

О Т З Ы В

официального оппонента о диссертационной работе Кривошапкина Павла Васильевича **“ Физико-химические основы модификации поверхности целлюлозных, углеродных и керамических материалов наноразмерными оксидами металлов ”**, представленной в диссертационный совет Д 002.107.01 при Федеральном государственном бюджетном учреждении науки Ордена Трудового Красного Знамени Институте химии силикатов им. И. В. Гребенщикова Российской академии наук на соискание ученой степени доктора химических наук по специальности 02.00.04 – физическая химия.

Диссертация Кривошапкина Павла Васильевича посвящена разработке физико-химических принципов модификации поверхности целлюлозных, углеродных и керамических материалов наночастицами оксидов металлов, на основе изучения механизмов межчастичного взаимодействия нанообъектов и разработки экспериментальных методов модификации материалов с заданными сорбционными характеристиками.

Актуальность темы

Одной из важных задач современных исследований в области нанотехнологий является разработка направленного синтеза наноразмерных систем с заданными свойствами: определенной структурой и составом. Перспективным способом получения таких систем является модификация поверхности различных материалов наночастицами, в частности, наночастицами оксидов металлов. Уникальность этого метода состоит в возможности на молекулярном уровне влиять на состав, структуру, толщину и свойства пленок, изменяя состав слоя и условия его создания на заданной поверхности. Благодаря высоким значениям удельной поверхности, наличию микро- и мезопор и особому строению модифицированной поверхности целлюлозных, углеродных и керамических материалов наночастицами оксидов металлов в зависимости от типа оксида и свойств подложки получают материалы с широкой областью применения: в качестве различных сорбентов, носителей катализаторов, наполнителей композиционных материалов, осушителей в химических и нефтехимических процессах и производства; на основе таких материалов получают низкоразмерные

магнитные системы, оптоэлектронные датчики, нанокластеры полупроводниковых соединений, используемых в качестве квантовых точек, и т.д.

В настоящее время не существует достаточно основательных работ в области теории физико-химических процессов модификации поверхности наночастицами оксидов металлов. Такие исследования не только позволят расширить фундаментальные представления о межмолекулярных взаимодействиях в пределах поверхности, но они необходимы при разработках оптимальных технологий получения новых материалов с заданными параметрами с широким спектром практического назначения.

В связи с указанным, тема диссертационной работы П.В. Кривошапкина важна как для дальнейшего развития теоретических представлений в области физической химии поверхностей, так и для их успешного практического применения, и поэтому, несомненно, является **актуальной**.

Новизна и достоверность результатов

В диссертационной работе П.В. Кривошапкина разработан новый подход к созданию наноразмерных систем с заданными параметрами на основе модификации поверхности целлюлозных, углеродных и керамических материалов наночастицами оксидов металлов.

В диссертационной работе получены следующие новые результаты:

- установлены физико-химические закономерности при получении мезопористых композиционных пленок и мембран на основе оксидов алюминия и железа (III) с толщиной 7 - 10 мкм, мономодальным размером пор и равномерным распределением наночастиц Fe_2O_3 в алюмооксидной матрице;
- впервые показана возможность регулирования текстурных характеристик, каталитических и оптических свойств мембран в зависимости от условий высокотемпературной обработки и варьирования состава материалов;

- впервые предложена полуэмпирическая физико-химическая модель, позволяющая прогнозировать процессы взаимодействия наноразмерных частиц оксидов металлов на границе псевдобесконечной поверхности целлюлозных, углеродных или керамических функциональных материалов;
- предложена оригинальная концепция формирования наноструктурированных слоев оксидов металлов за счет регулирования химической природы поверхности, морфологии и электроповерхностных характеристик, как самих материалов, так и частиц оксидов металлов;
- установлены кинетические и концентрационные закономерности, позволяющие создать гидрофобные мембраны для эффективного извлечения органических загрязнителей и биологических объектов из жидких и газовых потоков;
- впервые разработаны физико-химические основы формирования углеродных наноструктур на поверхности углеродного или керамического субстрата за счет осаждения из газовой фазы на никелевом катализаторе, образующегося в результате восстановления наноструктурированной никельоксидной поверхности;

Перечисленные выше результаты обладают **новизной** как в плане создания физико-химической модели получения наноразмерных систем с заданными параметрами, так и в возможности дальнейшего использования полученных результатов для создания катализаторов, наноразмерных магнитных систем, высокоспецифичных сорбентов, и ион-селективных электродов.

Экспериментальные исследования выполнены с применением хорошо проверенных и надёжных методов на современном оборудовании. Определение гидродинамического размера наночастиц осуществлялось с помощью динамического рассеяния света, электрокинетический потенциал

поверхности – методом микроэлектрофореза (Zetasizer Nano ZS, Malvern). Исследование фазового и элементного состава образцов проводилось методами рентгеновской дифракции (XRD-6000, с излучением $\text{CuK}\alpha$, ДРОН-3М с излучением $\text{CoK}\alpha$) и энергодисперсионным микроанализом (Bruker Quantax 200). Для исследования микроструктуры применялись методы сканирующей электронной (СЭМ, VEGA 3 TESCAN и JEOL JSM-6460 LV), просвечивающей электронной (ПЭМ, JEOL JEM-2200FS и Philips EM-420) и атомно-силовой (АСМ, SolverP47) микроскопии. Определение функционального состава проводилось методами инфракрасной-Фурье спектроскопии (ИК, IR Prestige-21, SHIMADZU) и спектроскопии комбинационного рассеяния (КР, LabRam HR800 Horiba Jobin Yvon). Исследование процессов, протекающих при термической обработке образцов, проводилось методом синхронного термического анализа (NETZSCH STA 409 PC/PG, NETZSCH STA 429 CD). Методы низкотемпературной физической сорбции азота (Quantachrome Nova 1200a, ASAP 2400 V3.07) и ртутной порометрии (AutoPore IV 9500 V1.09) использовались для изучения текстурных характеристик материалов. Метод рентгеновской спектроскопии поглощения использовался для оценки степени окисления и локальной атомной структуры (EXAFS и XANES, Курчатовский источник синхротронного излучения). Метод оптической спектроскопии (спектрофотометр Agilent Cary-60, УФ-видимая область) был использован для изучения каталитических и сорбционных свойств образцов, а также оптических характеристик материалов.

Перечисленные выше современные методы исследований обеспечивают высокую **достоверность** полученных в работе результатов. Анализируя и сопоставляя данные представленного в диссертационной работе комплекса исследований – данные о коллоидно-химических аспектах взаимодействия наночастиц оксидов металлов и целлюлозных материалов, результаты модификации поверхности углеродных структур, результаты синтеза и изучения свойств углерод-керамических материалов, итоги

изучения закономерностей нанесения и взаимодействия наноразмерных частиц на поверхности пористых керамических материалов, экспериментальные результаты изучения сорбционных свойства модифицированных углерод-керамических материалов и их каталитических свойств - можно сделать заключение об их надежности и взаимосогласованности. Полученные результаты позволяют **уверенно** и обоснованно сформулировать основные выводы работы.

Достоверность полученных в диссертации результатов подтверждается данными большего числа измерений, хорошей воспроизводимостью найденных зависимостей и их взаимной корреляцией.

Научная и практическая значимость

Формирование сложных наноразмерных структур, обладающих способностью улучшать свойства материалов - актуальное направление, развиваемое в работах П.В. Кривошапкина, способствует развитию новых современных нанотехнологий и физической химии наноразмерных систем.

Полученный в работе П.В. Кривошапкина комплекс новых данных о физико-химических и коллоидных свойствах бинарных дисперсных систем на основе наночастиц оксидов металлов и нанокристаллов целлюлозы или углеродных нановолокон и установленный автором значительный вклад в энергетические параметры межчастичного взаимодействия таких факторов, как морфология частиц и наличие структурной составляющей сил отталкивания, обусловленной особыми свойствами молекул растворителя в приграничных слоях, позволил диссертанту разработать принципиально новую физико-химическую модель получения наноразмерных систем с заданными параметрами на основе модификации поверхности целлюлозных, углеродных и керамических материалов наночастицами оксидов металлов. Результаты работы создают возможность получения новых гидрофобных мембран для эффективного извлечения органических загрязнителей и биологических объектов из жидких и газовых потоков. Другое важное практическое значение полученных результатов – создание

наноструктурированных слоёв и пленок с контролируемыми оптическими свойствами и текстурными характеристиками используются в качестве основных компонентов оптических устройств, а также применяются в производстве мембранно-каталитических систем.

Замечания

1. В главе 2.1.1 на стр. 81 указано, что для оксидов алюминия, титана, железа и никеля характерна развитая поверхность. Обычно для порошков данных оксидов характерна низкая величина удельной поверхности 0,1- 5 м²/г. Получение развитой поверхности для этих оксидов осложняется склонностью к кристаллизации при их дегидратации (удалении дисперсионной среды) и возможно только при специальных методах синтеза.
2. В главе 2.1.5 (с. 87-88) при обсуждении синтеза наноструктурированных порошков оксидов алюминия и железа (III) не указаны значения pH, при которых осуществляется синтез. Значения pH дисперсий определяет соотношение различных гидролизных форм катионов алюминия и железа (III), а, следовательно, влияет на характер структурирования.
3. На рисунке 3.1 (с.98) приведены концентрационные зависимости электрокинетического потенциала наночастиц целлюлозы в растворе электролита. В работе не указано, как рассчитывались значения электрокинетического потенциала. Для наноразмерных систем при расчете электрокинетического потенциала необходимо учитывать соотношение между размерами частиц и толщиной диффузного слоя.
4. Величина электрокинетического потенциала целлюлозы зависит не только от концентрации электролита, но и от положения изоэлектрической точки, значение которой определяется pH дисперсии. В работе не указано, в какой области значений pH проводились измерения. О специфической адсорбции ионов свидетельствует смещение изоэлектрической точки в присутствии электролита по

сравнению с изоэлектрической точкой в растворах HCl (KOH). В данном случае ионы KCl наиболее вероятно специфически не сорбируются на целлюлозе, так как они сорбируются за счет простого ионного обмена без образования каких-то дополнительных связей с активными центрами целлюлозы.

Приведенные замечания существенно не снижают несомненные достоинства диссертационной работы.

Публикации: По материалам диссертации опубликовано 156 публикаций, включая 40 статей в рецензируемых российских и международных научных журналах, рекомендованных перечнем ВАК, 10 статей в сборниках и научных ежегодниках организаций, 104 тезиса докладов конференций и 2 патента РФ.

Структура и объем диссертации: диссертация состоит из введения, литературного обзора, четырех основных глав, заключения и списка цитируемой литературы, содержащего 499 ссылок; содержит 301 страницы, 210 рисунков, 32, таблицы.

Существенных замечаний по оформлению диссертации нет. Автореферат соответствует содержанию диссертации.

Диссертационная работа П.В. Кривошапкина по актуальности, научному уровню, теоретическому и практическому значению, новизне и объему является серьезной и основательной научно-исследовательской работой, содержащей решение крупной научной проблемы, имеющей важное практическое значение в развитии нанотехнологий, медицины и биотехнологий. Данная работа открывает новое направление исследований - получение наноразмерных систем с заданными свойствами и регулярной структурой на основе модификации поверхности целлюлозных, углеродных и керамических материалов наночастицами оксидов металлов, способствующее решению актуальных научных и практических проблем физической и коллоидной химии.

Следует отметить, что все разработанные методики могут быть масштабированы и внедрены в производство.

Диссертация П.В. Кривошапкина соответствует требованиям пункта 9 «Положения о присуждении ученых степеней», предъявляемых к диссертациям на соискание ученой степени доктора наук, утвержденного постановлением Правительства РФ №842 от 24.09 2013 г. (в ред. От 01.10.2018 г).

Содержание диссертации соответствует паспорту специальности 02.00.04 – физическая химия. Диссертант Кривошапкин Павел Васильевич заслуживает присуждения ему учёной степени доктора химических наук.

Официальный оппонент
доктор химических наук, доцент,
доцент кафедры физической и коллоидной химии
федерального государственного бюджетного образовательного учреждения
высшего образования «Санкт-Петербургский государственный химико-
фармацевтический университет» Министерства здравоохранения Российской
Федерации
(ФГБОУ ВО СПХФУ Минздрава России)

Дмитриева Ирина Борисовна



адрес: 197376, Санкт-Петербург, улица Профессора Попова, д. 14
телефон: +7 (812) 4993900
e-mail: irina.dmitrieva@pharminnotech.com

Подпись руки Дмитриева И.Б.
удостоверяю 27.09.2018
Начальник отдела документации Павлок И.Е.
ФГБОУ ВО СПХФУ Минздрава России