

ОТЗЫВ

официального оппонента на диссертационную работу
Морозова Никиты Андреевича «Физико-химическое исследование
нанопорошков и керамики на основе полтитанатов калия, полученных
различными методами», представленную на соискание ученой степени
кандидата химических наук по специальности
1.4.4— «Физическая химия»

Диссертационное исследование Морозова Никиты Андреевича посвящено синтезу полтитанатов калия и исследованию влияния допантов, а также метода получения на морфологию и физико-химические свойства материалов.

Получение новых многофункциональных материалов является важной задачей в современном материаловедении. Тренд на сохранение экосистемы планеты Земля делает необходимым разработку новых сорбентов, фотокатализаторов, материалов для выработки, хранения и транспортировки энергии. Особое строение полтитанатов калия позволяет создавать на их основе материалы, которые могут объединить многие из перечисленных областей применения. Предлагаемые диссертантом методы синтеза и допирования полтитанатов калия могут улучшить его текстурные, сорбционные и фотокаталитические свойства. Таким образом, тема диссертационного исследования является **актуальной**.

Результаты, полученные комплексом физико-химических методов анализа в целом, согласуются друг с другом, не противоречат и дополняют данные, представленные в научной литературе. Таким образом, результаты, полученные в ходе выполнения диссертационного исследования, представляются **достоверными**, а сделанные выводы – **обоснованными**.

К научной новизне диссертационной работы можно отнести следующее:

1. Впервые синтезированы прекурсоры допированных полтитанатов калия методом пиролиза цитратно-нитратных композиций.
2. Впервые получены керамические материалы в системах K_2O-TiO_2-MeO ($Me'2O_3$), где $Me=Ni$, Mg , $Me'=Al$, Fe и Cr .
3. Исследовано влияние параметров и методов синтеза на сорбционные, фотокаталитические и электрофизические свойства полученных керамических материалов.

Значимость для науки и практики полученных автором результатов заключается в установлении одной из важнейших зависимостей в физической химии и материаловедении: состав – структура – свойства допированных полититанатов калия. Определены оптимальных условия синтеза новых сорбентов и фотокатализаторов, а также ионных проводников на основе полититанатов калия с частичным замещением атомов титана на атомы других двух- и трехвалентных металлов.

Текст диссертационной работы изложен на 116 страницах и состоит из введения, литературного обзора, экспериментальной части, обсуждения результатов, заключения и списка литературы. В тексте содержится 39 рисунков, 16 таблиц и 171 ссылка на литературные источники. Автореферат отражает основное содержание диссертации. По результатам диссертационного исследования опубликовано 4 научных статьи в журналах, входящих в Перечень ВАК по специальности 1.4.4 – «Физическая химия». Результаты изложены на 6 конференциях всероссийского и международного уровня. Материал, опубликованный в статьях и материалах конференций, является основой содержания диссертации.

Во введении обоснована актуальность проведенного диссертационного исследования, определена цель и сформулированы основные задачи. Представлена научная новизна, теоретическая и практическая значимость, приведены положения, выносимые на защиту, описаны факторы, обеспечивающие достоверность полученных экспериментальных результатов и сформулированных выводов. Приведены сведения о личном вкладе диссертанта, апробации работы и публикациях.

Первая глава представляет из себя обзор литературы по теме исследования. В ней приведены сведения, касающиеся полититанатов калия, методов их синтеза, свойств и областей применения.

Во второй главе автором описаны методы синтеза полититанатов калия и допирования различными металлами. Приведены методы исследования, указаны использованные приборы, их характеристики, а также описана пробоподготовка образцов.

Третья глава посвящена гидротермальному синтезу полититанатов калия, представлены результаты и их обсуждение.

В **части 3.1** определена оптимальная температура синтеза при постоянном составе допантов. Проведен анализ морфологии, текстурных характеристик, оценен фазовый состав. Определена ширина запрещенной

зоны в зависимости от замещающего металла, исследовано распределение частиц по размерам и их дзета-потенциал. Исследование сорбции красителя на образцах позволило определить кинетику процесса, их сорбционную емкость, подобрана математическая модель, наиболее точно описывающая процесс сорбции.

В **части 3.2** анализируется влияние количества допанта на кристаллическую структуру и свойства полученных составов. Установлено, что замещение в количестве 2.5 % является оптимальным с точки зрения удельной площади поверхности и ширины запрещенной зоны.

В **главе 4** описан цитратно-нитратный синтез полтитанатов калия, представлены полученные результаты и их анализ. Для определения температуры отжига образцов проведен синхронный термический анализ исходных композиций. Исследовано влияние допантов на физико-химические, сорбционные и фотокаталитические свойства полтитанатов калия, полученных методом пиролиза цитратно-нитратных композиций.

Часть 4.2 рассматривает полтитанаты калия, допированные железом с переменным соотношением K_2O-TiO_2 . Изучены особенности фазообразования в системе $K_2O-TiO_2-Fe_2O_3$ и физико-химические и электрические свойства получаемых керамических материалов.

Часть 4.3 обсуждает фазообразование в системе $K_2O-TiO_2-Al_2O_3$ и физико-химические свойства полученных соединений.

В **заключении** сформулированы основные результаты и выводы по работе. Выводы соответствуют сформулированным во введении цели и задачам.

Вместе с тем, при изучении диссертации возникли следующие **замечания**:

1. На с. 27 описывается: «Золь-гель технология объединяет большую группу методов получения материалов, однако во всех из них можно выделить несколько характерных стадий: -гомогенизацию алкоксидов или хлоридов искомым металлов в водной или спиртовой среде»

Стоит заметить, что в золь-гель синтезе используются и другие прекурсоры (напр. пероксокомплексы металлов) и целый ряд органических растворителей.

2. На с. 38 отмечено, что «...в результате происходит образование раствора гидратированного оксида титана». Однако, на схеме синтеза (рис. 8),

ссылка на которую дана в описании метода, указано, что исходный раствор содержит TiOCl_2 . В связи с этим возникает вопрос – по какой схеме реакции образуется оксихлорид титана? И в каком же все-таки виде находится титан – гидратированного оксида или оксихлорида?

3. Под каким углом (углами) регистрировался сигнал в методе фотон-корреляционной спектроскопии?

4. С. 53. «"...вязкость 0.89 сП...". В диссертации более уместно указывать величины в единицах Международной системы единиц (СИ).

5. В обсуждении результатов ПЭМ (рис. 19) упоминается, что внешний диаметр частиц составляет 9-11 нм (кроме составов с хромом), однако не указан внутренний диаметр частиц, хотя, по-видимому, они обладают трубчатой морфологией. Результаты физической сорбции-десорбции азота для этих составов дают средний диаметр пор 11-17 нм (см. табл. 2). То есть, очевидно, что внутренний диаметр трубок меньше размера пор, определенного по методу ВЖН из данных сорбции-десорбции азота. Чем обоснована эта разница? Чем сформированы поры большего размера и какие поры дают вклад в распределение по их размерам? Вносят ли внутренние полости нанотрубок вклад в распределение по размерам?

6. С. 72. На чем основано утверждение в пользу химического характера сорбции, а не физического (электростатического)? Ранее в диссертации было упомянуто именно электростатическое средство катионных форм красителя к отрицательно-заряженной поверхности полученных материалов и, тем самым, обосновано его (метиленового синего) использование в работе.

7. Какой физический смысл имеют отрицательные значения параметра S_i в табл. 8?

8. Соответствует ли потеря массы на кривых ТГ расчётной остаточной массе? Чем обусловлено различие в остаточной массе для образцов с различным содержанием калия?

9. На кривых ДСК следует указывать нулевую (базовую) линию для более наглядного отображения эндо- и экзотермических эффектов.

Вышеприведенные замечания не влияют на общую положительную оценку диссертационной работы.

