

ОТЗЫВ

на диссертацию Горшкова Александра Андреевича «Физико-химические основы формирования легкоизвлекаемых фотокатализаторов на основе диоксида титана», представленную диссертационному совету 24.2.437.03 на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.4. Физическая химия.

Актуальность работы. В последние десятилетия широкое внимание получили исследования, посвященные созданию легкоизвлекаемых композитных фотокатализаторов для использования в реакторах очистки воды от органических примесей. Это связано с острой необходимостью разработки экономически эффективных и устойчивых стратегий очистки воды, а также с растущей обеспокоенностью по поводу пагубного воздействия органических загрязнителей на здоровье человека и окружающую среду. Использование фотокатализаторов для очистки воды использует способность этих материалов поглощать УФ-излучение и генерировать активные формы кислорода (АФК), которые могут окислять и разлагать органические загрязнители, присутствующие в воде. Однако одной из проблем, связанных с использованием фотокатализаторов, является сложность извлечения отработанных катализаторов из воды. Это может привести к трудностям при регенерации катализатора, а также к рискам для окружающей среды. Чтобы решить эти проблемы, исследователи разрабатывают новые фотокатализаторы, которые легче извлечь из реактора по завершении фотокаталитического процесса. В частности, ведутся работы по разработке композитных фотокатализаторов, в которых сочетаются различные материалы для повышения эффективности фотокаталитической реакции. Примерами подобных композитных фотокатализаторов могут быть как классические металлоксидные материалы, так и более экзотичные материалы на основе графена и углеродные нанотрубок. Известно, что использование композитных фотокаталитических систем может улучшать фотокаталитическую активность и стабильность катализатора, а также снижать стоимость процесса очистки за счет многократного использования регенерируемых извлекаемых фотокатализаторов в последовательных процессах водоочистки. Подводя итог, можно сказать, что разработка легкоизвлекаемых композитных фотокатализаторов для очистки воды является важной областью исследований, поскольку она потенциально может помочь справиться с продолжающимся глобальным кризисом дефицита чистой воды и повысить экологическую устойчивость технологий водоочистки.

В работе применены современные методы исследования: синхронный термический анализ, совмещенный с масс-спектрометрией газообразных продуктов разложения, порошковый рентгенофазовый анализ, динамическое светорассеяние для определения средних размеров частиц в суспензии, сканирующая, просвечивающая электронная микроскопия высокого разрешения, энергодисперсионный рентгеновский элементный анализ, оптико-эмиссионная спектрометрия с индуктивно-связанной плазмой, УФ-видимая спектроскопия, поставлены фотокаталитические тесты реакций деструкции фенола, метилового оранжевого и метиленового голубого в водных растворах при облучении ультрафиолетом.

Таким образом, тема представленной диссертационной работы представляется вполне актуальной, выбор объектов и методов исследования – корректным, полученные результаты и выводы – точными и достоверными.

Научная новизна результатов. В диссертационной работе впервые установлены физико-химические закономерности формирования покрытий пластин боросиликатного стекла и наногранул магнетита анатазом. Были разработаны и оптимизированы условия формирования термически и механически стабильных фотокаталитических систем с высокими фотокаталитическими свойствами, которые можно считать перспективными для практического использования.

Практическая значимость. Показана возможность снижения стоимости и сложности процедуры синтеза композитов на основе диоксида титана за счет использования водного раствора пероксотитановой кислоты в качестве замены традиционных прекурсоров, таких как тетрахлорид титана. Физические и химические свойства полученных композитных фотокаталитических систем можно контролировать посредством условий синтеза и обработки, что позволяет оптимизировать эксплуатационные характеристики, такие как полнота удаления загрязнений, полнота извлечения фотокатализатора и эффективность в последовательных циклах фотокаталитической очистки воды.

Представленные в работе результаты могут представлять интерес для организаций, занимающихся исследованием композитных наноструктурированных фотокаталитических систем, таких как: Химический факультет Московского государственного университета им. М.В. Ломоносова, Институт химии силикатов РАН, Институт химии УрО РАН, Институт химии твердого тела УрО РАН, Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН и др.

Дополнительные комментарии. Рассматриваемая диссертационная работа изложена на 186 страницах, включает введение с обоснованием актуальности, обозначением научной новизны и практической значимости, основных выносимых на защиту положений, степени достоверности результатов, личного вклада автора и публикаций по теме исследования, трех глав, в том числе литературного обзора, выводов и списка цитируемой литературы, содержащего 225 наименований. В тексте содержится 35 рисунков и 13 таблиц.

Автореферат достаточно полно отражает основное содержание диссертационной работы.

По материалам диссертационной работы опубликовано 2 статьи в журналах, включенных в Перечень журналов, рекомендованных ВАК при Минобрнауки Российской Федерации, а также 1 патент. Работа достаточно апробирована на международных и всероссийских научных конференциях.

Во введении обосновываются цель и задачи исследования, включая методы и приемы, использованные в исследовании. В нем также обсуждается значение этого исследования в контексте актуальность выбранной области. Введение также включает перечисление выносимых на защиту положений, достоверности результатов, личного вклада автора, источников финансирования, публикаций по теме диссертации и благодарности.

В первой главе, посвященной обзору литературы, представлены результаты анализа существующей литературы по теме гетерогенного катализа, подложек для композитных фотокатализаторов, методов получения композитных гетерогенных фотокатализаторов, их преимуществ и ограничений, а также потенциальных направлений будущих исследований в этой области.

Во второй главе, посвященной экспериментальной части работы, подробно описаны материалы и методы, использованные в исследовании, в том числе реагенты, использованные для синтеза, методики нанесения покрытий на основе диоксида титана на подготовленные носители, а также методы их физико-химической характеристики. В главе также описаны эксперименты по определению фотокаталитической активности синтезированных материалов в процессах фотодеструкции модельных загрязнений в водной среде под действием ультрафиолетового облучения.

В третьей главе приводятся полученные результаты и их обсуждение.

Раздел 3.1 посвящен результатам исследования характеристик образцов покрытий. Описаны свойства покрытий на основе не прокаленного и прокаленного диоксида титана и смешанного кремний-титанового оксида, в том числе их механическая стойкость, кристалличность и фотокаталитическая активность. Обнаружено, что более высокие температуры прокаливания ведут к росту кристалличности частиц и механическую стойкости покрытий, равно как и их фотокаталитической активности. На основании результатов фотокаталитических тестов показано, что образцы на основе чистого

диоксида титана являются более фотокаталитически активными, чем покрытия на основе оксида кремния-титана, а прокаленные покрытия оказались более активными, чем не прокаленные.

Раздел 3.2 посвящен результатам исследования характеристик образцов магнитовосприимчивых композитных порошков. В ходе исследования была проанализирована кристалличность и фазовый состав образцов наноматериалов, состоящих из ядер оксидов железа, покрытых диоксидом титана и/или диоксидом кремния. По результатам термического анализа материалов были установлены точки сгорания углеродсодержащих компонентов, окисления магнетита в гематит, а также кристаллизации анатаза из рентгеноаморфного диоксида титана. Обсуждены результаты энергодисперсионного анализа, сделан вывод об образовании по предложенным методикам синтеза композитных материалов с равномерным распределением железа, кремния и титана по частицам, в то время как просвечивающая электронная микроскопия показала образование сложных структур типа «ядро-оболочка», состоящих из фаз различной кристалличности. Экспериментально установлено наличие положительной корреляции магнитных характеристик композитов с массовым содержанием магнетита и отсутствие корреляции с размерами частиц в суспензии. В ходе фотокаталитических тестов подтверждена высокая фотокаталитическая активность большинства исследованных композитных фотокаталитических систем по отношению к модельным загрязнениям, что указывает на практическую возможность их использования. Определены оптимальные параметры синтеза образцов с сочетанием высокой фотокаталитической активности и магнитного извлечения.

В **заключении** сформулированы основные выводы по результатам проведенных исследований. Сделанные выводы полностью соответствуют поставленным во введении цели и задачам.

Текст диссертации написан ясным языком, читается достаточно легко. Все основные результаты, полученные различными физико-химическими методами, в целом согласуются друг с другом и с имеющимися литературными данными.

Замечания.

1. На мой взгляд, проводить картирования при столь больших увеличениях и делать выводы о равномерности распределения элементов не уместно, поскольку после увеличения 5K (на снимках увеличение 20K) значительно увеличивается погрешность рентгеновского микроанализа, это уже больше программное распределение.

При РСМА анализируется состав микрообъёма, в котором происходит возбуждение рентгеновского излучения (область генерации) электронным пучком (зондом). Размеры этого микрообъёма определяются диаметром электронного пучка и свойствами исследуемого вещества. Однако минимальный размер области генерации составляет около одного микрона и не изменяется при дальнейшем уменьшении диаметра пучка. Таким образом, РСМА позволяет исследовать состав образца с микронным разрешением.

Вопросы.

1. Чем, на Ваш взгляд, можно объяснить большую каталитическую фотоактивность композитов по отношению к метиленовому голубому, по сравнению с метиловым оранжевым?

2. Сравнивали ли Вы каталитическую фотоактивность полученных Вами композитов с таковой для известных композитов, если таковые имеются?

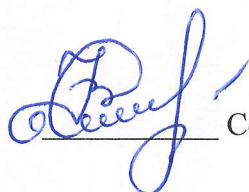
3. Сравнивали ли Вы экономику получения Ваших композитных материалов, с подобными промышленными, если таковые имеются?

Заключение. Диссертация А.А. Горшкова «Физико-химические основы формирования легкоизвлекаемых фотокатализаторов на основе диоксида титана» представляет собой законченную научно-исследовательскую работу. По актуальности решаемых задач, научной новизне и значимости полученных результатов и сделанных выводов рассматриваемая диссертация соответствует паспорту специальности 1.4.4. Физическая химия по п. 1. «Экспериментально-теоретическое определение энергетических и структурно-динамических

параметров строения молекул и молекулярных соединений, а также их спектральных характеристик», п. 3. «Определение термодинамических характеристик процессов на поверхности, установление закономерностей адсорбции на границе раздела фаз и формирования активных центров на таких поверхностях», п. 5. «Изучение физико-химических свойств изолированных молекул и молекулярных соединений при воздействии на них внешних электромагнитных полей, потока заряженных частиц, а также экстремально высоких/низких температурах и давлениях», п. 9. «Связь реакционной способности реагентов с их строением и условиями протекания химической реакции» и п. 12. «Физико-химические основы процессов химической технологии и синтеза новых материалов».

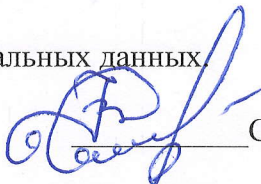
Таким образом, диссертация Горшкова Александра Андреевича «Физико-химические основы формирования легкоизвлекаемых фотокатализаторов на основе диоксида титана», представленная на соискание учёной степени кандидата химических наук, подготовлена на актуальную тему, содержит новые научные результаты и представляет собой законченную научно-квалификационную работу и полностью отвечает требованиям, предъявляемым ВАК при Минобрнауки России к кандидатским диссертациям, и соответствует п. 9–14 Положения о присуждении учёных степеней», утверждённого Постановлением Правительства РФ от 24 сентября 2013 г. № 842 в редакции от 26 октября 2023 г, предъявляемым к кандидатским диссертациям, а её автор – Горшков Александр Андреевич – заслуживает присуждения учёной степени кандидата химических наук по специальности 1.4.4. Физическая химия.

Ведущий научный сотрудник
Лаборатория физико-химических методов анализа
Института химии и технологии редких элементов
и минерального сырья им. И.В. Тананаева –
обособленного подразделения Федерального государственного
бюджетного учреждения науки Федерального
исследовательского центра «Кольский научный центр
Российской академии наук»
кандидат химических наук
по специальности 02.00.04
Физическая химия
8 (81555) 79286
v.semushin@ksc.ru



Семущин Василий Владимирович

Даю согласие на обработку персональных данных

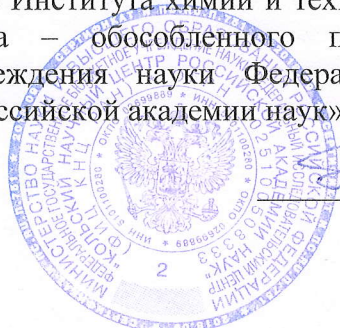


Семущин Василий Владимирович

11 декабря 2023 г.

Подпись В.В. Семущина заверяю

Учёный секретарь Института химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И.В. Тананаева – обособленного подразделения Федерального государственного бюджетного учреждения науки Федерального исследовательского центра «Кольский научный центр Российской академии наук» (ИХТРЭМС КНЦ РАН)



к.т.н. Васильева Т.Н.