

ЗАКЛЮЧЕНИЕ ДИССЕРТАЦИОННОГО СОВЕТА Д 212.298.04,  
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 15.05.2019 № 27.

О присуждении Морозову Роману Сергеевичу, гражданину Российской Федерации, ученой степени кандидата химических наук.

Диссертация «Свойства и модификация поверхности микропористых сферических частиц  $TiO_2$  и  $SiO_2-TiO_2$ , полученных пероксидным методом» по специальности 02.00.04 – Физическая химия принята к защите 27 февраля 2019 г., (протокол №27П) диссертационным советом Д 212.298.04, 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, д. 76, приказ Министерство образования и науки Российской Федерации № 105/нк от 11.04.2012.

Соискатель, Морозов Роман Сергеевич, 1984 года рождения, в 2006 году окончил Государственное образовательное учреждение высшего профессионального образования «Челябинский государственный университет» по направлению «Химия». В 2017г. соискатель окончил очную аспирантуру при кафедре экологии и химической технологии Федерального государственного автономного образовательного учреждения высшего образования «Южно-Уральский государственный университет (национальный исследовательский университет)». Соискатель работает инженером-исследователем НОЦ «Нанотехнологии» в Федеральном государственном автономном образовательном учреждении высшего образования «Южно-Уральский государственный университет (национальный исследовательский университет)».

Диссертация выполнена на кафедре экологии и химической технологии Федерального государственного автономного образовательного учреждения высшего образования «Южно-Уральский государственный университет (национальный исследовательский университет)».

Научный руководитель - доктор химических наук Авдин Вячеслав Викторович, доцент, заведующий кафедрой экологии и химической технологии, декан Химического факультета Института естественных и точных наук, директор НОЦ «Нанотехнологии» Федерального государственного автономного образовательного учреждения высшего образования «Южно-Уральский государственный университет (национальный исследовательский университет)».

Официальные оппоненты:

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»;

Кривошапкин Павел Васильевич, кандидат химических наук, доцент, директор научно-образовательного центра химического инжиниринга и биотехнологий Федерального государственного автономного образовательного учреждения высшего образования «Санкт-Петербургский национальный исследовательский университет информационных технологий, механики и оптики».

Ведущая организация – Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт химии твердого тела УрО РАН, г. Екатеринбург, в своем положительном отзыве, подписанном Евгением Валентиновичем Поляковым, доктором химических наук, заместителем директора по научной работе, заведующим лабораторией физико-химических методов анализа Федерального государственного бюджетного учреждения науки Институт химии твердого тела УрО РАН, и утвержденном директором Федерального государственного бюджетного учреждения науки Институт химии твердого тела УрО РАН Кузнецовым Михаилом Владимировичем, указала, что диссертационная работа Романа Сергеевича Морозова «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 ученых степеней», утвержденного Постановлением Правительства РФ от 24.09.2013 г. №842 с изменениями от 21 апреля 2016 г. №335, а ее автор, Роман Сергеевич Морозов заслуживает присуждения ему

ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.04 – Физическая химия. Отзыв заслушан и одобрен на научном семинаре лаборатории Физико-химических методов анализа Федерального государственного бюджетного учреждения науки Институт химии твердого тела УрО РАН, протокол №3 от 26.03.2019г.

Соискатель имеет 12 опубликованных работ, в том числе по теме диссертации опубликовано 12 работ, из них в рецензируемых научных изданиях опубликовано 3 работы, в том числе 2 работы опубликованы в изданиях, входящих в международные реферативные базы данных Web of Science и Scopus. В диссертации отсутствуют недостоверные сведения об опубликованных соискателем ученой степени работах. Наиболее значимые научные труды соискателя по теме диссертации:

1. Morozov, R. Peroxo method for preparation of composite silica-titania spheres / R. Morozov, I. Krivtsov, V. Avdin, Z. Amghouz, S. A. Khainakov, J. R. García // *J. Non. Cryst. Solids*, 2016. – V. 435. – P. 8–16.

2. Morozov, R. Microporous composite SiO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub> spheres prepared via the peroxy route: Lead(II) removal in aqueous media / R. Morozov, I. Krivtsov, V. Avdin, Z. Amghouz, A. Gorshkov, E. Pushkova, O. Bol'shakov, A. Bulanova., M. Ilkaeva // *J. Non. Cryst. Solids*, 2018. – V. 497. – P. 71–81.

3. Morozov, R. S. Modification with amino groups of composite SiO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub> and pure TiO<sub>2</sub> spheres prepared via the peroxy route / R.S. Morozov, V.V. Avdin, I.V. Krivtsov, A.A. Gorshkov, A.V. Urzhumova, A.V. Osinskaya, D.S. Yuzhalkin // *Вестник Южно-Уральского государственного университета. Серия «Химия»*, 2018. – Т. 10. – №3. – С. 24–36.

На диссертацию и автореферат поступило 6 отзывов (все положительные). Отзыв доктора химических наук, профессора, профессора кафедры «Химия и биотехнология» Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Пермский национальный исследовательский политехнический университет», Вольхина Владимира Васильевича. Отзыв положительный, есть 3 вопроса. Первый: при синтезе смешанного оксида SiO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub>, характеризующегося наличием связей Si-O-Ti, могут формироваться полиэдры с разными координационными числами – 4 для Si и 6 для Ti и структура смешанного оксида должна зависеть от соотношения Si:Ti в его составе. Как оптимизировали соотношение состава Si:Ti в составе смешанного оксида и как это соотношение отражается на поверхностных свойствах синтезируемых материалов? Второй: при обсуждении термического эффекта

кристаллизации  $\text{TiO}_2$  ( $657^\circ\text{C}$ ) сделано заключение, что «атомы титана распределены в силикатной матрице, образуют с кремнием связи Si-O-Ti и поэтому испытывают пространственные затруднения в фазовых переходах». Возникает вопрос: какие фазы в такой структуре могут испытывать фазовые переходы? Третий: при обосновании актуальности работы не отражена необходимость создания сорбента для ионов  $\text{Pb}^{2+}$ . С чем связана задача изучить закономерности адсорбции ионов  $\text{Pb}^{2+}$  на границе раздела поверхности пористых микросфер  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$  и водных растворов свинца (II)?

Отзыв доктора химических наук, профессора, заведующего лабораторией №3-6, Федерального государственного бюджетного учреждения науки «Институт химии растворов им. Г.А. Крестова» РАН, Агафонова Александра Викторовича и кандидата химических наук, младшего научного сотрудника лаборатории №3-6 Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института химии растворов Г.А. Крестова РАН, Кусовой Татьяны Викторовны. Отзыв положительный, есть 2 вопроса. Первый: какие преимущества дает разработанный метод перед традиционными, например, если получить сферы  $\text{SiO}_2$  методом Штобера и покрыть их слоем гидролитического диоксида титана, то будут ли такие материалы отличаться от полученных пероксидным методом? Второй: возможно ли получить пористые материалы на основе  $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$  путем воздействия на них раствора плавиковой кислоты и будут ли такие материалы перспективны для использования в качестве сорбентов?

Отзыв доктора химических наук, профессора, заведующего лабораторией приготовления катализаторов Института нефтехимии и катализа – обособленного структурного подразделения Федерального государственного бюджетного научного учреждения Уфимского федерального исследовательского центра Российской академии наук, Кутепова Бориса Ивановича, отзыв положительный, есть 3 вопроса. Первый: на стр. 3 автореферата написано: «Сферическая морфология частиц важна в потоковых процессах, она обеспечивает ламинарное течение потока и позволяет более четко контролировать режимы процесса». Во-первых неудачное выражение «потоковые процессы», во-вторых ламинарное течение потока не всегда выгодно, поэтому нужно конкретизировать о каких системах идет речь. Второй: на той же странице написано: «Эффективность применения материала зависит от контроля свойств на наноуровне». Эффективность применения материалов зависит не от контроля, а от регулирования их свойств. Третий: на стр. 5 написана фраза: «Показано, что пероксидный метод является наиболее экологичной

и энергоэффективной альтернативой методам, используемым в настоящее время...». Вряд ли альтернатива бывает экологичной и энергоэффективной.

Отзыв доктора химических наук, профессора, главного научного сотрудника Института химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И.В.Тананаева Кольского научного центра РАН, Печенюк Софии Ивановны и заведующего лабораторией физико-химических методов анализа Института химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И.В.Тананаева Кольского научного центра РАН, Семушина Василия Владимировича, отзыв положительный есть одно замечание: вывод о перспективности изученных материалов как адсорбентов кажется недостаточно обоснованным, так как изучение адсорбции только свинца (II) недостаточно полно характеризует сорбционные свойства полученных материалов.

Отзыв доктора химических наук, профессора, заведующего кафедрой химической технологии и вычислительной химии Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Челябинский государственный университет», Толчева Александра Васильевича, отзыв положительный, есть одно замечание. Фраза в подписи к рис. 5 автореферата «графики рентгеновской дифракции...» не совсем точно отображает содержимое самого рисунка, кроме того на рис. 6 приведены не фотографии сферических частиц, а их электронно-микроскопические изображения.

Отзыв кандидата химических наук, директора института естественных наук и математики Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Курганский государственный университет», Шарова Артёма Владимировича, отзыв положительный, есть 4 вопроса. Первый: кинетические кривые адсорбции свинца получали по методу одной или нескольких навесок. Из данных автореферата возникает ощущение, что эксперимент ставился по методу одной навески и после отбора пробы объем раствора каждые 15 минут уменьшается, что ведет к неправильной интерпретации результатов. Второй: из данных работы следует, что режим прокаливания пористого оксида в целом позволяет регулировать его сорбционные свойства. Но при рассмотрении данных для  $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$  в таблице 2, на рисунке 9 и в таблице 3 возникает вопрос: почему при отсутствии мезопор и близких значениях  $V_{\text{микро}}$  и  $S_{\text{уд}}$  для  $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$  при  $50^\circ\text{C}$  и  $400^\circ\text{C}$  так сильно различается их адсорбционная емкость на 1г. и  $1\text{м}^2$ ? Третий: на рисунке 10, возможно, стоило показать тонкую структуру полос 2930, 2864, 1647, 1565, 1217, 1129,  $1032\text{ см}^{-1}$  в увеличенном масштабе, возможности ИК-Фурье спектроскопии

позволяют это сделать. В представленном масштабе наличие полос 2864, 1565, 1217  $\text{см}^{-1}$  не очевидно, а анализ спектров в области 3300  $\text{см}^{-1}$ , возможно позволил бы идентифицировать полосы ковалентных колебаний первичных аминогрупп. Четвертый: насколько точным, является определение количества аминного азота по потере массы выше 250°C? Ведь в этой области возможным является и удаление гидроксильного покрова, количество которого зависит от количества привитого аминопропила. А какой считали формулу удаляемой органической компоненты? При атоме кремния привитого аминопропилтриметоксисилана она содержала метокси-группы, гидроксильные группы или кислородные мостики?

Выбор официальных оппонентов и ведущей организации обосновывается тем, что оппоненты и ведущая организация являются специалистами, работающими в области, близкой к теме диссертации, что подтверждается их публикациями.

Диссертационный совет отмечает, что на основании выполненных соискателем исследований:

разработан новый пероксидный метод получения микросферических частиц  $\text{TiO}_2$  и  $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$ , использующий в качестве прекурсора титана его водорастворимый пероксокомплекс, который может быть получен из неорганических солей.

предложена процедура 30-кратного увеличения удельной поверхности микросферических частиц  $\text{TiO}_2$  и  $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$  заключающаяся в кипячении с обратным холодильником в водно-спиртовом растворе.

определены адсорбционные свойства полученных материалов и возможность модификации их поверхности аминогруппами.

Теоретическая значимость исследования обоснована тем, что:

доказана возможность получения микросферических частиц  $\text{TiO}_2$  и  $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$  без применения алкоксидов титана.

изложен механизм образования микросферических частиц  $\text{TiO}_2$  и  $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$  в водно-спиртовом растворе.

раскрыт механизм формирования микропористой структуры материалов в процессе кипячения с обратным холодильником.

изучены закономерности процесса адсорбции ионов  $\text{Pb}^{2+}$  на границе раздела поверхности пористых микросфер  $\text{TiO}_2$  и  $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$  и водных растворов свинца(II).

Применительно к проблематике диссертации результативно (эффективно, то есть с получением обладающих новизной результатов):

изучены физико-химические свойства микросферических частиц  $\text{TiO}_2$  и смешанного оксида  $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$  в зависимости от условий получения

с использованием водного раствора пероксокомплекса титана в качестве прекурсора.

изучены процессы бестемплатного увеличения удельной поверхности оксидных материалов в процессе кипячения с обратным холодильником.

изучено влияние температуры прокаливания на морфологию, пористую структуру и фазовый состав материалов.

изложены закономерности адсорбции ионов свинца(II) из водных растворов на поверхности микросферических частиц  $TiO_2$  и  $SiO_2-TiO_2$  и процессы модификации их поверхности аминогруппами.

Значение полученных соискателем результатов исследования для практики подтверждается тем, что:

разработан метод синтеза микросферических частиц  $TiO_2$  и  $SiO_2-TiO_2$  с развитой поверхностью, который является более экологичным и энергоэффективным по сравнению с применяемыми в настоящее время методами, так как не использует дорогостоящие, токсичные и требующие особых условий хранения алкоксиды титана и структуронаправляющие агенты-темплаты.

получены оксидные материалы, которые являются перспективными адсорбентами с адсорбционными ёмкостями, достигающими 300 мг/г по отношению к ионам  $Pb^{2+}$ .

Оценка достоверности результатов исследования выявила:

для экспериментальных работ было получено не менее трех параллелей образцов, отличающихся высокой воспроизводимостью своих характеристик, результаты измерений были получены на современном оборудовании.

теоретические модели, построенные на хорошо воспроизводимой экспериментальной информации, согласуются с литературными данными.

идея базируется на анализе полученных практических данных и теоретических моделях.

Личный вклад соискателя состоит в:

обзоре литературных источников, получении материалов и подборе условий синтеза, проведении основной части физико-химических исследований (кроме РФЭС) и обработке полученных результатов, обсуждении результатов и участии в написании научных статей, выполнении докладов на конференциях, в том числе на английском языке.

Диссертационный совет пришел к выводу о том, что диссертация представляет собой законченную научно-квалификационную работу, в которой содержится научно-обоснованное решение важных проблем физической химии – определение закономерностей формирования микрочастиц  $TiO_2$  и смешанного оксида  $SiO_2-TiO_2$  при использовании

пероксидного метода, фазовых переходов в структуре ксерогелей  $\text{TiO}_2$  и  $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$  при нагревании, адсорбционных процессов на поверхности полученных материалов и модификации поверхности данных соединений функциональными группами. По своему содержанию диссертация отвечает паспорту специальности 02.00.04 – Физическая химия в областях исследования п.2 (изучение термодинамики фазовых превращений и фазовых переходов) и п.3 (установление закономерностей адсорбции на границе раздела фаз и формирования активных центров на таких поверхностях).

На заседании 15 мая 2019 г. диссертационный совет принял решение присудить Морозову Роману Сергеевичу ученую степень кандидата химических наук. При проведении тайного голосования диссертационный совет в количестве 23 человек, из них 5 докторов наук по специальности рассматриваемой диссертации, участвовавших в заседании, из 30 человек, входящих в состав совета, дополнительно введены на разовую защиту 0 человек, проголосовали: «за» – 22 , «против» – нет, недействительных бюллетеней – 1.

Председатель диссертационного совета



*[Handwritten signature]*

Г.П. Вяткин

Ученый секретарь диссертационного совета

*[Handwritten signature]*

С.И. Морозов

Дата оформления заключения «15» мая 2019 г.