

Утверждаю

Директор ИХТТ УрО РАН

Кузнецов Михаил
Владимирович



22. 04. 2019

Отзыв ведущей организации на диссертационную работу Морозова Романа Сергеевича «Свойства и модификация поверхности микропористых сферических частиц TiO_2 и SiO_2-TiO_2 , полученных пероксидным методом», представленной на соискание учёной степени кандидата химических наук по специальности 02.00.04 – «Физическая химия».

Актуальность темы диссертации. Диссертационная работа Романа Сергеевича Морозова посвящена поиску физико-химических условий синтеза сферических частиц SiO_2-TiO_2 с использованием пероксидного метода, что по мысли автора обеспечит возможность создания фотокатализаторов, носителей для хроматографии, сорбентов, мембран для разделения газов с развитой внутренней поверхностью, требуемым размером пор, нужным фазовым составом, равномерным распределением атомов Ti и Si в объёме композита « SiO_2-TiO_2 ». В круг задач автора также входил поиск возможности химического модифицирования поверхности получаемых композитов. Способы получения таких материалов известны, но имеют существенные недостатки, главные из которых - использование безводных алкоксидов титана и агентов-темплатов. Исследование возможностей тонкого изменения морфологии, заряда и структуры поверхности частиц, формирующихся в процессе коллоидно-химического распада неорганического пероксидного комплекса в растворе с превращением в суспензию оксида, - актуальная задача физической химии функциональных материалов.

В задачи исследования входило –

1. Изучение формирования микросферических частиц TiO_2 и смешанного оксида SiO_2-TiO_2 при использовании пероксидного метода, влияния растворителей, температуры пост-синтетической обработки на удельную поверхность, размер пор, фазовый состав и размер кристаллитов TiO_2 полученных оксидных материалов.

2. Исследование процессов, протекающих при температурной обработке в растворе (кипячение в слабокислом водно-этанольном растворе с обратным холодильником) и на воздухе (прокаливание) с микросферическими частицами TiO_2 и $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$, полученными пероксидным методом.
3. Изучение закономерностей адсорбции ионов Pb^{2+} на границе раздела поверхности пористых микросфер TiO_2 и $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$ и водных растворов свинца(II).
4. Определение возможности модификации поверхности полученных материалов аминогруппами для применения в качестве катализаторов.

Структур и основное содержание работы. Диссертационная работа Романа Сергеевича Морозова состоит из введения, трёх глав, общих выводов, списка использованной литературы из 214 наименований, содержит 154 страницы общего текста, 43 рисунка и 17 таблиц.

Во **введении** кратко сформулирована актуальность работы, её цель и задачи, научная новизна и практическая значимость диссертации, положения, выносимые на защиту. **Глава 1** – посвящена описанию направлений в применении материалов на основе TiO_2 и $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$ в качестве фотокатализаторов, сорбентов, катализаторов органического синтеза, мембран для разделения газов в хроматографии, электродов топливных элементов и литий-ионных батарей, сенсоров на различные газы и органические соединения. Отмечены недостатки техники синтеза этих оксидов, вызванные использованием алкокси-соединений титана, кремния, а также органических темплатов. Во **2й главе** приведены сведения о применённых методах синтеза, использованных реактивах, методах исследования свойств материалов, описана техника увеличения удельной поверхности, результаты эксперимента по адсорбции ионов свинца и исследование условий модифицирования поверхности полученных материалов путём присоединения к поверхности аминогрупп. В конце главы приведена информация о методах и приборах, использованных автором для физико-химических исследований полученных материалов. В **3й главе** диссертант представляет обсуждение результатов исследования физико-химических свойств материалов на основе TiO_2 и $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$, полученных пероксидным методом в виде микросферических частиц, а также результаты экспериментов по адсорбции ионов Pb^{2+} и по модификации металл-оксидных материалов аминогруппами.

Цель и задачи диссертации выполнены полностью. Ключевым результатом диссертационной работы, имеющим **важное теоретическое и практическое значение** для получения функциональных материалов, является способ получения гидратированного оксида титана и смешанных оксидов титана-кремния в виде микросфер в реакции термогидролиза щелочного пероксидного раствора титан(IV). Повышение температуры молекулярного пероксидного раствора инициирует формирование коллоидного раствора, его

эволюцию до золя и затем – осадка микросфер гидратированного оксида титана – это сложный многостадийный коллоидно-химический процесс. Размер получаемых микросфер в некоторых пределах изменяется путём подбора второго компонента раствора – низшего спирта. Фазовым составом материалов можно управлять за счёт выбора температуры отжига от 500 °С. Это установленные факторы характеризуют явные **достоинства** диссертационной работы. Оригинальный метод растворения наружной оболочки сферических микрочастиц оксидов позволил автору раскрыть их внутреннюю морфологию и тем самым увеличить доступную удельную поверхность частиц в 30 раз. Следствием синтеза микросферических материалов с разнообразным набором свойств стали результаты по статике сорбции ионов свинца(II) микросферами $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$, TiO_2 и их убедительная интерпретация, а также установленная возможность изменения кислотно-основных свойств поверхности оксидов путём химического модифицирования поверхности оксидов аминогруппами.

Полученные Романом Сергеевичем Морозовым результаты имеют существенное научное и прикладное значение для развития физико-химических основ получения функциональных материалов на основе оксидов титана-кремния. Результаты диссертации представляют интерес для технических университетов и институтов РАН, Министерства науки и образования РФ.

Недостатком работы является несколько упрощённая интерпретация химии образования гомогенного раствора при обработке осадка оксигидрата титана холодным раствором перекиси водорода. Автор приводит уравнения (2-4), стр.52 диссертации, без ссылки на литературный источник. Между тем, присутствие в водном растворе аква-иона титана с зарядом (Ti^{4+}) - явление крайне маловероятное с термодинамической точки зрения: считается, что в концентрированных кислотах титан(IV) существует в виде титанил-иона, в области pH1-3 и выше – титан(IV) полностью гидролизован.

В числе **замечаний** отметим немногочисленные опечатки и неточности, например, нечитаемые подписи к рис.4 диссертации, термин «Штобер силики», стр.55 диссертации, не имеющий химического смысла. На стр. 114 диссертации автор высказывает мнение, что «модель Фрейндлиха предполагает наличие нескольких групп адсорбционных центров различной природы, имеющих различную энергию адсорбции», в то время, как теоретическое обоснование степенной изотермы (Фрейндлиха) предполагает существование экспоненциального (непрерывного) распределения сорбционных позиций по энергиям адсорбции.

Вопрос. На стр. 114 диссертации сделан вывод о том, что адсорбция (ионов свинца) оксидными сорбентами протекает по модели Ленгмюра во всех случаях кроме материала TiO_2 (пористый_50°C). Для него лучше подходит модель Фрейндлиха». В теории Ленгмюра модель адсорбции частицы на моноэнергетической поверхности является простейшим случаем

взаимодействия «сорбат – сорбент». Судя по методу получения гидратированного оксида титана, частицы сорбента представляют собой агрегаты нано- и ультрамикрочастиц различного типа, а значит способны формировать внутри макрочастицы сорбционные центры разных типов и кислотности. Кислотные центры какого типа характерны для гидратированного оксида титана и возможно ли применение к системе этих центров модели Лэнгмюра для дискретного распределения сорбционных центров по энергиям?

Заключение. Диссертация хорошо оформлена, написана современным техническим языком, все сформулированные положения и выводы в ней обоснованы. Экспериментальные данные получены с использованием традиционных современных методик, оборудования и методов физического и физико-химического анализа. Результаты исследований апробированы на научных конференциях различного уровня, опубликованы в регламентированных ВАК периодических изданиях в достаточном объёме, и не вызывают сомнений. Содержание диссертации адекватно отражено в автореферате к ней. Представленные в диссертации новые результаты вносят вклад в физическую химию получения функциональных материалов.

По результатам выполненной работы, совокупности полученных результатов считаем, что диссертационная работа «Свойства и модификация поверхности микропористых сферических частиц TiO_2 и SiO_2-TiO_2 , полученных пероксидным методом», представляет собой законченное научное исследование и удовлетворяет требованиям п.9 «Положения о порядке присуждения учёных степеней», утверждённого Постановлением Правительства РФ от 24.09.2013 г. №842 с изменениями от 21 апреля 2016 г. №335, а её автор, Роман Сергеевич Морозов заслуживает присуждения ему учёной степени кандидата химических наук по специальности 02.00.04 – Физическая химия.

Отзыв заслушан и одобрен на научном семинаре лаборатории Физико-химических методов анализа ИХТТ УрО РАН, протокол от №3 от 26.03. 2019г.

Заместитель директора по научной работе,
заведующий лабораторией Физико-химических
методов анализа ФГБУН Института химии
твёрдого тела УрО РАН, доктор химических
наук

Евгений Валентинович Поляков

Адрес организации: Екатеринбург, 620990, ул. Первомайская, 91, ИХТТ УрО
РАН

Тел. 8(343)3744495

E-mail: server@ihim.uran.ru

