

«УТВЕРЖДАЮ»

И.о. проректора по научной работе и инновациям
федерального государственного бюджетного
образовательного учреждения высшего
образования

«Казанский национальный исследовательский
технологический университет»,
доктор технических наук, профессор

Р.Р. Сафин

И.И. Шильников

августа 2023 г.

ОТЗЫВ

ведущей организации

федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Казанский национальный исследовательский технологический университет» на диссертацию Тхант Зин Пью на тему: «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

Благодаря уникальным свойствам диоксида титана (TiO_2) – высокой механической прочности, химической стабильности и отсутствию токсичности, материалы на его основе находят широкое применение в различных областях науки и техники: в машино- и приборостроении, медицине, химических, электрохимических и гидрометаллургических технологиях.

Рассматривая перспективу применения TiO_2 в конкретных приложениях, ведется поиск новых форм выпускаемых материалов, эффективных модифицирующих добавок, влияющих на их состав, структуру и свойства. Полученные результаты позволяют совершенствовать условия синтеза функциональных материалов и нивелировать имеющиеся недостатки.

В частности, для создания систем глубокой очистки водных растворов от органических загрязнителей оценивается эффективность их фотокаталитической деструкции с использованием TiO_2 . Нецелесообразность применения для этих целей промышленных порошкообразных материалов объясняется необходимостью их выделения из раствора по завершении процесса очистки. Разработка метода получения покрытий из нанотрубок TiO_2 с модифицирующими добавками, обеспечивающими заданные каталитические и прочие свойства материалов, будет способствовать решению проблемы. Однако недостаточный объем научно-практических данных о кинетических закономерностях и механизмах взаимодействия препятствуют широкому распространению такого подхода. В этой связи **актуальность** исследования Тхант Зин Пью, направленного на разработку методологии получения высокопористых покрытий из нанотрубок (НТ) TiO_2 для фотокаталитического окисления органических примесей в водных растворах не вызывает сомнений

Цель диссертационного исследования заключается в разработке методологии направленного модифицирования медью высокоупорядоченных покрытий TiO_2 , исследовании физико-химических закономерностей фотокаталитического окисления фенола и азорубина в водных растворах в присутствии/отсутствии H_2O_2 .

Основные научные результаты и оценка их новизны

Научная новизна работы заключается в:

– научном обосновании методологии получения высокоупорядоченных покрытий из НТ TiO_2 с контролируемым содержанием меди $(0 - 3,9) \pm 0,2$ мас.%, вводимой в аморфную матрицу НТ TiO_2 , с последующей кристаллизацией при температуре $450^\circ C$;

- установлении стабильного в широком диапазоне $\text{pH}=3-10$ модифицирующего эффекта меди, заключающегося в изменении кристаллической структуры TiO_2 – появлении фазы рутила, увеличении степени абсорбции света в ультрафиолетовой и видимой областях солнечного спектра, а также фотокаталитической активности покрытий в присутствии/отсутствии H_2O_2 ;
- установлении экстремального характера зависимости фотокаталитической активности от содержания меди в образцах с максимумом, соответствующим 2,0 – 2,5 мас. %.
- получении новых данных о влиянии физико-химических параметров: $C_{\text{исх. фенола}}$ и азорубина = 1–50 мг/л, $T=25-80^\circ\text{C}$ и $\tau=15-120$ мин, $\text{pH}_{\text{р-ров}}=3-10$ и $C_{\text{H}_2\text{O}_2}=0,5-20$ ммоль/л на процесс фотокаталитической деструкции органических загрязнителей на поверхности полученных материалов.

Значимость результатов работы для науки и практики

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

Степень обоснованности и достоверности научных положений и заключения, сформулированных в диссертации

Достоверность и обоснованность полученных результатов базируется на комплексном анализе современного состояния вопроса по теме диссертации с привлечением имеющихся достижений в данной области науки; комплексном использовании современных методов синтеза и исследования образцов; критическом анализе полученных данных и воспроизводимости результатов.

Выводы, сделанные автором в заключении, представляются достоверными, имеющими существенную новизну, и могут быть использованы при создании высокоупорядоченных покрытий TiO_2 , модифицированных медью для обеспечения глубокой очистки воды методом фотокаталитической деструкции органических загрязнителей.

Соответствие работы требованиям, предъявляемым к диссертации Диссертация Тхант Зин Пью имеет классическую структуру, состоит из введения, трех глав, заключения и списка литературы, общим объемом 109 страниц, включая 43 рисунка, 7 таблиц и библиографию из 156 наименований.

Основные положения и результаты диссертационной работы апробированы на международных и российских 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.).

Соответствие автореферата основным положениям диссертации

В автореферате диссертации изложены все основные положения представленного научного исследования. Автором сформулированы основные составляющие диссертационной работы: актуальность, степень разработанности, цель и задачи, научная новизна, теоретическая и практическая значимость, методология и методы исследования, научные положения, выносимые на защиту, достоверность полученных результатов.

Представленные в автореферате основные результаты работы и выводы показывают, что поставленные цели и задачи автором полностью выполнены.

Основное содержание работы

Во введении обоснована актуальность работы, сформулированы цели исследования, изложена научная новизна и практическая значимость.

Первая глава посвящена анализу и обобщению научных основ современных способов получения фотоактивных материалов на основе TiO_2 , рассмотрению факторов, влияющих на фотокаталитические свойства TiO_2 , взаимосвязи кристаллической структуры диоксида титана и его фотокаталитической активности.

Вторая глава посвящена описанию объектов исследования, методик получения фотоактивных покрытий, а также методов химического и инструментального анализа: сканирующей и просвечивающей электронной микроскопии (СЭМ и ПЭМ), энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии (ЭДС), дифракции электронов и рентгеновских лучей (РФА, РСА), спектроскопии диффузного отражения (СДО) и спектроскопии комбинационного рассеяния (КР).

В третьей главе приводится подробное описание экспериментальной установки и условий синтеза нанотрубчатых покрытий, результаты исследования полученных образцов и их интерпретации.

Поставленная цель достигалась разработкой сольвотермального метода контролируемого допирования медью НТ TiO_2 , полученных анодированием металлического титана, в частности, установлением влияния температуры и времени сольвотермального процесса на содержание меди в получаемых материалах и получением образцов фотоактивных покрытий с различным содержанием меди, а также исследованием влияния количественного содержания меди на физико-химические характеристики Cu-TiO_2 , установлением корреляционной связи между фотоактивностью и содержанием меди в них; исследованием влияния условий гетерогенного фотокаталитического процесса (рН, исходной концентрации фенола и азорубина, продолжительности процесса и концентрации H_2O_2) на степень окисления органических загрязнителей на поверхности исходных и модифицированных покрытий; проведением ресурсных испытаний фотокаталитических свойств разработанных покрытий.

Исходные высокоупорядоченные покрытия характеризовались узким распределением по размерам НТ TiO_2 ($d_{\text{внут.}} = 115 \pm 10$ нм) и высокой степенью упорядоченности в гексагональном окружении $74 \pm 6\%$, при строго параллельном расположении друг другу и перпендикулярным расположением к титановой подложке получали двухстадийным анодированием металлического титана в потенциостатическом режиме при 60 В. Продолжительность первой стадии анодирования составляла 90 минут, второй – 180 минут. В качестве раствора анодирования использовали этиленгликоль, содержащий 0,5 мас.% NH_4F и 4 мас.% H_2O . Полученные аморфные покрытия обрабатывали в автоклаве в растворе ацетата меди (II) с концентрацией 25 ммоль/л в этиленгликоле при контролируемых условиях ($t = 80-180^\circ\text{C}$; $\tau = 15-180$ мин). Кристаллизация покрытий происходила в потоке воздуха (10 мл/мин) в трубчатой печи при 450°C в течение 60 минут

Фотокаталитические свойства полученных образцов исследовались на модельных водных растворах азорубина и фенола (1 – 50 мг/л). Энергетическая освещенность поверхности покрытий составляла 100 мВт/см² (АМ1.5G), продолжительность фотокаталитического окисления – 120 минут с периодическим аналитическим контролем проб воды. Концентрация азорубина в воде определялась методом электронной спектроскопии, а фенола – методами газовой и жидкостной хроматографии.

Существенным недостатком TiO_2 является низкая квантовая эффективность, обусловленная высокой степенью рекомбинации фотогенерированных носителей заряда, нивелирование которой обеспечивалось синтезом наноразмерных материалов и их модифицированием элементами органической - неорганической природы. Увеличение соотношения внешней площади поверхности к объему обеспечивает направленную миграцию

фотогенерированных носителей заряда в реакционную зону. Использование автором высокоупорядоченных покрытий из нанотрубок TiO_2 обеспечивало высокую эффективность фотокатализа, усиление эффекта достигалось с помощью гетеровалентного допирования кристаллической решетки TiO_2 медью и созданием на его основе систем, способствующих снижению степени рекомбинации носителей заряда и расширению спектральной чувствительности TiO_2 .

На примере 50 последовательных циклов испытаний фотокаталитической деструкции азорубина установлена стабильность фотокаталитической активности образцов НТ Cu-TiO_2 , содержащих $2,3 \pm 0,2$ мас.% меди, что свидетельствует о перспективности их использования в качестве фотокатализаторов.

Заключение диссертации содержит перечень основных результатов и выводов

1. Разработан сольвотермальный метод модифицирования высокоупорядоченных покрытий из НТ TiO_2 медью, определены условия контролируемого содержания меди ($0 - 3,9$) $\pm 0,2$ мас.%, обеспечивающие стабильную морфологию и фотоактивные свойства этих покрытий.

2. На основании комплексного анализа экспериментальных и литературных данных доказано, что модифицирование аморфной матрицы НТ TiO_2 медью с последующей термической кристаллизацией приводит к ее включению в кристаллическую решетку TiO_2 и формированию на внутренней поверхности НТ TiO_2 частиц CuO и Cu_2O размером 1–5 нм.

3. Установлена экстремальная зависимость фотокаталитической активности модифицированных образцов от содержания меди; максимальная степень окисления азорубина составляет $76 \pm 3\%$ и достигается при 2 – 2,5 мас.% меди, что на 14% выше, чем в случае исходного покрытия. Предполагается, что характер зависимости обусловлен изменением скорости рекомбинации фотогенерированной пары электрон-дырка: содержание меди до 2,5 мас.% способствует повышению эффективности разделения электрона и дырки, свыше 2,5 мас.% - снижению, вероятно, из-за образования НЧ оксидов меди и блокирования ими фотоактивной поверхности.

4. Установлено, что модифицирующий эффект меди проявляется в изменении параметров кристаллической структуры анатаза, снижении температуры фазового перехода анатаз-рутил и повышении степени поглощения света в диапазоне длин волн 300 - 500 нм.

5. Доказано, что модифицирование НТ TiO_2 медью способствует повышению фотокаталитической активности покрытий в процессе окисления азорубина и фенола в водной среде в диапазоне pH 3 - 10 в присутствии/отсутствии H_2O_2 . Фотокаталитическая стабильность образцов на 50 циклах реакции окисления азорубина открывает перспективу их использования в качестве фотокатализаторов при создании безреагентных систем глубокой очистки воды.

Перспективным направлением дальнейших исследований является развитие теории и практики получения новых неорганических фотоактивных покрытий на основе TiO_2 , модифицированных другими переходными металлами с использованием разработанной методологии.

Рекомендации по использованию результатов диссертации

Полученные в диссертационной работе Тхант Зин Пью результаты представляют теоретический и практический интерес для специалистов, работающих в области химической технологии и аддитивного производства функциональных материалов на основе наноструктурированных покрытий TiO_2 .

Разработанная автором методология направленного синтеза позволяет получать высокоэффективные фотокаталитические наноструктурированные покрытия Cu-TiO_2 , содержащие $2,3 \pm 0,2$ мас.% меди, характеризующиеся высокой стабильностью в диапазоне pH=3-10, что свидетельствует о перспективности их использования в качестве фотокатализаторов в инжиниринговых центрах, научно-исследовательских лабораториях, на предприятиях, имеющих отходы химического производства в виде водных растворов с органическими загрязнителями.

Полученные результаты представляют интерес при разработке учебных курсов по разделам технологии неорганических веществ, прикладной электрохимии, современного материаловедения.

Вопросы и замечания по работе

1. В литературном обзоре содержится мало информации о методах получения наноструктурированного анодного оксидного покрытия на титане, между тем это направление интенсивно развивалось в последние десятилетия, а само покрытие выбрано автором в качестве матрицы-носителя фотокатализатора.
2. Автором не приводится научно обоснованное пояснение возможного выделения металлической меди в растворе, в то время, как высокая разность потенциалов титана и меди позволяет предположить, что этот металл может выделяться контактно в виде металлических наночастиц на поверхности и в порах оксидных слоев титана.
3. В работе не приводится сравнение полученной фотокаталитической системы с таковыми, содержащими другие металлы - наполнители, а также - с полученными с привлечением прочих приемов осаждения меди.
4. Из диссертации неясно, почему в качестве объектов исследования фотокаталитической активности наполненного медью аноднооксидного покрытия титана выбраны бензол и азорубин.
5. Автором разработана методика получения покрытий на поверхности титановых сплавов, однако отсутствует детальное научное обоснование процесса их осаждения.

Высказанные замечания не снижают научной и практической значимости диссертационной работы, не затрагивают оценки достоверности выводов и рекомендаций и не сказываются на общей положительной оценке работы.

Заключение

Диссертационная работа Тхант Зин Пью на тему: «Разработка направленного метода получения фотоактивных неорганических покрытий на основе диоксида титана, модифицированного медью» является завершенной научно-квалификационной работой, в которой решены научные задачи: разработка сольвотермального метода контролируемого допирования медью НТ TiO_2 , включая оценку влияния температуры и продолжительности процесса на количественное содержание меди в получаемых покрытиях и установление корреляционной связи между фотоактивностью и содержанием меди; исследование влияния условий гетерогенного фотокаталитического процесса (рН, исходной концентрации фенола и азорубина, продолжительности процесса и концентрации H_2O_2) на степень окисления органических загрязнителей на поверхности исходных и модифицированных покрытий; проведения ресурсных испытаний фотокаталитических свойств разработанных покрытий, что вносит значительный вклад в развитие технологии неорганических веществ, в частности, фотокатализа, предложенные в диссертационной работе методологические подходы имеют важное практическое значение для обеспечения глубокой очистки воды.

Научные положения, выносимые на защиту, отражены в публикациях автора по теме исследования.

Диссертация 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.

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

По актуальности научной проблемы, научной новизне, теоретической и практической значимости, объему проведенных исследований, уровню обсуждения полученных

результатов, диссертационная работа 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.

Диссертационная работа и автореферат обсуждены и отзыв одобрен на заседании кафедры технологии электрохимических производств ФГБОУ ВО «Казанский национальный исследовательский технологический университет» 03 июля 2023 г., протокол № 69-8/23.

Отзыв подготовили:

Доктор химических наук (научная специальность 02.00.05 электрохимия, зав. кафедрой технологии электрохимических производств ФГБОУ ВО «КНИТУ»), профессор
420015, г. Казань, ул. К. Маркса, д. 68
Тел.: +79033422544
E-mail: a.dresvyannikov@mail.ru

Дресвянников Александр
Федорович

Кандидат технических наук (научная специальность 05.17.03 технология электрохимических процессов и защита от коррозии),
доцент кафедры электрохимических производств ФГБОУ ВО «КНИТУ»,
420015, г. Казань, ул. К. Маркса, д. 68
Тел.: +79172221810
E-mail: man-anna78@mail.ru

Ахметова Анна
Николаевна

16.08.2023

Подписи Дресвянникова А.Ф., Ахметовой А.Н. заверяю

Ученый секретарь Ученого совета
ФГБОУ ВО «Казанский национальный
исследовательский технологический
университет»



Жонвалова Зинаида Васильевна