

Отзыв

официального оппонента на диссертацию 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 – неорганическая химия

Представленная к защите диссертационная работа имеет традиционную структуру и состоит из введения (с. 4 – 11), литературного обзора (с. 12 – 71), экспериментальной части (с. 72 – 133), выводов (с. 134 – 135) и списка цитируемой литературы, включающего 243 источника (с. 136 – 163). Основные результаты работы опубликованы в 4-х журналах, рекомендованных ВАК (3 в Журнале неорганической химии и 1 краткие сообщения в журнале Mendeleev Comonications за март-апрель 2018 г.) и отражены в 11-ти тезисах докладов на конференциях.

Во введении автором сформулированы основные положения по актуальности, научной новизне и практической значимости работы, цель исследований и положения, выносимые на защиту, а также иные характеристики работы.

В литературном обзоре достаточно подробно критически рассмотрены вопросы получения, свойства, области применения объектов исследования, создание которых в дальнейшем представлено в экспериментальной части диссертации. Отмеченное относится к дисперсным оксиду и карбиду титана и пленкам на их основе, а также к керамическим карбидотитановым материалам и композициям SiC/TiC, в которых карбид титана распределен в каркасе из карбида кремния. Указанные материалы как в трехмерном состоянии, так и в виде пленок, а также в составе керамических композитов находят широкое применение в высокотехнологичных отраслях.

Среди известных методов получения как дисперсных, так и волокнистых, пленочных материалов достаточно хорошо зарекомендовал себя золь-гель процесс. При этом с его использованием удастся синтезировать наночастицы и нанопокртытия, что представляет особую важность в связи с развитием исследований в области создания и свойств материалов в низкоразмерном состоянии. Николаев В.А. рассмотрел различные способы получения рассматриваемых соединений, остановив свой выбор для более полного обсуждения на золь-гель процессе. Этот процесс известен уже более ста лет, но, тем не менее, автору удалось после критического рассмотрения ранее полученных данных, выявить ряд в недостаточной степени исследованных вопросов, которые и были положены в основу предложенной цели диссертационной работы, а также решаемых задач для ее достижения. В частности, при анализе литературных источников отмечалось, что недостаточно внимания в работах уделяется кинетике изменения реологических свойств растворов исходных реагентов, которые оказывают существенное влияние на формирование целевых продуктов с заданными физико-химическими и функциональными свойствами. Ключевым при постановке исследований является выявление влияния состава исходных реагентов, в качестве которых применяли алкоксоацетилацетонаты титана, различающиеся составом координационной сферы, на их реакционную способность при гидролизе и поликонденсации.

Таким образом, на основании рассмотрения содержания литературного обзора и сформулированных Николаевым В.А. цели исследований, решаемых задач для ее реализации, положений, выносимых на защиту, можно сделать заключение, что

актуальность рассматриваемой диссертационной работы не вызывает сомнений, о чем свидетельствует также поддержка исследований грантами РФФИ, Президента РФ, Президиума и Отделения Химии и Наук о Материалах РАН.

Следует отметить удачное использование в соответствующих разделах литературного обзора данных по статистическому анализу золь-гель синтеза диоксида титана (раздел 1.5) и методам получения карбида титана (раздел 1.6), которые дополнили в формализованном виде обоснование актуальности направления исследований.

Экспериментальная часть диссертационной работы построена вполне логично и последовательно отражает общие подходы к решению поставленных задач, состав применяемого синтетического оборудования, исходных реагентов, используемых современных методов идентификации синтезируемых продуктов.

Главное внимание на первом этапе работы (раздел 2.3) уделено получению активных комплексов состава $[\text{Ti}(\text{OC}_4\text{H}_9)_{4-x}(\text{O}_2\text{C}_5\text{H}_7)_x]$ и изучению их превращений в водно-спиртовых растворах на разных стадиях золь-гель процесса, кинетики изменения динамической вязкости растворов в процессе гидролиза и поликонденсации для соединений с различными составом координационной сферы, концентрацией, а также соотношением $n(\text{H}_2\text{O})/n(\text{Ti}^{4+})$. На основании выявленных закономерностей в дальнейшем изучены термические превращения ксерогелей, синтезированных с использованием растворов комплексов с разными исходными характеристиками и концентрацией.

С применением синхронного (ТГА/ДСК) термического анализа ксерогелей установлено, что на термопревращения в системе при формировании частиц диоксида титана наиболее существенное влияние оказывает не состав координационной сферы или соотношение $n(\text{H}_2\text{O})/n(\text{Ti}^{4+})$, а концентрация комплексов в растворах на стадии их гидролиза и поликонденсации. Образующиеся порошки диоксида титана охарактеризованы методами рентгенофазового анализа и растровой электронной микроскопии, установлены режимы фазового перехода анатаз – рутил.

Получение различающихся толщиной пленок диоксида титана (раздел 2.5) проводили методом окупания (dip-coating) монокристаллических кремниевых пластин в раствор комплексов состава $[\text{Ti}(\text{OC}_4\text{H}_9)_{3,61}(\text{O}_2\text{C}_5\text{H}_7)_{0,39}]$ ($c(\text{Ti}^{4+})=0,25$ моль/л, $n(\text{H}_2\text{O})/n(\text{Ti}^{4+})=18,69$). Изучена эволюция микроструктуры плёнок TiO_2 в процессе кристаллизации и фазового перехода анатаз – рутил, температура которого значительно снижается с увеличением толщины пленки. Показано, что толщина покрытий возрастает с увеличением вязкости исходного раствора. Приведены результаты по применению синтезированных наноструктурированных пленок диоксида титана в качестве компонентов сенсорных датчиков на кислород в диапазоне концентраций 1 – 15 % при рабочих температурах 350 – 450° С.

Используя аналогичные рассмотренным методические подходы, изучен гидролиз комплексов $[\text{Ti}(\text{OC}_4\text{H}_9)_{4-x}(\text{O}_2\text{C}_5\text{H}_7)_x]$ в присутствии фенолформальдегидной смолы (раздел 2.6). Полученные на основании проведенных исследований результаты легли в основу формирования высокодисперсной смеси «диоксид титана – углерод», из которой при пониженном давлении и термообработке (1200 и 1400° С) синтезировали порошок нанокристаллического карбида титана, содержащий в ряде случаев (синтез при 1200° С) оксид титана (3+) (раздел 2.7). Из высокодисперсных смесей «диоксид титана – углерод», синтезированных с применением комплексов титана с

различным составом координационной сферы, получены путем горячего прессования и искрового плазменного спекания образцы карбидотитановой керамики с различной пористостью (от 69,1 до 23,2%) (раздел 2.9).

Как и в случае пленок диоксида титана, для формирования покрытий из наноструктурированного карбида титана на полированных поликристаллических Al_2O_3 -подложках (раздел 2.8) использовали метод окунания в раствор $[Ti(OC_4H_9)_{1,25}(O_2C_5H_7)_{2,75}]$, содержащий фенолформальдегидную смолу, ($c(Ti^{4+})=0,25$ моль/л, $n(H_2O)/n(Ti^{4+})=1$, $n(HCOOH)/n(Ti^{4+})=1,5$). Покрытия охарактеризованы методами РФА и СЗМ.

В заключительной части диссертации (раздел 2.10) изложены результаты исследований по получению композиционных материалов, представляющих собой пористый (около 60 %) каркас из карбида кремния, заполненный карбидом титана. Формирование карбида титана в пористом пространстве SiC - каркаса осуществлено путем пропитки его раствором комплекса титана с различным составом координационной сферы и разной вязкостью в присутствии фенолоформальдегидной смолы с последующей термообработкой. Регулируя состав комплекса, который влияет на его реакционную способность при взаимодействии с водой, в пористом пространстве карбида кремния протекало формирование геля и затем ксерогеля. После высушивания композицию подвергали ступенчатому нагреву, в результате чего в пористом карбидокремниевом каркасе формировалась матрица из высокодисперсного наноструктурированного карбида титана с заданной плотностью.

Анализ полученных в экспериментальной части результатов позволяет сделать вывод, что представленная работа обладает несомненной научной новизной, а к основным научным достижениям соискателя следует отнести следующие.

1. Проведены комплексные исследования, базирующиеся на золь-гель процессах, скорость протекания которых в водно-спиртовой среде определяется составом координационной сферы в комплексах $[Ti(OC_4H_9)_{4-x}(O_2C_5H_7)_x]$, их концентрацией и соотношением $n(H_2O)/n(Ti^{4+})$, что легло в основу разработки научно-методологических подходов для синтеза дисперсных, пленочных и композиционных материалов на основе диоксида и карбида титана.

2. Получены новые результаты по кинетике изменения динамической вязкости растворов в процессе гидролиза и поликонденсации для соединений с различным составом координационной сферы, концентрацией, а также соотношением $n(H_2O)/n(Ti^{4+})$.

3. Установлена взаимосвязь между составом прекурсоров, вязкостью их растворов и свойствами объемных и пленочных наноструктурированных оксидов и карбидов титана, формирующихся в процессе гидролиза и поликонденсации с последующей термообработкой.

4. Предложен оригинальный метод получения карбидотитановой керамики при относительно низких температурах (1500 – 1700° С) путем реакционного спекания высокодисперсных «TiO₂-С» систем, полученных золь-гель методом при добавлении к раствору прекурсора фенолоформальдегидной смолы в качестве полимерного источника углерода.

5. Одним из наиболее важных научных достижений в работе является создание на основе золь – гель процессов композиционного материала, представляющего собой пористый карбидокремниевый каркас, заполненный

наноструктурированной матрицей из карбида титана. При этом проиллюстрирована возможность регулировать в заданном направлении плотность, структуру, функциональные свойства керамоматричных композиций в зависимости от состава координационной сферы алкоксоацетилацетонатов титана.

Достоверность полученных в работе результатов и обоснованность выводов основывается на комплексном подходе при исследовании как золь-гель превращений, так и идентификации полученных целевых продуктов с применением современных физико-химических методов (совмещенный метод ДСК/ТГА/ДТА, рентгенофазовый анализ, КР-спектроскопия, атомно-силовая, растровая и просвечивающая электронная микроскопия, адсорбционные методы, рентгеновская компьютерная микротомография), а также апробацией работы на всероссийских и международных научных конференциях.

В работе отражен как личный вклад соискателя в получении результатов, так и участие в работе соавторов Николаева В.А. по совместным публикациям.

Учитывая актуальность и востребованность выбранных в качестве объектов получения и исследования материалов на основе оксида и карбида титана, практическая значимость рассматриваемой диссертационной работы также не вызывает сомнений и подтверждена как конкретными свойствами тонкопленочных структур диоксида титана в составе элементов сенсорного датчика на кислород, так и перспективами использования функционально-градиентных высокотемпературных композиционных материалов SiC/TiC, керамик и легирующих добавок на основе TiC. Возможность масштабирования предложенных методов является одним из существенных практически полезных факторов, обеспечивающим перспективы создания промышленной технологии разработанных материалов.

По содержанию диссертационной работы имеется ряд вопросов, пожеланий и замечаний.

1. Как отмечено выше, в литературном обзоре достаточно полно изложено современное состояние исследований в выбранном соискателем направлении. В то же время, его объем излишне велик и составляет, фактически, половину диссертационной работы. Целесообразно было несколько сократить литобзор, например, в части общих описаний свойств наноматериалов (раздел 1.1), областей применения целевых продуктов (разделы 1.3, 1.7) и др.

2. Достаточно подробно в экспериментальной части работы изложены условия синтеза алкоксоацетилацетонатов титана различного состава, включая процесс их гидролиза в присутствии фенолоформальдегидной смолы (стр. 73 – 74, 99 - 101), режимы спекания высокодисперсных смесей «TiO₂-C» с образованием нанокристаллической TiC-керамики (стр. 121 – 122) и др. К сожалению, фактически, нигде не приводится обоснование временных, температурных и др. выбранных условий синтеза.

3. Было бы целесообразно представить в виде конкретных или предполагаемых схем химических реакций, протекающих при гидролизе и последующей поликонденсации активных комплексов состава [Ti(OC₄H₉)_{4-x}(O₂C₅H₇)_x] на разных стадиях золь-гель процесса, в том числе, и в присутствии фенолоформальдегидной смолы.

4. Как можно представить структуру, например, комплекса [Ti(OC₄H₉)_{1,25}(O₂C₅H₇)_{2,75}]: это комплексы с частичным замещением одного лиганда на другой в координационной сфере, или это смесь [Ti(OC₄H₉)₄] и [Ti(O₂C₅H₇)₄],

или какой-то иной вариант структуры? И, как следствие, возможно ли оценить механизм их превращений на разных стадиях золь-гель синтеза?

5. В работе исследована кинетика изменения динамической вязкости растворов в процессе гидролиза и поликонденсации комплексов состава $[Ti(O_2C_4H_9)_{4-x}(O_2C_5H_7)_x]$. Было бы целесообразно дополнить кинетические исследования значениями, например, энергии активации протекающих химических превращений.

6. В разделе 2.4 (стр. 80 – 87) комплексно с применением (ТГА/ДСК) термического анализа ксерогелей, рентгенофазового анализа и растровой электронной микроскопии исследованы фазовые превращения в составе полученных порошков диоксида титана, морфология их поверхности. Сделан интересный и достаточно убедительный вывод, что в образцах, полученных из растворов с меньшей концентрацией комплекса ($c(Ti^{4+})=0,25$ моль/л) фазовый переход анатаз – рутил начинается при гораздо более низкой температуре, чем для порошков ксерогелей, полученных из более концентрированных растворов комплексов ($c(Ti^{4+})=0,50$ и $0,70$ моль/л). К сожалению, автор, подробно изложив экспериментальное обоснование наблюдающегося эффекта, не объяснил или не попытался объяснить, чем обусловлена разница в температуре такого перехода.

7. Несколько пожеланий методического плана:

- учитывая целый ряд факторов, влияющих на толщину покрытия, формирующегося при переносе на подложку вещества при ее окутании в раствор и последующем извлечении, достаточно условно можно употреблять термины однослойное, двухслойное покрытия (см. стр. 89, 98); более корректно говорить об общей толщине покрытия;

- целесообразно было изучить химический состав синтезированных образцов на предмет оценки полноты удаления из их состава органических компонентов;

- в списке цитируемой литературы желательнее давать ссылки на языке оригинала (см., например, ссылки №№ 16, 20, 21, 25 – 27, 86, 99, 100, 135, 136, 243 и т.д.);

Отмеченные замечания не снижают, в целом, положительного мнения о диссертационной работе, не влияют на достоверность полученных результатов.

Опубликованные работы и автореферат в достаточной степени отражают содержание проведенных исследований и полученные результаты.

Таким образом, диссертация Николаева В.А. является законченной научно-квалификационной работой, в ходе выполнения которой разработаны подходы к получению с использованием золь-гель процесса дисперсных, пленочных и композиционных неорганических наноструктурированных материалов на основе оксида и карбида титана. Диссертация соответствует паспорту специальности 02.00.01, а полученные результаты вносят вклад в развитие методов синтеза неорганических соединений различными способами, изучение их строения, химических превращений и свойств физико-химическими методами.

Считаю, что диссертационная работа Николаева В.А. «Золь-гель синтез наноматериалов различного типа на основе диоксида и карбида титана», по своей актуальности, научной новизне, практической значимости и уровню представления полностью отвечает требованиям п. 9 положения «О порядке присуждения ученых степеней», утвержденного постановлением Правительства Российской Федерации от 24.09.2013 г. № 842 (в редакции от 30.07.2014 г.), предъявляемым к

Сведения об оппоненте

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

Фамилия Имя Отчество оппонента	Малыгин Анатолий Алексеевич
Шифр и наименование специальностей, по которым защищена диссертация	02.00.18- Химия и физика поверхности
Ученая степень и отрасль науки	Доктор химических наук
Ученое звание	Профессор
Полное наименование организации, являющейся основным местом работы оппонента	Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Санкт-Петербургский государственный технологический институт (технический университет)»
Подразделение	Кафедра химической нанотехнологии и материалов электронной техники
Занимаемая должность	Заведующий кафедрой
Почтовый индекс, адрес	190013, Санкт-Петербург, Московский проспект, дом 26
Телефон	8 (812) 494-92-39
Адрес электронной почты	malygin@lti-gti.ru
Список основных публикаций официального оппонента по теме диссертации в рецензируемых научных изданиях за последние 5 лет (не более 15 публикаций)	<ol style="list-style-type: none">1. Mikhailovskii S. V. Effect of the composition and structure of the surface layer on the functional properties of a core(Al_2O_3)-Shell(VO_x/TiO_y) composite / Mikhailovskii S. V., Chernov A.S., Mironova E.Y., Ermilova M.M., Orekhova N. V., Malygin A.A. // Russian Journal of Applied Chemistry – 2014. – V. 87 – № 1 – P.23–30.2. Анисимов К.С., Малков А.А., Малыгин А.А. Механизм термоокисления карбида кремния, модифицированного хромоксидными структурами.// Журн. общей химии.- 2014.- Т.84, № 12.- С.1954-19613. Sosnov E.A. Chemical transformations at the silica surface upon sequential interactions with titanium tetrachloride and ammonia vapors / Sosnov E.A., Malkov A.A., Malygin A.A. // Russian Journal of General Chemistry – 2015. – V. 85 – № 11 – P.2533–2540.4. Malkov A.A. Influence of ZrO_5 treatment temperature on the interaction with titanium tetrachloride / Malkov A.A., Vasileva K.L., Al'myasheva O. V., Malygin A.A. // Russian Journal of General Chemistry – 2016. – V. 86 – № 5 – P.1001–1007.

5. Drozdov E.O. Quantum-chemical analysis and experimental synthesis of titanium-vanadium-containing coatings on the silica surface from a mixture of $TiCl_4$ and $VOCl_3$ vapors / Drozdov E.O., Gukova A.N., Dubrovenskii S.D., Malygin A.A. // Russian Journal of General Chemistry – 2016. – V. 86 – № 9 – P.2113–2123.
6. Drozdov E.O. Quantum-chemical approach to optimization of the synthesis conditions of two-component phosphorus-titanium oxide structures on silica surface / Drozdov E.O., Dubrovenskii S.D., Malygin A.A. // Russian Journal of General Chemistry – 2016. – V. 86 – № 10 – P.2263–2272.
7. Sosnov E.A. Chemical assembly of a titanium oxide layer on microporous silica / Sosnov E.A., Trubina T.S., Malygin A.A. // Russian Journal of General Chemistry – 2017. – V. 87 – № 8 – P.1786–1793.
8. Malygin A.A. Structural-dimensional effects and their application in the «core—nanoshell» systems synthesized by the molecular layering / Malygin A.A., Malkov A.A., Sosnov E.A. // Russian Chemical Bulletin – 2017. – V. 66 – № 11 – P.1939–1962.
9. Burkat G.K. Oxidation of aluminum in the presence of nanodiamond additives / Burkat G.K., Dolmatov V.Y., Safronova I. V., Malygin A.A., Myllymäki V., Vehanen A., Thanh Binh N.T. // Journal of Superhard Materials – 2017. – V. 39 – № 5 – P.319–325.
10. Малыгин А.А. Синтез методом молекулярного наслаивания и функциональные свойства металлоксидных нанопокровий на поверхности кварцевых оптических волокон / Малыгин А.А., Антипов В.В., Кочеткова А.С., Буймистряк Г.Я. // Журнал прикладной химии – 2018 – Т. 91 – № 1 – С.17–27

Малыгин А.А.

Подпись Малыгина А.А. заверяю

Начальник отдела кадров



Г.Ю. Прохорова