

В Диссертационный совет Д212.232.40  
по защите докторских и кандидатских  
диссертаций при Санкт-Петербургском  
государственном университете

## ОТЗЫВ

официального оппонента о диссертационной работе

**Уткиной Татьяны Дмитриевны**

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

представленной на соискание ученой степени кандидата химических наук  
по специальности 02.00.04 – физическая химия

Диссертационная работа Уткиной Т.Д. посвящена изучению процессов взаимодействия слоистых перовскитоподобных оксидов, содержащих щелочные металлы, неодим и лантан, с водой в конденсированном и парообразном состоянии.

**Актуальность работы** определяется как выбором объектов исследования, так и необходимостью совершенствования методов их изучения. Как известно, перовскитоподобные оксиды обладают целым спектром функциональных свойств, интересных с точки зрения фундаментальной науки и полезных для практики. Изученные в работе слоистые перовскитоподобные титанаты рассматриваются как потенциальные новые фотокатализаторы. Однако их устойчивость в процессе эксплуатации, т.е. при контакте с водой или водными растворами, в настоящее время остается изученной недостаточно, что и послужило причиной постановки диссертационной работы. Для решения задачи автор предлагает использовать комплексный подход, основанный на применении различных физико-химических методов. При этом разработку новых методик исследования процессов интеркаляции и протонирования слоистых перовскитоподобных оксидов во влажной атмосфере вполне можно рассматривать как самостоятельную актуальную задачу, представляющую интерес для этого класса веществ и материалов.

**Анализ содержания работы.** Диссертационная работа состоит из введения, трех глав, заключения, выводов, списка литературы. Она изложена на 142 страницах машинописного текста, включает 29 таблиц и 90 рисунков. В списке литературы 105 ссылок на работы российских и зарубежных авторов; почти 70 % из них – ссылки на работы, вышедшие после 2000 года, что также свидетельствует об актуальности и востребованности тематики исследова-

ния.

Во введении обоснована актуальность темы диссертационного исследования, сформулированы цель и задачи, приведены основные методы исследования, сформулирована научная новизна работы, практическая значимость полученных результатов. Перечислены основные положения, выносимые на защиту, приведены сведения об апробации работы, публикациях, структуре и объеме диссертации.

Первая глава «Литературный обзор» состоит из трех частей; в первой приведены общие сведения о соединениях со структурой перовскита, слоистых перовскитоподобных оксидах, охарактеризованы физико-химические свойства фаз Диона-Якобсона, Ауривилиуса и Радлесдена-Поппера. Вторая часть посвящена обзору методов синтеза слоистых перовскитоподобных оксидов; в третьей описаны особенности структуры и термическая устойчивость трехслойных слоистых титанатов  $A_2Ln_2Ti_3O_{10}$  ( $A = Li, Na, K; Ln = La, Nd$ ). Достаточно подробно рассмотрены работы по изучению процессов гидратации и ионного обмена соединений, аналогичных исследованным в диссертационной работе. Проанализированы литературные источники, содержащие сведения о функциональных свойствах слоистых титанатов, обобщены данные о фотокаталитической активности таких соединений в реакциях разложения воды и органических загрязнителей сточных вод.

В следующей главе «Экспериментальная часть» описаны методы синтеза слоистых перовскитоподобных титанатов  $A_2Ln_2Ti_3O_{10}$  ( $A = Li, Na, K; Ln = La, Nd$ ), частично замещенных интеркалированных соединений  $H_xK_{2-x}Ln_2Ti_3O_{10} \cdot yH_2O$  ( $Ln = La, Nd$ ) и протонированных оксидов  $H_xA_{2-x}Ln_2Ti_3O_{10}$  ( $A = Li, Na; Ln = La$ ). При этом для всех соединений семейства  $A_2Ln_2Ti_3O_{10}$  исследования проведены в стационарных условиях (длительный контакт с водой), а для калий содержащих образцов – дополнительно в потоке жидкости и при контакте с насыщенным водяным паром. В разделе 3.3 приведены общие сведения об инструментальных методах, использованных в работе, описаны методики обработки данных. При выполнении диссертационной работы использован целый спектр различных экспериментальных методов – рентгенофазовый анализ при различных температурных режимах съемки, сканирующая электронная микроскопия, термический анализ (в т.ч., с определением состава отходящих газов), дифференциальная сканирующая калориметрия, динамический сорбционный анализ, изотермическая калориметрия сорбции. Такой широкий спектр использованных экспериментальных методов, несомненно, свидетельствует о высоком уровне физико-химической подготовки диссертанта.

В первом разделе главы «Обсуждение результатов» (4.1) приведены результаты РФА синтезированных слоистых перовскитов; на основании близости рассчитанных и приведенных в литературе параметров кристалличес-

ской решетки, сделан вывод о фазовой чистоте синтезированных титанатов.

В следующем разделе (4.2) приведены результаты исследования процессов взаимодействия  $A_2Ln_2Ti_3O_{10}$  ( $A = Li, Na, K; Ln = La, Nd$ ) с водой. Совместный анализ данных РФА, термогравиметрии (в т.ч. с идентификацией состава отходящих газов) и измерений энталпий деинтеркаляции позволил сделать вывод о том, что соединения  $A_2Ln_2Ti_3O_{10}$  ( $A = Li, Na, K; Ln = La, Nd$ ) неустойчивы при взаимодействии с водой и подвергаются процессам интеркаляции воды в межслоевое пространство оксида и замещению катиона щелочного металла на протоны. При этом наблюдаются различия в свойствах образцов с разными щелочными металлами и разными РЗЭ. Так, степень замещения в литиевых титанатах практически не зависит от природы РЗЭ, в то время как для калиевых и натриевых соединений наблюдается противоположная тенденция (рис.52, стр. 88), когда для разных ЩМ наблюдается одинаковая степень замещения при одинаковом РЗЭ.

В разделах 4.3 и 4.4 повторены все исследования, выполненные в разделе 4.2, но на одном веществе –  $K_2Nd_2Ti_3O_{10}$  в других условиях измерений. Этот перовскитоподобный титанат был выбран в качестве объекта исследования как наиболее интересный с точки зрения протекания процессов при контакте с водой и наиболее эффективный фотокатализатор в ряду  $A_2Ln_2Ti_3O_{10}$  ( $A = Li, Na, K; Ln = La, Nd$ ). Если в разделе 4.2 изучались образцы, полученные при контакте с водой в стационарных условиях, то в 4.3 опыты проводились в проточном режиме, в 4.4 – при контакте образцов с влажной атмосферой. Такой подход к проведению эксперимента позволяет более аргументировано делать заключения о механизме протекающих процессов: сорбции/десорбции, интеркаляции и ионного обмена. Дело в том, что разделить однозначно эти процессы не представляется возможным, поэтому автору приходится прибегать к процедуре деконволюции пиков на термоаналитических и термосорбционных кривых. Эта процедура относится к классу математически некорректных, т.е. имеет неединственное решение. В этой связи, чем больше будет косвенных результатов, подтверждающих результаты расчета, тем более вероятно, что предложенный механизм и его численные параметры являются достоверными. Варьирование отдельных параметров процесса при фиксации остальных, как и расширение набора методов анализа, дает дополнительную информацию, необходимую для интерпретации результатов измерений. Следует отметить, что автор максимально полно использовал имеющийся в его распоряжении арсенал методов; в качестве пожелания на будущее хотелось бы обратить внимание на еще одну возможность, а именно – проведение количественного фазового анализа продуктов дегидратации. Судя по представленным в работе результатам РФА, из этих данных в ряде случаев можно независимо определить содержание щелочного металла.

Результаты, полученные в проточном режиме проведения опытов, в целом, коррелируют с данными, полученными в стационарных условиях; однако, наблюдается смещение равновесия, как и следовало ожидать из общих физико-химических соображений. Автор обнаружил две фазы, считая их метастабильными. Это предположение не совсем понятно в связи с тем, что фаза 1 по своим характеристикам практически идентична фазе, полученной при выдерживании перовскита в воде в течение 14 суток.

Из практически значимых результатов, приведенных в разделах 4.2 - 4.4, особо следует выделить два: (а) при проведении опытов во влажной атмосфере наблюдаются несколько иные эффекты, связанные, по-видимому, с присутствием углекислого газа, (б) судя по рис.52, степень замещения от времени выдерживания при разных РЗЭ в случае натрия и калия определяется природой РЗЭ и для обоих ЦМ может быть описана единой линейной зависимостью. В случае лития степень замещения одинакова для разных РЗЭ.

**Научная и практическая значимость.** Если обобщить результаты работы, проделанной диссертантом, то следует, в первую очередь, подчеркнуть большой объем проведенных экспериментальных исследований, среди которых наиболее значимыми и новыми представляются результаты исследований

- процессов гидратации и протонирования слоистых перовскитоподобных оксидов  $A_2Ln_2Ti_3O_{10}$  ( $A = Li, Na, K$ ;  $Ln = La, Nd$ ) с образованием однофазных соединений  $H_xK_{2-x}Ln_2Ti_3O_{10} \cdot yH_2O$  ( $Ln = La, Nd$ ) и  $H_xA_{2-x}Ln_2Ti_3O_{10}$  ( $A = Li, Na$ ;  $Ln = La, Nd$ ) при взаимодействии с водой;
- устойчивости  $K_2Nd_2Ti_3O_{10}$  и стабильных интеркалированных протонированных соединений  $H_xK_{2-x}Nd_2Ti_3O_{10} \cdot yH_2O$  в условиях изменяющейся относительной влажности;
- тепловых эффектов интеркаляции и протонирования при взаимодействии  $K_2Nd_2Ti_3O_{10}$  с влагой воздуха методом изотермической калориметрии.

К сильным сторонам работы можно отнести и ее методологическую часть; реализованные в работе методики являются новыми и оригинальными (в частности, методика исследования соединений, склонных к интеркаляции во влажной атмосфере с использованием гравиметрии и калориметрии сорбции водяных паров). По-видимому, в дальнейшем целесообразно развивать это направление работы, обратив особое внимание на получение независимых оценок состава, рассчитанного при деконволюции аномалий термоаналитических кривых.

Комплексный подход к проведению измерений и обработке результатов определяют научную новизну работы, достоверность полученных результатов, обоснованность выводов, сделанных на их основе.

Практическая значимость работы обусловлена возможностью использования полученных данных для определения оптимальных условий

применения слоистых перовскитоподобных титанатов в качестве фотокатализаторов и определения направлений для разработки новых соединений для этого класса функциональных материалов. Результаты работы могут быть использованы в образовательном процессе по направлениям «Химия» и «Химическая технология».

Диссертация написана четко, логично, хорошо оформлена, иллюстративный материал вполне информативен.

По тексту работы возникают некоторые **вопросы и замечания**:

1. первым этапом взаимодействия слоистых перовскитоподобных титанатов с водой (в конденсированном и парообразном состоянии) является адсорбция, в связи с чем желательно оценить такие характеристики исходных образцов как общая площадь поверхности и пористость;
2. из текста диссертации не удалось понять, проверялась ли воспроизводимость результатов на разных партиях образцов;
3. по результатам ДСК авторы оценили энталпии десорбции и деинтеграции; однако из текста диссертации не вполне понятно, к какой температуре отнесены данные величины;
4. по-видимому, допущена неточность в названии рисунка 72 «Кинетические кривые зависимости прироста массы от относительной влажности»; на графике нет времени, есть типичная кривая сорбции с преимущественным взаимодействием молекул адсорбата.

Диссидентанту не удалось избежать некоторых неточностей (опечаток) в тексте диссертации, однако, их количество невелико и не осложняет восприятие текста. Приведенные замечания не отражаются на общей положительной оценке диссертации, выполненной как фундаментальное исследование, решающее актуальные задачи физической химии, в том числе прикладного характера.

Текст автореферата соответствует содержанию диссертации. Работа прошла достаточную апробацию – 16 докладов на российских и международных научных конференциях. По результатам работы опубликовано 3 статей в изданиях, рекомендованных ВАК РФ.

Таким образом, работа Т.Д. Уткиной на тему «Исследование процессов гидратации и протонированияnanostructured слоистых оксидов методами термического анализа и калориметрии» обладает необходимыми элементами - актуальностью, достоверностью, новизной, научной и практической значимостью результатов - и отвечает всем квалификационным признакам ВАК РФ для кандидатских диссертаций. Выводы и рекомендации достаточно обоснованы. Реферат и публикации полно отражают содержание

диссертации. Работа соответствует требованиям, предъявляемым к кандидатским диссертациям, изложенным в «Положении о порядке присуждения ученых степеней» (пп.9), утвержденном Постановлением Правительства Российской Федерации № 842 от 24 сентября 2013 г. (в редакции Постановления правительства РФ от 21 апреля 2016 г № 335) и ее автор, Уткина Татьяна Дмитриевна, заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.04 –физическая химия.

Официальный оппонент –  
профессор кафедры физической химии,  
заведующий лабораторией химической термодинамики  
химического факультета МГУ имени М.В.Ломоносова,  
доктор химических наук, доцент

Успенская Ирина Александровна

И.о. декана химического факультета  
МГУ имени М.В.Ломоносова,  
Чл.-корр. РАН, профессор



ФГБОУ ВО «Московский  
государственный университет  
имени М.В.Ломоносова»  
111991, г. Москва,  
Ленинские Горы, д.1, стр.3  
Тел. (495)-9391205,  
e-mail: ira@td.chem.msu.ru

29.05.2018