

## ОТЗЫВ ОФИЦИАЛЬНОГО ОППОНЕНТА

на диссертацию Морозова Романа Сергеевича «Свойства и модификация поверхности микропористых сферических частиц  $\text{TiO}_2$  и  $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$ , полученных пероксидным методом», представленную на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.04 – «Физическая химия»

Диссертационная работа Р.С. Морозова относится к области физической химии и посвящена синтезу и изучению структурных и функциональных свойств наноструктурированных материалов. Объекты диссертации – это индивидуальные и смешанные оксиды кремния и титана, полученные контролируемым, быстрым и экологичным пероксидным методом. Кроме того, представлены подходы модификации поверхности оксидных частиц, с целью пришивки функциональных групп и увеличения площади поверхности. Синтезированные системы изучены комплексом современных физических и физико-химических методов исследования. Проведена оценка сорбционной емкости систем и выявлена их зависимость от структуры и свойств.

Диссертационная работа состоит из введения, трех глав, заключения и списка литературы, включающего 214 ссылок на работы зарубежных и отечественных ученых. Работа состоит из 154 страниц, 43 рисунков, 17 таблиц.

**Во Введении** автор описывает современное состояние дел в исследуемой области, определяет актуальность работы, формулирует основные научные положения и результаты, научную новизну, теоретическую и практическую значимость. Кратко описаны методология и методы диссертационного исследования, степень достоверности и апробации результатов, личный вклад автора.

**Актуальность работы** обусловлена необходимостью получения новых недорогих и нетоксичных фотокатализаторов, адсорбентов, кислотных катализаторов, мембран для разделения газов, не уступающих по эффективности существующим коммерческим аналогам. В приоритете ставится экологичный и энергоэффективный пероксидный подход по получению сферических частиц, на основе оксидов титана и кремния, в том числе с модифицированной поверхностью.

В качестве основных элементов **научной новизны** диссертации можно выделить следующее постулаты: Осуществлен синтез и изучены физико-химические свойства микросферических частиц диоксида титана и смешанного оксида в зависимости от условий получения с использованием водного раствора пероксокомплекса титана в качестве прекурсора; Исследованы процессы бестемплатного увеличения удельной поверхности оксидных материалов методом кипячения с обратным холодильником и

изучено влияние температуры прокаливания на морфологию, пористую структуру и фазовый состав материалов; Установлены закономерности адсорбции ионов свинца (II) из водных растворов на поверхности микросферических частиц индивидуального и смешанного состава и процессы модификации их поверхности аминогруппами.

**Практическая значимость** работы основана на разработке энергоэффективной и экологичной методики синтеза микросферических частиц с развитой поверхностью, позволяющий контролировать размер частиц  $\text{TiO}_2$  и  $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$ , удельную поверхность, размер пор и фазовый состав, данный метод не требует применения алкоксидов титана и структуронаправляющих агентов. Разработан метод модификации поверхности микросферических частиц с развитой поверхностью каталитически активными функциональными группами. Показана практическая значимость в очистке водных систем от токсичных соединений свинца, путем эффективной адсорбции.

К **значимым и новым результатам** относятся следующие **положения, выносимые на защиту**: 1. Результаты изучения процессов образования микросферических частиц  $\text{TiO}_2$  и  $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$  с высокой удельной поверхностью (до  $500 \text{ м}^2/\text{г}$ ), пероксидным методом без использования алкоксидов титана и структуронаправляющих веществ. 2. Результаты исследования процессов приводящих к изменению размеров, пористости, фазового состава сферических частиц  $\text{TiO}_2$  и  $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$  при варьировании растворителя и температуры прокаливания. 3. Закономерности, наблюдающиеся при адсорбции ионов  $\text{Pb}^{2+}$  на границе раздела т/ж для микросферических частиц  $\text{TiO}_2$  и  $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$  в водных растворах свинца (II). 4. Изучение процессов модификации поверхности микросфер  $\text{TiO}_2$  и  $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$  каталитически активными аминогруппами.

**Первая глава** представляет собой аналитический обзор литературы. В первую очередь рассмотрены области применения диоксида титана и смешанного оксида кремния и титана в качестве фотокатализаторов, средств доставки лекарств, частей топливных элементов и батарей, сенсоров и сорбентов, рассмотрены механизмы действия. Описаны и классифицированы методы синтеза частиц, отмечены положительные и отрицательные стороны. Сделан упор на механизм и преимущества пероксидного метода синтеза оксидных частиц. Разобраны приведенные в литературе основные факторы, влияющие на сорбционные свойства материалов.

На основе проведенного обзора литературы диссертант формулирует вполне актуальные цель и задачи диссертационной работы.

Во **второй главе** подробно рассмотрены применяемые автором экспериментальные методики и методы исследования. Получение частиц базируется на пероксидном методе с

дальнейшей модификацией поверхности, путем кипячения и прививки аминогрупп. Корректно описаны эксперименты по изучению сорбционных свойств материалов.

Далее в главе приведен используемый в диссертации современный и достаточный комплекс методов исследования образцов, который включает в себя термоаналитические исследования, рентгенофазовый анализ, инфракрасную, рентгеновскую фотоэлектронную и УФ-видимую спектроскопии, электронную микроскопию, физическую сорбцию азота, что гарантирует адекватность и достоверность полученных результатов. Описан подход по изучению электроповерхностных свойств систем.

В **третьей главе** рассматриваются процессы формирования материалов на основе индивидуального диоксида титана и смешанных оксидов кремния и титана, изучены их структура и свойства.

В **п. 3.1** упор сделан на влияние природы растворителя на морфологию микросфер  $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$ , и высокотемпературной обработки на фазовые переходы в их структуре. Отмечена роль длины углеводородного радикала растворителя и термической обработки на размер частиц, фазовый состав и свойства материалов.

В **п. 3.2** рассмотрены процессы увеличения площади поверхности сферических частиц за счет процессов протекающих при кипячении систем. Изучены фазовые переходы и термические эффекты при обработке материалов. Рассмотрена роль модификации поверхности на текстурные характеристики материалов.

**Раздел 3.3** посвящен изучению адсорбционных свойств образцов с высокими значениями удельной поверхности. Раздел затрагивает исследования начиная от определения точки нулевого заряда частиц, до выявления кинетических и кислотно-основных параметров на величину адсорбционной емкости. Эффективными смотрятся результаты изучения регенерации материалов, показывающие перспективность применения в реальных практических приложениях.

В заключительном **разделе 3.4** рассмотрены вопросы модификации поверхности частиц аминогруппами, рассмотрены механизм и влияние модификации на физико-химические свойства систем.

В целом, диссертация написана ясно, оформлена в соответствии с требованиями, иллюстративный материал информативен. Работа является подготовленным, аккуратно проведенным научным исследованием.

По тексту возникают некоторые вопросы и замечания:

1. В разделах 3.1 и 3.2 автор приводит ИК-спектры в области  $2000\text{-}400\text{ см}^{-1}$  и обсуждает изменения в системе, касающиеся OH- и NH- функциональных групп, в то время как полосы валентных колебаний лежат в области  $4000\text{-}3000\text{ см}^{-1}$ . Кроме

того, не явным является вывод, основанный на данных ИК-спектроскопии, о гомогенном распределении атомов кремния и титана в объеме образцов.

2. Необходимо уточнить, что является движущей силой процесса обогащения поверхностного слоя сферических частиц только атомами кремния. Каким образом влияет природа растворителя на соотношение Si/Ti и процессы переконденсации олигомерных фрагментов?
3. С чем связан процесс образования пористых объектов в результате кипячения: растворение, перекристаллизация и т.д.?
4. В экспериментальной части не хватает данных о воспроизводимости образцов, количестве повторов.
5. В таблицах 12 и 13 перепутаны значения адсорбционной емкости для смешанных и индивидуальных оксидов. В таблице 16 необходимо указать корректные значения концентрации аминогрупп, с учетом количества значащих цифр.
6. Существуют ли данные по различиям в механизмах адсорбции ионов свинца (II) на образцах, подверженных термической обработке при 50 и 400 °С?
7. С чем связан рост удельной поверхности частиц диоксида титана при увеличении температуры обработки 50 – 400 – 700 °С (Таблица 17)?
8. К сожалению, в диссертации присутствует большое число грамматических и орфографических ошибок, некорректных выражений.

Указанные вопросы и замечания не влияют на общую положительную оценку диссертационной работы.

Текст автореферата соответствует содержанию диссертации. Работа прошла качественную и достаточную апробацию – 9 докладов на российских и международных научных конференциях. По результатам работы опубликовано 12 печатных работ, из них 3 статьи в изданиях, рекомендованных ВАК РФ.

Диссертационная работа соответствует паспорту специальности «Физическая химия» п. 3 Определение термодинамических характеристик процессов на поверхности, установление закономерностей адсорбции на границе раздела фаз и формирования активных центров на таких поверхностях и п.5 Изучение физико-химических свойств систем при воздействии внешних полей, а также в экстремальных условиях высоких температур и давлений.

Таким образом, работа Р.С. Морозова на тему «Свойства и модификация поверхности микропористых сферических частиц TiO<sub>2</sub> и SiO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub>, полученных пероксидным методом» обладает всеми необходимыми элементами: актуальность, достоверность, новизна, научная и практическая значимость результатов, и отвечает всем

