

аттестационное дело № _____

дата защиты 05.10.2017 протокол № 148

ЗАКЛЮЧЕНИЕ ДИССЕРТАЦИОННОГО СОВЕТА

Д 002.107.01 на базе Федерального государственного бюджетного учреждения науки Ордена Трудового Красного Знамени Института химии силикатов им. И.В. Гребенщикова Российской академии наук по диссертации на соискание ученой степени кандидата химических наук.

О присуждении **Мартакову Илье Сергеевичу**, гражданину Российской Федерации, ученой степени **кандидата химических наук**.

Диссертация «Морфология и свойства оксидов алюминия и титана, полученных темплатным синтезом с применением целлюлозы и её производных» в виде рукописи **по специальности** 02.00.04 – физическая химия, химические науки, **принята к защите** «23» мая 2017 года, **протокол № 147, диссертационным советом Д 002.107.01 на базе** Федерального государственного бюджетного учреждения науки Ордена Трудового Красного Знамени Института химии силикатов им. И. В. Гребенщикова Российской академии наук (199034, г. Санкт-Петербург, наб. Адм. Макарова, д. 2, приказ о создании диссертационного совета от «19» июня 2014 года № 346/нк).

Соискатель **Мартаков Илья Сергеевич**, 29 июля 1989 года рождения, в 2012 году окончил Федеральное государственное образовательное учреждение высшего профессионального образования «Санкт-Петербургский государственный лесотехнический университет им. С. М. Кирова», технологический факультет, кафедра целлюлозно-бумажного производства, лесохимии и промышленной экологии, по специальности «Технология химической переработки древесины».

Мартаков И. С. являлся аспирантом очной формы обучения в аспирантуре Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института химии Коми НЦ УрО РАН с 2012 по 2016 гг. по специальности 02.00.04 – «физическая химия» (приказ о зачислении в аспирантуру № 21д/а от 31.10.2012). **Работает** в Федеральном государственном бюджетном учреждении науки Институте химии Коми научного центра Уральского отделения Российской академии наук, в лаборатории ультрадисперсных систем младшим научным сотрудником.

Диссертация выполнена в Федеральном государственном бюджетном учреждении науки Институте химии Коми научного центра Уральского отделения Российской академии наук, в лаборатории ультрадисперсных систем.

Научный руководитель – кандидат химических наук, доцент, Кривошапкин Павел Васильевич, Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт химии Коми научного центра Уральского отделения Российской академии наук, лаборатория ультрадисперсных систем, старший научный сотрудник.

Официальные оппоненты:

Авдин Вячеслав Викторович, доктор химических наук, профессор, декан химического факультета Южно-Уральского государственного университета;

Синельщикова Ольга Юрьевна, кандидат химических наук, старший научный сотрудник, лаборатория исследования наноструктур Федерального государственного бюджетного учреждения науки Ордена Трудового Красного Знамени Института химии силикатов им. И. В. Гребенщикова РАН

дали положительные отзывы о диссертации.

Ведущая организация ФГБУН Институт химии Дальневосточного отделения Российской академии наук дала **положительный отзыв** на диссертационную работу Мартакова И. С., подготовленный и подписанный заведующим лабораторией коллоидных систем и межфазных процессов ФГБУН Институт химии Дальневосточного отделения Российской академии наук, членом-корреспондентом Российской академии наук, доктором химических наук Юрием Анатольевичем Щипуновым и утвержденный заместителем директора по науке ФГБУН Институт химии Дальневосточного отделения Российской академии наук, членом-корреспондентом Российской академии наук, доктором химических наук, Сергеем Васильевичем Гнеденковым. Отзыв ведущей организации обсужден на заседании расширенного научного семинара лаборатории коллоидных систем и межфазных процессов 19 сентября 2017 года, протокол № 8. В отзыве **отмечается следующее**. Диссертационная работа Мартакова И. С. представляет собой вполне законченную научную квалификационную работу, выполненную на актуальную тему. Диссертация оформлена в соответствии с действующими стандартами и соответствует паспорту специальности 02.00.04 – физическая химия. Поставленная цель, заключающаяся в изучении взаимодействия оксида алюминия и диоксида титана с нативной и модифицированной целлюлозой для установления особенностей формирования биокмполитов и изучения их физико-химических свойств, формально достигнута. Полученные результаты могут представлять интерес для создания биокмполитов, фотокаталитических материалов и керамики. Основные положения диссертации полностью отражены в автореферате. Результаты диссертационной работы прошли апробацию на 3 международных, 8 всероссийских и 3 региональных конференциях. Всего по результатам исследований опубликовано 22 научные работы, в том числе 5 статей в рецензируемых журналах из списка ВАК.

Результаты, полученные в диссертационной работе, на данном этапе можно рекомендовать для внедрения в целом ряде институтов Российской академии наук, включая Институт химии силикатов им. И.В. Гребенщикова, Институт катализа, Институт общей и неорганической химии, Институт неорганической химии и Институт химии.

Диссертационная работа соответствует требованиям пп. 9-14 (Раздел II) «Положения о присуждении учёных степеней» (Утверждено постановлением Правительства Российской Федерации N 842 от 24 сентября 2013 г.), а ее автор, **Мартаков Илья Сергеевич, заслуживает присвоения ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.04- физическая химия.**

Замечания: **1.** большой объем литературного обзора. Хотя в диссертации имеется лишь небольшая ‘экспериментальная часть, посвященная получению керамики, данной проблеме уделяется много внимания, и она вынесена в начало обзора, а такие вопросы как темплатный синтез на целлюлозе дан очень поверхностно, рассмотрение многих принципиально важных работ, касающихся формирования ее биокompозитов с диоксидом титана и алюминия, просто отсутствует. **2.** В качестве **замечания** можно отметить отсутствие важных экспериментальных деталей. Часто не приводится описание процедур подготовки образцов, например, к исследованиям методом просвечивающей электронной микроскопии. **3.** Следует заметить, что в коллоидной химии хорошо изучены взаимодействия противоположно заряженных частиц самой разной природы и имеются соответствующие теоретические модели. Диссертанту следовало бы познакомиться с ними и как-то отразить в обсуждении. **4.** Вопросам получения биокompозитных материалов целлюлозы с неорганическими соединениями, в частности, с диоксидом титана в настоящее время уделяется повышенное внимание. Наряду с другими группами систематические исследования проведены Daoud с сотрудниками, работы которых тематически наиболее близки проблемам, рассматриваемым в диссертации. Ими установлены особенности взаимодействия TiO_2 с целлюлозой, предложен механизм взаимодействия. Интерпретация отличается от предложенной в диссертационной работе. Возникает вопрос об отсутствии в диссертации цитирования публикаций Daoud и других авторов, сопоставления полученных данных с соответствующими литературными. В результате литературный обзор получился неполный, в недостаточной степени отражающий положение дел по теме диссертации. **5.** Стр. 18. Кристаллическая структура диоксида титана. *Замечание:* Описание верно, а рисунок 1. 6 – неточен. Диссертант воспроизвел его из статьи, авторы которой не являются специалистами по полиморфам. Необходимо было посмотреть кристаллохимию или обзоры по диоксиду титана с описанием его кристаллических структур. **6.** Стр. 26. *Замечание:* Неудачное название раздела. 1. 6. Золь-гель системы и их синтез. Золь-гель характеризует процесс, а не систему. Как таковая она отсутствует. При введении прекурсора запускается процесс формирования золя, сшивка которого приводит к получению геля, являющегося конечным продуктом. Поэтому выражение «синтез золь-гель систем» лишено смысла. **7.** Стр. 28. *Замечание:* Золь-гель синтез с использованием алкоксидов металлов дается в очень сжатой форме без рассмотрения его основных особенностей. При этом утверждается, что реакции гидролиза и конденсации – в тексте «реакции (1)–(4)» вместо (1.1) – (1.4) - «протекают параллельно». Утверждение ошибочно, поскольку конденсация может начаться только после появления продуктов гидролиза. Очень краткое описание золь-гель синтеза нельзя считать приемлемым, так как диссертант использует метод в своей работе. Ему

необходимо было уделить больше внимания, чем керамике. **8.** Стр. 28. *Замечание:* При описании целлюлозы допущена ошибка. Ее макромолекула построена из остатков целлобиозы, а не просто из β -D-глюкозы, хотя на рис. 1. 9 показан именно дисахарид. При этом также допущена ошибка в числе n , которое следовало поделить на 2. **9.** Стр. 31. *Замечание:* На рис. 1. 11 приведен рисунок модели фибриллы целлюлозы, взятый из работы Hearle 1958 года. Она не соответствует современным представлениям. Непонятно по каким соображениям была приведена устаревшая модель. **10.** Стр. 33. «В целлюлозе можно обнаружить иерархию фибриллярных объектов, обычно организованных в слои, отличающихся в фибриллярной текстуре.» *Замечание:* Фраза, лишенная смысла. **11.** Стр. 43-45. *Замечание:* Плохо написан раздел 1.8.1, в котором сделана попытка рассмотрения взаимодействий предшественников оксидов металлов с темплатом. При ознакомлении возникает много вопросов и складывается впечатление, что диссертант что-то напутал или не до конца разобрался с литературой. В частности, касаясь механизма «... взаимодействия целлюлозы с ионами металлов ...» несколько раз упоминаются «... участие карбоксильных групп в данном процессе».(стр. 43) Спрашивается, откуда они взялись в целлюлозе. А когда диссертант доходит до карбоксиметилцеллюлозы, то комплексообразование происходит «... по типу водородных связей». (стр. 44). **12.** Стр. 47-50. *Замечание:* Содержание раздела 1.9, озаглавленного «Свойства, морфология и состав керамических волокон, получаемых темплатным методом», не соответствует названию. Большая часть посвящена вопросам применения, а про свойства, морфологию и состав практически ничего не сказано и нет соответствующего анализа литературы. **13.** *Замечание:* Дублирование. Уравнение реакции получения цианоэтилцеллюлозы показано на рис. 2.1 и стр. 39 без подписи, амидоэтилцеллюлозы – на рис. 2.2 и стр. 40, карбоксиметилцеллюлозы – рис. 2.3 и стр. 41. **14.** Стр. 62. Определение энергии парного взаимодействия. Диссертант использует классическую теорию устойчивости ДЛФО. Результаты расчетов приведены на стр. 66 в виде рис. 3.1 и 3.2. *Замечание:* При беглом взгляде на графики сразу возникает вопрос о корректности расчетов. В любом учебнике коллоидной химии и огромном числе статей можно найти подобные кривые, на которых находится потенциальный барьер и два минимума. На указанных рисунках можно видеть только один минимум. На стр. 64 утверждается, что «Вторичного потенциального минимума нет, что свидетельствует об отсутствии взаимодействия частиц.» Следовало бы объяснить его отсутствие в связи с принципиальным отличием от литературных данных и, видимо, найти ошибку в расчетах, так как трудно ожидать, что все другие авторы ошиблись и только в диссертации найдено корректное решение. **15.** *Замечание:* Диссертант на стр. 70-71 проводит анализ ИК-спектров для выяснения характера взаимодействий неорганических наночастиц с нанокристаллической целлюлозой. Вывод об «образовании **системы водородных связей** между неорганическими наночастицами и НКЦ» базируется на изменениях в области колебаний гидроксильных групп $3700-3000\text{ см}^{-1}$. По каким-то причинам не приведены спектры для диоксида титана и оксида алюминия. При их отсутствии анализ нельзя считать полным и достоверным, а выводы корректными. Сам же Мартаков заявляет на стр. 88, что «... на поверхности частиц золя Al_2O_3 в большом количестве присутствуют гидроксильные группы.» Соответственно, должны быть

полосы в области $3700-3000\text{ см}^{-1}$. Поэтому изменения относить на счет только целлюлозы, как сделано в диссертационной работе, нельзя. Это же замечание относится к результатам, приведенным на стр. 86-88 и 98-99. Поскольку нет явных доказательств «... о перестройке системы водородных связей целлюлозы и закреплении наночастиц TiO_2 на целлюлозе посредством водородных связей ...» (стр. 98), нельзя считать обоснованным и «механизм формирования гибридных частиц НКЦ-неорганические наночастицы» (рис. 3.14, стр. 74-75).

16. Стр. 83. Заявлено: «Показано, что мерсеризация ... сказывается на процессах заполнения капилляров, пор и сорбции целлюлозой наноразмерных частиц золя.» *Замечание:* Соответствующие результаты, подтверждающие вывод, в диссертации не содержатся. Имеются два СЭМ изображения на рис. 4.8 и 4.9, но рассмотреть на них поры и капилляры, а тем более сделать вывод о том, как протекает процесс и как они влияют, не представляется возможным. Для обоснованного заключения требуется не одно изображение, а серия, чтобы охарактеризовать процесс в развитии.

17. Стр. 83. Заявлено: «Показано, что мерсеризация ... сказывается на процессах заполнения капилляров, пор и сорбции целлюлозой наноразмерных частиц золя.» *Замечание:* Соответствующие результаты, подтверждающие вывод, в диссертации не содержатся. Имеются два СЭМ изображения на рис. 4.8 и 4.9, но рассмотреть на них поры и капилляры, а тем более сделать вывод о том, как протекает процесс и как они влияют, не представляется возможным. Для обоснованного заключения требуется не одно изображение, а серия, чтобы охарактеризовать процесс в развитии.

18. Стр. 91. «При использовании золя Al_2O_3 волокна имеют длину более 200 мкм (рис. 4.20).» *Замечание:* Вызывает вопрос, как можно было оценить размер по снимкам, на которых видна скорее губчатая (рис. 4. 20а), губчато-сетчатая (рис. 4.20б) или сетчатая (4. 20в,г) морфология, а целые волокна в полную длину отсутствуют. Аналогичное замечание справедливо и для случая диоксида титана (стр. 102, рис. 5.7), и керамики (стр. 108, рис. 6.1). Вопрос вызывает и заявление, что «Из сравнения образцов Al_2O_3 ... следует, что использование уже сформированных частиц на стадии пропитки позволяет получать алюмооксидные материалы с **более развитой поверхностью.**» Необходимо заметить, что сравнивались не образцы, а дифрактограммы образцов на рис. 4.18 и СЭМ изображения на рис. 4.19, но как из них удалось оценить площадь поверхности, чтобы затем говорить о ее развитости, диссертант не поясняет.

19. На страницах 93-95 рассматриваются результаты по определению пористости материалов методом сорбции азота. *Замечание:* Возникают вопросы, почему не приведены изотермы, как проводилась их обработка. Отсутствие данной информации не позволяет оценить правильность расчетных данных в таблицах 4.3 и 4.4, а, соответственно, корректность выводов.

20. Стр. 96. «Заключение по главе 4. Таким образом, изученные в главе 3 закономерности ...». *Замечание:* Рассматриваемый материал, действительно, представляет собой смесь данных из двух глав, но он должен соответствовать заголовку.

21. В заключении на стр. 97 утверждается, что «Привитие карбоксильных групп целлюлозе обеспечивает более сильное взаимодействие с наночастицами оксида алюминия – путем образования **мостиковых** связей.» *Замечание:* Формирование такого типа связей в главе 4 не показано и не доказано. Если диссертант предполагает, что мостком выступает карбоксильная группа, то такие

взгляды являются ошибочными, указывающими на непонимание вопроса. **22.** Стр. 98. «Размер и форма частиц золя были изучены с помощью просвечивающей электронной микроскопии. Снимки (рис. 5.1) свидетельствуют о сферической форме частиц и их размеры составляют 5–10 нм.» *Замечание:* Если обратиться к указанному изображению, на котором имеется ограниченное число наночастиц, возможно относящихся к диоксиду титана, легко увидеть, что они имеют различную форму и сферических меньше всего, а их размер не укладывается в указанные пределы 5-10 нм. **23.** Стр. 102. «Эффект понижения температуры может также быть связан с **размерным эффектом**, т.к. наночастицы диоксида титана, закрепленные на целлюлозе не агломерируют ...». *Замечание:* оригинальная интерпретация размерного эффекта. **24.** Стр. 104. «... **волокна** диоксид титана, полученные темплатным методом, состоят из отдельных наночастиц (рис. 5.9) ...». *Замечание:* отдельные наночастицы видны, но волокна не удается рассмотреть при всем желании. **25.** Стр. 104. «...имеющих меньший размер (10–20 нм), чем TiO_2 , полученный обжигом золя, который представлен крупными частицами, размером не менее 40 нм (рис. 5.10).» *Замечание:* Сопоставление правых изображений на рис. 5.9 и 5.10 показывает, что все обстоит наоборот. Частицы золя (черные точки) имеют меньший размер, а, если учитывать серые образования на рис. 5.9, а не только на рис. 5.10, как делает диссертант, то их размер вполне сопоставим. Анализ левых изображений на обеих фотографиях также не выявляет разницы. В обоих случаях видна аморфная, сплавленная масса. На них также показаны более мелкие частицы, но на рис. 5.9 выделены черные точки, а на рис. 5.10 – серые области, в которых видны такие же по размеру черные точки. Такой предвзятый анализ экспериментальных данных не позволяет прийти к правильным выводам и разобраться в механизме процессов. **26.** Стр. 106. «Итак, волокнистая морфология TiO_2 является значительным технологическим преимуществом ..., т.к. она упрощает и удешевляет регенерацию катализатора ...». *Замечание:* Стиль, как в тексте диссертации. Регенерация упрощается, но почему не проверена фотокаталитическая активность регенерированных и коммерческого образцов? Только после такой простой проверки можно говорить о достоинствах предложенного метода получения TiO_2 . **27.** Стр. 107. Заключение по главе 5. «...индивидуальные наночастицы диоксида титана равномерно закрепляются на целлюлозе и не склонны к агломерации ...». *Замечание:* Если обратиться к правому снимку на рис. 5.9, то можно увидеть спекшуюся массу. Другими словами, агломерация имеет место, а иначе не формировались бы волокна, о чем в диссертации много написано, как о достоинстве метода. **28.** Там же. «Порошок TiO_2 , полученный обжигом золя, проявлял **низкую фотокаталитическую активность**.» *Замечание:* Это противоречит многочисленным литературным данным. Следовало бы разобраться в причинах отличия. Коммерческий образец, с которым проводится сопоставление и который был лучше диоксида титана, синтезированного в работе, фактически получен из золя. **29.** «1. Впервые применена целенаправленная функционализация целлюлозных темплатов для получения волокон TiO_2 и Al_2O_3 . Показано что химическая модификация и надмолекулярная реорганизация темплатов позволяет регулировать морфологию ...». *Замечание:* Заявление «впервые» указывает на то, что Мартаков плохо знаком с литературой. Существует целый пласт работ,

посвященных разработке самоочищающихся тканей, в которых целлюлозные волокна покрывается диоксидом титана. Для улучшения связывания и закрепления TiO_2 широко применяется модификация волокон, включая функционализацию различными группами. Предложены соответствующие механизмы, изучена морфология и т. п. Их следовало отразить в работе. **30.** «2. Впервые применена обобщенная теория ДЛФО для расчета энергии парного взаимодействия частиц нанокристаллическая целлюлоза- Al_2O_3 и нанокристаллическая целлюлоза- TiO_2 . Показано, что формирование гибридных частиц ... завершается **образованием водородных связей** между ними.» *Замечание:* По поводу применения теория ДЛФО замечание было высказано выше (№ 12). Интересно, что с ее помощью удалось показать **образование водородных связей**. Такой результат получен впервые. **31.** «4. ... увеличивает значения текстурных характеристик керамических материалов в 2 раза ...». *Замечание:* Что за текстурные характеристики имеются в виду и как их удалось выразить количественно? **32.** «6. Впервые показано, что темплатный метод синтеза позволяет снизить температуру фазового перехода «аморфный TiO_2 – анатаз» более чем на $100\text{ }^\circ\text{C}$ и получать системы, проявляющие большую фотокаталитическую активность ...». *Замечание:* В Институте химии ДВО РАН ранее уже было выявлено воздействие целлюлозного темплата на переход диоксида титана в кристаллическую форму. Фотокаталитически активные образцы были получены при $80\text{ }^\circ\text{C}$, а не при $300\text{ }^\circ\text{C}$, как в диссертационной работе. Мартаков И. С. должен был знать об этом, так как статья в RSA Advance, в которой описан эффект, им процитирована.

Выбор официальных оппонентов и ведущей организации обоснован тем, что ФГБУН Институт химии Дальневосточного отделения Российской академии наук является одним из ведущих учреждений в области золь-гель химии передовых материалов и технологий.

Оппоненты В. В. Авдин и О. Ю. Синельщикова являются ведущими специалистами в области синтеза и исследования оксидных неорганических соединений.

На диссертацию и автореферат поступило 5 отзывов, **все положительные**. В отзывах указывается, что представляемая диссертационная работа является законченным научным исследованием на актуальную тему, выполненную с привлечением современных методов и оборудования мирового уровня. По объему, содержанию и научной значимости научно-квалификационная работа соответствует требованиям п.9 «Положения о присуждении ученых степеней», утвержденного постановлением Правительства Российской Федерации от 24 сентября 2013 г. N 842, а ее автор, Мартаков Илья Сергеевич, заслуживает присвоения ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.04 – физическая химия.

1. Васильева Инга Григорьевна, ведущий научный сотрудник ФГБУН Института неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН, доктор химических наук. *Замечания:* 1. Какова характеристика целлюлозного волокна относительно общей системы пор, имея в виду внутримолекулярные и внешние, образуемые сочленением

мицелл, что есть ключевые параметры управления механизмом взаимодействия волокон с частицами, золями или растворами оксидов; 2. Хотелось бы большей наполняемости в описании последовательности стадий процесса взаимодействия волокон с компонентами оксидов. а именно: начального притяжения, адсорбции, Диффузии вглубь волоконных пустот и/или концентрирования на поверхности; думаю, что будет важным оценить вероятность (или реальность ???) группирования молекул оксидов в системе внутримолекулярных пор целлюлозы; 3. Представляло бы интерес для других пользователей свести в таблицу данные относительно природы адсорбционных сил взаимодействия в изученных гибридных системах, разделяя их как ионные ион-дипольные гидрофобные, водородные или ковалентные, зависящие от природы и содержания концевых групп в составе целлюлозы.

2. Володин Александр Михайлович, ведущий сотрудник ФГБУН Институт катализа СО РАН, доктор химических наук. *Замечание:* Из текста автореферата не очень понятно, в каких условиях проводилось сравнение фотокаталитической активности образцов двуокиси титана и какой материал использовался в этих экспериментах в качестве образца сравнения. Было бы интересно также понять, какова структура рентгеноаморфного TiO_2 , дифрактограммы которого приведены на рис. 16.

3. Иванец Андрей Иванович, заместитель директора по научной работе Государственного научного учреждения «Институт общей и неорганической химии Национальной академии наук Беларуси», кандидат химических наук. *Замечания:* 1. На стр.17 автореферата (табл. 2) приведены текстурные характеристики волокон оксида алюминия. При этом погрешность значений удельной поверхности является некорректной, т.к. общеизвестно, что применение метода БЭТ не позволяет произвести расчет $S_{уд}$ с погрешностью менее 15-20%. 2. Согласно рис. 19, оксид титана, полученный золь-гель методом (кривая 1) практически не проявляет фотокаталитическую активность, в то время как все образцы представлены преимущественно фазой анатаза, которая, как отмечено в автореферате, является наиболее активной кристаллической модификацией. Объяснений полученных данных в автореферате не приведено, хотя, возможно, в тексте диссертации они присутствуют. 3. Согласно данным табл. 2 на стр. 20 открытая пористость полученной керамики более чем 1,5 раза выше по сравнению с коммерческим образцом. В то же время водопоглощение сравниваемых образцов практически одинаковое. Как можно это объяснить?

4. Кочкина Наталия Евгеньевна, старший научный сотрудник лаборатории «Химия гибридных наноматериалов и супрамолекулярных систем» ФГБУН Институт химии растворов им. Г. А. Крестова РАН, кандидат технических наук. *Замечание:* В диссертации показано, что частицы НКЦ имеют стержневидную форму. В связи с этим, допущение о сферической форме частиц, сделанное при расчете энергии парного

взаимодействия в системах НКЦ- Al_2O_3 НКЦ- TiO_2 нуждается в дополнительном обосновании.

5. **Жеребцов Дмитрий Анатольевич**, старший научный сотрудник кафедры Материаловедения и физикохимии материалов, инженер-исследователь Научно-образовательного центра «Нанотехнологии» Федерального государственного автономного образовательного учреждения высшего образования «Южно-Уральский государственный университет (научно-исследовательский университет)», кандидат химических наук. Отзыв без замечаний.

Основные результаты диссертации опубликованы в 22 научных журналах и изданиях, из которых 5 входят в перечень рецензируемых научных журналов и изданий. Основные работы:

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. Демин // 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. Torlopov, V. I. Mikhailov, E. F. Krivoshapkina // Glass Physics and Chemistry. – 2016. – V. 42. – № 6. – P. 590–596.

5. Torlopov, M. A. Cellulose nanocrystals prepared in $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ -acetic acid system / M. A. Torlopov, E. V. Udoratina, I. S. Martakov, P. A. Sitnikov // Cellulose. – 2017. – V. 24. – № 5. – P. 2153–2162.

Диссертационный совет отмечает, что на основании выполненных соискателем исследований:

разработаны методики синтеза органо-неорганических наночастиц на основе нанокристаллической целлюлозы и оксидов алюминия и титана в водной дисперсионной среде;

предложено использование целлюлозных темплатов, модифицированных карбоксиметильными, цианоэтильными и амидоэтильными группами, с низкими степенями замещения (0.2–0.3) для получения керамических волокон на основе оксида алюминия и диоксида титана;

установлено влияние функционального состава и надмолекулярного строения целлюлозы на морфологию, состав и текстурные характеристики керамических волокон, полученных темплатным методом, например, аморфизация целлюлозы позволяет получать оксидные волокна с равномерной кристаллической структурой, модификация целлюлозы цианоэтильной группой повышает удельную поверхность оксидных образцов в 2 раза;

показана перспективность использования волокон на основе оксидов алюминия и титана (IV) в качестве фильтрующих и каталитических материалов для водоочистки (на примерах удаления твердых частиц из водных сред и каталитического разложения органических красителей).

Теоретическая значимость исследования обоснована тем, что:

выявлены особенности взаимодействия нанокристаллической целлюлозы с неорганическими наночастицами, что составляет фундаментальную основу данных областей применения материалов. Использование нанокристаллической целлюлозы перспективно для уменьшения агрегации термодинамически нестабильных неорганических наночастиц, создания нетоксичных и экологичных носителей различных веществ, например, системы доставки лекарств, носителей катализаторов, ферментов. Способность нанокристаллической целлюлозы к образованию стабильных коллоидных дисперсий позволяет использовать ее для получения различных продуктов – дисперсий, чернил для струйной печати, порошков, пленок или 3D-композитов.

Применительно к проблематике диссертации результативно (эффективно, то есть с получением обладающих новизной результатов) использован комплекс современных физико-химических методов исследования: динамическое рассеяние света для определения гидродинамического диаметра частиц; микроэлектрофорез для определения электрокинетического потенциала; рентгеновская дифрактометрия для исследования фазового состава и степени кристалличности целлюлозы; энергодисперсионный микроанализ для исследования элементного состава образцов; сканирующая электронная, просвечивающая электронная микроскопия для исследования микроструктуры и морфологии; синхронный термический анализ для изучения термических характеристик продуктов; низкотемпературная физическая адсорбция азота и ртутная порометрия для изучения текстурных характеристик; оптическая спектроскопия для изучения каталитических свойств продуктов; элементный анализ для определения степеней замещения целлюлозы; ИК-спектроскопия для исследования изменений в системе водородных связей образцов и их функционального состава;

доказано, что формирование гибридных частиц начинается с электростатического взаимодействия между целлюлозой и неорганическими наночастицами и завершается образованием водородных или ковалентных связей между ними;

установлено, что использование в темплатном синтезе предварительно сформированных наночастиц оксидов металлов увеличивает значения текстурных характеристик керамических материалов в 2 раза по сравнению с традиционно используемыми для пропитки целлюлозы растворами солей металлов.

Значение полученных соискателем результатов исследования для практики подтверждается тем, что:

разработаны методики синтеза волокнистых керамических материалов на основе оксидов алюминия и титана (IV) темплатным методом с использованием химически модифицированных целлюлоз;

создан керамический материал для микрофльтрации на основе волокон оксида алюминия, полученных темплатным методом, обладающий высокими значениями открытой пористости (более 50 %) и высокой удельной производительностью по дистиллированной воде.

Оценка достоверности результатов исследования выявила:

результаты получены на сертифицированном научном оборудовании в Центре коллективного пользования «Химия» ФГБУН Института химии Коми НЦ УрО РАН, а также в ФГБУН Институте катализа СО РАН, ФГБУН Институте автоматизации процессов управления ДВО РАН, Центре коллективного пользования «Геонаука» ФГБУН Института геологии Коми НЦ УрО РАН;

показана воспроизводимость результатов исследования;

достоверность полученных результатов основана на применении известных современных взаимодополняющих физико-химических методов исследования;

выводы обоснованы и экспериментально подтверждены в диссертационной работе; они согласуются с существующими представлениями физической химии.

Личный вклад автора состоит в синтезе большинства образцов, изучении характеристик и свойств полученных материалов комплексом физико-химических методов исследования, в непосредственном участии в обработке результатов и их интерпретации, подготовке основных публикаций по выполненной работе.

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).

Содержание и название диссертации 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).

Диссертация Мартакова Ильи Сергеевича на тему «Морфология и свойства оксидов алюминия и титана, полученных темплатным синтезом с применением целлюлозы и её производных» является научно-квалификационной работой в области физической химии, в которой решена фундаментальная задача создания керамических материалов на основе оксидов алюминия и титана, перспективных для решения задач экологии и катализа.

Диссертационным советом сделан вывод о том, что по актуальности, новизне, практической значимости диссертация соответствует критериям, установленным Положением о порядке присуждения ученых степеней, утвержденных постановлением Правительства Российской Федерации от 24 сентября 2013 г. № 842 (пункт 9).

На заседании 05 октября 2017 года диссертационный совет принял решение присудить Мартакову Илье Сергеевичу ученую степень кандидата химических наук по специальности 02.00.04 – физическая химия, химические науки.

При проведении тайного голосования диссертационный совет в количестве 14 человек, из них 13 докторов наук (отдельно по каждой специальности рассматриваемой диссертации), участвовавших в заседании, из 21 человека, входящих в состав совета (из них 0 человек дополнительно введены на разовую защиту), проголосовали: за - 13, против - 1, недействительных бюллетеней - 0.

Председатель
диссертационного совета,
академик, д.х.н.



Шевченко Владимир Ярославович

Ученый секретарь
диссертационного совета, к.х.н.

Масленникова Татьяна Петровна

05.10.2017 г.