

ОТЗЫВ

официального оппонента Лановецкого Сергея Викторовича
на диссертационную работу

Тхант Зин Пью

«Разработка направленного метода получения фотоактивных неорганических покрытий на основе диоксида титана, модифицированного медью»,
представленную на соискание ученой степени кандидата химических наук
по специальности 2.6.7 – технология неорганических веществ

Актуальность темы исследования

Неорганические фотоактивные материалы на основе TiO_2 активно используются в различных системах фотокаталитического преобразования световой энергии. Среди существующих материалов особое внимание уделяется покрытиям из нанотрубок (НТ) TiO_2 , получаемых методом анодирования металлического титана. Повышенное внимание к данным покрытиям обусловлено их высокоупорядоченной открытой пористой структурой, которую можно регулировать, варьируя условиями получения. Однако низкая квантовая эффективность TiO_2 затрудняет его практическое применение в качестве фотокатализатора в системах глубокой очистки воды от органических компонентов. Существует большое количество методов улучшения фотокаталитических свойств НТ TiO_2 путем нанесения на их поверхность соединений различной природы, в том числе меди и ее оксидов. Главным недостатком подобных материалов является вымывание активных компонентов с поверхности катализатора, что отрицательно сказывается на стабильности фотокаталитических свойств получаемых материалов. Наиболее перспективным является проведение гетеровалентного допирования НТ TiO_2 , что требует разработки новых подходов синтеза. В связи с этим разработка методов получения перспективных фотоактивных материалов с необходимыми для практического применения в фотокатализе свойствами является актуальным исследованием.

Научная новизна работы

Научно обоснован и разработан метод получения высокоупорядоченных покрытий из НТ Cu-TiO_2 с контролируемым содержанием меди $(0 - 3,9) \pm 0,2$ мас. %.

Обнаружено, что модифицирующий эффект меди, введенной в аморфную матрицу НТ TiO_2 , с последующей кристаллизацией при температуре 450°C проявляется в принципиальном изменении кристаллической структуры TiO_2 – 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 H_2O_2 .

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

Установлено влияние исходных концентраций фенола (1 – 50 мг/л) и азорубина (1 – 50 мг/л), температуры ($25 - 80^\circ\text{C}$) и продолжительности процесса (15 – 120 мин), рН водных растворов (3 – 10) и концентрации H_2O_2 (0,5 – 20 ммоль/л) на процесс фотокаталитического окисления фенола и азорубина на поверхности полученных фотоактивных материалов.

Практическая значимость

Разработан новый метод модифицирования НТ TiO_2 медью, позволяющий управлять их кристаллической структурой, оптическими и фотокаталитическими свойствами. Показано, что полученные покрытия обладают высокой фотокаталитической активностью и достаточной операционной стабильностью для их использования в качестве фотокатализаторов в устройствах очистки и обеззараживания воды. Установленные 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.

Анализ содержания диссертации

Диссертационная работа изложена на 150 страницах печатного текста, состоит из введения, 3 глав, заключения и списка литературы из 161 источника. Диссертация содержит 32 рисунка и 20 таблиц.

Во введении обоснована актуальность темы, определена цель и задачи исследования, научная новизна и практическая значимость.

В главе 1 представлен обзор литературы по фотокаталитическим свойствам TiO_2 и способам их регулирования. Рассмотрено влияние

различных добавок на кристаллическую структуру, оптические и фотокаталитические свойства TiO_2 .

В главе 2 изложены методологические основы разработанных способов получения фотоактивных покрытий и приведено подробное описание инструментальных методов, используемых при проведении экспериментальных исследований.

В главе 3 изложены основные результаты по получению покрытий из модифицированных медью высокоупорядоченных НТ TiO_2 и исследованию их фотокаталитических свойств. В диссертации представлен оригинальный метод модифицирования медью НТ TiO_2 , который заключается во введении медьсодержащей добавки в аморфную структуру TiO_2 с последующей стадией термической обработки, при которой происходит формирование фотокаталитически активной кристаллической фазы. Разработанный способ модифицирования позволяет получать фотоактивные покрытия с регулируемым содержанием меди в пределах до $3,9 \pm 0,2$ мас.% путем варьирования температуры и продолжительности стадии сольвотермальной обработки. Автором представлены результаты комплексного исследования сформированных покрытий с помощью рамановской спектроскопии, дифракции электронов и рентгеновского излучения, критический анализ которых позволил ему установить особенности кристаллической структуры полученных материалов. Показано, что, регулируя концентрацию меди в структуре TiO_2 , можно контролировать содержание фазы рутила, что открывает возможность направленного управления фотокаталитическими, оптическими и электронными свойствами TiO_2 . Комплексный подход исследования позволил установить, что сольвотермальный способ модифицирования приводит к включению меди в кристаллическую решетку TiO_2 и формированию на внутренней поверхности НТ TiO_2 частиц размером 1 - 5 нм в форме CuO и Cu_2O . Особое внимание в главе 3 уделено исследованию закономерностей фотокаталитического окисления фенола и азорубина в водной среде на поверхности разработанных покрытий. Установлена характерная для фотоактивных материалов экстремальная зависимость фотокаталитической активности образцов от содержания модифицирующей добавки меди с максимумом при 2 – 2,5 мас.%. Представлены экспериментальные данные, доказывающие, что полученные покрытия обладают высокой фотокаталитической активностью в диапазоне pH от 3 до

10 в присутствии/отсутствии H_2O_2 . На заключительном этапе исследования продемонстрирована высокая стабильность фотокаталитической активности разработанных покрытий в 50 последовательных циклах реакции окисления азорубина, что открывает перспективу их использования в качестве фотокатализаторов при создании безреагентных систем глубокой очистки воды.

В заключении диссертации сформулированы основные выводы и рекомендации для проведения дальнейших исследований.

Степень достоверности научных положений и заключения

Сформулированные в диссертационной работе научные положения и выводы опираются на представленные экспериментальные данные, полученные с использованием различных современных физико-химических методов исследования (СЭМ, ПЭМ, РСА, КР и другие), которые дополняют друг друга. Исследования фотокаталитической активности полученных образцов проведены в контролируемых и воспроизводимых условиях с использованием статистической обработки результатов, что не вызывает сомнений в их достоверности.

Апробация работы

Основные результаты диссертационной работы изложены в 13 работах, из которых 3 статьи в рецензируемых научных изданиях, входящих в международные базы цитирования WoS и Scopus, 1 статья в журнале ВАК и 9 тезисов докладов на российских и международных конференциях.

Замечания и вопросы по диссертации

1. В литературном обзоре желательно было бы представить детальное рассмотрение влияния различных медьсодержащих добавок на фотокаталитические свойства диоксида титана.

2. Утверждение о минерализации фенола в результате его фотокаталитического окисления следовало бы подкрепить данными о химическом потреблении кислорода или общем содержании органического углерода в пробах воды до и после фотокаталитической обработки.

3. Чем обоснован выбор ацетата меди II и его концентрации в этиленгликоле для проведения сольвоотермального процесса модифицирования аморфного TiO_2 ?

4. В результате модифицирования НТ TiO_2 медью автором отмечено снижение температуры фазового перехода из анатаз в рутил, однако исходные

образцы являются рентгеноаморфными. Почему не рассматривался вариант перехода TiO_2 из аморфного состояния в кристаллическое с фазой рутила при термообработке без промежуточного формирования анатаза?

5. На рис. 3.26 (стр. 85) имеется отличие времени удерживания фенола на хроматограмме его продуктов после процессов фотолиза и фотокатализа. С чем это связано?

Перечисленные замечания и вопросы не снижают общей положительной оценки выполненного диссертационного исследования и не ставят под сомнение достоверность достигнутых научных и практических результатов.

Заключение

Диссертационная работа Тхант Зин Пью является актуальным исследованием, в котором содержится решение важной научной проблемы фотокатализа по получению новых неорганических фотоактивных материалов с необходимыми прикладными свойствами. Диссертация обладает достаточным уровнем научной новизны, теоретической и практической значимости. Научные положения и выводы обоснованы, отражают суть выполненного исследования и имеют достоверное подтверждение в изложенном материале.

По содержанию диссертационная работа Тхант Зин Пью на тему «Разработка направленного метода получения фотоактивных неорганических покрытий на основе диоксида титана, модифицированного медью» соответствует паспорту научной специальности 2.6.7 - Технология неорганических веществ по направлению исследований 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» и 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».

Содержание автореферат полностью соответствует основным положениям и выводам диссертации.

Диссертация соответствует требованиям, установленным Положением о порядке присуждения ученых степеней в федеральном государственном бюджетном образовательном учреждении высшего образования «Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева», утвержденным приказом ректора №1523 ст от 17 сентября 2021 г., предъявляемым к диссертационным работам на соискание ученой степени кандидата наук, а ее автор – Тхант Зин Пью – заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 2.6.7 Технология неорганических веществ.

Официальный оппонент: д.т.н.,
доцент, профессор кафедры
химической технологии и
экологии Березниковского
филиала ФГАОУ ВО «Пермский
национальный исследовательский
политехнический университет»

Лановецкий Сергей Викторович
17.08.2023г.

Березниковский филиал федерального государственного автономного образовательного учреждения высшего образования «Пермский национальный исследовательский политехнический университет», Адрес: 618404, Пермский край, г. Березники, ул. Тельмана, д. 7
Телефон: +7 (3424) 29 26 00
E-mail: slanovetskiy@bf.pstu.ru

Подпись Лановецкого С.В. заверяю
директор Березниковского филиала
ФГАОУ ВО «Пермский национальный
исследовательский политехнический университет»

О.К. Косвинцев

