

«УТВЕРЖДАЮ»



И. о. ректора РХТУ им. Д. И. Менделеева,
д-т. н., проф. И. В. Воротынцев

[Handwritten signature]

12 » *мая* 20*23* г.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Диссертация на тему: «Разработка направленного метода получения фотоактивных неорганических покрытий на основе диоксида титана, модифицированного медью» по научной специальности 2.6.7. Технология неорганических веществ (химические науки) выполнена в федеральном государственном бюджетном образовательном учреждении высшего образования «Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева» на кафедре технологии неорганических веществ и электрохимических процессов.

В процессе подготовки диссертации Тхант Зин Пью «24» мая 1992 года рождения, был аспирантом кафедры технологии неорганических веществ и электрохимических процессов Российского химико-технологического университета имени Д.И. Менделеева в период с 1 сентября 2017 г. по 1 сентября 2021 года, а затем с 1 сентября 2021 года по настоящее время является соискателем той же кафедры.

Документ о сдаче кандидатских экзаменов (справка об обучении в аспирантуре) выдан ФГБОУ ВО «Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева» в 2023 году.

Научный руководитель кандидат химических наук, доцент Морозов Александр Николаевич, научный консультант доктор технических наук, профессор Почиталкина Ирина Александровна кафедры технологии неорганических веществ и электрохимических процессов ФГБОУ ВО «Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева». Вклад научного руководителя - методология получения фотоактивных каталитических покрытий

[Handwritten signature]

на основе нанотрубок TiO_2 , постановка цели и задач исследования, систематизация и обобщение экспериментальных данных, подготовка к публикации статей и тезисов доклада. Вклад научного консультанта – постановка задач кинетического эксперимента, выявление физико-химических закономерностей, интерпретация результатов гетерогенного фотокаталитического окисления фенола и азорубина, подготовка к публикации статей.

По результатам рассмотрения диссертации на тему: «Разработка направленного метода получения фотоактивных неорганических покрытий на основе диоксида титана, модифицированного медью» принято следующее заключение.

Актуальность диссертационного исследования обусловлена необходимостью разработки новых неорганических фотоактивных материалов на основе TiO_2 для фотокаталитических процессов глубокой очистки воды. Высокодисперсные порошки TiO_2 , производимые химической промышленностью, непригодны для этих целей, так как по завершении процесса очистки возникает проблема их выделения, решение которой заключается в использовании TiO_2 в виде высокопористых пленок. Примером эффективного фотокатализа является применение высокоупорядоченных покрытий из нанотрубок (НТ) TiO_2 . Стремясь к достижению большего эффекта, необходимо наряду с морфологией покрытий учитывать их способность создавать пары электрон-дырка под действием света. Гетеровалентное допирование кристаллической решетки TiO_2 и формирование на его основе гетероструктурных систем способствует снижению степени рекомбинации носителей заряда и расширению спектральной чувствительности TiO_2 . Согласно литературным данным, одним из наиболее доступных и перспективных модификаторов TiO_2 является медь.

Цель диссертационной работы заключалась в методологии направленного модифицирования медью высокоупорядоченных покрытий из НТ TiO_2 , исследовании физико-химических закономерностей фотокаталитического окисления фенола и азорубина в водных растворах в присутствии/отсутствии пероксида водорода на поверхности полученных фотоактивных материалов.

Научная новизна заключается в следующем:

1. Научно обоснован и разработан метод получения высокоупорядоченных покрытий из НТ Cu-TiO₂ с контролируемым содержанием меди $(0 - 3,9) \pm 0,2\%$ мас.

2. Обнаружено, что модифицирующий эффект меди, введенной в аморфную матрицу НТ TiO₂, с последующей кристаллизацией при температуре 450°C проявляется в принципиальном изменении кристаллической структуры TiO₂ - появлении фазы рутила, увеличении степени абсорбции света в ультрафиолетовой и видимой областях солнечного спектра и увеличении фотокаталитической активности в широком диапазоне рН (3-10) независимо от присутствия/отсутствия H₂O₂.

3. Установлено, что зависимость фотокаталитической активности от содержания меди в получаемых покрытиях имеет экстремальный характер с максимумом, соответствующим 2,0 - 2,5 мас. %.

4. Установлено влияние исходных концентраций фенола (1 - 50 мг/л) и азорубина (1 - 50 мг/л), температуры (25 - 80°C) и продолжительности процесса (15 - 120 мин), рН водных растворов (3 - 10) и концентрации H₂O₂ (0,5 - 20 ммоль/л) на процесс фотокаталитического окисления фенола и азорубина на поверхности полученных фотоактивных материалов.

Практическая ценность работы состоит в том, что:

Разработана методика получения неорганических фотоактивных покрытий, позволяющая управлять кристаллической структурой, оптическими и фотокаталитическими свойствами получаемых материалов. Разработанные покрытия обладают высокой фотокаталитической активностью и достаточной операционной стабильностью, что делает возможным их использование в качестве фотокатализаторов в устройствах очистки воды. Полученные закономерности фотокаталитической деструкции фенола и азорубина в различных условиях (рН, τ , $C_{\text{исх.}}$, $C_{\text{H}_2\text{O}_2}$) являются основой для проектирования эффективных систем глубокой фотокаталитической очистки воды.

Основные положения диссертации получили полное отражение в 13 работах, в том числе 3 публикации в изданиях, входящих в международные научные базы Scopus и Web of Science.

Результаты диссертации представлены на международных и всероссийских конференциях: International Conference Laser Optics (Санкт-Петербург, 2020 и 2022 гг.), XVI и XVII Российской ежегодной конференции молодых научных сотрудников и аспирантов «Физико-химия и технология неорганических материалов» (с международным участием) (Москва, 2019 и 2020 гг.), XXI Международной научно-практической конференции студентов и молодых ученых «Химия и химическая технология в XXI веке» (Томск, 2020 г.), XVII Всероссийской конференции «Актуальные вопросы химической технологии и защиты окружающей среды» (Чебоксары, 2020 г.), 15,16,17 и 18 Международном конгрессе молодых учёных по химии и химической технологии (Москва, 2019–2022 гг).

Публикации по теме диссертации:

1. Morozov A.N. Morphology and optical properties of spatially-ordered copper- and fluorine-doped titanium-dioxide films / Morozov A.N., Thant Zin Phyو, Vasil'ev A.S., Ivanov P.I., Averin A.A. // *Glass and Ceramics* – 2020. – V. 77. – Is. 5 – 6. – P. 36-41. DOI: 10.1007/s10717-020-00277-6. (*Web of Science, Scopus*)

3. Morozov A.N. Synthesis and Photocatalytic Properties of Spatially Ordered Nanostructured Cu₂O/TiO₂ Composite Films / Morozov A. N., Thant Zin Phyو, Denisenko A.V., Kryukov A.Yu. // *Petroleum Chemistry* – 2021. – V. 61. – Is. 8 – P. 951-958. DOI: 10.1134/S0965544121080053. (*Web of Science, Scopus*)

3. Morozov A.N. Photocatalytic degradation of azo dyes in aqueous solution by using highly ordered titania nanotube films / Morozov A.N., Thant Zin Phyو, Pochitalkina I.A. // *Theoretical and Applied Ecology*. – 2022. – Is. 4. – P. 59-66. DOI: 10.25750/1995-4301-2022-4-111-118. (*Web of Science, Scopus*)

4. Морозов А.Н. Исследование фотокаталитической активности высокоупорядоченных покрытий из нанотрубок TiO₂ в процессах гетерогенного фото-

Фентона / Морозов А.Н., Тхант Зин Пью, Почиталкина И.А. // Химическая промышленность сегодня. – 2022. – № 6. – С. 64-69. DOI: 10.53884/27132854-2022-6-64.

5. Тхант Зин Пью. Легированные ионами меди нанотрубки диоксида титана / Тхант Зин Пью, Морозов А.Н., Михайличенко А.И. // Успехи в химии и химической технологии. – 2019. – Т. 33. – № 8 (218). – С. 45-47.

6. Тхант Зин Пью. Получение композитных покрытий с пространственно упорядоченной наноструктурой на основе диоксида титана, легированного медью / Тхант Зин Пью, Морозов А.Н. // XVI Российская ежегодная конференция молодых научных сотрудников и аспирантов "Физико-химия и технология неорганических материалов". – Москва, 2019. – С. 321-323.

7. Тхант Зин Пью. Деструкция фенола в фотокаталитических системах на основе нанотрубок диоксида титана / Тхант Зин Пью, Морозов А.Н. // Актуальные вопросы химической технологии и защиты окружающей среды. – Чебоксары, 2020. – С. 23.

8. Тхант Зин Пью. Самоорганизующиеся наноразмерные пленки на основе нанотрубок диоксида титана, допированного медью / Тхант Зин Пью, Васильев А.С., Морозов А.Н. // Химия и химическая технология в XXI веке. – Томск, 2020. – С. 134-135.

9. Тхант Зин Пью. Текстуры и оптические свойства пленок диоксида титана, допированного медью и фтором / Тхант Зин Пью, Морозов А. Н. // Успехи в химии и химической технологии. – 2019. – Т. 34. – № 4 (227). – С. 97-99.

10. Morozov A. N. Optical properties of Cu,F-doped TiO₂ nanotube array films / Morozov A.N., Vasil'ev A.S., Thant Zin Phyо, Pochitalkina I.A. // 2020 International Conference Laser Optics. – Saint Petersburg, 2020. – P. 1-1. DOI: 10.1109/ICLO48556.2020.9285781. (*Web of Science, Scopus*)

11. Тхант Зин Пью. Влияние условий сольвотермального синтеза на морфологию и состав композитных пленок Cu-TiO₂ / Тхант Зин Пью // XVII Российская ежегодная конференция молодых научных сотрудников и аспирантов "Физико-химия и технология неорганических материалов". – Москва, 2020. – С. 287-289.

12. Морозов А.Н. Получение гетероструктурных фотокатализаторов $\text{Cu}_2\text{O}/\text{TiO}_2$ с пространственно упорядоченной наноструктурой / Морозов А.Н. Тхант Зин Пью // Успехи в химии и химической технологии. – 2021. – Т. 35. – № 6 (241). – С. 72-74.

13. Тхант Зин Пью. Фотокаталитическая деструкция азорубина / Тхант Зин Пью, Морозов А. Н., Васильев А. С. // Успехи в химии и химической технологии. – 2022. – Т. 36. – № 4 (253). – С. 86-87.

По тематике, методам исследования, предложенным новым научным положениям диссертация соответствует паспорту специальности 2.6.7. Технология неорганических веществ в части:

п. 1. «Технологические процессы получения неорганических продуктов: соли, кислоты и щелочи, минеральные удобрения, изотопы и высокочистые неорганические продукты, катализаторы, сорбенты, неорганические препараты».

п. 8. «Разработка теоретических основ и установление общих закономерностей проектирования и технологий изготовления неорганических материалов».

п. 9. «Разработка оптимальных структур и конструкций, а также инновационных технологий изготовления материалов с заданными потребительскими и технико-экономическими показателями для обеспечения снижения затрат на организацию их производства и повышение качества продукции».

Автореферат отражает основное содержание диссертации.

Диссертация Тхант Зин Пью является завершенной научно-квалификационной работой, содержащей результаты, полученные на основании исследований, проведенных на высоком научно-техническом уровне с применением современных методов исследования. Научные положения, выводы и рекомендации, сформулированные автором, теоретически обоснованы и не вызывают сомнений. Представленные в работе результаты принадлежат Тхант Зин Пью; они оригинальны, достоверны и отличаются научной новизной и практической значимостью.

С учетом научной зрелости автора, актуальности, научно-практической значимости работы, а также ее соответствия требованиям Положения о порядке присуждения ученых степеней в федеральном государственном бюджетном учреждении высшего образования «Российский химико-технологический

университет имени Д.И. Менделеева», предъявляемым к подобным работам, диссертация на тему: «Разработка направленного метода получения фотоактивных неорганических покрытий на основе диоксида титана, модифицированного медью» рекомендуется к защите на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 2.6.7. Технология неорганических веществ.

Диссертация рассмотрена на заседании кафедры технологии неорганических веществ и электрохимических процессов, состоявшемся 31 марта 2023 года, протокол № 12. В обсуждении приняли участие: проф. Алехина М.Б., проф. Либерман Е.Ю., проф. Конькова Т.В., и.о. зав. кафедрой Колесников А.В.

Принимало участие в голосовании 11 человек. Результаты голосования: «За» - 11 человек, «Против» - 0 человек, воздержались - 0 человек, протокол № 12 от 31 марта 2023 года.

И.о. заведующего кафедрой
технологии неорганических веществ
и электрохимических процессов



А.В. Колесников

Секретарь заседания



Д.Ю. Тураев

ПРОТОКОЛ

заседания кафедры технологии неорганических веществ и электрохимических процессов

Российского химико-технологического университета имени Д.И. Менделеева
от «31» марта 2023 г. № 12

Присутствовали: и.о. зав. кафедрой, к.т.н. Колесников А.В., проф., д.х.н. Алехина М.Б., проф., д.х.н. Либерман Е.Ю., проф., д.т.н. Конькова Т.В., проф., д.т.н. Почиталкина И.А., доц., к.т.н. Нефедова Н.В., доц., к.т.н. Бродский В.А., доц., к.х.н. Морозов А.Н., доц., к.т.н. Стоянова А.Д., преподаватель Коровкин А.В., в.н.с., д.т.н. Тураев Д.Ю.

Всего присутствовало: 11 человек.

ПОВЕСТКА ДНЯ

Предварительное рассмотрение диссертационной работы соискателя кафедры технологии неорганических веществ и электрохимических процессов РХТУ им. Д.И. Менделеева Тхант Зин Пью «Разработка направленного метода получения фотоактивных неорганических покрытий на основе диоксида титана, модифицированного медью».

Работа выполнена в федеральном государственном бюджетном образовательном учреждении высшего образования «Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева».

Тема диссертационной работы Тхант Зин Пью и научный руководитель кандидат химических наук, доцент Морозов Александр Николаевич, научный консультант доктор технических наук, профессор Почиталкина Ирина Александровна утверждены на заседании Ученого совета университета (протокол № 7 от 28 февраля 2023 г.).

СЛУШАЛИ:

Сообщение Тхант Зин Пью, изложившего основное содержание своей диссертационной работы.

Тхант Зин Пью были заданы следующие вопросы:

Алехина М. Б.: в чем заключается механизм фотокаталитических процессов на TiO_2 ? Какова роль медьсодержащей добавки? Какая связь между кристаллической структурой и фотокаталитической активностью TiO_2 ?

Стойнова А. Д.: как Вы объясняете наличие пика при $\text{pH} = 5$ на зависимости степени фотокаталитической деструкции фенола от pH ? Почему в качестве модифицирующей добавки выбрана медь?

Либерман Е. Ю.: что представляют собой активные центры на поверхности фотоактивных материалов? Насколько результаты фотокаталитической активности полученных образцов сопоставимы с известными аналогами?

Конькова Т. В.: почему в качестве исходной концентрации были выбраны 10 мг/л фенола и 20 мг/л азорубина?

Тураев Д. Ю.: можно ли получить нанотрубки TiO_2 из водных электролитов?

Нефедова Н. В.: как контролировали содержание меди в покрытиях?

Колесников А. В.: какие методы освоили при работе в лаборатории РХТУ и какие делали в других подразделениях и организациях?

В обсуждении приняли участие: проф. Алехина М.Б., проф. Либерман Е.Ю., проф. Конькова Т.В., и.о. зав. кафедрой Колесников А.В.

ПОСТАНОВИЛИ:

Заслушав и обсудив диссертационную работу Тхант Зин Пью, принять следующее заключение.

И.о. заведующего кафедрой ТНВ и ЭП

Секретарь заседания




А.В. Колесников

Д.Ю. Тураев