

ОТЗЫВ ОФИЦИАЛЬНОГО ОППОНЕНТА

кандидата химических наук, доцента Апарнева Александра Ивановича
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

Диссертационная работа А.Н. Шамсутдиновой посвящена синтезу наноструктурированных материалов на основе оксидов титана, кремния и никеля методом «золь-гель» из агрегативно-устойчивых золей и установлению взаимосвязи между условиями синтеза, составом, структурой, размерными факторами и физико-химическими свойствами получаемых материалов.

Актуальность работы заключается в том, что наноструктурированные композиционные пленки на основе оксидов титана, кремния и никеля и их оксидных системы $\text{TiO}_2\text{--SiO}_2$, $\text{TiO}_2\text{--NiO}$, $\text{TiO}_2\text{--SiO}_2\text{--NiO}$, в том числе нанесенные на поверхность стекловолокна, обладают ценными свойствами, и могут применяться в качестве покрытий для защитных экранов, эффективных каталитических, электродных и биоактивных материалов. Для решения данной задачи и формирования каталитически активных материалов на основе диоксида титана необходимо подобрать оптимальные условия золь-гель синтеза. Поэтому, разработанные соискателем подходы весьма актуальны и могут быть использованы при синтезе новых материалов, перспективных в области катализа. Тематика диссертации соответствует приоритетному направлению развития науки, технологий и техники в Российской Федерации «Индустрия наносистем» и п. 17. Перечня критических технологий РФ «Технологии получения и обработки функциональных наноматериалов».

Оценка новизны. Работа обладает научной новизной. Соискателем получен ряд новых важных результатов:

- Определены временные и концентрационные условия агрегативной устойчивости титан-, кремний- и никельсодержащих золей.
- На основе анализа кривых малоуглового рентгеновского рассеяния частиц стабильных титан-, кремний и никельсодержащих золей определены геометрические параметры наночастиц золя.
- Изучены химические процессы, происходящие при термоллизе титан-, кремний и никельсодержащих гелей.
- Получены наноструктурированные композиционные материалы на основе микропористых оксидов TiO_2 , $\text{TiO}_2\text{--NiO}$ и $\text{TiO}_2\text{--SiO}_2\text{--NiO}$ на поверхности стекловолокнистого носителя, обладающие повышенной каталитической активностью в модельной реакции окисления н-гептана.

Практическая значимость исследования обусловлена тем, что в работе установлены составы и характеристики агрегативно устойчивых титан-, кремний- и никельсодержащих золей для получения тонких пленок и дисперсных порошков сложной тройной оксидной системы $\text{TiO}_2\text{--SiO}_2\text{--NiO}$. Полученные зависимости позволяют на стадии приготовления золя задавать необходимые (целевые) значения оптических параметров получаемых пленок. На основе предложенных составов разработаны наноструктурированные композиционные материалы, которые удалось нанести на поверхность стекловолокнистого носителя, что открывает новые возможности создания катализаторов нового типа. Полученные композиционные материалы предложено применять в реакции парциального окисления алифатических предельных углеводородов с целью получения кетонов и α -олефинов.

Общая характеристика работы. Диссертационная работа состоит из введения, пяти глав, заключения, выводов, списка литературы из 167 наименований и 4 приложений. Диссертация изложена на 149 страницах, содержит 12 таблиц и 48 рисунков.

Во введении отмечена актуальность работы, указаны ее цель и задачи, описаны объект, предмет, методология и методы исследования, сформулированы научная новизна и практическая значимость результатов работы, обоснована их достоверность, перечислены основные положения, выносимые на защиту. Отмечены личный вклад автора, апробация результатов исследования, наличие публикаций по теме диссертации, а также указаны структура и объем диссертационной работы.

В первой главе приведен литературный обзор, даны основные понятия тонкопленочного и дисперсного состояния вещества, представлены достоинства и недостатки существующих физических и химических методов синтеза наноразмерных оксидных материалов. Детально рассмотрен золь-гель синтез наноразмерного диоксида титана, а также основные физико-химические характеристики, особенности кристаллических структур различных модификаций диоксида титана, их термодинамическая стабильность и функциональные характеристики. Описаны структурные, физико-химические свойства оксидных систем $\text{TiO}_2\text{--SiO}_2$, $\text{TiO}_2\text{--NiO}$ и $\text{TiO}_2\text{--SiO}_2\text{--NiO}$. Проанализированы сведения о современном состоянии исследований в области получения, изучения и практического использования наноструктурированных материалов на основе оксидов, в том числе и диоксида титана, в ведущих научно-исследовательских центрах России.

Во второй главе 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.

В третьей главе представлены результаты исследования влияния процессов, протекающих при смешении исходных реагентов (бутанола, воды и кислоты и др.) на агрегативную устойчивость золей. Проведенные исследования позволили оптимизировать условия приготовления, составы агрегативно устойчивых золей и установить временные интервалы их использования для целенаправленного синтеза функциональных материалов на основе оксидных систем TiO_2 , $\text{TiO}_2\text{--SiO}_2$, $\text{TiO}_2\text{--NiO}$, $\text{TiO}_2\text{--SiO}_2\text{--NiO}$ с воспроизводимыми свойствами.

В четвертой главе рассматриваются процессы формирования, структура и химический состав оксидных дисперсных систем TiO_2 , $\text{TiO}_2\text{--SiO}_2$, $\text{TiO}_2\text{--NiO}$ и $\text{TiO}_2\text{--SiO}_2\text{--NiO}$, полученных при термической обработке соответствующих прекурсоров. Приводится описание физико-химических свойств полученных оксидных систем, нанесенных на поверхность стекловолокнистого материала.

Пятая глава посвящена разработке способа получения наноструктурированных материалов на основе оксидной системы $\text{TiO}_2\text{--SiO}_2\text{--NiO}$, нанесенных на стекловолокнистую подложку, исследованию каталитических свойств и оценке биологической безопасности этих материалов.

Обоснованность и достоверность научных положений, выводов и рекомендаций, представленных в диссертационной работе, подтверждены системным решением поставленных задач и цели, а также обеспечены применением современного научного оборудования, общепринятыми, в том числе гостированными, методиками, а также высокой воспроизводимостью, подтверждающейся статистической обработкой экспериментальных данных. Результаты исследования, полученные независимыми методами, не противоречат современным теоретическим представлениям неорганической химии по исследованию веществ и материалов на основе оксидов кремния, титана и никеля. Соискателем расширены представления о процессах золь-гель синтеза наноструктурированных композиционных материалов на основе тройной оксидной системы $\text{TiO}_2\text{--SiO}_2\text{--NiO}$ на поверхности стекловолокнистого носителя с учетом повышения степени воспроизводимости физико-химических свойств получаемого материала. Обобщены знания о текстурных характеристиках и каталитической активности синтезируемых композиционных материалов в зависимости от их состава.

Диссертация имеет логически выстроенную структуру. Каждая глава включает в себя рассмотрение отдельных задач исследования, решение которых обеспечивает достижение цели всего исследования. Главы завершаются краткими выводами и, в совокупности, представляют собой целостную научно-квалификационную работу.

Основные результаты диссертационной работы достаточно полно представлены в автореферате и опубликованы в 12 печатных работах, из них 2

статьи в журналах, включенных в Перечень рецензируемых научных изданий ВАК (из них 1 статья в журнале, переводная версия которого индексируется Web of Science), 10 публикаций в сборниках материалов российских и международных конференций; получено положительное решение о выдаче патента РФ.

Работа соответствует паспорту специальности 02.00.01 – «Неорганическая химия» в пунктах: взаимосвязь между составом, строением и свойствами неорганических соединений, неорганические наноструктурированные материалы, фундаментальные основы получения объектов исследования неорганической химии и материалов на их основе, методы неорганической химии, включающие синтез неорганических соединений различными способами.

В качестве **замечаний** по диссертационной работе можно отметить следующее:

1. Не указано, какие химические процессы протекают при добавлении соли хлорида никеля к многокомпонентной равновесной системе?

2. Не ясно, в чем заключается «экспрессность» метода контроля достижения химического равновесия? Вероятнее всего идет речь о простоте и доступности потенциометрического определения.

3. В литературном обзоре приводятся преимущества золь-гель метода, в частности, сказано, что данный метод позволяет «...обеспечивать высокую чистоту продукта». Какими способами или методами проводился контроль за чистотой продукта в настоящей работе и какова экологичность масштабируемого производства?

4. Чем объяснить низкие, не более 4-5 м²/г, значения удельной поверхности композиционных материалов, используемых в качестве катализаторов?

5. Не проведены исследования возможного химического взаимодействия между СВМ и оксидной пленкой при термической обработке.

6. В тексте диссертационной работы имеется значительное количество стилистических, орфографических ошибок, неточностей и опечаток: например, «Примерами химических методов являются химическое осаждение, золь-гель синтез, *химическое осаждение*» (с. 28); «нанорахмерных» (с. 55-57); «Качественный исходной реакционной смеси и продуктов..., осуществляли...» (по-видимому, пропущено слово *анализ*, с. 58.); «...для получения *оксидов оксидных* пленок» (с. 82). В тексте и на рис. 3.2.1, 3.2.3 и 3.2.4 некорректно указана размерность кинематической вязкости «мм/с²»; выводы пп.1 и 6 к главе 3 практически идентичны (с. 80-81). Также в список условных обозначений и сокращений необходимо было ввести сокращения ПОР (по видимому, «пленкообразующий раствор») и КМ («композиционный материал»). Имеется ряд несоответствий в списке литературы, например в источнике [26] отсутствуют данные, указанные диссертантом в литературном обзоре (скорее всего, ссылки на источник были непреднамеренно сдвинуты).

Высказанные замечания не являются существенным, не противоречат выводам диссертационной работы, и не влияют на общее положительное впечатление, которое производит работа.

Заключение. Диссертация А.Н. Шамсутдиновой является законченной научно-исследовательской работой, содержащей новое решение актуальной научной задачи – научно-обоснованного и контролируемого синтеза наноконпозиционных порошков и пленок на основе бинарных и тройных оксидных систем $\text{TiO}_2\text{--SiO}_2$, $\text{TiO}_2\text{--NiO}$, и $\text{TiO}_2\text{--SiO}_2\text{--NiO}$.

На основании вышеизложенного, можно сделать вывод о том, что диссертация Шамсутдиновой Анастасии Нафисовны «Получение и физико-химические свойства тонкопленочных и дисперсных материалов на основе оксидов титана, кремния и никеля» является законченной научно-квалификационной работой, в которой содержится решение задач синтеза наноструктурированных каталитически активных материалов на основе оксидов титана, кремния и никеля методом «золь-гель» и установления взаимосвязи между условиями синтеза, составом, структурой, размерными факторами и физико-химическими свойствами получаемых материалов.

Диссертация соответствует требованиям п. 9 «Положения о присуждении ученых степеней», утвержденного постановлением Правительства Российской Федерации от 24 сентября 2013 г. N 842 (с изменениями Постановления от 21 апреля 2016 г. № 335) предъявляемым к диссертациям, а ее автор заслуживает присуждения искомой ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.01 – Неорганическая химия.

Доцент кафедры
Химии и химической технологии
Федерального государственного бюджетного
образовательного учреждения высшего
образования «Новосибирский государственный
технический университет»,
кандидат химических наук, доцент
630073, г. Новосибирск, проспект К.Маркса, 20
тел.: +7-(383)346-02-09,
e-mail: rector@tsu.ru, <http://www.nstu.ru>

Апарнев Александр
Иванович

10 марта 2017 г.

Подпись А.И. Апарнева заверяю
Начальник ОК



О.К. Пустовалова