

ОТЗЫВ

официального оппонента на диссертационную работу

Шамсутдиновой Анастасии Нафисовны

«Получение и физико-химические свойства тонкопленочных и дисперсных материалов на основе оксидов титана, кремния и никеля», представленную на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.01 – Неорганическая химия

Актуальность избранной темы диссертационной работы: оксид никеля является интересным полупроводником р-типа, который обладает уникальными каталитическими, электрическими и магнитными свойствами, которые определяют его применение во многих областях промышленности. В последнее время получены результаты, показавшие, что смешение полупроводников р- и n-типа позволяет создавать композиты с исключительными электрическими и оптическими функциями, каталитической и фотокаталитической активностью. С точки зрения неорганической химии представляет интерес выявление закономерностей формирования свойств в нанокompозитах, сформированных диоксидом титана – полупроводником n-типа в котором ион Ti^{4+} имеет незаполненную 3d-орбиталь и NiO, содержащим в своей структуре Ni^{2+} с частично заполненной 3d⁸-орбиталью. Высокая концентрация и подвижность дырок в NiO усиливает разделение электронно-дырочных пар в гетероструктурах диоксида титана с оксидом никеля, что способствует проявлению новых, неизученных свойств у таких материалов. Эти свойства зависят от соотношения концентраций реагентов, условий синтеза, присутствия примесей или модифицирующих добавок.

Сформулированная автором диссертации цель научной работы состояла в исследовании процессов получения наноструктурированных материалов на основе оксидов титана, кремния и никеля золь-гель методом из агрегативно устойчивых золь и установлении взаимосвязи между условиями синтеза, составом, структурой, размерными факторами и физико-

химическими свойствами получаемых материалов на стекловолокнистом носителе. Основная идея, положенная автором в основу работы заключалась в использовании в качестве компонента нанокompозита диоксида кремния, присутствие которого способно стабилизировать фазу анатаза и блокировать рост частиц при нагреве.

Работа является частью исследований, проводимых в Томском государственном университете по САЕ института «Умные материалы и технологии», по созданию перспективных каталитически активных материалов. Диссертационная работа выполнялась в рамках Государственного задания Минобрнауки РФ, тема № 11.801.2014/К «Создание фундаментальных основ получения нанокристаллических и стеклообразных материалов для катализа и биомедицины методами “мягкой химии”, при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований в рамках проекта № 15-33-51087 «Исследование процесса формирования и роста частиц в пленкообразующих растворах как прекурсоров для катализаторов на основе стекловолокнистых материалов».

Тема работы, безусловно, является актуальной. Она соответствует паспорту специальности 02.00.01 – Неорганическая химия в пунктах: методы неорганической химии включают синтез неорганических соединений различными способами, изучение их строения, химических превращений и свойств физическими и физико-химическими методами; фундаментальные основы получения объектов исследования неорганической химии и материалов на их основе; взаимосвязь между составом, строением и свойствами неорганических соединений; неорганические наноструктурированные материалы.

По мнению оппонента, к результатам, определяющим новизну диссертационной работы, и вносящим вклад в развитие неорганической химии, относятся следующие выводы: «Фазовый состав оксидной системы $95\text{TiO}_2\text{--}5\text{NiO}$ (мол. %) преимущественно состоит из кристаллитов диоксида титана со структурой анатаз, размер ОКР которых составляет 25–32 нм. При

содержании в составе TiO_2 10 мол. % NiO , на дифрактограмме фиксируется появление пиков, характерных для NiTiO_3 » (диссертация, стр. 104).

«Подобно бинарной оксидной системе $\text{TiO}_2\text{--NiO}$ фазовый состав $\text{TiO}_2\text{--SiO}_2\text{--NiO}$ преимущественно состоит из кристаллитов диоксид титана со структурой анатаз с размером ОКР не более 8 нм. В отличии от $\text{TiO}_2\text{--NiO}$, в тройной системе $\text{TiO}_2\text{--SiO}_2\text{--NiO}$ при содержании NiO 10 мол. % в фазовом составе TiO_2 обнаружен NiO » (диссертация, стр. 104).

Важность этих положений связана с одной стороны, с обнаружением автором концентрационных условий для синтеза титаната никеля. (Для титаната никеля характерны температурный фазовый переход из антиферромагнитного состояния в ферромагнитное, узкая ширина запрещенной зоны (2,18 эВ) и уникальные фото свойства в видимой области спектра). С другой стороны, автор установила, что введение в систему малых добавок оксида кремния приводит к блокировке химических процессов, приводящих к образованию титаната никеля. В перспективе на этой основе может быть разработан новый подход для создания вещественных элементов многофункциональных устройств, таких как мультиферроики и спинтроники. Так же следует отметить, что на основе предложенных составов титан-, кремний- и никельсодержащих золь разработаны наноструктурированные композиционные материалы, позволившие впервые нанести оксидные системы на основе диоксида титана с добавками переходных элементов на поверхность стекловолоконистого носителя. Полученные композиционные материалы апробированы в лабораториях Института катализа им. Г.К. Борескова СО РАН и Сибирского научно-исследовательского института сельского хозяйства и торфа, а также на опытном производстве ООО «ЗОЛОТАРЬ», что подтверждено соответствующими актами. Это открывает новые возможности создания катализаторов новых поколений.

Диссертационная работа Шамсутдиновой Анастасии Нафисовны написана в классическом стиле. Работа состоит из введения, пяти глав,

заклучения, выводов, списка литературы из 167 наименований и 4 приложений. Диссертация изложена на 149 страницах, содержит 12 таблиц и 48 рисунков. По объему и структуре диссертационная работа отвечает всем требованиям ВАК, предъявляемым к кандидатским диссертациям.

Рассмотрим содержание диссертации по главам.

Во введении (стр.5–15) обоснована актуальность рассматриваемых вопросов, проанализированы фундаментальные и прикладные проблемы, на решение которых направлена данная работа, определены цель и основные задачи диссертации.

В первой главе (стр. 15–49) автором проанализированы сведения о современном состоянии исследований в области получения, изучения, практического использования наноструктурированных материалов на основе оксидов, в том числе и диоксида титана, а также исследования структурных и физико-химических свойств оксидных систем $\text{TiO}_2\text{--SiO}_2$, $\text{TiO}_2\text{--NiO}$ и $\text{TiO}_2\text{--SiO}_2\text{--NiO}$.

Во второй главе (стр. 50–63) представлена структурно-методологическая схема диссертационной работы, дана характеристика исходных веществ, подробно описаны методы синтеза наноструктурированных материалов на основе титан-, кремний- и никельсодержащих оксидных систем, и методы их исследования. Автор использовала широкий спектр современных методов исследования, таких как эллипсометрия, электронная спектроскопия диффузионного отражения, рентгеновская дифрактометрия, низкотемпературная адсорбция-десорбция азота, растровая электронная микроскопия, 3D микротомография, ИК-спектроскопия, термический анализ, исследование каталитической активности, биотестирование.

В третьей главе (стр. 63–83) представлены результаты исследования влияния процессов, протекающих при смешении исходных реагентов (бутанола, воды и кислоты и др.) на агрегативную устойчивость золей.

Установлено, что для увеличения временного интервала стабильности реологических свойств зольей введение тетрабутоксититана (или смеси тетрабутоксититана с тетраэтоксисиланом) в раствор $C_4H_9OH-H_2O-HCl-NiCl_2$ необходимо производить после наступления в нем химического равновесия.

В четвертой главе (стр. 84–104) рассматриваются процессы формирования, структура и химический состав оксидных дисперсных систем TiO_2 , TiO_2-SiO_2 , TiO_2-NiO и TiO_2-SiO_2-NiO , полученных при термической обработке соответствующих прекурсоров. Описаны особенности физико-химических свойств оксидных систем TiO_2 , TiO_2-SiO_2 , TiO_2-NiO и TiO_2-SiO_2-NiO на поверхности стекловолокнистого материала, показавшие перспективность предложенного подхода для получения пленочных покрытий на основе нанокompозитов.

В главе 5 (стр.106–120) разработан способ получения наноструктурированных композиционных материалов на стекловолокнистых материалах. Установлено, что полученные композиционные материалы, экологически безопасны и обладают каталитической активностью в реакциях глубокого и парциального окисления алканов.

Установленные в работе **закономерности полностью отражены в выводах** по диссертационной работе.

Полученные в результате выполнения диссертационной работы научные **результаты обладают несомненной новизной**. Достоверность результатов исследования и **обоснованность научных положений и выводов**, сформулированных в диссертации, обеспечены системным подходом к решению поставленных задач, подтверждены комплексом независимых методов исследования и непротиворечием полученных результатов имеющимся литературным данным и современным представлениям в области неорганической химии оксидов никеля, титана и кремния.

Результаты диссертационной работы широко обсуждены на конференциях разного уровня, как всероссийских, так и международных, (опубликовано 10 тезисов докладов) 2 статьи опубликованы в реферируемых журналах из Перечня ВАК из них 1 статья входит в базы цитирования Web of Science и Scopus.

Содержание автореферата соответствует содержанию диссертации.

При чтении диссертации возник ряд вопросов и замечаний.

1. Зависимость потенциала стеклянного электрода в системе $C_4H_9OH-H_2O-HCl$ от времени скорее свидетельствует о медленном установлении равновесия между стеклянной мембраной и ионами водорода в растворе, чем о достижении химического равновесия в системе $C_4H_9OH-H_2O-HCl$ (стр. 64). В этом плане экспериментальный раздел по изучению системы $C_4H_9OH-H_2O-HCl$ можно было бы заменить анализом работ Н.А. Измайлова и В.В. Александрова в области кислотности неводных растворов и работы стеклянного электрода в смесях воды со спиртами.

2. Авторы считают, что титанат никеля не образуется при концентрации NiO в смеси с наночастицами диоксида титана 5%. Может ли этот вывод быть следствием низкой чувствительности рентгенодифракционного анализа?

3. Не ясно, почему авторы не исследовали системы с большей концентрацией оксида никеля - ведь формирование значительного количества фазы титаната никеля в составе композита могло оказать существенное влияние на каталитические свойства получаемых материалов.

4. В списке литературы, проанализированной автором, отсутствуют ссылки на работы А.В. Агафонова с коллегами по сходной тематике исследований, которые следовало отразить в диссертации.

5. В диссертации и автореферате имеются многочисленные опечатки.

Считаю, что по своей актуальности, научной новизне, объему и практической значимости полученных результатов диссертация

Шамсутдиновой Анастасии Нафисовны «Получение и физико-химические свойства тонкопленочных и дисперсных материалов на основе оксидов титана, кремния и никеля» является завершенной научно-квалификационной работой, в которой содержится решение задачи, имеющей существенное значение для неорганической химии – выявлены закономерности влияния соотношения компонентов и условий золь-гель синтеза на свойства тонкопленочных и порошкообразных нанокompозитов в системе $TiO_2-NiO-SiO_2$. Работа соответствует требованиям п. 9, 10 «Положения о присуждении ученых степеней», утвержденного Постановлением правительством Российской Федерации от 24 сентября 2013 г № 842 (с изменениями Постановления от 21 апреля 2016 г. № 335). Автор диссертации, Шамсутдинова Анастасия Нафисовна заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.01 – Неорганическая химия.

Официальный оппонент:

главный научный сотрудник

лаборатории «Химия гибридных наноматериалов
и супрамолекулярных систем»

ФГБУН «Институт химии растворов

им. Г.А. Крестова Российской академии наук»

доктор химических наук (02.00.01 – неорганическая
химия, 02.00.04-физическая химия),

профессор (02.00.01-неорганическая химия)

153045, г. Иваново, ул. Академическая, д.1

Тел. 8(0932)351859

e-mail:ava@isc-ras.ru

Агафонов Александр Викторович

03.03.2017

Подпись А. В. Агафопова заверяю

Ученый секретарь ИХР РАН



К.В. Иванов