

## ОТЗЫВ

Официального оппонента на диссертацию

Мартакова Ильи Сергеевича « Морфология и свойства оксидов алюминия и титана, полученных темплатным синтезом с применением целлюлозы и ее производных», представленную на соискание учёной степени кандидата химических наук

по специальности 02.00.04 – физическая химия

Диссертация посвящена проблеме получения новых волокнистых и пористых материалов с регулируемой морфологией с помощью темплатного метода на основе оксидов алюминия и титана.

Темплатный метод является одним из наиболее привлекательных подходов к синтезу волокнистых и макропористых оксидных материалов за счет его технически простой реализации и возможности управлять морфологией формируемых материалов за счет использования различных полимеров в качестве темплата и изменения состава пропитывающего раствора. Изучение влияния на морфологию получаемых материалов модификации рассматриваемой в работе древесной целлюлозы, одного из самых распространенных, дешевых и возобновляемых волокнистых темплатов, определяет **актуальность представленной работы**. Физико-химические особенности оксидов алюминия и титана, выбранных в качестве основы для создаваемых волокнистых и макропористых материалов, определяют **практическую значимость работы**. Полученные в ходе работы материалы могут найти применение в качестве фотокатализаторов, фильтров, подложек для наночистки мембран очистки жидкостей и газов.

Диссертация И.С. Мартакова состоит из введения, шести глав, заключения, списка литературы, а также списка сокращений и условных обозначений. Работа изложена на 133 страницах машинописного текста, содержит 71 рисунок, 8 таблиц и 14 формул. Список литературы включает 261 ссылку на литературные источники.

Материалы диссертации представлены в 5 статьях, опубликованных в рецензируемых российских журналах, входящих в Перечень ВАК, а также 17 тезисах докладов на научных конференциях. **Апробацию работы и публикацию результатов** можно считать достаточными.

**Во введении** диссертации обоснована актуальность темы выполненного исследования, сформулированы цель и задачи работы, представлены основные положения, выносимые на защиту, а также указан личный вклад соискателя.

**Первая глава** представляет собой обзор литературы, в котором кратко описаны особенности строения рассматриваемых оксидов, рассмотрены методы получения на их основе керамических волокон. Особое внимание уделено темплатному методу синтеза волокнистых материалов, золь-гель методу получения зольей предшественников рассматриваемых оксидов, а также структуре и методам модификации выбранного темплата - целлюлозы. Уделено внимание областям применения оксидных волокон и макропористой керамики.

**Во второй главе** описаны методы синтеза и исследования изучаемых материалов. Представлены сведения об использованных реактивах, дано подробное описание процесса подготовки используемых темплатов, синтеза зольей  $TiO_2$  и  $Al_2O_3$ , а также описан непосредственно способ получения волокон и макропористой керамики примененный в работе. Далее перечислены физико-химические методы исследования, использованные для анализа полученных материалов: рентгенофазовый анализ, малоугловое рассеяние рентгеновских лучей, электронная микроскопия, термический анализ, ИК-спектроскопия. Удельную поверхность и пористость синтезированных материалов автор определял с помощью низкотемпературной физической сорбции азота, ртутной порометрии и, в случае макропористой керамики путем насыщения и последующего гидростатического взвешивания в воде. Описан порядок исследования агрегативной устойчивости, размеров частиц и  $\zeta$ -потенциала в рассматриваемых нано-дисперсиях и приведен порядок расчета энергии парного взаимодействия в них. Приведен используемый способ оценки фотокаталитической активности титаноксидных материалов. Комплекс

применённых методов и набор использованного современного оборудования являются достаточными для решения поставленных в диссертации задач.

**В третьей главе** представлены результаты экспериментального исследования взаимодействия зольей  $\text{TiO}_2$  и  $\text{Al}_2\text{O}_3$  с нанокристаллической целлюлозой (НКЦ) и расчетов с применением обобщенной теории Дерягина-Ландау-Фервея-Овербека (ДЛФО), показавшие, что основным условием взаимодействия разнотипных частиц в исследуемых дисперсиях является противоположный знак заряда поверхности. Для исследуемых систем были выявлены концентрационные области получения как устойчивых (положительно и отрицательно заряженных) гибридных коллоидных дисперсий, так и гибридных систем в виде осадков с нейтрализованным поверхностным зарядом. На основании проведенного исследования предложен сорбционный механизм гетерокоагуляции частиц в рассматриваемых системах НКЦ— $\text{TiO}_2$  и НКЦ— $\text{Al}_2\text{O}_3$ .

**Четвёртая глава** содержит результаты изучения влияния параметров целлюлозных темплатов и исходных предшественников оксида металла на морфологию волокон  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Соискателем были получены волокна с использованием исходной, аморфизированной и химически модифицированной целлюлозы. В качестве исходных прекурсоров, содержащих алюминий, сравнивались золь  $\text{Al}_2\text{O}_3$  и раствор  $\text{AlCl}_3$ . Показано, что привитие карбоксильных групп целлюлозе обеспечивает более сильное взаимодействие с наночастицами оксида алюминия.

**В пятой главе** рассмотрен темплатный синтез волокон  $\text{TiO}_2$ . В диссертации отмечено, что при использовании данного метода синтеза переход аморфного диоксида титана в анатазную нанокристаллическую форму происходит при более низкой температуре, чем в случае исходных наночастиц. Также изложены результаты исследования фотокаталитической активности синтезированных автором анатазных волокон в реакции разложения Родамина Б, показавшие результат близкий к коммерческому  $\text{TiO}_2$  – фотокатализатору. Преимуществом

полученного в работе материала являлась высокая скорость оседания, позволяющая легко выделять фотокатализатор из реакционной смеси.

**Шестая глава** содержит результаты исследования макропористой керамики, полученной из волокон  $Al_2O_3$ , изготовленных по предложенной темплатной технологии. Полученная керамика характеризовалась мономодальным распределением пор в интервале 0.5-2 мкм, высоким значением (~56%) открытой пористости с минимальным количеством закрытых пор, что приводило к большей удельной проницаемости по сравнению с коммерческими аналогами.

**В заключении** подведены итоги исследований, которые сформулированы в виде основных выводов. Отмечено, что впервые в рассматриваемых системах определены интервалы устойчивости гибридных систем НКЦ— $TiO_2$  и НКЦ— $Al_2O_3$ , а также проведен расчет энергии парного взаимодействия с применением обобщенной теории ДЛФО в данных системах. Наиболее значимым, по моему мнению, является показанная диссертантом возможность применения направленной функционализации целлюлозных темплатов для регулирования морфологии и текстурных характеристик получаемых волокон. Проведенные исследования позволяют подобрать необходимую модификацию под заданные цели. Так, например, использование темплатов с замещенной циано-группой в 1.5-2 раза увеличивает удельную поверхность и объем пор синтезируемых волокон, а использование для синтеза карбоксиметилцеллюлозы и хлорида алюминия ведет к получению наименее пористых волокон с малой удельной поверхностью. Наглядно показаны преимущества практического использования синтезированных в работе материалов над используемыми в настоящее время аналогами.

**Достоверность** результатов не вызывает сомнений, так как экспериментальные данные были получены с привлечением современных физико-химических методов анализа и исследовательского оборудования мирового уровня.

Изложенный и проиллюстрированный материал диссертации позволяет считать **научные положения**, выносимые на защиту, и **выводы обоснованными**.

В целом, работа оставляет хорошее впечатление, но имеются следующие вопросы и замечания:

1. При использовании алкоксидов, как с золом  $Al_2O_{3(o)}$ , так и с  $TiO_2$  в состав смеси вносилась азотная кислота, в то время как в золь  $Al_2O_{3(n)}$  она не вводилась. Какой была цель ее введения? А в случае с золом, содержащим титан, не было ли достаточно количество вводимой кислоты (0.107 мл  $HNO_3$  на 2.06 мл  $Ti(OEt)_4$ ) для частичного формирования нитрата титанила ( $TiO(NO_3)_2$ )?
2. На протяжении всей диссертации используются названия «золь  $Al_2O_3$ », «частица  $Al_2O_3$ », «золь  $TiO_2$ » и «частица  $TiO_2$ », однако при рассмотрении методов синтеза указанных золей, ясно, что в рассматриваемых коллоидных растворах находятся наночастицы не оксидов, а гидроксидов алюминия и титана, что вносит дополнительную сложность восприятия целого ряда моментов в обсуждении результатов исследования. Например, вызывает сомнение правильность расчетов по формуле (3.2), так как в расчете использованы плотности и массы оксидов, а не гидроксидов металлов, присутствующих в растворе.
3. Упомянуто, что полученные золи характеризовали по содержанию дисперсной фазы, размеру частиц и значению pH (стр. 58), однако если размер частиц обсуждается, то остальная информация в диссертации указана только для золя, содержащего титан и то не полностью (стр.64 «Массовая доля  $TiO_2$  в полученном золе составляла 0.160 %...»). Хотелось бы знать эти данные и мнение автора могло ли формирование различных соединений ( $Al(OH)_3$ ,  $AlO(OH)$ ,  $TiO(OH)_2$ ,  $TiO(NO_3)_2$  и др.) в используемых золях, повлиять на результаты изучения их взаимодействия с нанокристаллической целлюлозой.
4. Из текста диссертации не ясно, какой именно золь  $Al_2O_3$  использовался при синтезе волокон с функционализированными целлюлозными темплатами.

5. При пояснении к кривым термоанализа (стр. 81) эндоэффект, наблюдаемый при 320-350 °С, связывается с разложением хлорида аммония. На каком основании сделан данный вывод, производился ли анализ используемого золя на содержание ионов хлора (например с помощью качественной реакции с  $\text{AgNO}_3$ ), либо данный вывод основан на результатах анализа отходящих из камеры термоанализа газов? По моему мнению эндотермический эффект на кривых ДСК правильнее отнести к разложению гидроксида алюминия, вероятней всего бёмита, сопровождаемому дегидратацией, т.к. в результате обжига при 700 °С формируется  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  (рис. 1.5, 4.18).

6. На странице 109 диссертации указано «На дифрактограмме присутствуют рефлексы малой интенсивности, относящиеся к алюмомагниево-шпинели ( $\text{MgAl}_2\text{O}_4$ ), содержание которой не превышало 1%», данное утверждение вызывает сомнения. В целом у рентгенофазового анализа, в зависимости от сингонии анализируемых веществ и применяемого оборудования, имеется предел обнаружения примесных фаз (обычно 3 - 5 масс.%). При том, что не ясно какие проценты указывает автор, а в навеску алюмооксидных волокон при спекании керамики вводилось 1 масс.%  $\text{MgO}$ , если весь оксид магния прореагировал с  $\text{Al}_2\text{O}_3$  содержание  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$  должно составлять 6,7 масс.% (4,9 моль.%).

Сделанные замечания не являются существенными и не снижают общей положительной оценки проведённого исследования, которое представляет собой завершённую научно-квалификационную работу и содержит решение задач, связанных с синтезом новых материалов, перспективных для применения в различных областях.

Диссертационная работа «Морфология и свойства оксидов алюминия и титана, полученных темплатным синтезом с применением целлюлозы и ее производных» соответствует паспорту специальности 02.00.04 – «Физическая химия» в пунктах: п. 4. Теория растворов, межмолекулярные и межчастичные взаимодействия; п. 10. связь реакционной способности реагентов с их

Диссертационная работа «Морфология и свойства оксидов алюминия и титана, полученных темплатным синтезом с применением целлюлозы и ее производных» соответствует паспорту специальности 02.00.04 – «Физическая химия» в пунктах: п. 4. Теория растворов, межмолекулярные и межчастичные взаимодействия; п. 10. связь реакционной способности реагентов с их строением и условиями осуществления химической реакции; п. 11. физико-химические основы процессов химической технологии; отрасль наук – химические науки., а также требованиям, предъявляемым к кандидатским диссертациям в «Положении о порядке присуждения учёных степеней», утверждённом постановлением Правительства Российской Федерации № 842 от 24 сентября 2013 (раздел II, пункты 9-14). Текст автореферата отвечает содержанию диссертации. Считаю, что её автор Мартаков Илья Сергеевич заслуживает присуждения учёной степени кандидата химических наук по специальности 02.00.04 – физическая химия.

#### Официальный оппонент

старший научный сотрудник лаборатории исследования наноструктур ФГБУН Ордена Трудового Красного Знамени Института химии силикатов им. И.В. Гребенщикова Российской академии наук (ИХС РАН)

кандидат химических наук по специальности 02.00.04 – «Физическая химия»,

Синельщикова Ольга Юрьевна

*Полностью согласна  
Синельщиковой О.Ю.  
уверено*

*зам. директора*

*ИХС РАН*

*Синельщикова* «14» сентября 2017 г.

Почтовый адрес: Россия, 199034,  
Санкт-Петербург, наб. Макарова, д. 2  
телефон: +7(812)328-85-94  
e-mail: sinelshikova@mail.ru



*Егоринский А.Н.*  
*14.09.2017*