

ЗАКЛЮЧЕНИЕ ДИССЕРТАЦИОННОГО СОВЕТА

РХТУ.05.01 РХТУ им. Д.И. Менделеева
по диссертации на соискание ученой степени кандидата наук

аттестационное дело № 20/20
решение диссертационного совета
от 11 февраля 2021 г., протокол № 2

О присуждении ученой степени кандидата химических наук Денисенко Андрею Викторовичу, представившему диссертационную работу на тему «Синтез наноструктурированных материалов на основе диоксида титана и меди для каталитических процессов» по научной специальности 05.17.01 Технология неорганических веществ.

Принята к защите 10 декабря 2020 года, протокол № 8 диссертационным советом РХТУ.05.01 РХТУ им. Д.И. Менделеева.

Состав диссертационного совета утвержден в количестве 24 человек приказами ректора РХТУ им. Д.И. Менделеева № 94 ОД от «23» декабря 2019 г., № 776 А от «22» декабря 2020 г.

Соискатель Денисенко Андрей Викторович 1992 года рождения, в 2014 году окончил Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева» диплом 107718 серия 0170841.

В 2018 году окончил аспирантуру ФГБОУ ВО «Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева» диплом 107731 серия 0177699.

Соискатель работает инженером I категории на кафедре технологии неорганических веществ и электрохимических процессов ФГБОУ ВО «Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева».

Диссертация выполнена на кафедре технологии неорганических веществ и электрохимических процессов ФГБОУ ВО «Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева».

Научный руководитель доктор химических наук, профессор Михайличенко Анатолий Игнатьевич.

Официальные оппоненты:

д.т.н., доцент Лановецкий Сергей Викторович, Березниковский филиал ФГБОУ ВО «Пермский национальный исследовательский политехнический университет», профессор кафедры химической технологии и экологии.

д.х.н. Гринберг Виталий Аркадьевич, ФГБУН «Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина Российской академии наук», главный научный сотрудник лаборатории процессов в химических источниках тока.

Ведущая организация:

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки «Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова Российской академии наук»

Основные положения и выводы диссертационного исследования в полной мере изложены в 4 научных работах, опубликованных соискателем, в том числе в 3 публикациях в изданиях, индексируемых в международных базах данных.

Основное содержание диссертации изложено в следующих работах:

1. Mikhailichenko A., Denisenko A., Morozov A., Yablonovsky E., Abin R., Vasiliev A. Synthesis of $\text{Cu}_2\text{O}/\text{TiO}_2$ Composite Photocatalysts for Wastewater Treatment // Ecology and Industry of Russia. 2020.V.24. №3. P. 34-38. (Scopus)

В данной публикации представлен синтез и свойства композитных фотокатализаторов на основе покрытия из нанотрубок TiO_2 (НТ TiO_2) и частиц Cu_2O . Покрытия из нанотрубок получали методом анодирования, после чего методом ионного наплаивания на поверхность

НТ наносили частицы оксида меди (I). Изучена морфология и состав получаемых композитных катализаторов. Показано, что синтезированные катализаторы демонстрируют высокую фотокаталитическую активность в реакции окисления фенола в водной среде при нормальных условиях. Установлена зависимость каталитической активности от количества слоев нанесения оксида меди на покрытия НТ TiO_2 . Денисенко А.В. является основным автором работы, а также непосредственно автором методики получения композитного катализатора, а также Денисенко А.В. осуществлял синтез и исследование свойств получаемого материала.

2. Mikhailichenko A., Morozov A., Denisenko A., Designing and preparing a thin-film photocatalyst from titanium dioxide nanotubes codoped with nitrogen and fluorine // Theoretical foundations of chemical engineering. 2019. V.53. №4. p.632-637. (Scopus)

Научная статья посвящена изложению методики синтеза нового наноструктурированного катализатора на основе диоксида титана с повышенными фотокаталитическими свойствами. Полученные пленочные катализаторы состоят из нанотрубок диоксида титана, допированного азотом и фтором. В работе исследованы свойства получаемого материала и его фотокаталитическая активность в процессе деструкции органического красителя. Денисенко А.В. проводил непосредственные эксперименты и анализ получаемых результатов, и занимался составлением текста публикации.

3. A. N. Morozov, A. V. Denisenko, A. I. Mihaylichenko, M. Yu. Chayka, Influence of Electrolyte Composition on Morphology of Titanium Dioxide Films Obtained by Titanium Anodization in a Circulated Mixing Cell // Nanotechnologies in Russia. 2019. V.14. №9. p.444-450. (Scopus)

В данной работе методом потенциостатического анодирования титана в электрохимической ячейке с проточно-циркуляционным потоком раствора и системой его охлаждения, вынесенной за пределы ячейки, при температуре $25 \pm 0.5^\circ\text{C}$ получены высокоупорядоченные пленки из отдельных нанотрубок (НТ) TiO_2 с контролируемыми геометрическими характеристиками. Продемонстрировано влияние в широком диапазоне концентрации воды (0–15%) и фтористого аммония (0.1–2.0%) в этиленгликоле на морфологию и состав получаемых НТ TiO_2 . Установлено, что наиболее упорядоченная структура из НТ TiO_2 формируется при содержании воды в растворе анодирования 0.5–4.0%, доля НТ в гексагональном окружении достигает 75%. Показано, что концентрация фторид-ионов и воды в этиленгликоле не оказывают влияния на химическое состояние и концентрацию элементов в получаемых наноструктурах. С использованием рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии установлено, что в полученных образцах титан находится в форме Ti^{4+} и Ti^{3+} с относительной долей последнего $8 \pm 2\%$.

Публикации в рецензируемых изданиях:

1. Денисенко А.В., Морозов А.Н., Михайличенко А.И., Яблоновский Е.В., Абин Р.К. Фотокаталитическое окисление фенола в водной среде на медьсодержащих нанотрубчатых покрытиях диоксида титана // Вода: Химия и Экология. 2019. № 7-9. Стр. 96-101.

Научная статья посвящена синтезу и исследованию свойств композитных фотокатализаторов на основе пленок из нанотрубок (НТ) TiO_2 и наночастиц (НЧ) Cu . Пленки из нанотрубок получали методом анодирования титана, после чего на поверхность пленок наносили медь методом ионного наплавления — от одной до тринадцати операций нанесения. С помощью электронной микроскопии изучена морфология полученных образцов. Исследована фотокаталитическая активность полученных образцов в реакции окисления фенола. При облучении светом, спектр которого идентичен солнечному на поверхности Земли, в течение 1 ч, нормальной температуре и исходным содержанием примеси фенола в воде 10 мг/л, степень окисления фенола составила 72%. Установлена зависимость каталитической активности от концентрации меди на поверхности пленок.

Результаты работы также апробированы на 3 научных конференциях всероссийского и 4 научных конференциях международного уровня.

На диссертацию и автореферат поступили отзывы:

1. Отзыв на диссертацию официального оппонента, доктора технических наук, доцента **Лановецкого Сергея Викторовича** профессора кафедры химической технологии и экологии Березниковского филиала ФГБОУ ВО «Пермский национальный исследовательский политехнический университет».

В отзыве отмечается актуальность представленной диссертационной работы, выделены основные экспериментальные исследования, полученные данные, отмечены их новизна и практическая значимость. Отмечена также воспроизводимость и достоверность полученных в работе результатов.

По работе имеются следующие вопросы и замечания:

1. При формулировании научной новизны (п.1-3) автору следовало конкретизировать научные результаты, полученные в процессе выполнения исследований;
2. В литературном обзоре уделено достаточно много внимания способам очистки от фенола, что не являлось основной целью исследования;
3. В автореферате диссертации следовало изложить положения, выносимые на защиту, а также представить методологию и методы исследования в соответствии с требованиями ГОСТ Р 7.0.11-2011 «Диссертация и автореферат диссертации. Структура и правила оформления»;
4. С чем связан выбор автором этиленгликоля, глицерина и формамида, как органической основы для процесса анодирования (стр.65)?
5. Требуется пояснение, почему при получении медьсодержащих катализаторов на основе нанотрубок TiO_2 наносили именно 13 слоев покрытия (стр. 106)?
6. С чем, на взгляд автора, связано резкое снижение относительной величины вымывания меди из катализатора, синтезированного при температуре $160^\circ C$ (стр.136, табл. 3.9)?

Отмеченные вопросы и замечания не снижают значимости представленных исследований и носят частный характер, не ставя под сомнение основные выводы и результаты работы, а ее автор, Денисенко Андрей Викторович, заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 05.17.01 Технология неорганических веществ. Отзыв положительный.

2. Отзыв на диссертацию официального оппонента доктора химических наук **Гринберга Виталия Аркадьевича** главного научного сотрудника лаборатории процессов в химических источниках тока ФГБУН «Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина Российской академии наук».

В отзыве отмечается актуальность представленной диссертационной работы, выделены основные экспериментальные исследования, полученные данные, отмечены их новизна и практическая значимость. Отмечена также воспроизводимость и достоверность полученных в работе результатов.

По работе имеются следующие замечания:

1. Литературный обзор написан грамотно, но, по мнению оппонента излишне подробен. Например, в обзоре представлен пункт «Применение НТ TiO_2 в других областях науки и техники», имеющий косвенное отношение к основной тематике и цели работы, что усложняет восприятие работы.
2. В подписях к рисункам не всегда четко прописаны условия эксперимента (например на рис. 3.8, 3.13 и 3.18 не указаны мощность освещения и исходная концентрация метиленового голубого).
3. В некоторых подписях к рисункам содержатся неточности. Например, под рис. 3.8, 3.13 3.23, 3.42 и 3.43 правильно писать не кинетические кривые окисления, а кинетические кривые фотоокисления.
4. В тексте имеется ряд грамматических ошибок. В ряде мест отсутствует согласование времен.

Отзыв положительный. Оппонент отмечает, что замечания носят скорее редакционный или дискуссионный характер и не ставят под сомнение статус работы как законченного квалификационного сочинения. Отмечено, что автор Денисенко А.В. заслуживает присвоения

ученой степени кандидата химических наук по специальности 05.17.01 Технология неорганических веществ.

3. Отзыв на диссертацию ведущей организации **Федерального государственного бюджетного учреждения науки «Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова Российской академии наук»**. Отзыв подготовил заведующий лабораторией ионики функциональных материалов ИОНХ РАН, доктор химических наук, член-корреспондент Российской Академии наук Ярославцев Андрей Борисович. Диссертационная работа рассмотрена на заседании лаборатории ионики функциональных материалов «Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова Российской академии наук», протокол № 1 от 21 января 2021 года.

В отзыве отражены актуальность, научная новизна, практическая значимость, достоверность результатов диссертационной работы, рекомендации по использованию результатов работы.

В качестве замечаний и вопросов по диссертационной работе и автореферату диссертации Денисенко А.В. можно выделить следующее:

1. В научной литературе описанные автором объекты обычно называются анодными оксидами соответствующих металлов, вероятно, стоило бы придерживаться этой терминологии. Есть уже и учебные пособия «Петухов Д.И., Валеев Р.Г., Решетников С.М. Пористые анодные оксиды алюминия и титана: структура, свойства, синтез: учебное пособие. - Ижевск: Издательский центр «Удмуртский университет», 2018. - 122 с. ISBN 978-5-4312-0639-9».

2. Неудачно сформулирован вывод 3 «Установлены пороговые значения характеристик НТ TiO_2 , обеспечивающие достижение максимальной фотокаталитической активности в реакции окисления метиленового голубого: диаметр НТ не менее 95 нм, длина не менее 5 мкм, толщина стенки не более 15 нм, расстояние между нанотрубками не более 20 нм, содержание фтора не более 1.9 ат.%. Непонятно о каких значениях идет речь, скорее об оптимальной морфологии.

3. В работе нет четкого обоснования, почему в качестве материала полимерной подложки были выбраны карбоксиметилцеллюлоза и поливиниловый спирт.

Однако, отмеченные замечания не снижают значимости полученных результатов и не влияют на общую положительную оценку диссертационной работы. Отмечено, что автор Денисенко А.В. заслуживает присвоения ученой степени кандидата химических наук по специальности 05.17.01 Технология неорганических веществ.

4. Отзыв на автореферат заведующей отделом химии и технологии синтетических лекарственных и аналитического контроля АО «ВНЦ БАВ», доктора химических наук, профессора **Скачиловой Софии Яковлевны**.

В отзыве отмечены актуальность рассматриваемой проблемы, а также научная ценность и практическая значимость полученных результатов. Особое внимание уделяется практической значимости работы.

По работе Денисенко А.В. имеются следующие вопросы и замечания:

1. В работе исследуется фотокаталитическая система с добавлением 10 мМ пероксида водорода, проводилось ли исследование с другой концентрацией пероксида?

2. В формулировке 4 пункта научной новизны не достаточно конкретных данных.

При этом замечания и вопросы не снижают значимости представленной работы и не влияют на ее положительную оценку. Отмечено, что диссертационная работа Денисенко Андрея Викторовича соответствует требованиям «Положения о порядке присуждения ученых степеней в федеральном государственном бюджетном образовательном учреждении высшего образования «Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева», а ее автор заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 05.17.01 Технология неорганических веществ.

5. Отзыв на автореферат главного научного сотрудника лаборатории химии

трансурановых элементов ФГБУН «Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина Российской академии наук», доктора химических наук, профессора **Шилова Владимира Петровича**.

В отзыве отмечены актуальность рассматриваемой проблемы, а также научная ценность и практическая значимость полученных результатов.

В качестве замечаний выделены следующие пункты:

1. В автореферате не приведены экспериментальные результаты по деструкции фенола в сравнении с литературными данными

2. В практической значимости работы некорректно указана формулировка «композиционные фотокатализаторы»

Сделанные замечания не снижают ценности представленной работы и не влияют на ее положительную оценку.

Выбор официальных оппонентов обосновывается тематикой исследований, проводимых в диссертационной работе, которая посвящена разработке метода синтеза наноструктурированных материалов на основе нанотрубок диоксида титана с нанесенными частицами меди или оксида меди I для процессов фотокаталитической деструкции органических поллютантов в водной среде. Представленная тематика соответствует областям научных и профессиональных интересов оппонентов, а их высокая квалификация отражена в профессиональных достижениях и подтверждается представленными научными трудами.

Диссертационный совет отмечает, что на основании выполненных соискателем исследований:

разработана оригинальная методика синтеза новых композитных наноструктурированных катализаторов на основе нанотрубок диоксида титана и медьсодержащих частиц, включая методику исследования их свойств.

получены новые данные по влиянию параметров анодирования на характеристики НТ TiO₂ в условиях жесткого поддержания постоянной температуры в реакционной зоне, которые позволили сформулировать конкретные условия синтеза НТ, предназначенных для различных областей использования, а также установлены зависимости между условиями синтеза композитных катализаторов состава НТ TiO₂/Cu и НТ TiO₂/Cu₂O и их свойствами;

проведено исследование фотокаталитической деструкции фенола в водной среде в системе на основе разработанных композитных катализаторов.

Теоретическая значимость исследования обоснована тем, что:

доказана эффективность фотокаталитической деструкции фенола в системе Cu/НТ TiO₂-фенол-H₂O₂-вода и Cu₂O/НТ TiO₂-фенол-H₂O₂-вода. Установлено, что процесс деструкции фенола в разработанных системах описывается кинетическим уравнением первого порядка;

предложена оригинальная методика синтеза новых композитных наноструктурированных катализаторов на основе нанотрубок диоксида титана и медьсодержащих частиц, а также методика получения эластичного композита из нанотрубок диоксида титана и полимерной подложки. Разработан метод оценки оптических свойств пленок из нанотрубок;

показана возможность применения гетерогенной фотокаталитической системы деструкции фенола в водной среде с использованием композитного катализатора и добавки пероксида водорода, позволяющая достигнуть полной деструкции фенола за 1 час.

Применительно к проблематике диссертации результативно:

использован комплекс методов исследования физико-химических свойств наноструктурированных материалов, а также кинетических характеристик фотокатализаторов на их основе;

изучено основные закономерности влияния параметров анодирования на характеристики нанотрубок диоксида титана в условиях жесткого поддержания температуры, изучены основные закономерности протекания фотокаталитической деструкции фенола на композитных катализаторах на основе нанотрубок диоксида титана и медьсодержащих частиц;

продемонстрирован синергетический эффект интенсификации деструкции фенола фотокаталитическим методом при добавлении пероксида водорода;

проведено совершенствование метода получения нанотрубок диоксида титана методом анодирования за счет использования внешнего теплообменника для охлаждения электролита, а также совершенствование метода исследования нанотрубчатых материалов на основе диоксида титана методами электронной микроскопии за счет переноса нанотрубок на эластичную подложку, благодаря чему есть возможность исследования морфологии и структуры нижней поверхности нанотрубок.

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

получен массив экспериментальных данных по влиянию условий анодирования на характеристики получаемых нанотрубок TiO_2 , на основе которых можно прогнозировать геометрические характеристики и свойства материала;

разработан и синтезирован отечественный катализатор с повышенной фотокаталитической активностью для процесса гетерогенного жидкофазного окисления фенола в условиях освещения моделирующих солнечное;

проведено сравнение эффективности деструкции фенола фотокаталитическим методом полученным в данной работе с литературными данными.

Оценка достоверности результатов исследования выявила:

для экспериментальных работ подтверждается использованием методик эксперимента, соответствующих современному научному уровню, в том числе необходимых для изучения свойств материалов физико-химических методов анализа (электронной микроскопии, рентгенофлуоресцентного анализа, рентгеновской электронной спектроскопии, газовой хроматографии и др.), воспроизводимостью результатов, а также согласованностью результатов, полученных в диссертационной работе, с опубликованными данными, представленными в независимых источниках по близкой тематике как отечественных, так и зарубежных;

теория основана на известных и опубликованных данных о фотокаталитических процессах на полупроводниковых наноматериалах, о синтезе наноструктурированных материалах электрохимическими методами;

использованы стандартные образцы сравнения, результаты испытаний которых в аналогичных условиях представлены в независимых источниках;

установлено, что полученные данные по фотокаталитической деструкции фенола не противоречат ранее опубликованным в открытых источниках и дополняют существующие сведения и закономерности.

Личный вклад соискателя состоит в непосредственной разработке методике и установок синтеза новых композиционных катализатора фотокаталитической деструкции органических веществ в водной среде, включая подбор оборудования, типа электролитов, реагентов и прекурсоров, а также их концентраций и уточнение условий приготовления катализатора с максимальной фотокаталитической активностью. Автор также предложил метод получения эластичного композита из нанотрубок и полимерной подложки. Автор непосредственно проводил экспериментальные исследования и проводил анализ и обработку полученных данных. Экспериментальные установки для проведения испытаний собраны либо модернизированы при непосредственном участии автора работы. Подготовка основных публикаций по работе также выполнена автором лично при помощи коллег.

На заседании диссертационного совета РХТУ.05.01 11 февраля 2021 года принято решение о присуждении ученой степени кандидата химических наук Денисенко Андрею Викторовичу.

Присутствовало на заседании 16 членов диссертационного совета, в том числе в режиме видеоконференции 7. Докторов наук по научной специальности, отрасли науки рассматриваемой диссертации 5.

При проведении голосования члены диссертационного совета по вопросу присуждения ученой степени проголосовали:

Результаты тайного голосования:

«за» - 9,

«против» - 0,

недействительные бюллетени - 0.

Проголосовало 7 членов диссертационного совета, присутствовавшие на заседании в режиме видеоконференции:

«за» - 7,

«против» - 0,

не проголосовало - 0.

Итоги голосования:

«за» - 16,

«против» - 0,

не проголосовало - 0.

Председатель диссертационного совета

Ученый секретарь
диссертационного совета

Дата « 11 » февраля 2021



д.т.н, проф. Ваграмян Т.А.

к.т.н. Стоянова А.Д.