

ОТЗЫВ

официального оппонента Иванцовой Натальи Андреевны

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

Глубокое фотокаталитическое окисление органических соединений является одним из самых перспективных методов безреагентной очистки воды. Благодаря ряду важнейших физико-химических свойств, диоксид титана (TiO_2) получил наибольшее распространение в качестве фотоактивного материала, используемого для изготовления неорганических фотокатализаторов. Однако низкая квантовая эффективность и ограниченный спектр поглощения TiO_2 значительно снижают возможности фотокаталитических систем на его основе. Гетеровалентное допирование кристаллической решетки TiO_2 и создание на его основе наноструктурированных покрытий с высокоразвитой внешней поверхностью являются основными способами получения материалов с повышенной фотокаталитической активности. В связи этим разработка новых неорганических фотоактивных материалов на основе TiO_2 с управляемыми свойствами является важным и актуальным исследованием, направленным на развитие экологически безопасных методов водоочистки и водоподготовки.

Научная новизна работы

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

2. 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 пероксида водорода (H_2O_2).

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 - $C_{исх}$ (1 – 50 мг/л) и азорубина (1 – 50 мг/л), температуры (25 – 80°C) и продолжительности процесса - τ (15 – 120 мин), pH водных растворов (3 – 10) и концентрации пероксида водорода - $C_{H_2O_2}$ (0,5 – 20 ммоль/л) на процесс фотокаталитического окисления фенола и азорубина на поверхности полученных фотоактивных материалов.

Практическая значимость

Разработана авторская 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 водоочистки и обеззараживания воды. Полученные закономерности фотокаталитической деструкции фенола и азорубина в различных условиях (pH, τ , $C_{исх}$, $C_{H_2O_2}$) являются основой для проектирования эффективных систем глубокой фотокаталитической очистки воды.

Анализ содержания диссертации

Диссертационная работа изложена на 150 страницах печатного текста, содержит 32 рисунка, 20 таблиц и список литературы из 161 наименований. Диссертация имеет классическую структуру, включающую введение, три главы (обзор литературы, экспериментальная часть, результаты и их обсуждения) и заключение.

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

В первой главе (литературный обзор) проанализированы и обобщены основные факторы, оказывающие влияние на фотокаталитические свойства диоксида титана, описана взаимосвязь кристаллической структуры и фотокаталитической активности диоксида титана.

Во второй главе (экспериментальная часть) приведены методики получения исходных и модифицированных медью покрытий TiO_2 , а также подробное описание используемых в работе инструментальных методов исследования.

В третьей главе (результаты и их обсуждения) представлено обсуждение полученных экспериментальных данных по формированию покрытий из высокоупорядоченных НТ TiO_2 , модифицированного медью. Для получения данных покрытий автор разработал оригинальный подход с использованием электролитического и сольвотермального методов синтеза. Показано, что предложенный метод получения за счет варьирования температуры и продолжительности сольвотермального процесса, позволяет получать фотоактивные покрытия с контролируемым содержанием меди $(0 - 3,9) \pm 0,2$ мас.%. Исследование физико-химических свойств полученных покрытий выполнено с использованием широкого перечня инструментальных методов исследования. Повышенное внимание в работе уделено исследованию особенностей фотокаталитического окисления экотоксикантов азорубина и фенола в водной среде на поверхности разработанных покрытий.

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

Автореферат полностью отражает основные положения и выводы диссертации.

Степень достоверности научных положений и заключения

Научные положения и заключения основываются на критическом анализе экспериментальных данных, полученных с использованием современных методов исследования на сертифицированном оборудовании.

Апробация работы

Основные результаты диссертационной работы опубликованы в 13 печатных работах: 4 статьи, 3 из которых напечатаны в рецензируемых международных изданиях, тезисы 9 докладов на российских и международных конференциях.

Замечания и вопросы по диссертации

1. Употребляемое в тексте диссертации и автореферате понятие «загрязнитель» не совсем корректно. Загрязнитель - это источник загрязнения, но никак не загрязняющее вещество и/или соединение. Хотя в различных источниках имеется и другие определения.

2. Стр. 37. Не понятен принцип выбора параметров кристаллизации модифицирующих соединений меди? Если для чистого диоксида титана температура 450°C определена в работах, описанных на стр. 10, то для модифицированного медью аналогичных исследований нет. Тем самым отсутствуют данные по влиянию температуры отжига на свойства покрытий TiO_2 , модифицированного медьсодержащей добавкой.

3. На рис. 3.8 и в табл. 3.3. фигурирует понятие «скорость деструкции». Однако на графике и в таблице даны значения констант скоростей. Это не совсем верно.

4. Согласно данным элементного состава образцов (стр. 60, табл. 3.4) при температуре 120°C наблюдается увеличение содержания меди в образцах покрытий с увеличением продолжительности сольвотермального процесса, что отражено в научной новизне и выводах. Почему не было дополнительно увеличено содержание меди в данном образце? В данном случае зависимость степени деструкции азорубина от содержания меди (рис. 3.11, стр. 61) обрываются на 2 %, при этом перегиба (понижения активности), аналогично температурам 160 и 180°C, не наблюдается.

5. Автор проводил многочисленные исследования по влиянию рН на фотодеструкцию органических соединений. Но в работе не описана методика определения рН – колориметрический или потенциометрический метод?

6. Тхант Зин Пью экспериментально определено, что при фотодеструкции фенола и красителя в присутствии неорганических покрытий на основе диоксида титана, модифицированного медью, происходит образование побочных продуктов, например, карбоновых кислот. Было бы наглядно представить схематично механизмы протекающих реакций.

Возникшие замечания не снижают научной и практической значимости диссертационной работы, не затрагивают оценки достоверности сделанных выводов и не снижают общую положительную оценку работы.

Заключение

Диссертационная работа Тхант Зин Пью является актуальной, имеет необходимый уровень научной новизны, теоретической и практической значимости. Положения, выносимые автором на защиту, научно обоснованы, отражают суть проведенного исследования и находят 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. 4. «Способы и последовательность технологических операций и процессов переработки сырья, промежуточных и побочных продуктов,

вторичных материальных ресурсов (отходов производства и потребления) в неорганические продукты» и п. 8. «Разработка теоретических основ и установление общих закономерностей проектирования и технологий изготовления неорганических материалов».

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», утвержденного 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:
к.х.н., доцент кафедры
промышленной экологии
ФГБОУ ВО «Российский
химико-технологический
университет им. Д.И.
Менделеева»

Иванцова Наталья Андреевна

10082043

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева», Адрес: 125047, Москва, Миусская пл., д.9
Телефон: (495) 495 -21-71
E-mail: ivantsova.n.a@muctr.ru

Подпись Иванцовой Н.А. заверяю

ученый секретарь



(Н.К. Колесникова)