

ЗАКЛЮЧЕНИЕ ДИССЕРТАЦИОННОГО СОВЕТА 24.2.437.03, СОЗДАННОГО
НА БАЗЕ ФЕДЕРАЛЬНОГО ГОСУДАРСТВЕННОГО АВТОНОМНОГО
ОБРАЗОВАТЕЛЬНОГО УЧРЕЖДЕНИЯ ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ «ЮЖНО-
УРАЛЬСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ (НАЦИОНАЛЬНЫЙ
ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ)» МИНИСТЕРСТВА НАУКИ И
ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ, ПО ДИССЕРТАЦИИ
НА СОИСКАНИЕ УЧЁНОЙ СТЕПЕНИ КАНДИДАТА НАУК

аттестационное дело № _____

решение диссертационного совета от 14.12.2022 № 40

О присуждении Морозову Никите Андреевичу, гражданину Российской Федерации, ученой степени кандидата химических наук.

Диссертация «Физико-химическое исследование нанопорошков и керамики на основе полититанатов калия, полученных различными методами» по специальности 1.4.4. «Физическая химия» принята к защите 29 сентября 2022 г., протокол заседания №40П, диссертационным советом 24.2.437.03, созданным на базе федерального государственного автономного образовательного учреждения высшего образования «Южно-Уральский государственный университет (национальный исследовательский университет)» Министерства науки и высшего образования Российской Федерации, 454080, г. Челябинск, пр. им. В.И. Ленина, 76, приказ № 105/нк от 11.04.2012.

Соискатель Морозов Никита Андреевич, «08» октября 1993 года рождения, в 2017 г. с отличием окончил магистратуру федерального государственного автономного образовательного учреждения высшего образования «Санкт-Петербургский государственный электротехнический университет «ЛЭТИ» им. В.И. Ульянова (Ленина)» по направлению подготовки 11.04.03 - Конструирование и технология электронных средств. В период с 2017 по 2021 гг. обучался в очной аспирантуре федерального государственного бюджетного учреждения науки Ордена Трудового Красного Знамени Института химии силикатов им. И.В. Гребенщикова Российской академии наук по направлению 04.06.01 – Химические науки, научной специальности 1.4.4 – Физическая химия.

В настоящее время работает младшим научным сотрудником в лаборатории физико-химического конструирования и синтеза функциональных материалов федерального государственного бюджетного учреждения науки Ордена Трудового Красного Знамени Института химии силикатов им. И.В. Гребенщикова Российской академии наук Министерства науки и высшего образования Российской Федерации.

Диссертация выполнена в лаборатории физико-химического конструирования и синтеза функциональных материалов федерального государственного бюджетного учреждения науки Ордена Трудового Красного Знамени Института химии силикатов им. И.В. Гребенщикова Российской академии наук Министерства науки и высшего образования Российской Федерации.

Научный руководитель – кандидат химических наук, старший научный сотрудник лаборатории физико-химического конструирования и синтеза функциональных материалов Синельщикова Ольга Юрьевна, федеральное государственное бюджетное учреждение науки Ордена Трудового Красного Знамени Институт химии силикатов им. И.В. Гребенщикова Российской академии наук.

Официальные оппоненты:

Гороховский Александр Владиленович, доктор химических наук, профессор, заведующий кафедрой "Химия и химическая технология материалов", Саратовский государственный технический университет им. Ю.А. Гагарина,

Мартаков Илья Сергеевич, кандидат химических наук, старший научный сотрудник лаборатории ультрадисперсных систем Института химии Федерального исследовательского центра «Коми научный центр Уральского отделения РАН»,

дали положительные отзывы о диссертации.

Ведущая организация – федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Санкт-Петербургский политехнический университет Петра Великого», г. Санкт-Петербург, в своем положительном отзыве, подписанном Толочко Олегом Викторовичем, доктором технических наук, профессором Высшей школы физики и технологий материалов Института машиностроения, материалов и транспорта и утвержденном проректором по научно-организационной деятельности, доктором технических наук, доцентом Юрием Сергеевичем Ключковым, указала, что диссертационная работа Морозова Н.А. 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 присуждении учёных степеней» постановления Правительства РФ от 24.09.2013 № 842, предъявляемым к диссертациям на соискание ученой степени кандидата химических наук.

Соискатель имеет 26 опубликованных работ, в том числе по теме диссертации опубликовано 13 работ, из них в рецензируемых научных изданиях опубликовано 4 статьи:

1. Морозов, Н.А. Влияние методов синтеза на фотокаталитические и сорбционные свойства полтитанатов калия, допированных ионами двух- и трехвалентных металлов / Н.А. Морозов, О.Ю. Синельщикова, Н.В. Беспрозванных, Т.П. Масленникова // Журнал неорганической химии. – 2020. – Т.65. – № 8. – С. 1019-1026 (8 с./4 с.).

2. Беспрозванных, Н.В. Синтез и физико-химические свойства сложных оксидов $K_2Me_xTi_{8-x}O_{16}$ (Me=Mg, Ni, Al) со структурой типа голландита / Н.В. Беспрозванных, О.Ю. Синельщикова, Н.А. Морозов, С.К. Кучаева, А.Ю. Постнов // Журнал прикладной химии. – 2020. – Т.93. – Вып.8. – С. 1098-1104 (7 с./3 с.).

3. Морозов, Н.А. Цитратно-нитратный синтез и электрофизические свойства керамики в системе $K_2O-TiO_2-Fe_2O_3$ / Н.А. Морозов, О.Ю. Синельщикова, Н.В. Беспрозванных, В.Л. Уголков // Физика и химия стекла. – 2021. – Т.47. – №.5. – С. 561-571 (11 с./6 с.).

4. Морозов, Н.А. Синтез методом пиролиза и электрофизические свойства керамики на основе системы $K_2O-TiO_2-Al_2O_3$ / Н.А. Морозов, О.Ю. Синельщикова, Н.В. Беспрозванных // Физика и химия стекла. – 2021. – Т. 47. – № 6. – С. 673-677 (5 с./3 с.).

На автореферат диссертации поступило 4 отзыва, все положительные:

1. **Асадуллин Фанур Фаритович**, доктор физико-математических наук, профессор, заведующий кафедрой «Физика и автоматизация технологических процессов и производств» Сыктывкарского лесного института (филиала) федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Санкт-Петербургский государственный лесотехнический университет имени С.М. Кирова». Замечания и вопросы: 1) Чем обусловлен выбор метиленового синего в качестве примера изучения сорбционных и фотокаталитических свойств

полититанатов калия? 2) Обладают ли исследуемые составы селективность в отношении органических красителей?

2. **Пантелеев Игорь Борисович**, доктор технических наук, профессор, заведующий кафедрой химической технологии тугоплавких неметаллических и силикатных материалов федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Санкт-Петербургский государственный технологический институт (технический университет)». Замечания и вопросы: 1) Состав конечного продукта сложный, каким образом в случае использования метода соосаждения с последующей гидротермальной обработкой автор добивается одновременного осаждения всех компонентов. 2) В выводах по работе автор утверждает, «что образцы, синтезированные методом пиролиза, проявляют большую фотокаталитическую активность ... по сравнению с наночастицами, формирующимися в гидротермальных условиях». То есть сравниваются свои же продукты. А как по сравнению с другими, хорошо известными фотокатализаторами?

3. **Альмяшев Вячеслав Исхакович**, кандидат химических наук, начальник отдела исследований тяжелых аварий Федеральное государственное унитарное предприятие «Научно-исследовательский технологический институт имени А.П. Александрова». Замечания и вопросы: 1) Из текста автореферата не совсем ясно в каком концентрационном диапазоне и с каким шагом проводились замещения допирующими компонентами (фигурируют цифры 2,5 и 5 ат. %)? 2) Приведена скорость реакции фотокаталитического разложения метиленового голубого для допированных составов, полученных методом пиролиза цитратно-нитратных композиций. Указано, что она выше, чем для чистого полититаната и для гидротермально синтезированных образцов. Но сами эти скорости реакции не приведены, что не позволяет провести количественное сравнение. 3) На стр. 6, видимо, опечатка в формуле $K_2Me^{II}_{0.2}Ti_{5.925}O_{13}$ (не соблюдается принцип электронейтральности). 4) На стр. 9 автореферата указано, что выбор температуры синтеза был осуществлен экспериментально, так как при этой температуре происходит полное выгорание органической составляющей ксерогеля и полная кристаллизация композиции. Что автор понимает под полной кристаллизацией? Каким образом это отслеживалось? 5) На рисунке 15 приведены температурные зависимости проводимости для ряда составов от гексатитаната калия до голландита. Отмечается, что голландит имеет наименьшую проводимость, а гексатитанат наибольшую. Но при этом не наблюдается последовательного изменения проводимости в ряду изменения стехиометрического отношения исходных оксидов. Так, состав 4 ближе к

чистому голладиту, состав 6 проявляет характер проводимости, близкой к однофазному гексатитанату, а 3 состав вообще выбивается по характеру зависимости из всех приведенных и имеет очень большой разброс данных. При этом перегиб наблюдается при одной и той же температуре для всех исследованных составов. Чем может автор объяснить эти особенности?

4. **Тупик Виктор Анатольевич**, доктор технических наук, заведующий кафедрой микрорадиоэлектроники и технологии радиоаппаратуры федерального государственного автономного образовательного учреждения высшего образования «Санкт-Петербургский государственный электротехнический университет «ЛЭТИ» им. В.И. Ульянова (Ленина)». Замечания и вопросы: замечаний нет.

Выбор официальных оппонентов обосновывается наличием у оппонентов публикаций по теме диссертационного исследования, высоким уровнем компетентности в данной области исследований и способностью определить научную новизну и практическую ценность диссертации.

Выбор ведущей организации обосновывается наличием компетентных специалистов, а также тем, что одно из основных направлений научно-исследовательской деятельности соответствует тематике диссертации Морозова Никиты Андреевича, что подтверждается публикациями.

Диссертационный совет отмечает, что на основании выполненных соискателем исследований:

Впервые **установлена** взаимосвязь значения удельной поверхности наночастиц полититанатов калия, полученных из совместноосажденных гидроксидов различных двух-, трехвалентных металлов и титана методом гидротермальной обработки с их составом. **Показано**, что данные наночастицы проявляют высокую сорбционную ёмкость по отношению к метиленовому голубому – до 124 ± 3 мг/г. **Получено** экспериментальное подтверждение тезиса о том, что процесс адсорбции протекает в первые 15 минут взаимодействия, а затем наблюдается внутричастичная диффузия красителя, что согласуется с моделью, предложенной Вебером и Моррисом, Маккеем и Путсом.

Доказано, что процесс адсорбции молекул метиленового голубого, на поверхности частиц, полученных гидротермальной обработкой совместноосажденных гидроксидов, протекает согласно модели Ленгмюра, что подразумевает их монослойное заполнение.

Выявлено, что при введении 2,5 ат.% никеля происходит увеличение максимальной сорбционной емкости по отношению к модельному

красителю, примерно, на 23% по отношению к исходным недопированным калиевым полтитанатным нанотрубкам.

Экспериментально **показана** и **доказана** бóльшая фотокаталитическая активность в реакции разложения метиленового голубого полтитанатов, полученных методом пиролиза цитратно-нитратных композиций (константа скорости реакции в зависимости от состава $k = 2,33\text{--}6,82 \cdot 10^{-3} \text{ мин}^{-1}$) по сравнению с аналогичными составами, синтезированными гидротермальной обработкой совместноосажденных гидроксидов.

Продемонстрировано, что методом сжигания в системе $\text{K}_2\text{O}\text{--TiO}_2\text{--Fe}_2\text{O}_3$ формируются слоистые полтитанаты калия со структурой типа лепидокрокита, которые проявляют среди рассмотренных в данной системе образцов наилучшие электропроводящие свойства (до $4,75 \times 10^{-3} \text{ См/см}$ при температуре $700 \text{ }^\circ\text{C}$).

Теоретическая значимость исследования обоснована тем, что впервые **установлена** взаимосвязь между составом, методом синтеза и фотокаталитическими, сорбционными и электропроводящими свойствами рассмотренных материалов.

Применительно к проблематике диссертации результативно использованы различные взаимодополняющие методы физико-химического исследования: рентгенофазовый анализ, сканирующая электронная микроскопия, совмещенная с микрорентгеноспектральным анализом, комплексный термический анализ, низкотемпературная сорбция-десорбция азота, спектрофотометрия, измерение величины электрического сопротивления в широком интервале температур, а также импедансная спектроскопия.

Изложены данные по фазообразованию в богатой титаном области систем $\text{K}_2\text{O}\text{--TiO}_2\text{--Al}_2\text{O}_3$ и $\text{K}_2\text{O}\text{--TiO}_2\text{--Fe}_2\text{O}_3$ при использовании цитратно-нитратного метода синтеза. **Доказано**, что при введении алюминия не формируются слоистые полтитанаты, в том числе, со структурой лепидокрокита.

Значение полученных соискателем результатов исследования для практики подтверждается тем, что **предложены** и **определены** оптимальные параметры синтеза (температура и длительность термообработки) полтитанатов калия методом пиролиза цитратно-нитратных композиций.

Изучены электропроводящие свойства в широком интервале температур для составов, формирующихся в системах $\text{K}_2\text{O}\text{--TiO}_2\text{--Al}_2\text{O}_3$ и $\text{K}_2\text{O}\text{--TiO}_2\text{--Fe}_2\text{O}_3$, а также фотокаталитические свойства полтитанатов калия различного состава.

Определено оптимальное количество вводимых двухвалентных металлов (Ni и Mg), необходимое для увеличения сорбционной ёмкости в отношении органического красителя, по сравнению с исходными наноразмерными формами полититанатов. Это важно для разработки на их основе новых сорбентов повышенной эффективности.

Установлена согласованность экспериментальных данных, представленных в диссертационной работе, с современными представлениями физической химии о связи состава и структурных особенностей материала с его физико-химическими свойствами. При разработке фотокатализаторов и экспериментов по оценке их эффективности **идея** о физико-химическом механизме фотокаталитического разложения **базируется** на современных представлениях, имеющихся в литературе по теме диссертации.

Достоверность полученных результатов основана на применении известных современных взаимодополняющих физико-химических методов исследования, а также на обсуждении установленных закономерностей в ходе тематических российских и международных научных мероприятий и в публикациях в рецензируемых научных журналах.

Результаты получены с применением современного высокотехнологичного поверенного оборудования Института химии силикатов им. И.В. Гребенщикова РАН (ИХС РАН, г. Санкт-Петербург), совместной Междисциплинарной лабораторией природных и техногенных объектов ИХС РАН и ИГГД РАН (г. Санкт-Петербург), а также АО «КОНЦЕРН «ЦНИИ «ЭЛЕКТРОПРИБОР» (г. Санкт-Петербург), что подтверждает их достоверность.

Выводы обоснованы и экспериментально подтверждены в диссертационной работе, они согласуются с современными принципами и представлениями физической химии и имеющимися литературными данными.

Личный вклад соискателя состоит в том, что им совместно с научным руководителем сформулированы цели и задачи работы. Соискателем единолично выполнен анализ данных, представленных в литературных источниках. Проведены основные экспериментальные исследования сорбционных, фотокаталитических и электропроводящих свойств, а также осуществлена обработка полученных результатов и их интерпретация. Промежуточные результаты работ по теме диссертации обсуждались и публиковались совместно с коллективом авторов.

Диссертация охватывает основные вопросы поставленной научной задачи и соответствует критерию внутреннего единства, что подтверждается

наличием последовательного плана исследования, основной идейной линии, и взаимосвязи выводов с целью работы.

По своему содержанию диссертация Морозова Никиты Андреевича отвечает паспорту специальности 1.4.4. – Физическая химия:

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.

В ходе защиты диссертации были высказаны следующие критические замечания и вопросы.

1. Какова теоретическая и практическая значимость Вашей работы?

2. Наблюдали ли Вы возрастание электронной проводимости при внедрении других элементов в структуру ваших соединений?

3. Как вы готовили образцы для измерения проводимости. Ваши наноструктуры имеют сильную анизотропию, соотношение диаметра к длине более 10. От того как вы их сформируете будет зависеть проводимость.

4. Каковы перспективы практического применения Ваших методов синтеза. С точки зрения, например, удовлетворения объемов требуемых для каких-то решений практических задач.

5. Можете ли вы оценить экспериментальную точность определения константы скорости?

6. Есть ли взаимосвязь величины удельной поверхности с тем, что вы замещаете титан разным количеством другого металла?

7. Возможно ли заменить в ваших нанотрубках калий на литий?

Соискатель Морозов Н.А. ответил на задаваемые ему в ходе заседания вопросы и привел следующую аргументацию:

1. Теоретическая и практическая значимость состоит в том, что мы показываем в своей работе оптимальное количество необходимого замещающего титан металла, в данном случае никеля, для получения максимальной удельной поверхности в рассматриваемых материалах и показываем в каких случаях наблюдается больший фотокаталитический и сорбционный эффекты. То есть для получения новых фотокатализаторов, которые будут работать при видимом свете.

2. Мы в своей работе не разделяли вклад электронной и ионной составляющей, но безусловно больший вклад имеет ионная составляющая, основными переносчиками заряда являются ионы калия внутри структуры.

3. Для образцов полученных гидротермальной обработкой мы не получали керамических образцов, потому что при термической обработке они потеряют наноразмерную форму, они начинают кристаллизоваться в один из титанатов.

4. Что касается метода пиролиза цитратно-нитратных композиций, там все будет зависеть от печей, потому что синтез достаточно быстро проходит по времени. Необходимо соответствующие растворы осадить, высушить и сжечь их. Синтез выполняется за сутки, я не вижу каких-то технических сложностей для масштабирования.

5. Необходимо произвести соответствующие расчеты, сейчас пока не могу ответить на этот вопрос.

6. Мы видим связь с тем, что удельная поверхность увеличивается и в том числе сорбционные свойства тоже возрастают. Сорбцию мы напрямую связываем с удельной поверхностью. Чем больше площадь, тем лучше сорбирует образец. И мы выделили величину, 2,5 атомных процента, которая ее и увеличивает больше всего.

7. Есть аналогичные работы, где используют в качестве реакционной среды не КОН, а LiOH. Там отличаются условия синтеза, но такие работы есть. Но я не могу ответить, что там формируется в итоге.

Диссертационный совет пришел к выводу о том, что диссертация представляет собой законченную научно-квалификационную работу, в которой содержится научно обоснованное решение важной проблемы физической химии – установление физико-химических закономерностей, между составом частиц полититанатов калия, с замещением частиц титана рядом двух-, трехвалентных металлов, различной морфологии и их фотокаталитическими, а также сорбционными свойствами. Это необходимо для создания новых функциональных материалов на основе полититанатов калия, в том числе более эффективных сорбентов и фотокатализаторов разложения катионных органических красителей. Диссертация отвечает квалификационным требованиям, установленным в п.9 «Положения о присуждении ученых степеней», утвержденного постановлением Правительства Российской Федерации от 24 сентября 2013 г. № 842, а ее автор, Морозов Никита Андреевич, заслуживает присуждения ему ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.4 Физическая химия.

На заседании 14 декабря 2022 г. диссертационный совет принял решение за разработку новых функциональных материалов на основе полититанатов калия, проявляющих высокие сорбционные и фотокаталитические характеристики присудить Морозову Никите Андреевичу ученую степень кандидата химических наук.

При проведении тайного голосования диссертационный совет в количестве 23 человек, из них 7 докторов наук по специальности рассматриваемой диссертации, участвовавших в заседании, из 34 человек, входящих в состав совета, дополнительно введены на разовую защиту 0 человек, проголосовали: за 23, против «нет», недействительных бюллетеней «нет».

Председатель диссертационного совета
24.2.437.03



Д.А. Винник

Ученый секретарь диссертационного совета
24.2.437.03

С.А. Созыкин

14.12.2022 г.