

ОТЗЫВ

официального оппонента на диссертационную работу

Кривошапкина Павла Васильевича

«Физико-химические основы модификации поверхности целлюлозных, углеродных и керамических материалов наноразмерными оксидами металлов» на соискание ученой степени доктора химических наук по специальности 02.00.04 – физическая химия

Диссертационная работа Кривошапкина Павла Васильевича, прежде всего, посвящена развитию фундаментальных основ метода темплатного синтеза высокодисперсных оксидных материалов (Al_2O_3 , TiO_2 , Fe_2O_3 , $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Fe}_2\text{O}_3$) с применением таких волокнистых темплатов как целлюлоза и углеродные волокна. В частности, автором предложена и апробирована полуэмпирическая физико-химическая модель, позволяющая прогнозировать процессы взаимодействия наноразмерных частиц оксидов металлов на границе псевдобесконечной поверхности целлюлозных, углеродных или керамических функциональных материалов.

Актуальность темы исследования очевидна и не вызывает сомнений, так как существует высокая потребность в композиционных наноматериалах, компоненты которых обладают существенно различными химической природой, микроструктурой и свойствами, однако их совместное применение может приводить к синергетическому эффекту в различных областях применения. Простой перебор всех возможных сочетаний нанокристаллических оксидов металлов с волокнистыми или керамическими носителями с целью выявления областей стабильности композиционных дисперсных систем малоэффективен. Поэтому установление закономерностей, позволяющих с большой долей вероятности прогнозировать структуру и свойства синтезируемых материалов различной природы востребовано и актуально. Теоретические заключения автор использовал при решении большого количества разноплановых практически важных задач – при получении волокнистых оксидов металлов для очистки жидких сред и армирования полимерных материалов, при создании углерод-оксидных композитов с повышенной стойкостью к окислению и более удобных для реализации фотокаталитических процессов, а также при создании керамических мембран и модифицированной макропористой керамики. Таким образом, решаемые в настоящей работе задачи актуальны как с фундаментальной, так и с практической точки зрения.

Для установления **степени обоснованности научных положений, выводов и рекомендаций, сформулированных в работе**, необходимо кратко проанализировать содержание диссертации.

Диссертация состоит из введения, пяти глав, заключения, списка литературы (499 ссылок) и двух приложений. Объём диссертации составляет 301 страницу и включает в себя 210 рисунков и 32 таблицы. Структура диссертации является традиционной и соответствует требованиям, установленным ВАК России.

Во **введении** отмечается актуальность работы, показана степень разработанности темы исследования в мире, сформулированы цель и задачи исследования, отражены научная новизна и практическая значимость, сформулированы защищаемые положения и показан личный вклад автора.

Глава 1 диссертации представляет собой литературный обзор, в котором отражены основные сведения по свойствам и методам получения дисперсий оксидов металлов, подробно описаны свойства целлюлозных материалов и углеродных волокон, рассмотрены имеющиеся данные о механизмах их взаимодействия с оксидными материалами. Отдельно подробно описаны подходы к созданию мембранных и мембранно-каталитических систем и представлены области их применения. На основе проведённого анализа делается вывод о перспективности выбранного направления исследований.

В методической **Главе 2** подробно описаны методики экспериментов по получению всех объектов исследования (золей оксидов металлов, композиционных систем, керамических оксидных волокон, армированных полимерных композитов, макропористой керамики и мезопористых мембран), синтеза нанокристаллической целлюлозы и производных целлюлозы (цианоэтил- амидоэтил- и карбоксиметилцеллюлозы), а также подробно описаны существующие представления о расчете энергии парного взаимодействия между объектами.

В **Главе 3** установлены закономерности взаимодействия целлюлозы с неорганическими соединениями (нанодисперсными оксидами металлов или их предшественниками – солями металлов), связанные с регулированием заряда поверхности обоих компонентов, их соотношением, функционального состава поверхности, которые позволили П.В. Кривошапкину сформулировать условия синтеза керамических волокнистых материалов, перспективных для очистки жидкостей от коллоидов и других примесей. Автором отмечены преимущества полученных керамических волокон для изготовления пористых фильтров с высокой проницаемостью и низкой закрытой пористостью (состава Al_2O_3), а также в фотокаталитических процессах (состава TiO_2) с точки зрения эффективного извлечения катализатора для его регенерации.

Изучению взаимодействия углеродных волокнистых структур (углеродных нановолокон, углеволокон технологического назначения) и наночастицами оксидов

металлов посвящена **Глава 4**. Автором предложен метод получения керамических нановолокон Al_2O_3 и TiO_2 (диаметром от 60 до 80 нм) путем прокаливания композиционных систем «углеродные нановолокна – наночастицы оксидов металлов». Показано, что модифицированные наночастицами диоксида титана углеродные нановолокна показали более высокую каталитическую активность при фотодеградациии Родамина Б за счет ингибирования рекомбинации фотогенерируемых электронов и дырок.

В **Главе 5** представлены данные по механизму взаимодействия дисперсий оксидов металлов с поверхностью макропористых керамических материалов, обсуждаются вопросы образования мезопористых наноструктурированных мембранных слоев керамики и пленочных материалов. Автором разработаны синтетические подходы к созданию многослойных мембранно-каталитических систем, внешним слоем которых являются углеродные нановолокна, выращенные с использованием нанодисперсного катализатора, полученного при модифицировании кордиеритовой керамики нанодисперсным оксидом никеля. Для полученных композиционных систем изучены сорбционные и каталитические свойства.

Резюмируя, можно сказать, что сформулированные в диссертации **положения, выводы и рекомендации являются полностью научно обоснованными**, базируются на объемном проанализированном и корректно обобщенном экспериментальном материале, полученном с привлечением современных физико-химических методов исследования.

Научная ценность и новизна работы заключается в том, что благодаря применению предложенной автором полуэмпирической модели, позволяющей прогнозировать взаимодействие наноразмерных частиц оксидов металлов с поверхностью макрообъектов (поверхность частиц целлюлозы, углеродных волокон и керамических материалов), разработаны физико-химические основы формирования соответствующих композиционных систем и оксидных керамических волокон. Интересным достижением является сформулированный П.В. Кривошапкиным механизм, предсказывающий образование трубчатой либо волокнистой микроструктуры оксидов металлов в зависимости от состава дисперсионной среды зольей, природы предшественника и химической модификации полимера.

Практическая значимость работы весьма велика и заключается в том, что полученные подходы могут быть применены в реальных производственных процессах. В частности, при изготовлении сорбентов или фотокаталитических материалов, в которых высокая эффективность при очистке жидких и газовых сред сочетается с технологическим удобством – легкостью извлечения. Кроме того, автором экспериментально доказана

предпочтительность оксидных волокон при получении пористых керамических материалов (с низкой закрытой пористостью) и для армирования полимерных композитов.

Достоверность полученных результатов обеспечивается применением комплекса современных физико-химических методов исследования, согласованностью полученных данных между собой и с известными данными других исследователей.

Материал, представленный в диссертации, прошёл широкое обсуждение на всероссийских и международных конференциях. Количество статей и перечень научных журналов, в которых опубликованы основные результаты работы, соответствуют требованиям ВАК Российской Федерации, предъявляемым к докторским диссертациям.

Автореферат и публикации отражают основное содержание диссертационной работы. В тексте автореферата и диссертации в случае заимствования присутствуют корректные ссылки на использованные источники (в том числе и на соавторов); отмечены работы, выполненные совместно с коллегами.

При общей положительной оценке у оппонента возникли по диссертации П.В. Кривошапкина следующие **вопросы и замечания**:

1. С моей точки зрения, внутри синтетических глав следовало бы ввести дополнительную нумерацию подразделов, посвященных конкретным задачам. Это позволило бы более четко структурировать текст. Кроме того, структура текста, при которой сначала описываются процессы получения достаточно большого количества разнородных материалов, а лишь в следующем разделе изучены их функциональные свойства несколько дезориентирует. Возможно, более разумным было бы в одном разделе помещать и данные по получению конкретных материалов, и сведения об их характеристиках.

2. Каким образом контролировали полноту осаждения при синтезе золь на основе гидратированных оксидов алюминия и железа и их смешанных составов? Определялось ли полученное фактическое соотношение $n(\text{Al}):n(\text{Fe})$ в соответствующих композиционных порошках? Каково остаточное содержание органических фрагментов в полученных золях TiO_2 ?

3. Не ясно, какова все же дисперсность, кристалличность и фазовый состав наночастиц «оксидов металлов» в золях. Так, в табл. 3.1 даны цифры для гидродинамических диаметров (от 16 для гидроксидов железа до 75 нм для гидроксидов алюминия), в то время как на рис. 3.26 показан существенно меньший размер кластеров TiO_2 ?

4. Исследовалось ли объемное распределение наночастиц оксидов металла в волокнах целлюлозы? Возможно ли то, что частицы оксидов металлов не только концентрируются на поверхности волокон, но и проникают в их объем?

5. Хлорид аммония вряд ли может считаться продуктом гидролиза хлорида алюминия (стр. 134).

6. Различались ли соотношения $n(\text{Al}):m(\text{целлюлоза})$ в экспериментах с химически модифицированной целлюлозой (с цианоэтил- амидоэтил- и карбоксиметилцеллюлозой, стр. 136-140)?

7. Насколько хорошо соответствуют ЛКТР для углеродных микроволокон и для наносимых на них оксидов металлов (Al_2O_3 , TiO_2)? Как этот фактор может повлиять на адгезию оксидных покрытий?

В работе присутствует некоторое количество опечаток, неудачных выражений (например, «гидролиз кристаллогидрата хлорида алюминия», стр. 81; «в круглых пресс-формах», стр. 91; «диссационный механизм» и др.), погрешностей в оформлении рисунков и несогласованных фраз, что несколько затрудняло восприятие материала, но, в общем, свойственно для объемных текстов.

Высказанные замечания не имеют принципиального значения, носят рекомендательный характер и не ставят под сомнение достоверность полученных экспериментальных данных, научную значимость и корректность сделанных выводов.

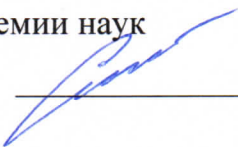
Таким образом, в рамках диссертации поставлена и решена важная и актуальная научная проблема, получены научные результаты, способствующие развитию физической химии: предложена физико-химическая модель, позволяющая прогнозировать образование наноструктурированных слоев на поверхности целлюлозных, углеродных или керамических материалов, основанная на межчастичном взаимодействии объектов; установлены закономерности формирования совместных систем на основе углеродных или целлюлозных наноструктур и частиц оксидов алюминия, титана или железа(III) в зависимости от соотношения компонентов, их природы и состава дисперсионной среды, которые использованы для разработки синтетических подходов к получению соответствующих композитов, керамических волокон и новых эффективных мембранных и мембранно-каталитических систем. Полученные автором результаты создают предпосылки для получения практически востребованных неорганических функциональных материалов с улучшенными характеристиками.

Диссертация соответствует п. 3. «Определение термодинамических характеристик процессов на поверхности, установление закономерностей адсорбции на границе раздела фаз и формирования активных центров на таких поверхностях»; п. 4. «Теория растворов,

межмолекулярные и межчастичные взаимодействия»; п.5. «Изучение физико-химических свойств систем при воздействии внешних полей, а также в экстремальных условиях высоких температур и давлений»; п.8. «Связь реакционной способности реагентов с их строением и условиями осуществления химической реакции»; п.9. «Физико-химические основы процессов химической технологии» паспорта специальности 02.00.04 – физическая химия.

На основании вышеизложенного можно заключить, что диссертационная работа «Физико-химические основы модификации поверхности целлюлозных, углеродных и керамических материалов наноразмерными оксидами металлов» по актуальности темы, научной новизне и практической значимости полученных результатов **соответствует критериям, установленным в п. 9-14** Положения о порядке присуждения ученых степеней, утвержденного постановлением Правительства РФ от 24 сентября 2013 г. № 842. Автор работы, Кривошапкин Павел Васильевич, заслуживает присуждения ему искомой степени доктора химических наук по специальности 02.00.04 – физическая химия.

Официальный оппонент,
доктор химических наук (02.00.01 – неорганическая химия),
ведущий научный сотрудник
Лаборатории химии легких элементов и кластеров
ФГБУН Института общей и неорганической химии
им. Н.С. Курнакова Российской академии наук


Симоненко Елизавета Петровна

119991, г. Москва, Ленинский пр-кт, 31

Тел. +7 (495) 954-41-26, e-mail: ep_simonenko@mail.ru

