

ОТЗЫВ

Официального оппонента на диссертацию Морозова Романа Сергеевича по теме: «Свойства и модификация поверхности микропористых сферических частиц TiO_2 и $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$, полученных пероксидным методом», представленной на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.04 – «Физическая химия»

Важными отличительными свойствами материалов на основе TiO_2 и $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$ являются широкая распространенность в природе, нетоксичность, высокая химическая стойкость. Они широко исследуются в качестве фотокатализаторов, кислотных катализаторов, адсорбентов, мембран. Для применения в этих качествах важнейшим является наличие высокой удельной поверхности и микропористости. Смешанный оксид $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$ обладает важными полезными свойствами по сравнению с индивидуальными оксидами – он обладает большей химической стойкостью, в нем присутствуют кислотные центры Льюиса, представленные 4х-координированными атомами титана. Также смешанный оксид обладает большей стабильностью фазового состава и пористой структуры при высоких температурах. Полезным для применения в потоковых процессах является получение оксидных материалов в виде сферических частиц. На основании всего изложенного тема диссертации Морозова Р. С. является актуальной.

Рассматриваемая диссертация состоит из введения, трёх глав, четырех выводов в виде заключения, списка использованных источников из 214 наименований, содержит 154 страницы общего текста, включая 43 рисунка и 17 таблиц.

Во введении отражены актуальность работы, цель и задачи работы, научная новизна, практическая значимость работы, методология и методы диссертационного исследования, положения, выносимые на защиту, достоверность полученных результатов, сведения о финансовой поддержке, апробация работы, личный вклад автора, публикации по теме диссертации, благодарности.

В первой главе рассмотрен спектр применений материалов на основе TiO_2 и $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$ в качестве фотокатализаторов, кислотных катализаторов, адсорбентов, мембран. Рассмотрены основные принципы применения материалов в этих качествах, подчеркнута влияние определенных свойств на эффективность применения. Перечислено многообразие синтетических методов, описаны положительные и отрицательные стороны применения этих методов с точки зрения получения материалов с заданными свойствами.

В качестве недостатков синтетических методов указано использование дорогостоящих, нестабильных алкоксидов титана, применение темплатного синтеза для получения микропористых материалов. Отмечено, что до настоящего времени не предложено методов синтеза микропористых сферических частиц $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$ с равномерным распределением атомов титана и кремния в объеме материала без применения алкоксидов титана и темплатов. Предложен пероксидный метод, удовлетворяющий этим требованиям, использующий вместо алкоксидов титана неорганическую соль титана, для получения микропористой структуры применена процедура рефракса (кипячения с холодильником) вместо темплатного синтеза.

Во второй главе дано описание применённых методов синтеза, использованных реактивов. Перечислены методы исследования свойств материалов. Термоаналитические исследования проведены на термическом анализаторе Netzsch STA Jupiter 449 F1. Рентгенофазовый анализ осуществлен при помощи рентгеновского дифрактометра Rigaku Ultima IV. Изучение на рентгеновском фотоэлектронном спектрометре проведено с помощью системы SPECS, оснащенную детектором Hemispherical Phoibos. ИК спектры получены на ИК-Фурье спектрометре Shimadzu IRAffinity. УФ спектры получали спектрометре Shimadzu UV-2700. Электронно-микроскопическое исследования проводились на сканирующем электронном микроскопе Jeol JSM-7001F.

Описаны методики увеличения удельной поверхности, проведения эксперимента по адсорбции ионов свинца, модификации поверхности функциональными группами.

В третьей главе изучено исследование влияния длины углеродной цепи спирта, применявшегося для растворения ТЭОСа, и температуры прокаливания на морфологию и фазовый состав микросфер смешанного оксида $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$. Установлено, что с увеличением длины цепи спирта, использованного в качестве растворителя для ТЭОСа, средний диаметр сфер увеличивается от 175 нм при использовании метанола до 650 нм при использовании пропанола-1. Методами ПЭМ ВР, СЭМ, термоаналитическим методом, ИК-спектрометрии, Рентгеновской фотоэлектронной спектрометрии позволяет утверждать, что распределение атомов Ti и Si в объеме материалов равномерное. Участков отдельных оксидных фаз не обнаружено даже после термообработки при 500 °С. Таким образом установлена стабильность структуры смешанного оксида при высоких температурах.

Установлено, что процедура кипячения материалов TiO_2 и $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$ с холодильником вызывает увеличение удельной поверхности материалов в 30 раз в обоих случаях. Сферическая морфология материалов сохраняется, разрушения частиц не

происходит. В процессе кипячения оба материала становятся микропористыми. Сферы TiO_2 , кроме того, имеют еще и мезопоры.

Описано исследование адсорбции ионов свинца(II) из водных растворов на поверхности пористых микросфер TiO_2 и $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$. Установлено, что максимальная адсорбционная ёмкость материалов имеет значения порядка 300 мг/г, которые превышают ёмкости большинства адсорбентов на основе полимерных смол, модифицированных углеродных нанотрубок, минеральных сорбентов. Проведено 5 циклов регенерации, в ходе которых материалы сохраняют более 60% первоначальной адсорбционной ёмкости.

Исследован процесс модификации TiO_2 и $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$ аминогруппами для использования в качестве основных катализаторов. Исследование термической стабильности присоединённых органических фрагментов показало, что при нагревании до 250°C в течение 1 ч количество аминогрупп на поверхности остается неизменным.

По материалам диссертации опубликовано 12 печатных работ, в том числе 3 из Перечня журналов и изданий, рекомендованных ВАК Российской Федерации из них 2 статьи в зарубежных журналах, рецензируемых в базах данных Web of Science и Scopus, и 9 тезисов докладов на международных и всероссийских конференциях.

ВОПРОСЫ И ЗАМЕЧАНИЯ ПО РАБОТЕ

1. В процессе написания работы не использованы динные диаграмм состояния двойной оксидной системы $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$. По мнению оппонента использовать данную диаграмму было бы полезно с точки зрения описания кристаллических фаз материалов.

2. В работе сделан вывод о том, что применение спиртов с большей длиной углеродной цепочки в качестве растворителей для тетраэтилортосиликата приводит к образованию более крупных микросферических частиц смешанного оксида $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$. Чем обусловлено влияние растворителя на размеры микросферических частиц смешанного оксида?

3. Почему в качестве адсорбата использован именно ион свинца?

Сделанные замечания существенно не влияют на практическую и научную и ценность результатов проведенных исследований. Диссертационная работа представляет собой законченное исследование, представляет научный интерес в области физической химии, а так же практический интерес в сфере экологии. Содержание диссертации

достаточно полно отражено в научных публикациях. Автореферат отражает основные результаты диссертационной работы.

Диссертационная работа «Свойства и модификация поверхности микропористых сферических частиц TiO_2 и SiO_2-TiO_2 , полученных пероксидным методом», соответствует паспорту специальности 02.00.04 – «Физическая химия» в пп. 2, 3 и 5 областей исследования, а также критериям, установленным «Положением о порядке присуждения учёных степеней», утвержденным Постановлением Правительства РФ от 24.09.2013 № 842 (с изменениями от 21 апреля 2016 г. № 335), а её автор – Морозов Роман Сергеевич – заслуживает присуждения учёной степени кандидата химических наук по специальности 02.00.04 – «Физическая химия».

Официальный оппонент – Викторов Валерий Викторович,
доктор химических наук, профессор кафедры физики
и методики преподавания физики,
федерального государственного бюджетного образовательного
учреждения высшего образования «Южно-Уральский
государственный гуманитарно-педагогический университет»



17.04.2019

ПОДПИСЬ ЗАВЕРЯЮ
Специалист ОК

454080 г. Челябинск, пр. Ленина, д. 69, ФГБОУ ВПО «ЮУрГГПУ»,
кафедра физики и МПФ, тел. +7 (351) 216-56-19, viktorovvv@cspu.ru