

ОТЗЫВ

официального оппонента на диссертационную работу Цырятьевой Анны Васильевны «Нанопористые титаносиликатные порошки фотокаталитического и структурирующего действия в составе цементных вяжущих», представленную на соискание ученой степени

кандидата технических наук по специальности

2.6.7 – «Технология неорганических веществ»

Актуальность темы диссертационной работы, посвящённой разработке решений экологических проблем современного общества, связанных с загрязнением окружающей среды и фасадов зданий, не вызывает сомнений. В работе Цырятьевой А. В. предлагается решение этой проблемы путём уменьшения концентрации вредных веществ в воздухе и сохранения долговечности и эстетического вида зданий с помощью использования фотокатализаторов на основе титаносиликатных добавок.

Нанопористые частицы $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$, предложенные в качестве фотокатализаторов, проявляют свойства самоочистки при воздействии не только ультрафиолетового, но и видимого спектра света, превосходя по активности используемый для этих целей коммерческий диоксид титана.

Кроме того, исследуемые наночастицы $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ получены на основе техногенного сырья, что делает эту работу ещё более актуальной.

Таким образом, разработка фотокаталитически активных строительных материалов с самоочищающейся поверхностью и улучшенными технико-эксплуатационными свойствами, полученных на основе техногенного сырья, является актуальной задачей.

Целью исследования являлась разработка научных основ получения композиционных строительных материалов с самоочищающейся поверхностью и улучшенными технико-эксплуатационными свойствами на основе наноразмерных частиц $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$, являющихся отходами производства или полученных с использованием техногенного сырья.

Структура и основное содержание работы. Диссертация состоит из введения, семи глав, основных выводов и списка цитируемой литературы. Работа изложена на 179 страницах, включая 42 рисунка, 26 таблиц, 317 литературных источников.

Введение содержит краткую характеристику и актуальность темы исследования, цели и задачи, приведены формулировка научной новизны, практической значимости и основных положений, выносимых на защиту.

В **1-ой главе** представлена характеристика структуры и свойств диоксида титана, диоксида кремния и наночастиц $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$, а также их влияние на гидратацию, реологические и механические свойства цементных композиций. Представлено обобщение информации о фотокаталитической активности наночастиц TiO_2 и $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$, а также цементных композитов на их основе. На основании представленных данных показана перспективность использования наночастиц $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ в составе цементных композитов в качестве добавки структурирующего и фотокаталитического действия.

Во **2-ой главе** приведен комплекс методов, применяемых для исследования структуры и свойств нанокompозитов $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$, цементных композитов на их основе и определению фотокаталитической активности.

В **3-ей главе** представлена характеристика исследуемых нанопористых частиц $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$, показаны значительные отличия в их составе и свойствах. Установлено, что все исследуемые $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ порошки проявляют фотокаталитическую активность под

воздействием не только ультрафиолетового, но и видимого света, которая зависит от степени кристалличности, наличия связи Si-O-Ti, химического, фазового, гранулометрического составов.

В 4-ой главе приведены физико-механические свойства модифицированного цементного камня в зависимости от состава, свойств и способа введения порошков TiO_2-SiO_2 в цементную смесь. Решены вопросы повышения водопотребности смеси и равномерности распределения добавки в цементной матрице, связанные с высокой удельной поверхностью наночастиц TiO_2-SiO_2 . Показано, что эффективность действия нанопористых частиц TiO_2-SiO_2 в составе цементной матрицы зависит от их удельной поверхности, степени кристалличности, количества и способа введения в состав цементной смеси. Определен наиболее эффективный способ введения добавок TiO_2-SiO_2 в состав цементной матрицы и их оптимальное содержание в зависимости от величины удельной поверхности.

5-ая глава содержит физико-химическое обоснование использования порошков TiO_2-SiO_2 в составе цементного камня. Установлено, что исследуемые добавки TiO_2-SiO_2 выступают в роли модификатора, ускоряющего процессы фазо- и структурообразования цементного камня. Определено, что на свойства цементных композитов оказывает влияние химический и фазовый состав, удельная поверхность, степень кристалличности, количество вводимой добавки. Исследование процессов гидратации и фазового состава затвердевшего цементного камня методами рентгенофазового и дифференциально-термического анализов показало, что введение добавки TiO_2-SiO_2 в состав цементной матрицы способствует образованию дополнительного количества этtringита и низкоосновных гидросиликатов кальция, уменьшению количества портландита, что приводит к повышению плотности цементного камня. При помощи сканирующего электронного микроскопа установлено, что введение в состав цементного камня TiO_2-SiO_2 приводит к уменьшению размеров пор, снижению дефектности структуры и повышению плотности цементного камня.

В 6-ой главе показано, что модифицирование цементного камня исследуемыми добавками придает поверхности бетона самоочищающиеся свойства при облучении ультрафиолетовым и видимым спектром света, а также приводит к развитию фотоиндуцированной супергидрофильности поверхности. Установлено, что несмотря на различия исследуемых нанопористых частиц TiO_2-SiO_2 в химическом, фазовом составе, удельной поверхности и морфологии, все исследуемые образцы придают поверхности цементного камня самоочищающиеся свойства при облучении как ультрафиолетового, так видимого спектра света.

В 7-ой главе разработаны составы мелкозернистых бетонов, которые характеризуются как фотокаталитически активные, высокопрочные, износостойкие строительные материалы, с высокой морозоустойчивостью. Установлено, что введение 1,0-2,0 % нанопористых частиц TiO_2-SiO_2 в состав мелкозернистого бетона способствует повышению прочности при сжатии в 1,5 раза, при изгибе в 1,1 раз, морозостойкости на 3 марки, снижению водопоглощения на 31-32 %, истираемости по изменению массы - на 30-33%, по изменению высоты - на 30-36 %. Способность к самоочищению, оцененная по времени достижения окончательного контактного угла смачивания, в соответствии с требованием ГОСТ Р 57255-2016 составляет 28-32 часов.

Работа завершается **заключением**, которое обобщает полученные результаты, а также содержит рекомендации для их практического использования.

Новизна результатов диссертационного исследования. На основе нанопористых частиц $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$, полученных с использованием техногенного сырья, разработаны фотокаталитически активные цементные композиционные материалы с улучшенными технико-эксплуатационными свойствами и с самоочищающейся поверхностью не только под воздействием ультрафиолетового, но и видимого света. Установлена зависимость между химическим, фазовым и дисперсионным составом исследуемых титаносиликатных порошков и физико-механическими, физико-химическими и самоочищающимися свойствами цементных композитов. Определено, что исследуемые $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ порошки ускоряют гидратацию и повышают прочность цементного камня. Эффективность их применения зависит от состава, свойств, количества и способа введения нанопористых частиц $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ в состав цементного композита. Выявлены закономерности влияния нанопористых частиц $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ на процессы фазо- и структурообразования цементного теста и МЗБ.

Обоснованность и достоверность защищаемых научных положений и выводов диссертации. Полученные в работе результаты и установленные диссертантом Цырятьевой А.В. численные характеристики их достоверности основаны на сочетании современных методов физико-механических и химических методов анализа: дифференциально-термического и рентгенофазового анализов, ИК-спектроскопии, оптической спектроскопии, сканирующей электронной микроскопии, а также с применением математических функций для расчета интенсивности окраски RGB и CIE LAB. Физико-механические свойства цементных композитов и МЗБ изучали по требованиям соответствующих ГОСТов. Указанное сочетание методов представляется обоснованным и достаточным для положительной оценки достоверности результатов диссертации.

Практическая значимость диссертационной работы. В рамках диссертационного исследования была представлена и экспериментально подтверждена возможность использования $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ порошков, которые являются отходами производства или получены с применением техногенного сырья Кольского полуострова, в качестве фотокаталитической и структурирующей добавки в цементном камне.

Было установлено, что под воздействием ультрафиолетового и видимого излучения происходит разрушение загрязняющих веществ, таких как метиленовый синий и олеиновая кислота, которые были нанесены на поверхность модифицированного цементного камня с добавлением частиц $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$. Это позволяет применять данную технологию в городских условиях без необходимости искусственного освещения.

Кроме того, было продемонстрировано, что введение фотокаталитических добавок в мелкозернистые бетоны приводит к улучшению их прочностных характеристик, повышению долговечности, морозостойкости, снижению истираемости и водопоглощения.

Достоинствами диссертации являются большой объем экспериментальных исследований и комплексный подход к исследованию как вводимых нанопористых частиц, так и получения цементного камня и мелкозернистого бетона с добавками нанопористых частиц $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$

Серьезных недостатков работа не имеет, хотя есть ряд замечаний и вопросов.

Замечания и вопросы по диссертационной работе:

1. В тексте диссертации не описана методика синтеза нанопористых частиц $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$, что затрудняет восприятие текста и приходится дополнительно искать статьи, на

которые ссылается автор, данное замечание относиться и к патентам? Стоило бы данный материал вынести в приложения. Кроме того, не очень понятно в каких объемах могут быть синтезированы используемые нанопористые титаносиликатные порошки и насколько воспроизводимы их характеристики от синтеза к синтезу.

2. С чем была связан выбор температурных режимов дополнительная термообработка ряда образцов, например АНР и МЖШ? Почему выбор был сделан в пользу МЖШ с температурой термообработки 800 °С, а не 900 или 650 °С?

3. В таблице 3.1 приведены диаметры пор по адсорбции для титаносиликатных порошков различного состава, следует ли из приведенных данных, что для них характерно наличие монораспределение пор по размеру и поры других размеров не существуют? Что имеется ввиду под глубиной пор и указывают ли приведенные значения на то, что в образцах порошков нет сквозных пор, а только поверхностные?

4. Стр. 67 «Результаты исследований показали - пробы АНР-1 - АНР-3 не обладают сорбционными свойствами, что позволяет исключить влияние данного процесса на очищение раствора.» и стр. 71 «проба МЖШ-3 не обладает сорбционными свойствами» - какими методами было доказано отсутствие сорбционных свойств?

5. Стр. 75. Не совсем корректное сформулированное заключение или требует пояснений «п.2 Определено, что расширению фотокаталитической активности нанопористых частиц TiO_2-SiO_2 от УФ до ВС света способствуют следующие особенности строения исследуемых TiO_2-SiO_2 : высокая степень кристалличности, ...», поскольку максимальными значениями фотокаталитической активностью обладает образец ТСС-1 (УФ-98, ВС-89), рис. 3.13, табл. 3.5, а он имеет слабо закристаллизованную структуру, подобную минералу иванюкиту с формулой $(Na_2Ti_4(SiO_4)_3O_2(OH)_2 \cdot 6H_2O)$.

6. Почему данные, представленные на рис. 4.2 (1% ТСС-1 имеет прочность на сжатие ≈ 120 МПа) не согласуются с данными на рис 4.8 (1% ТСС-1 имеет прочность на сжатие ≈ 100 МПа)? Этот же вопрос относится к рисунку 4.11, на котором, в частности, присутствует перегиб на зависимости прочности на сжатие от времени твердения на 7 сутки.

7. На рис. 4.4 представлена зависимость прочности при сжатии цементного камня с добавками АНР, прокаленными при разных температурах и показано, что наибольшая прочность достигается за счет добавки АНР-3, термообработанная при 200 °С. При этом прочность с добавкой АНР-2, термообработанной при 100 °С, отличается всего на несколько единиц в меньшую сторону. Поэтому на сколько целесообразно с точки зрения производственных расходов повышение температуры обработки на 100 °С.

8. Что понимается под общей потерей массы и потерей воды (рис. 5.3), почему общие потери меньше, чем потери от воды? Какова погрешность определения потери массы по данным ТГ, данный вопрос относиться к табл. 5.1 и рис.5.3?

9. Не совсем понятна методика определения потери кристаллогидратной воды цементных композитов на 3, 7, 28 и 180 сутки?

10. «На диффрактограммах цементного камня, модифицированного добавкой TiO_2-SiO_2 , наблюдается снижение интенсивности отражения портландита $(Ca(OH)_2)$ и уменьшение рефлексов клинкерных минералов по сравнению с контрольным составом» из данных РФА (рис. 5.5) это не совсем очевидно, проводился ли количественный анализ кристаллических фаз?

11. «Также в структуре МЗБ, содержащего TiO_2-SiO_2 , отмечено отсутствие дефектов в зоне контакта между частицами заполнителя и цемента» как изменились физико-химические и механические свойства бетона после введения наполнителя?

12. Разработана ли технологическая инструкция/условия по результатам диссертационной работы для внедрения данной технологии при производстве цементов и получения бетона, какой экономический эффект от внедрения разработанной технологии?

Общая оценка диссертационной работы. Итоги диссертации достаточно полно опубликованы в 17 научных работах, включая 3 статьи из перечня ВАК; в журналах из баз данных Web of Science и Scopus, опубликовано четыре статьи. Диссертантка получила 3 патента РФ на изобретение. Диссертационная работа соответствует пункту № 6 формулы специальности 2.6.7 («Технология неорганических веществ») – «Свойства сырья и материалов, закономерности технологических процессов для разработки, технологических расчетов, проектирования и управления химико-технологическими процессами и производствами», пункту №8 области исследований - «Разработка теоретических основ и установление общих закономерностей проектирования и технологий изготовления неорганических материалов», пункту №9 области исследований - «Разработка оптимальных структур и конструкций, а также инновационных технологий изготовления материалов с заданными потребительскими и технико-экономическими показателями для обеспечения снижения затрат на организацию их производства и повышение качества продукции».

Заключение.

Не смотря на высказанные замечания и вопросы, считаю, что диссертация Цырятьевой Анны Васильевны «Нанопористые титаносиликатные порошки фотокаталитического и структурирующего действия в составе цементных вяжущих» соответствует требованиям пунктов 9-14 «Положения о присуждении ученых степеней» (постановления Правительства Российской Федерации от 24.09.2013 г. № 842 в действующей редакции), а ее автор, Цырятьева Анна Васильевна, заслуживает присуждения ученой степени кандидата технических наук по специальности 2.6.7 представленной на соискание ученой степени кандидата технических наук по специальности 2.6.7 - Технология неорганических веществ.

«21» января 2025 г.

 Н.Г. Тюрнина

Официальный оппонент, кандидат химических наук, старший научный сотрудник филиала федерального государственного бюджетного учреждения «Петербургский институт ядерной физики им. Б.П. Константинова Национального исследовательского центра «Курчатовский институт» - Институт химии силикатов им. И.В. Гребенщикова (филиал НИЦ «Курчатовский институт» - ПИЯФ – ИХС)

199034, Санкт-Петербург, Набережная Макарова, д.2, филиал НИЦ «Курчатовский институт» – ПИЯФ - ИХС

Телефон 8(812)325-28-96, e-mail: turnina.ng@iscras.ru


Подпись Н.Г. Тюрниной заверяю, и.о. директора
филиала НИЦ «Курчатовский институт» ПИЯФ – ИХС





А.В. Здравков

Я, Тюрнина Наталья Геральдовна, даю согласие на включение своих персональных данных в документы, связанные с работой диссертационного совета, и их дальнейшую обработку.


_____ Н.Г. Тюрнина

СВЕДЕНИЯ

об официальном оппоненте по диссертационной работе Цырятьевой Анны Васильевны «Нанопористые титаносиликатные порошки фотокаталитического и структурирующего действия в составе цементных вяжущих», представленной на соискание ученой степени кандидата технических наук по специальности 2.6.7 «Технология неорганических веществ»

Фамилия, Имя, Отчество (полностью): Тюрнина Наталья Геральдовна

Ученая степень: кандидат химических наук

Ученое звание: нет

Научная специальность: 02.00.04 – физическая химия

Должность: старший научный сотрудник

Место работы: филиал федерального государственного бюджетного учреждения «Петербургский институт ядерной физики им. Б.П. Константинова Национального исследовательского центра «Курчатовский институт» - Институт химии силикатов им. И.В. Гребенщикова (филиал НИЦ «Курчатовский институт» - ПИЯФ – ИХС)

Адрес места работы: 199034, Санкт-Петербург, Набережная Макарова, д.2, филиал НИЦ «курчатовский институт» – ПИЯФ - ИХС

Телефон: 8(812)325-28-96

E-mail: turnina.ng@iscras.ru

Список наиболее значимых публикаций за последние 5 лет:

1. Тумаркин А.В., Сапего Е.Н., Гагарин А.Г., Тюрнина Н.Г., Тюрнина З.Г., Синельщикова О.Ю., Свиридов С.И. Структурные и электрические свойства стеклокерамических сегнетоэлектрических композитных материалов // Известия высших учебных заведений России. Радиоэлектроника. – 2022. – Т. 25. – № 3. – С. 86-95. – DOI: 10.32603/1993-8985-2022-25-3-86-95.

2. Lopatin S.I., Shugurov S.M., Tyurnina N.G., Tyurnina Z.G., Polyakova I.G., Balabanova E.A. Vaporization and thermodynamic properties of the SrO- Al₂O₃ system studied by knudsen effusion mass spectrometry // Rapid Communications in Mass Spectrometry. – 2022. – Т. 36. – № 12. – С. e9298. – DOI: 10.1002/rcm.9298.

3. Мальчукова Е.В., Тюрнина Н.Г., Тюрнина З.Г., Теруков Е.И. Влияние Sm, Eu-содопирования на структурные и оптические свойства алюмоборосиликатных стекол // Физика и химия стекла. – 2022. – Т. 48. – № 5. – С. 527-538. – DOI: 10.31857/S0132665121100802.

4. Tumarkin A., Tyurnina N., Tyurnina Z., Sinelshchikova O., Drozdovsky A., Gagarin A., Sapego E., Karamov A., Bogdan A. Composite metamaterial: ferrite matrix with ferroelectric inclusions // Coatings. – 2023. – Т. 13. – № 1. – С. 117. DOI:10.3390/coatings13010117.

5. Tumarkin A.V., Tyurnina N.G., Tyurnina Z.G., Sinelshchikova O.Y., Tsygankova D.I., Gagarin A.G., Karamov A.R., Bogdan A., Balabanova E.A. Composite materials based on

polytetrafluoroethylene with SiO₂ and BaTiO₃ inorganic fillers // Glass Physics and Chemistry. – 2023. – Т. 49. – № S1. – С. S94-S101. – DOI:10.1134/S1087659623601089.

6. Tyurnina N.G., Lopatin S.I., Balabanova E.A., Shugurov S.M., Tyurnina Z.G., Polyakova I.G. Thermodynamic properties of the BaO-Al₂O₃ system // Journal of Alloys and Compounds. – 2023. – Т. 969. – С. 172266. – DOI:10.1016/j.jallcom.2023.172266.

7. Lopatin S.I., Shugurov S.M., Tyurnina Z.G., Tyurnina N.G., Polyakova I.G. Thermodynamic properties of the Na₂O-BaO-B₂O₃ glasses and melts // Journal of Non-Crystalline Solids. – 2023. – Т. 612. – С. 122353. – DOI:10.1016/j.jnoncrysol.2023.122353.

8. Тюрнина Н.Г., Лопатин С.И., Тюрнина З.Г., Шугуров С.М., Полякова И.Г., Свиридов С.И. Синтез и исследование физико-химических и термодинамических свойств в системе Na₂O-BaO-B₂O₃ // Труды Кольского научного центра РАН. Серия: Технические науки. – 2023. – Т. 14. – № 4. – С. 113-118. – DOI:10.37614/2949-1215.2023.14.4.019.

9. Балабанова Е.А., Тюрнина Н.Г., Тюрнина З.Г., Полякова И.Г. Синтез и исследование физико-химических и механических свойств в системе SrO-Al₂O₂-SiO₂ // Труды Кольского научного центра РАН. Серия: Технические науки. – 2023. – Т. 14. – № 3. – С. 27-32. – DOI:10.37614/2949-1215.2023.14.3.004.

10. Тюрнина Н.Г., Лопатин С.И., Шугуров С.М., Тюрнина З.Г., Полякова И.Г., Балабанова Е.А. Парообразование и термодинамические свойства системы SrO-Al₂O₃-SiO₂ Физика и химия стекла. – 2023. – Т. 49. – № 1. – С. 47-59. DOI: 10.31857/S0132665122600510.

11. Malchukova E.V., Terukov E.I., Tyurnina N.G. Structure and optical properties of Nb³⁺-doped multicomponent borosilicate glass // Glass Physics and Chemistry. – 2021. – Т. 47. – № 6. – С. 563-570. DOI:10.1134/S1087659621060195

Официальный оппонент, кандидат химических наук, старший научный сотрудник филиала федерального государственного бюджетного учреждения «Петербургский институт ядерной физики им. Б.П. Константинова Национального исследовательского центра «Курчатовский институт» - Институт химии силикатов им. И.В. Гребенщикова (филиал НИЦ «Курчатовский институт» - ПИЯФ – ИХС)

Тюрнина Наталья Геральдовна

Достоверность и подпись Н.Г. Тюрниной удостоверяю,

и.о. директора филиала

НИЦ «Курчатовский институт» – ПИЯФ – ИХС



А.В. Здравков