

ОТЗЫВ НА АВТОРЕФЕРАТ ДИССЕРТАЦИИ

Уткиной Татьяны Дмитриевны

«Исследование процессов гидратации и протонирования
наноструктурированных слоистых оксидов
методами термического анализа и калориметрии»,

представленной на соискание учёной степени кандидата химических наук
по специальности 02.00.04 — физическая химия

В работе экспериментально исследованы физико-химические превращения слоистых перовскитоподобных титанатов $(\text{Li}, \text{Na}, \text{K})_2(\text{La}, \text{Nd})_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$, протекающие в водном растворе и во влажной атмосфере. Широкие возможности использования данных соединений в катализе, электронике и энергетике предопределяют актуальность и практическую значимость изучения их свойств в рабочих условиях.

Установлены химический состав и структура продуктов гидратации всех соединений из ряда $(\text{Li}, \text{Na}, \text{K})_2(\text{La}, \text{Nd})_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$ в равновесных условиях из жидкой фазы. Показано, что на характер равновесной жидкофазной гидратации оказывает влияние размер межслоевого катиона. В случае калиевых титанатов процесс включает две стадии: интеркаляцию воды с расширением межслоевого пространства и последующее замещение катионов щелочного металла протонами, — тогда как у натриевых титанатов стадия интеркаляции отсутствует в связи с недостаточной высотой межслоевого пространства, а у литиевых титанатов существенно подавлена также и стадия замещения.

Описана эволюция состава и структуры калий-неодимового титаната $\text{K}_2\text{Nd}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$ при контакте с водой в динамических условиях. Продемонстрирована устойчивость образующихся фаз к дальнейшему воздействию воды как из жидкой, так и из газовой фазы.

Показано, что при взаимодействии калий-неодимового титаната с атмосферной влагой происходит не только интеркаляция воды в межслоевое пространство, но и замещение катионов калия протонами с выходом гидроксида калия на поверхность. Выделены интервалы значений относительной влажности, соответствующие этим процессам.

Определены тепловые эффекты десорбции и деинтеркаляции воды из гидратированных калиевых титанатов, а также структура продуктов дегидратации.

Представленные данные о структурных превращениях слоистых перовскитоподобных титанатов под действием воды, а также предложенные схемы протекающих процессов обладают научной новизной и теоретической значимостью. Сведения об устойчивости исследованных материалов в условиях, характерных для эксплуатации катализаторов, фотоэлементов и других промышленных изделий, представляют интерес с точки зрения практического использования перовскитов и подобных им соединений.

О достоверности полученных результатов свидетельствует использование широкого спектра современных методов анализа, результаты которых согласуются друг с другом. Так, выводы о последовательном удалении адсорбционной, интеркаляционной и конституционной воды при нагревании гидратированных калиевых титанатов, сделанные на основании анализа термическими методами, подтверждаются данными высокотемпературной рентгеновской дифракции. Отнесение медленной и быстрой составляющих парофазной гидратации к интеркаляции и ионному обмену на основании динамического сорбционного анализа согласуется с данными термогравиметрии.

По работе имеются следующие вопросы и замечания:

1. В п. 4.3.1 и 4.3.5 диссертации отмечено сходство состава (в частности, степени ионного обмена) и структуры гидратированных калий-неодимовых титанатов, полученных в равновесных условиях при 14-дневной выдержке и в динамических условиях после промывки 1 л воды (фаза I). Как автор объясняет различие энтальпий десорбции воды из этих образцов ((147 ± 22) и (78 ± 8) кДж/моль соответственно)?

2. В п. 4.3.5 диссертации более активное протекание интеркаляции в динамических условиях по сравнению с равновесными объяснено сдвигом равновесия в сторону продуктов реакции за счёт непрерывного промывания образца водой. Такое объяснение представляется сомнительным, поскольку промывка не способствует ни увеличению концентрации исходного реагента (воды), ни удалению низкомолекулярного продукта реакции (ввиду отсутствия такового). Можно предложить альтернативное объяснение: непрерывная промывка способствует удалению гидроксида калия, образующегося в результате ионного обмена, и поддержанию нейтральной величины pH, что может быть выгодно для протекания интеркаляции.

3. Каким образом рассчитывали состав образцов, гидратированных во влажной атмосфере (п. 4.4.1.5 и 4.4.2.2 диссертации)? Формула (7), приведённая в п. 3.3.3 диссертации, вряд ли применима в этом случае, поскольку она предполагает удаление замещённых ионов калия из образца в раствор в виде гидроксида калия, что невозможно в случае парофазной гидратации. По этой же причине представляется некорректным описание продуктов парофазной гидратации брутто-формулами вида $H_xK_{2-x}Ti_3O_{10} \cdot yH_2O$. Было бы логично заменить их формулами вида $H_xK_{2-x}Ti_3O_{10} \cdot yH_2O \cdot xKOH$, где $xKOH$ — гидроксид калия, вышедший на поверхность в результате замещения катионов калия протонами.

Перечисленные замечания имеют частный характер и не ставят под сомнение положения, вынесенные автором на защиту.

Таким образом, по актуальности выбранной темы, объёму экспериментального материала, новизне, обоснованности, достоверности, теоретической и практической значимости полученных результатов диссертация соответствует требованиям Положения о присуждении учёных степеней. Недостатков, ставящих под сомнение выводы работы, не обнаружено. Автор работы достоин присуждения учёной степени кандидата химических наук по специальности 02.00.04 — физическая химия.

Рецензент

Бодалёв Иван Сергеевич, кандидат химических наук по специальностям 02.00.21 — химия твёрдого тела и 02.00.04 — физическая химия, младший научный сотрудник кафедры химической нанотехнологии и материалов электронной техники.

Место работы: федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Санкт-Петербургский государственный технологический институт (технический университет)».

Адрес: Московский пр., д. 26, г. Санкт-Петербург, 190013.

Телефоны: +7 812 494 92 39, +7 921 793 22 83.

Адрес электронной почты: dmpsmsmith@gmail.com.

9 июня 2018 г.

