

УТВЕРЖДАЮ

Проректор по науке РХТУ

им. Д.И. Менделеева

д.х.н. А.А. Щербина



2018 г.

ОТЗЫВ

ведущей организации на диссертационную работу

Николаева Виталия Александровича на тему «Золь-гель синтез наноматериалов различного типа на основе диоксида и карбида титана», представленную к защите на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.01

Наноматериалы на основе диоксида и карбида титана могут быть представлены в виде порошков, тонких плёнок, объёмной керамики и компонентов композиционных материалов. Разработка новых подходов к золь-гель синтезу наноматериалов различного типа на основе диоксида и карбида титана, применяемых в таких отраслях, как электроника, энергетика, хемосенсорика, авиа- и ракетостроение, при производстве высокотемпературного оборудования, является **актуальной** задачей с точки зрения фундаментальной науки и практического применения. Число работ по данной тематике постоянно увеличивается, однако, в большинстве случаев нет систематического исследования влияния условий процесса гелеобразования на свойства получаемых продуктов.

Диссертационная работа В.А. Николаева направлена на разработку подходов к золь-гель синтезу наноматериалов на основе диоксида и карбида титана в виде порошков, тонких плёнок, объёмной керамики и компонентов композиционных материалов. Такой метод позволяет в зависимости от состава координационной сферы прекурсоров и их реакционной способности при гидролизе и поликонденсации регулировать дисперсность и микроструктуру продуктов, а также реакционную способность промежуточных продуктов

состава «TiO₂-C» при карботермическом синтезе карбида титана. При этом проведены систематические исследования влияния условий гидролиза и поликонденсации на свойства получаемых продуктов.

Научная новизна работы состоит в разработке универсальных золь-гель методик получения наноматериалов на основе диоксида и карбида титана в виде нанопорошков и тонких пленок, а также керамической матрицы композитов, которые дают возможность в некоторых пределах направленно изменять дисперсность продуктов путем изменения свойств прекурсора – гетеролигандного комплекса, а также условий термической обработки. В результате выполненных экспериментов автором для TiO₂ выявлены зависимости фазового перехода «анатаз-рутил» от толщины нанесенных пленок. Интерес вызывают полученные данные по влиянию дисперсности частиц, составляющих наноструктурированные тонкие пленки TiO₂, на чувствительность химических газовых сенсоров при детектировании кислорода. Кроме того, разработан новый метод получения пористой TiC-керамики в результате реакционного спекания синтезированного с применением золь-гель технологии высокодисперсного состава «TiO₂-C». Автором обнаружены зависимости градиентной структуры материалов SiC/TiC от состава титансодержащих прекурсоров.

Практическая и теоретическая значимость диссертационной работы обусловлена большой потребностью различных производств в диоксиде и карбида титана в нанодисперсном состоянии. Причем дисперсность и фазовый состав данных продуктов в некоторых случаях (фотокатализ, солнечная энергетика, сенсорика, легирующие добавки, композиционные материалы) за счет размерного эффекта являются факторами, определяющими применимость изделия в целом и появление уникальных практически важных характеристик. Необходимо отметить, что разработанные методики синтеза целевых фаз могут быть масштабированы и внедрены в производство.

Теоретическую значимость имеют выявленные зависимости реакционной способности прекурсоров класса алкоксоацетилацетонатов

титана при взаимодействии с водой от соотношения лигандов в их координационной сфере.

Для установления **степени обоснованности научных положений, выводов и рекомендаций** необходимо кратко проанализировать содержание диссертации. Работа изложена на 163 стр., содержит 57 рисунков и 10 таблиц и состоит из введения, литературного обзора, экспериментальной части, выводов и списка литературы (243 наименования). В диссертационной работе каждая содержательная часть завершается промежуточными выводами.

Во введении автор производит постановку задачи исследования, формулирует научную новизну, актуальность, практическую значимость.

В обзоре литературы (**глава 1**) представлены основные свойства и методы получения наноматериалов. Автором подробно описывается физико-химические свойства, области применения и методы получения диоксида и карбида титана, в том числе в виде тонких плёнок и керамики. В данном разделе выявлены основные проблемы при синтезе целевых продуктов. Отмечены достоинства выбора алкоксидов титана для синтеза диоксида титана и преимущества полимерного источника углерода при карботермическом синтезе карбида титана. Стоит отметить проведенный наукометрический анализ имеющейся литературы по ключевым запросам, определяющим тематику исследования, из которого наглядно видны рост количества публикаций, наиболее востребованные и перспективные области применения, а также наиболее активные авторы и коллективы, занимающиеся данными тематиками.

Во **второй части** в двух первых разделах приводится список используемых реагентов, оборудования, а также методов физико-химического анализа, которые необходимы для получения наиболее достоверных экспериментальных данных.

Следующие три части второй главы (разделы 3-5) посвящены изучению особенностей синтеза нанодисперсного диоксида титана. В частности, можно отметить систематическое изучение влияния состава координационной сферы алкоксоацетилацетонатов титана и их реакционной способности при гидролизе

и поликонденсации на процесс кристаллизации TiO_2 . Показано, что применение растворов прекурсоров с меньшей концентрацией (0,25 моль/л) приводит к тому, что превращение фазы анатаза в рутил происходит при более низкой температуре, чем для растворов координационных соединений с концентрацией 0,50 и 0,70 моль/л. При этом фазовый переход «анатаз-рутил» сопровождается значительным изменением дисперсности частиц и их микроструктуры. Автором изучено влияние толщины покрытий TiO_2 , которая определялась вязкостью использованного раствора алкоксоацетилацетоната титана при их нанесении методом dip-coating, на размер кристаллитов фазы TiO_2 , а также влияния числа слоев нанесенного ксерогеля на температуру превращения фазы анатаза в рутил. Показано, что для наиболее тонких пленок TiO_2 фаза анатаза сохраняется вплоть до температуры термической обработки 1200°C . Особенно высокой практической значимостью выделяется часть диссертационной работы, посвященная апробации получаемых тонких пленок TiO_2 в качестве рецепторного материала химических газовых сенсоров при детектировании кислорода. В этом разделе также показано преимущество использования наноструктурированных покрытий толщиной <100 нм для эффективного и низкотемпературного определения кислорода – с высокими откликами, хорошей воспроизводимостью сигнала и неплохой селективностью по сравнению с практически значимыми неорганическими газообразными анализатами.

Разделы 6-10 второй части работы посвящены синтезу нанокристаллического карбида титана с применением золь-гель технологии и относительно низкотемпературного карботермического синтеза. Автором выявлено, что снижение содержания хелатных лигандов в координационной сфере прекурсоров и, соответственно, увеличение скорости их гидролиза и поликонденсации позволяет получить составы « $\text{TiO}_2\text{-C}$ » с более развитой поверхностью и повышенной реакционной способностью в карботермическом восстановлении диоксида титана как при синтезе TiC в печи при температуре $1200\text{-}1400^\circ\text{C}$ в условиях пониженного давления, так и при получении TiC -керамики в результате реакционного спекания « $\text{TiO}_2\text{-C}$ » при горячем

прессовании и искровом плазменном спекании при температурах 1400-1700°C. Раздел по получению функционально-градиентных материалов состава SiC/TiC посвящен выявлению зависимости градиента состава керамического материала по глубине (соотношения SiC:TiC, открытой и закрытой пористости, формы пор) от состава прекурсоров и, следовательно, их гидролитической активности.

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

Публикации отражают основное содержание работы и выполнены в авторитетных научных изданиях, рекомендованных ВАК РФ. Результаты работы доложены и обсуждены в рамках широкого спектра международных и российских научных мероприятий.

В диссертации и автореферате имеются необходимые ссылки на соавторов в случае проведения совместных исследований. Автореферат и публикации отражают основное содержание диссертационной работы.

Степень достоверности результатов обеспечена корректной постановкой эксперимента, комплексным применением современных методов исследования и обработки полученных данных, согласованностью результатов независимых методов друг с другом и с литературными данными.

По диссертации имеются следующие **замечания и вопросы**:

- 1) В п. 2.5 не приводятся сведений о шероховатости получаемых тонких плёнок.
- 2) Чем оправдан выбор кремниевых подложек в случае тонких плёнок TiO₂ и подложек из оксида алюминия для тонких плёнок карбида титана? Что позволяет автору говорить о сплошности полученных покрытий?
- 3) В п. 2.5 не приводятся данные по чувствительности и воспроизводимости сигнала для газочувствительных сенсоров при температурах меньше

350°C. Возможна ли работа данных материалов при температурах меньше 350°C. Чем объясняется понижение чувствительности сенсора с повышением температуры до 450°C?

- 4) Чем обоснован выбор в методе ротационной вискозиметрии скорости сдвига 100 об/мин?
- 5) Что автор имеет в виду под термином «приповерхностный слой» в случае получения функционально-градиентного материала (п. 2.10)? В тексте не приводится его толщина. Можно ли регулировать его толщину?

Помимо этого, можно отметить присутствие в тексте диссертации и автореферата некоторых неудачных выражений.

Высказанные замечания не влияют на общую положительную оценку диссертационной работы. Работа В.А. Николаева представляет собой исследование, выполненное на современном научном уровне, имеющее несомненную научную новизну и практическую значимость. Результаты исследования можно рекомендовать к использованию на Московском государственном университете им. М.В. Ломоносова, Московском технологическом университете, Саратовском государственном университете им. Н.Г. Чернышевского, Институте неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН и в ряде других организаций.

Таким образом, диссертация Виталия Александровича Николаева «Золь-гель синтез наноматериалов различного типа на основе диоксида и карбида титана» является законченной научно-квалификационной работой, в которой решен ряд важных задач современной неорганической химии, в числе которых впервые систематически изучено влияние состава координационной сферы алкоксоацетилацетонатов титана и их реакционной способности при гидролизе и поликонденсации на процесс кристаллизации TiO_2 и реакционную способность состава « TiO_2 -С» при карботермическом синтезе карбида титана. Это сделало возможным разработать новые подходы к золь-гель синтезу наноматериалов различного типа на основе диоксида и карбида титана с заданным фазовым составом, дисперсностью и микроструктурой: в виде

порошков, тонких плёнок, объёмной керамики и компонентов композиционных материалов.

По объёму и качеству выполненных синтетических и физико-химических экспериментов, научной и практической значимости результатов и выводов для неорганической химии диссертация В.А. Николаева, соответствует «Положению о порядке присуждения ученых степеней» №842 от 24.09.2013 года, в частности п. 9 – 14, и отвечает паспорту специальности 02.00.01 – Неорганическая химия по формуле и области исследования. Виталий Александрович Николаев заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.01 – неорганическая химия.

Отзыв заслушан, обсужден и утвержден на заседании кафедры Наноматериалов и нанотехнологии РХТУ им. Д.И. Менделеева от 17 мая 2018 года, протокол № 15.

Заведующий кафедрой
Наноматериалов и нанотехнологии
РХТУ им. Д.И. Менделеева,
чл.-корр. РАН, проф., д.х.н.
Профессор кафедры
Наноматериалов и нанотехнологии
РХТУ им. Д.И. Менделеева
д.х.н.

Е.В. Юртов

М.Ю. Королёва

Наименование организации: Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева», кафедра Наноматериалов и нанотехнологии

Почтовый адрес: 125047 Москва, Миусская пл., 9

Телефон кафедры: 8-(495)-495-21-26

Адрес электронной почты кафедры: namur@muctr.ru

Сведения о ведущей организации

по диссертационной работе Николаева Виталия Александровича на тему «Золь-гель синтез наноматериалов различного типа на основе диоксида и карбида титана» представленной на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.01 — неорганическая химия

Полное наименование организации в соответствии с уставом	Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева»
Сокращенное наименование организации в соответствии с уставом	РХТУ им. Д.И. Менделеева
Почтовый индекс, адрес организации	125047, г. Москва, Миусская площадь, д.9
Веб-сайт	http://www.muctr.ru
Телефон	+7 (499) 978-86-57
Адрес электронной почты	asherbina@muctr.ru
Список основных публикаций работников структурного подразделения, в котором будет готовиться отзыв, по теме диссертации в рецензируемых научных изданиях за последние 5 лет (не более 15 публикаций)	<ol style="list-style-type: none">1. А.Б. Петунин, А.И. Шарапаев, А.Г. Мурадова. Трубочатые металлические мембраны для очистки теплоносителя первого контура водо-водяного энергетического реактора // Мембраны и мембранные технологии, 2017, № 3, с. 1-7.2. В.И. Новиков, А.И. Шарапаев, А.Б. Петунин, А.Г. Мурадова. Повышение абразивной стойкости композиционных металлокерамических мембран с селективными слоями на основе оксидной керамики // Химическая технология, 2015, №11, с. 667-671.3. В.И. Новиков, А.И. Шарапаев, Д.А. Коростылев, А.В. Кузьмин. Получение металлокерамических мембран на основе порошка титана и диоксида титана // Химическая технология, 2015, №10, с. 608-613.4. A. G. Muradova, M. P. Zaytseva, A. I. Sharapaev, E. V. Yurtov. Influence of temperature and synthesis time on shape and size distribution of Fe₃O₄ nanoparticles obtained by ageing method, Colloids and Surfaces A Physicochem. and Eng. Asp., 2016, V. 509, p. 229–234.5. N.V. Lukashova, A.G. Savchenko A.G., Yu.D. Yagodkin, A.G. Muradova A.G., E.V. Yurtov E.V. Investigation of structure and magnetic properties of nanocrystalline iron oxide powders for use in magnetic fluids// Journal of Alloys and Compounds, 2014., V.586., p 298–300.6. В.С. Митин, В.И. Новиков, А.И. Шарапаев, А.Г. Мурадова. Получение трехслойных композиционных мембран сталь-TiO₂-титан // Мембраны и мембранные технологии, 2016, № 3, с. 243-248.

	<p>7. Formation of zinc oxide nanorods by precipitation method / A. V. Avdeeva, X. Zang, A. G. Muradova, E. V. Yurtov // Semiconductors, 2017, V. 51, № 13. p. 1724–1727.</p> <p>8. Получение наностержней оксида цинка химическими жидкофазными методами / С. Цзан, А. В. Авдеева, А. Г. Мурадова, Е. В. Юртов // Химическая технология, 2014, т. 15. с. 12–715.</p> <p>9. Получение наночастиц оксида цинка стержнеобразной формы методом осаждения / А. В. Авдеева, С. Цзан, А. Г. Мурадова, Е. В. Юртов // Химическая технология, 2014, т. 15, с. 12–723.</p> <p>10. А.В. Беляков, Н.А. Попова, Е.Е. Гринберг, И.Е. Стрельникова, А.Е. Амелина, Ю.И. Левин Синтез форстерита и муллита алкоксидным золь-гель – методом // Перспективные материалы, 2014, № 12, с. 66 – 73.</p> <p>11. S.S. Fedotov, R. Drevinskas, S.V. Lotarev, A.S. Lipatiev, M. Beresna, A. Cerkauskaite, V.N. Sigaev, P.G. Kazansky. Direct writing of birefringent elements by ultrafast laser nanostructuring in multicomponent glass. Applied Physics Letters, 2016, V. 108, p. 071905,</p> <p>12. Н.А. Макаров, Д.Ю. Жуков, М.А. Вартамян, Д.О. Лемешев, Е.Е. Назаров Термодинамический анализ как способ выбора модификаторов в технологии керамики из карбида кремния // Стекло и керамика, 2016, № 12, с. 18-22.</p>
--	---

Проректор по науке РХТУ им. Д.И. Менделеева,
доктор химических наук

« 10 » апреля 2018 г.

Шербина А.А.

МП

