



МИНОБРНАУКИ РОССИИ
федеральное государственное автономное
образовательное учреждение высшего образования
«Санкт-Петербургский политехнический
университет Петра Великого»
(ФГАОУ ВО «СПбПУ»)

ИНН 7804040077, ОГРН 1027802505279,
ОКПО 02068574

Политехническая ул., 29, Санкт-Петербург, 195251
тел.: +7(812)297 2095, факс: +7(812)552 6080
office@spbstu.ru

«УТВЕРЖДАЮ»

Проректор по научно-
организационной деятельности
Санкт-Петербургского
политехнического
университета Петра Великого
д.т.н., Ю. С. Клочков



«14» 11 2022г.

ОТЗЫВ ВЕДУЩЕЙ ОРГАНИЗАЦИИ

на диссертацию Морозова Никиты Андреевича «Физико-химическое исследование нанопорошков и керамики на основе полититанатов калия, полученных различными методами», представленную диссертационному совету 24.2.437.03 на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.4 – «Физическая химия».

Актуальность темы диссертационной работы.

Полититанаты калия представляют интерес в виду того, что они могут образовывать как слоистые, так и туннельные структуры со слабосвязанными катионами калия во внутреннем пространстве. Исходя из таких особенностей структуры данные соединения могут применяться в качестве сорбентов как органических, так и неорганических загрязнителей водной среды, а также ионных проводников и ионообменников. Помимо этого, имеются сведения о возможности применения полититанатов щелочных металлов в качестве антифрикционных и армирующих добавок в различные композиты.

Ввиду того, что данные соединения являются производными полупроводникового диоксида титана - широко используемого фотокатализатора - они также проявляют и фотокаталитическую активность в реакциях разложения различных органических «загрязнителей». Известно, что допирование широкозонных полупроводников различными двух- и трехвалентными металлами зачастую позволяет уменьшить ширину запрещенной зоны и, соответственно, сдвинуть край полосы поглощения в область видимого света, что в настоящий момент является актуальной задачей.

Помимо изменения фотоэлектрических характеристик изоморфное замещение титана в титан-кислородных октаэдрах другим металлом будет влиять на размеры межслоевого или туннельного пространства в структуре конечного соединения, что в свою очередь отразится на количестве вакантных позиций в структуре, и, соответственно, величине электрической проводимости.

Получение полтитанатов калия в наноразмерном состоянии (в том числе гидротермальной обработкой порошков прекурсоров) позволяет значительно увеличить площадь удельной поверхности получаемых частиц по сравнению с образцами, полученными другими методами синтеза. Поэтому сравнительное исследование материалов, полученных различными методами синтеза, которому посвящена работа Н.А.Морозова, может дать важные дополнительные сведения, полезные для дальнейшего изучения данного типа материалов.

Таким образом, тема представленной диссертационной работы является актуальной, а выбор объектов и методов исследования – правильным. Полученные результаты и выводы можно считать актуальными, достоверными и обоснованными.

Научная новизна результатов. В работе получены новые керамические материалы в системах K_2O-TiO_2-MeO (Me'_2O_3) где Me =никель и магний, а Me' =алюминий, железо и хром. Автором впервые выполнен синтез порошков прекурсоров методом пиролиза цитратно-нитратных композиций, впервые изучено влияние параметров и методов синтеза на сорбционные и фотокаталитические, а также электрические свойства полученных в рамках исследования материалов.

Теоретическая и практическая значимость. Определены оптимальные условия синтеза новых эффективных сорбентов и фотокатализаторов, а также ионных проводников на основе полтитанатов калия с замещением части атомов титана на атомы других двух- и трехвалентных металлов. Определены и представлены зависимости состав – структура – свойства в заявленных системах.

Дополнительный комментарий. Общий объем диссертационной работы составляет 116 машинописных страниц, включает 39 рисунков и 16 таблиц, список цитируемой литературы насчитывает 171 наименование.

Автореферат достаточно полно отражает основное содержание диссертации.

Количество публикаций в научных изданиях, рекомендованных ВАК 4 и включенных в международные научные базы данных Web of Science и Scopus (1 – Журнал неорганической химии, 1 – Журнал прикладной химии, 2

– Физика и химия стекла). Работа достаточно апробирована на всероссийских научных конференциях.

Работа состоит из введения, четырех глав, заключения (выводов) и списка использованной литературы.

Во **введении** обоснована актуальность темы диссертационной работы, сформулированы цель и основные задачи исследования, дана общая характеристика работы, включая теоретическую и практическую значимость, приведены положения, выносимые на защиту. Представлены данные по апробации результатов диссертационной работы, публикациям и личному вкладу автора.

В **первой главе** приведен обзор литературы, состоящий из 3 разделов и заключения. В первом разделе представлена общая информация о полититанатах калия, их строении и основных структурных особенностях. Во втором разделе приводится информация о свойствах полититанатов калия, исследованных в предыдущие годы. В третьем разделе указаны методы синтеза, применяемые для получения различных форм полититанатов калия, в том числе наноразмерных. В заключении к главе приведены выводы по обзору, сформулированы задачи для дальнейших исследований.

Во **второй главе** содержится методическая часть синтеза изучаемых материалов. Описаны методы исследования и подходы, применяемые в работе. Эта глава состоит из 2 разделов.

В первом разделе содержится информация об особенностях синтеза полититанатов калия методом пиролиза цитратно-нитратных композиций, который применен для данных соединений впервые. Описаны оптимальные условия проведения синтеза и расчет количества топлива-восстановителя – лимонной кислоты. Также дано описание методики совместного осаждения гидроксидов и условия их гидротермальной обработки для получения наноразмерных форм на основе полититаната калия.

Во втором разделе описаны примененные в ходе работы методы исследования: рентгенофазовый анализ, сканирующая электронная микроскопия, совмещенная с микрорентгеноспектральным анализом, просвечивающая электронная микроскопия высокого разрешения, динамическое рассеяние света для определения размера частиц и их дзета-потенциала, низкотемпературная сорбция-десорбция азота, комплексный термический анализ, спектральные методы исследования, электропроводность в широком интервале температур и импедансная спектроскопия.

В **третьей главе** обсуждаются результаты исследования порошков полтитанатов калия, синтезированные методом соосаждения с последующей гидротермальной обработкой.

В разделе 3.1 рассматриваются порошки составов с отношением исходных металлов 2.5 Me : 97.5 Ti, где Me = Ni, Mg, Al, Fe, Cr. Показано, что синтезированные методом соосаждения с последующей гидротермальной обработкой наночастицы полтитанатов калия с замещением 2.5 ат. % титана на алюминий, железо, никель и магний проявляют большую сорбционную емкость по отношению к модельному красителю – метиленовому голубому по сравнению с недопированными частицами, при этом сорбция является лимитирующей стадией и снижает величину фотокатализа.

В разделе 3.2 описаны порошки, полученные соосаждением с последующей гидротермальной обработкой ряда составов с отношением исходных металлов $x \text{ Me} : 100-x \text{ Ti}$, $x = 4, 6, 8, 10$; Me = Ni, Mg. Установлено, что зависимость площади удельной поверхности получаемых гидротермальной обработкой частиц от состава при замещении титана магнием и никелем достигает максимума при замещении 2.5 ат. % допирующего металла.

В **четвертой главе** обсуждаются результаты исследования порошков полтитанатов калия, синтезированных методом пиролиза цитратно-нитратных композиций.

В разделе 4.1 исследованы полученные цитратно-нитратным методом образцы составов, согласно стехиометрии $\text{K}_2\text{Me}^{\text{III}}_{0.3}\text{Ti}_{5.775}\text{O}_{13}$ и $\text{K}_2\text{Me}^{\text{II}}_{0.2}\text{Ti}_{5.925}\text{O}_{13}$, что соответствует замещению 5 ат. % титана, в туннельном гексатитанате калия $\text{K}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$. Показано, что синтезированные методом пиролиза цитратно-нитратных композиций составы, с замещением 5 ат. % титана на исследуемые металлы, проявляют большую фотокаталитическую активность в реакции разложения модельного красителя при облучении видимым светом, включающим ближний УФ, чем составы, полученные гидротермальной обработкой. В зависимости от состава скорость реакции фотокаталитического разложения метиленового голубого составляет от 2.33 до $6.82 \cdot 10^{-3} \text{ мин}^{-1}$.

В разделе 4.2 обсуждаются данные по фазообразованию в системе $\text{K}_2\text{O} - \text{TiO}_2 - \text{Fe}_2\text{O}_3$ и физико-химические исследования полученных соединений.

В разделе 4.3 обсуждаются данные по фазообразованию в системе $\text{K}_2\text{O} - \text{TiO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3$ и физико-химические исследования полученных соединений.

По указанным разделам сделан общий вывод о том, что наилучшей электропроводностью (до $4.75 \times 10^{-3} \text{ См/см}$ при температуре 700 °С)

обладают слоистые титанаты типа лепидокрокита, формирующиеся в системе $K_2O - TiO_2 - Fe_2O_3$ при большом содержании калия состава ($n = 1, 2$). Это допускает их применение в качестве твердых электролитов.

В заключении сделаны основные выводы по результатам проведенных исследований. Полученные выводы соответствуют сформулированным задачам и поставленной цели.

Текст диссертации написан ясным и четким языком. Претензий к оформлению диссертации и автореферата нет. Все основные результаты, полученные различными физико-химическими методами, согласуются друг с другом и с литературными данными.

Результаты работы могут быть рекомендованы для использования в научных организациях и лабораториях, разрабатывающих функциональные материалы для использования в качестве фотокатализаторов и сорбентов.

С результатами работы следует ознакомить исследовательские группы Центра наноматериаловедения Кольского научного центра РАН, сотрудников Института общей и неорганической химии РАН, Санкт-Петербургского государственного университета, Саратовского государственного технического университета им. Ю.А. Гагарина, Челябинского государственного университета, Ивановского государственного химико-технологического университета, Института проблем химической физики РАН и др.

Полученные результаты могут быть использованы при разработке учебных курсов по некоторым разделам современного материаловедения, физической химии и химии твердого тела.

Работа в целом оставляет хорошее впечатление, тем не менее, к автору имеется ряд вопросов, пожеланий и замечаний.

Вопросы и замечания.

1. Какова природа носителей заряда, обуславливающих электрическую проводимость исследованных материалов?
2. Чем обусловлены изломы на температурной зависимости электропроводности для некоторых составов? Сохраняются ли они при измерении проводимости в режиме «нагревание – охлаждение»? Что такое «появление внутренних кислородных дефектов внутри титаната калия» (рис.39 диссертации и рис.15 автореферата) и почему их появление приводит к излому на зависимости $-\lg\sigma = f(1/T)$?
3. Чем обусловлен выбор именно метиленового голубого?
4. Для оценки ширины запрещенной зоны по данным спектроскопии диффузного отражения более правильно использовать построение Тауца. Были ли проведены такие расчеты и наблюдалось ли отличие?

Как указывалось выше, работа в целом оставляет хорошее впечатление и высказанные замечания не нарушают это впечатление.

Заключение. Диссертация Н.А. Морозова «Физико-химическое исследование нанопорошков и керамики на основе полититанатов калия, полученных различными методами» представляет собой законченную научно-исследовательскую работу.

По актуальности решаемых задач, научной новизне и практической значимости основных результатов и выводов рассматриваемая диссертация полностью соответствует паспорту специальности 1.4.4 – «Физическая химия» по п. 3. «Определение термодинамических характеристик процессов на поверхности, установление закономерностей адсорбции на границе раздела фаз и формирования активных центров на таких поверхностях», п. 9. «Связь реакционной способности реагентов с их строением и условиями протекания химической реакции», п. 11. «Физико-химические основы процессов химической технологии и синтеза новых материалов», а также требованиям п. 9 «Положения о порядке присуждения ученых степеней» (постановление Правительства РФ от 24.09.2013 № 842), предъявляемыми к диссертациям на соискание ученой степени кандидата химических наук, а ее автор – Морозов Никита Андреевич – заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.4. – «Физическая химия».

Отзыв ведущей организации на диссертацию Морозова Никиты Андреевича подготовлен д.т.н., профессором Высшей школы физики и технологии материалов (ВШФиТМ) Института материалов, машиностроения и транспорта (ИММиТ) Санкт-Петербургского политехнического университета Петра Великого О.В.Толочко, рассмотрен и утвержден на заседании Академического совета ВШФиТМ ИММиТ 14 ноября 2022 г. (протокол №3).

Проф. ВШФиТМ ИММиТ

д.т.н.

195251 СПб, Политехническая ул.,29,

ХК, каб.54.

tolochko_ov@spbstu.ru

 О.В.Толочко

