

УТВЕРЖДАЮ

И.О. Директора ФГБУН Институт общей
и неорганической химии им. Н.С.

Курнакова Российской академии наук

д.х.н., член-корреспондент РАН

Иванов В.К.

Отзыв

ведущей организации на диссертационную работу Денисенко Андрея Викторовича на тему: «Синтез наноструктурированных материалов на основе диоксида титана и меди для каталитических процессов» представленную на соискание степени кандидата химических наук по специальности 05.17.01 – Технология неорганических веществ

Диссертационная работа Денисенко А.В. посвящена разработке метода синтеза наноструктурированных материалов на основе нанотрубок диоксида титана с нанесенными частицами меди или оксида меди I для процессов фотокаталитической деструкции органических загрязнителей в водной среде. По причине актуальной проблемы очистки фенолов в промышленных стоках в работе в качестве целевого загрязнителя был выбран фенол.

Актуальность диссертационной работы Денисенко Андрея Викторовича обусловлена растущим спросом на современные методы очистки сточных вод промышленных предприятий. Одним из интенсивно развивающихся направлений являются фотокаталитические процессы и методы очистки на их основе. Для повышения эффективности фотокаталитических процессов необходимы новые катализаторы с повышенными характеристиками и активностью. Представленная работа направлена на получение композитных фотокатализаторов с повышенной активностью в реакции деструкции фенола. В качестве объекта исследования в представленной работе были выбраны нанотрубки диоксида титана,

полученные методом анодирования, а также композитный материал на основе нанотрубок диоксида титана и частиц меди или оксида меди I.

Научная новизна результатов представленной работы заключается в полученных данных о влиянии параметров анодирования на характеристики НТ TiO_2 , влиянии метода и условий синтеза на структуру и свойства получаемых композитных материалов состава $\text{Cu}/\text{НТ TiO}_2$ и $\text{Cu}_2\text{O}/\text{НТ TiO}_2$, фотокаталитических свойствах композиционных материалов состава $\text{Cu}/\text{НТ TiO}_2$ и $\text{Cu}_2\text{O}/\text{НТ TiO}_2$ в реакции деструкции фенола в водной среде.

Практическая значимость работы Денисенко А.В. определяется в первую очередь установлением параметров нанотрубок, обеспечивающих достижения максимальной фотокаталитической активности катализатора на основе нанотрубчатого покрытия TiO_2 , разработкой метода получения композиционных фотокатализаторов состава $\text{Cu}/\text{НТ TiO}_2$ и $\text{Cu}_2\text{O}/\text{НТ TiO}_2$, для процесса окисления фенола в водной среде под воздействием света, предложенной методикой получения эластичного композита из нанотрубок диоксида титана и полимерной подложки.

Достоверность результатов работы не вызывает сомнений, так как в работа выполнена с использованием современных методов анализа и ее результаты являются воспроизводимыми и не противоречат друг другу, а также известным базовым основам в данной области исследования.

Диссертационная работа Денисенко Андрея Викторовича изложена на 181 странице, содержит 55 рисунков и 10 таблиц, состоит из списка сокращений, введения, 3 глав, выводов и списка литературы.

Во введении кратко обусловлена актуальность работы, изложено основное направление исследования, сформулированы научная новизна, практическая значимость, представлены объекты исследования и основные методики, используемые в работе.

В первой главе проведен анализ литературных данных свойств диоксида титана как химического соединения, представлены основные современные методы синтеза наноструктурированных материалов на основе

диоксида титана. Показаны плюсы электрохимического метода синтеза нанотрубок диоксида титана с технологической точки зрения, разобрана краткая история развития данного метода. Подробно рассмотрены теории формирования нанотрубок диоксида титана, получаемых методом анодирования. В особенности автор отмечает, что в ряде различных работ возникают определенного рода противоречия и неточности, которые, по мнению автора, связаны с несоблюдением и отсутствием контроля постоянства температуры в ходе анодирования. Также в литературном обзоре представлены материалы по применению нанотрубок диоксида титана, в частности в качестве фотокатализатора, а также исследования по увеличению фотокаталитической активности нанотрубок диоксида титана. В литературном обзоре проанализированы методы очистки вод от стоков фенола. Первая глава завершается изложением актуальности выполняемой работы, постановкой цели и формулировкой задач исследования.

Во второй главе представлены используемые материалы, реактивы и оборудование. Подробно описаны используемые методики получения и исследования свойств образцов, экспериментальные установки, в том числе установка получения образцов методом анодирования с системой поддержания температуры в реакционной зоне. Следует отметить, что автором разработан уникальный метод получения нанотрубок диоксида титана, полученных методом анодирования титана, на эластичных полимерных подложках. В работе использованы современные методы анализа, такие как: сканирующая электронная микроскопия, просвечивающая электронная микроскопия, рентгеновский фазовый анализ, рентгенофлуоресцентный анализ, рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия, газовая хроматография, атомно-абсорбционная спектроскопия.

Третья глава разбита на три раздела, в которых представлены результаты и обсуждения диссертационной работы.

В первом разделе представлены данные по влиянию параметров анодирования на характеристики и свойства получаемых нанотрубок диоксида титана. Данные получены в условиях поддержания температуры анодирования в реакционной зоне с точностью 0.5 °С, что является уникальностью данной работы. Автором продемонстрировано влияние выбранных параметров анодирования (состав электролита, температура и напряжение анодирования) на морфологию и геометрические характеристики, элементный состав и фотокаталитические свойства. В результате материалов данного раздела, автор установил пороговые значения характеристик нанотрубок диоксида титана, обеспечивающих максимальную фотокаталитическую активность материала: диаметр – не менее 95 нм, длина не менее 5 мкм, толщина стенки не более 15 нм, расстояние между нанотрубками не более 20 нм, содержание фтора в НТ TiO_2 не более 1.9 ат.%. Автор отмечает, что наиболее критичным параметром является толщина стенки нанотрубок.

Второй раздел посвящен получению и исследованию свойств композитных фотокатализаторов на основе наноструктурированного диоксида титана и частиц меди или оксида меди I. В работе автором образцы композитных фотокатализаторов были получены двумя методами – методом ионного наслаивания и методом осаждения прекурсора из паровой фазы. В зависимости от восстановителя в работе получены образцы с наночастицами меди или оксида меди I. В работе продемонстрировано влияния методов и условий получения композитных катализаторов на их характеристики и свойства. Методами электронной микроскопии установлен факт нанесения медьсодержащих частиц на поверхность стенки нанотрубок, а также их размер в зависимости от условий нанесения. Во втором подразделе проведено исследование фотокаталитических свойств полученных катализаторов в реакции деструкции фенола в водной среде. В работе продемонстрировано влияние количества слоев нанесения медьсодержащих частиц в методе ионного наслаивания и температуры нанесения прекурсора в методе нанесения из паровой фазы на степень окисления фенола на данных

катализаторах. Было проведено исследование фотокаталитической деструкции фенола на полученных образцах с добавкой пероксида водорода и представлены кинетические показатели процесса. Методом атомно-абсорбционная спектроскопия автором получены данные по вымыванию меди из катализатора в ходе процесса фотокаталитической деструкции фенола. В завершающей части раздела проведено сравнение результатов окисления фенола, полученных в данной работе, с литературными данными.

Третий раздел главы три посвящен разработке методики переноса нанотрубок диоксида титана на полимерную подложку. В результате исследования оптических свойств данных образцов было выявлено, что спектры поглощения, полученные методом спектрофотометрии нанотрубок на прозрачных на полимерных подложках, и спектры поглощения, полученные методом спектроскопии диффузного отражения на непрозрачной металлической подложке, проявляют максимум поглощения в области 380-420 нм.

Диссертационная работа завершается выводами и списком литературы. Выводы включают 7 пунктов и полностью отражают теоретическую и практическую значимость 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 пособие «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 карбокисметилцеллюлоза и поливиниловый спирт.

Однако, отмеченные замечания не снижают значимости полученных результатов и не влияют на общую положительную оценку диссертационной работы.

Работа прошла необходимую апробацию на международных и всероссийских конференциях. Основные результаты работы опубликованы в 11 публикациях, в том числе в 4-ех, входящих в перечень изданий, рекомендованных ВАК Министерства образования и науки Российской Федерации, а 3 входят в международные реферативные базы. Автореферат диссертации полностью отражает основное содержание работы.

Диссертационная работа Денисенко Андрея Викторовича на тему «Синтез наноструктурированных материалов на основе диоксида титана и меди для каталитических процессов» по актуальности, объему материала, научной новизне и практической значимости соответствует требованиям «Положения о порядке присуждения ученых степеней в федеральном государственном бюджетном образовательном учреждении высшего образования «Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева», утвержденного приказом ректора РХТУ 14.11.2019 г., а ее автор, Денисенко Андрей Викторович, заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 05.17.01 Технология неорганических веществ.

Диссертационная работа рассмотрена на заседании лаборатории ионики функциональных материалов института общей и неорганической

химии им. Н.С. Курнакова Российской академии наук, протокол №1 от 21 января 2021 г.

Заведующий лабораторией ионики
функциональных материалов ИОНХ РАН,
д.х.н., чл.-корр. РАН

Ярославцев А.Б.

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова Российской академии наук (ИОНХ РАН)

Почтовый адрес: 119991, Москва, Ленинский проспект, 31

Телефон: 7-495-9520787; эл. почта: info@igic.ras.ru

