

«Утверждаю»

Директор Федерального государственного
бюджетного учреждения науки Института
общей и неорганической химии им.

Н.С.Курнакова Российской академии наук

доктор химических наук,
член-корреспондент РАН В.К. Иванов



«27» марта 2018 г.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института
общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова Российской академии наук

Диссертация «Золь-гель синтез наноматериалов различного типа на основе
диоксида и карбида титана» выполнена в Лаборатории химии лёгких элементов и
кластеров Федерального государственного бюджетного учреждения науки
Института общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова Российской
академии наук (ИОНХ РАН).

В период подготовки диссертации в 2012-2016 г.г. обучался в аспирантуре
ИОНХ РАН (удостоверение о сдаче кандидатских экзаменов № 6/17).

Научный руководитель - член-корреспондент РАН, доктор химических
наук, профессор Севастьянов Владимир Георгиевич, Федеральное
государственное бюджетное учреждение науки Институт общей и
неорганической химии им. Н.С. Курнакова Российской академии наук.

По итогам обсуждения принято следующее заключение.

Оценка выполненной соискателем работы.

В рамках диссертационной работы Николаевым Виталием Александровичем впервые разработаны новые подходы к золь-гель синтезу с применением алкоксоацетилацетонатов титана наноматериалов на основе диоксида и карбида титана в виде порошков, тонких плёнок, объёмной керамики и компонентов композиционных материалов, позволяющих в зависимости от состава координационной сферы прекурсоров (класса алкоксоацетилацетонатов) и их реакционной способности при гидролизе и поликонденсации регулировать дисперсность и микроструктуру продуктов, а также реакционную способность промежуточных продуктов состава «TiO₂-С» при карботермическом синтезе карбида титана. В методической части диссертации описаны физико-химические методы анализа и приемы, примененные при выполнении экспериментов. Экспериментальная часть посвящена изучению влияния состава координационной сферы прекурсоров и условий их гидролиза и поликонденсации на свойства получаемых наноматериалов различного типа на основе диоксида и карбида титана.

Рассматриваемое исследование является актуальным, поскольку в данной работе проведена систематическое изучение влияния состава координационной сферы алкоксоацетилацетонатов титана и их реакционной способности при гидролизе и поликонденсации на процесс кристаллизации TiO₂ и реакционную способность состава «TiO₂-С» при карботермическом синтезе карбида титана. Это позволило осуществлять синтез наноматериалов на основе диоксида и карбида титана с заданным фазовым составом, дисперсностью и микроструктурой: в виде порошков, тонких плёнок, объёмной керамики и компонентов композиционных материалов.

Полученные данные о синтезе наноматериалов различного титана на основе диоксида и карбида титана с контролем дисперсности, фазового состава, вносят весомый вклад в понимание влияния состава координационной сферы алкоксоацетилацетонатов титана и их реакционной способности при гидролизе и поликонденсации на свойства этих материалов.

В диссертации Николаева Виталия Александровича «Золь-гель синтез наноматериалов различного типа на основе диоксида и карбида титана» поставлены и решены практически значимые и актуальные проблемы неорганической химии, заключающиеся в разработке подходов и методов направленного получения наноматериалов на основе TiO_2 и TiC различного типа (нанокристаллических порошков, тонких пленок, пористой наноструктурированной керамики и тугоплавкой матрицы композиционных материалов) с заданной дисперсностью и микроморфологией.

Личное участие соискателя в получении результатов, изложенных в диссертации.

Личный вклад Николаева Виталия Александровича в работы, выполненные в соавторстве, состоял в участии в общей постановке задачи (в соответствии с развиваемым направлением), а также во всех экспериментальных и теоретических этапах исследования, обобщении, анализе и интерпретации их результатов.

Степень достоверности результатов проведенных исследований.

Использование в работе современных методов исследования, данные которых не противоречат друг другу, представление и обсуждение полученных результатов на ряде российских и международных конференциях позволяют судить о достоверности проведенных исследований и корректности сделанных выводов.

Выводы, сделанные Николаевым В.А. в диссертации научно обоснованы и представляют собой аналитическое обобщение результатов экспериментальной работы, выполненной с применением современных методов физико-химических методов анализа.

Научная новизна результатов проведенных исследований.

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 позволило 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. Показано, что фазовый переход «анатаз-рутил» при получении высокодисперсного порошка TiO_2 зависит от концентрации и строения прекурсоров, а также соотношения $n(H_2O)/n(Ti^{4+})$ при гидролизе. Выявлено, что разбавление раствора прекурсора на стадии его гидролиза при фиксации прочих параметров процесса приводит к снижению температуры фазового превращения анатаза в рутил на $\sim 100^\circ$ при термообработке соответствующих ксерогелей. При изучении процесса кристаллизации тонких наноструктурированных плёнок диоксида титана установлено, что повышение вязкости раствора прекурсоров приводит к увеличению размера кристаллитов (L) фазы анатаза. Так, при термообработке образцов при $500^\circ C$ для плёнок TiO_2 , нанесённых из растворов с динамической вязкостью 7,5 сП, L составляет 9 нм, а в случае вязкости 12 сП – 24 нм. Для двухслойных плёнок отмечено появление фазы рутила при температуре на $300^\circ C$ ниже, чем для однослойных плёнок. Показана существенная зависимость между чувствительностью тонкопленочного газового сенсора на кислород и дисперсностью и фазовым составом нанокристаллических плёнок TiO_2 . При этом наблюдалось снижение отклика R_{O_2}/R_{Ar} на 15 % O_2 при рабочей температуре $350^\circ C$ более чем в 9.5 раз (с 19,3 до 2,0) при увеличении температуры термообработки с 500 до $800^\circ C$. Показана зависимость от структуры прекурсоров реакционной способности и микроструктуры высокодисперсных составов « TiO_2 -С», полученных в результате гидролиза алкоксоацетилацетонатов титана в присутствии полимерного источника углерода и последующей термической обработки при пониженном давлении. Уменьшение содержания $C_5H_7O_2$ -лигандов в координационной сфере прекурсоров и, соответственно, увеличение скорости их поликонденсации в ходе

гидролиза приводит к формированию смесей «TiO₂-C» с более развитой поверхностью. Разработан новый энергоэффективный метод получения пористой нанокристаллической TiC-керамики в результате реакционного спекания методами искрового плазменного спекания и горячего прессования при относительно низких температурах (1500-1700°C) высокодисперсных систем «TiO₂-C», полученных золь-гель методом. Установлено, что размер кристаллитов TiC для всех полученных материалов не превышает 54 нм. Фазовый состав и плотность керамики существенно зависит как от параметров компактирования (температуры, давления), так и от химической активности систем «TiO₂-C». Изучен процесс получения функционально-градиентных композиционных материалов SiC/TiC при золь-гель синтезе в объёме порового пространства SiC-каркасов высокодисперсной TiC-матрицы. Показано, что путем изменения состава координационной сферы прекурсоров возможно влиять на характер распределения матрицы TiC в объёме SiC-каркаса.

Практическая значимость результатов проведенных исследований.

Нанопорошки диоксида титана являются востребованными в качестве белого пигмента в лакокрасочной и целлюлозно-бумажной промышленности, как компонент стекла и керамики, в косметической и фармацевтической промышленности, в солнечной энергетике, сенсорике, фотокатализе. Тонкие плёнки диоксида титана являются перспективными элементами мемристоров и просветляющих покрытий. Карбид титана находит своё применение в качестве легирующего компонента твердых сплавов, защитных покрытий металлов, при производстве быстрорежущего оборудования, высокотемпературного компонента лопаток турбин, сопел реактивных авиационных двигателей, как материал электродов, защитных экранов и тиглей, при производстве абразивных паст. Разработанные методики получения наноматериалов на основе TiO₂ и TiC могут быть масштабированы и внедрены в производство.

Ценность научных работ соискателя заключается в систематическом изучении влияния состава координационной сферы алкоксоацетилацетонатов

титана и их реакционной способности при гидролизе и поликонденсации на процесс кристаллизации TiO_2 и реакционную способность состава « TiO_2 -C» при карботермическом синтезе карбида титана. Это включает также исследование влияния условий получения тонких плёнок диоксида титана на фазовый переход анатаз-рутил и их газочувствительные свойства при детектировании кислорода. Установленные зависимости позволили предложить новый подход к изготовлению объёмной карбидтитановой керамики и наглядно продемонстрировать возможности получения функционально-градиентных композиционных материалов SiC/TiC с заданным градиентом по глубине при золь-гель синтезе в объёме порового пространства SiC-каркасов высокодисперсной TiC-матрицы. При этом показано, что путем изменения состава координационной сферы прекурсоров возможно влиять на характер распределения матрицы TiC в объёме SiC-каркаса.

Специальность, которой соответствует диссертация.

Диссертация Николаева Виталия Александровича соответствует паспорту специальности 02.00.01- неорганическая химия по формуле и областям исследований (П.1 – Фундаментальные основы получения объектов исследования неорганической химии и материалов на их основе; П.2 – Дизайн и синтез новых неорганических соединений и особо чистых веществ с заданными свойствами; П.5. – Взаимосвязь между составом, строением и свойствами неорганических соединений. Неорганические наноструктурированные материалы).

Полнота изложения материалов диссертации в работах, опубликованных соискателем.

Результаты работы полностью опубликованы в 4 статьях в журналах из перечня рецензируемых научных журналов, включённых Высшей аттестационной комиссией России в список изданий, рекомендуемых для опубликования основных научных результатов диссертации на соискание учёной степени кандидата наук, 11 тезисах российских и международных конференций:

1. Симоненко Е.П. Синтез нанокристаллического карбида кремния с использованием золь–гель метода / Е.П. Симоненко, Н. П. Симоненко, А. В. Дербенев, В. А. Николаев, Д. В. Гращенков, В. Г. Севастьянов, Е. Н. Каблов, Н. Т. Кузнецов // Журн. неорг. химии. – 2013. – Т. 58. – № 10. – 1143–1151 с.
2. Симоненко Н. П. Влияние состава комплексов $[Ti(OC_4H_9)_{4-x}(O_2C_5H_7)_x]$ и условий их гидролиза на процесс золь–гель синтеза диоксида титана / Н. П. Симоненко, В. А. Николаев, Е. П. Симоненко, В. Г. Севастьянов, Н. Т. Кузнецов // Журн. неорг. химии. – 2016. – Т. 61. – № 8. – 975–986 с.
3. Симоненко Н.П. Получение тонких наноструктурированных пленок диоксида титана с применением золь–гель технологии / Н. П. Симоненко, В. А. Николаев, Е. П. Симоненко, Н. Б. Генералова, В. Г. Севастьянов, Н. Т. Кузнецов // Журн. неорг. химии. – 2016. – Т. 61. – № 12. – 1566–1572 с.
4. Sevastyanov V. G. Sol-gel made titanium dioxide nanostructured thin films as gas-sensing materials for the detection of oxygen / V. G. Sevastyanov, E. P. Simonenko, N. P. Simonenko, A. S. Mokrushin, V. A. Nikolaev, N. T. Kuznetsov // Mendeleev Commun. – 2018. – No.28. – pp. 164–166

В тексте автореферата и диссертации в случае заимствования присутствуют корректные ссылки на использованные источники.

Таким образом, диссертация Николаева Виталия Александровича является **научно-квалификационной работой, в которой решена важная задача для неорганической химии** – разработаны новые методики золь-гель синтеза нанокристаллического диоксида и карбида титана с заданной дисперсностью и микроморфологией в виде высокодисперсных порошков, тонких пленок, пористой керамики и матрицы композиционных материалов при варьировании состава прекурсоров и условий гидролиза и гелеобразования.

Работа Николаева Виталия Александровича полностью соответствует требованиям пп. 9-14 «Положения о порядке присуждения ученых степеней», утвержденного Постановлением Правительства Российской Федерации от 24.09.2013 года № 842 (в редакции от 21.04.2016), предъявляемых к диссертациям на соискание ученой степени кандидата наук.

Диссертационная работа «Золь-гель синтез наноматериалов различного типа на основе диоксида и карбида титана» Николаева Виталия Александровича рекомендуется к защите на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.01- неорганическая химия.

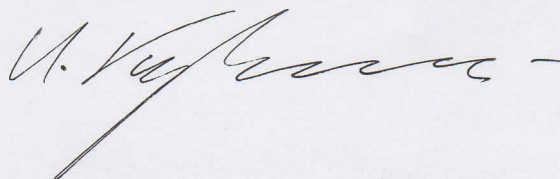
Заключение принято на заседании расширенного коллоквиума Лаборатории химии лёгких элементов и кластеров от 27 марта 2018 г.

Присутствовало на заседании 24 человека, из них: докторов химических наук - 8, в том числе по специальности 02.00.01 - 6, кандидатов химических наук - 6.

Результаты голосования: «за» - 24 чел., «против» - 0 чел., «воздержалось» - 0 чел. Протокол № 3 от 27 марта 2018 г.

Председатель коллоквиума, Заведующий лабораторией химии лёгких элементов и кластеров Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института общей и неорганической химии им. Н.С.Курнакова Российской академии наук, академик

Кузнецов Н.Т.



Ученый секретарь коллоквиума лаборатории химии лёгких элементов и кластеров, старший научный сотрудник, кандидат химических наук



Авдеева В.В.