных Scopus и Web of Science, из которых 1 – в журнале с импакт-фактором выше 3, а также в 17 тезисах докладов конференций разного уровня. Апробацию работы и публикацию результатов можно считать достаточными.

Во введении к диссертации обосновывается актуальность планируемого исследования, показывается степень разработанности данной тематики и место диссертационного исследования в ней, формулируется цель работы, определяются задачи, которые необходимо решить для достижения поставленной цели, формулируется научная новизна, теоретическая и практическая значимость работы, указываются положения, выносимые на защиту, обосновывается достоверность полученных результатов, указывается личный вклад соискателя, приводятся сведения об апробации работы, указываются структура и объём диссертации, источники финансирования, а также высказываются благодарности коллегам.

В первой главе диссертации представлен обзор литературы по теме предполагаемого исследования. Проанализированы разнообразные по составу и строению оксидов и оксигидроксидов алюминия и титана, описаны особенности их строения и фазовых переходов при различных воздействиях. Приведены данные по керамическим волокнам и областям их применения, представлены сведения о методах получения керамических волокон и металлоксидных материалов.

Далее подробно рассмотрены особенности строения целлюлозы, в том числе нанокристаллической, и методы её модификации. Тщательно проанализированы сведения об особенностях формирования керамических волокон темплатным методом. Приведены основные сведения о макропористой проницаемой керамике.

Диссертант достаточно подробно изучил литературные данные, представленные как в классических основополагающих источниках, так и в современных работах российских и зарубежных исследователей.

Во второй главе приведены использованные методики синтеза образцов и исследования их свойств. В частности, представлены сведения об использованных реактивах, об использованных методах обработки и функционализации целлюлозы, методах синтеза алюмо- и титанозолей и получения керамических волокон и макропористой керамики. Перечислены основные методы и условия характеристики. Отдельно описано исследование агрегативной устойчивости, определение энергии парного взаимодействия и оценка каталитических свойств.

Набор применённых методов и тип использованного исследовательского оборудования можно считать достаточным для решения поставленных в диссертации задач.

Третья глава представляет обсуждение полученных экспериментальных результатов по изучению процессов взаимодействия нанокристаллической целлюлозы и металлоксидных наночастиц. Диссертантом изучены условия взаимодействия, при которых образуются гибридные системы «целлюлоза – оксигидроксид алюминия» и «целлюлоза – оксигидроксид титана» с разным строением, морфологией и свойствами.

В четвёртой и пятой главах обсуждаются результаты по синтезу и изучению свойств волокон соответственно оксида алюминия и диоксида титана, полученных с использованием модифицированных видов целлюлозы. В обоих случаях предложены механизмы образования волокон, основанные всесторонним изучением как коллоидных систем на стадии получения, так и конечных продуктов. Для образцов на основе диоксида титана оценены фотокаталитические характеристики в реакции разложения Родамина Б в сравнении с коммерческим фотокатализатором.

Шестая глава посвящена получению и исследованию свойств макропористой керамики на основе волокон оксида алюминия. Получены образцы с высокими фильтрационными характеристиками, что позволяет рекомендовать их в микрофильтрационных системах очистки.

В **заключении** автор подвёл итоги проведённых исследований, где ещё раз сформулировал основные результаты, имеющие научную новизну, теоретическую и практическую значимость. Наиболее значимыми результатами, по мнению оппонента, является то, что автор показал возможность управления структурообразованием на наноуровне композитными металлоксидными материалами при помощи простых экспериментальных приёмов, и синтезировал ряд интересных образцов, имеющих хорошие перспективы для практического применения.

В целом работа оставляет хорошее впечатление. Следует отметить незначительное количество ошибок и опечаток в рукописи, высокое качество графического материала. Но в то же время имеется несколько несущественных недостатков. Ниже приведены **замечания** по оппонированной диссертации.

1. Автор везде по тексту рукописи диссертации называет изучаемые материалы оксидами – Al_2O_3 и TiO_2 , хотя в водных растворах, очевидно, речь идёт об оксигидроксидных частицах. Данное замечание имеет исключительно терминологический характер, так как в рассуждениях о механизме процессов структурообразования автор учитывает факт наличия на поверхности металлоксидных частиц гидроксильных групп.

2. Не указаны все условия проведения термоаналитических исследований. В частности, нет данных о типе тиглей, диапазоне массы навесок, скорости продувочного газа, типе держателя, пробоподготовки перед ТГ-ДСК-анализом. Для большей информативности, кроме ТГА-кривой необходимо приводить ДТГ-кривую, иначе выводы о скорости потери массы в том или ином температурном интервале не очевидны.

3. В отсутствие масс-спектров газообразных продуктов термолиза трактовка термических эффектов на кривых ТГА и ДСК не совсем корректна, даже если она сделана на основании литературных данных. Например, вызывает сомнение, что эндотермический эффект на термоаналитических кривых образцов гибридных систем «целлюлоза – металлоксид» при температуре около $350^\circ C$ соответствует термическому разрушению хлорида аммония.

Сделанные замечания являются частными, никак не влияют на общие выводы по работе и не снижают общий высокий уровень проведённого исследования, значимость и научную ценность результатов. В целом, оппонированная диссертационная работа представляет собой законченное научное исследование, выполненное с привлечением современных методов и исследовательского оборудования мирового уровня. **Полученные результаты являются новыми, представляются достоверными, научные положения, выводы и рекомендации – в достаточной степени обоснованными.** Содержание диссертации достаточно полно отражено в научных публикациях. Автореферат правильно отражает содержание диссертационной работы.

Диссертационная работа «Морфология и свойства оксидов алюминия и титана, полученных темплатным синтезом с применением целлюлозы и её производных», соответствует пас-

порту специальности 02.00.04 – «Физическая химия», а также критериям, установленным «Положением о порядке присуждения учёных степеней», утвержденным Постановлением Правительства РФ от 24.09.2013 № 842 (с изменениями от 21 апреля 2016 г. № 335), а её автор – Мартаков Илья Сергеевич – заслуживает присуждения учёной степени кандидата химических наук по специальности 02.00.04 – «Физическая химия».

Авдин Вячеслав Викторович, доктор химических наук
по специальности 02.00.04 – «Физическая химия»,
декан Химического факультета Института естественных и точных наук
Федерального государственного автономного образовательного учреждения
высшего образования «Южно-Уральский государственный университет
(национальный исследовательский университет)»

454080, г. Челябинск, пр. Ленина, 76, ФГАОУ ВО «ЮУрГУ (НИУ)»
Рабочий тел./факс +7 (351) 267-95-11 / моб. тел. +7-951-462-3374, e-mail: avdinvv@susu.ru



ВЕРНО
Начальник службы
делопроизводства ЮУрГУ
Ч. Е. Циулина