

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. С развитием промышленности более острой становится проблема загрязнения сточных вод органическими соединениями. Перспективные фотокаталитические методы водоочистки находят все большее применение при удалении подобных загрязнений. В частности, фотокаталитическое окисление может достаточно эффективно использоваться в качестве одного из этапов доочистки для удаления относительно низких концентраций загрязнений. Основой многих коммерческих фотокатализаторов, используемых для инициирования фотодеструкции широкого круга загрязнений, выступает диоксид титана, основными преимуществами которого являются дешевизна и универсальность. Традиционно использование подобных материалов в системах водоочистки ограничено тем, что большинство коммерчески доступных фотокатализаторов на основе диоксида титана представлено в виде высокодисперсных порошков, трудноудаляемых из воды после завершения фотокаталитического процесса. Как правило данное ограничение проще всего преодолеть путем нанесения фотокатализатора на инертную легкоизвлекаемую подложку, то есть получением композитных фотокаталитических систем. Подбор оптимальных условий иммобилизации фотокаталитического материала и материала носителя важны для эффективного функционирования композитной фотокаталитической системы. Актуальность работы заключается в нахождении закономерностей формирования различных макро- и микрокомпозитов «носитель–фотокатализатор» с использованием диоксида титана в качестве фотокаталитического материала, связывающих методики синтеза и постсинтетической обработки с физико-химическими и эксплуатационными характеристиками получаемых композитных фотокатализаторов.

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. Также изучены фотокаталитические свойства полученных композитных образцов в реакции фотодеструкции фенола, метилового оранжевого и метиленового голубого в водных растворах при различных режимах УФ-облучения.

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 получены наноструктурированные механически стабильные покрытия диоксида титана, осажденные из пероксотитановой кислоты методом замены растворителя, и композитные покрытия на основе оксидов кремния-титана, соосажденных из пероксотитановой кислоты и тетраэтоксисилана комплексным методом замены растворителя с одновременным гидролизом, в качестве подложки использовалось боросиликатное стекло, определены их физико-химические свойства и закономерности формирования. Также впервые были получены магнитовосприимчивые порошкообразные композиты на основе диоксида титана и смешанного оксида кремния-титана, синтезированные методами замены растворителя и гидротермального синтеза на стабилизированных ядрах магнетита, определены физико-химические свойства и закономерности формирования. Подтверждена фотокаталитическая активность ряда полученных материалов в процессах фотодеструкции различных модельных загрязнений (фенол, метиловый оранжевый, метиленовый синий) при ультрафиолетовом облучении разной интенсивности.

Практическая значимость. Разработаны физико-химические основы синтеза легкоизвлекаемых композитных фотокаталитических систем с использованием в качестве прекурсора диоксида титана водного раствора пероксотитановой кислоты, обладающей значительно меньшей стоимостью и токсичностью, чем такие традиционные прекурсоры, как тетрахлорид титана и тетраалкоксиды титана. Экспериментально доказана высокая воспроизводимость физико-химических характеристик полученных по разработанным методикам фотокаталитических систем и возможность в широких пределах варьировать их эксплуатационные характеристики посредством контроля условий синтеза и постсинтетической обработки. На основании полученных экспериментальных данных определены условия синтеза макроразмерных (покрытия) и микроразмерных (дисперсные порошки) композитных материалов для получения фотокаталитических систем с наилучшими сочетаниями таких технических характеристик, как полнота удаления модельных загрязнений, полнота извлечения фотокатализатора и число допустимых последовательных циклов водоочистки.

Представленные в работе результаты могут представлять интерес для организаций, занимающихся исследованием композитных наноструктурированных фотокаталитических систем, таких как: Институт нефтехимии и катализа РАН, Институт химии силикатов РАН, Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского 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** обоснована актуальность работы, сформулирована цель и задачи исследования, показаны новизна и практическая значимость работы, перечислены выносимые на защиту положения, обоснована достоверность полученных результатов и сформулированных на их основе выводов. Указаны данные по апробации результатов диссертационной работы, публикациям, личному вкладу автора, источникам финансирования и благодарностям.

В **первой главе** представлен обзор литературных источников по теме исследования. Кратко изложены общие принципам гетерогенного катализа, рассмотрены наиболее типичные подложки для получения композитных фотокаталитических систем, сделан обзор основных применяемых в настоящее время методов получения композитных гетерогенных фотокатализаторов, в том числе покрытий, гранул и порошков, их ключевых преимуществах и недостатках, а также потенциальных способов преодоления некоторых имеющихся ограничений.

Вторая глава работы посвящена описанию методик и условий синтеза композитных фотокаталитических систем (покрытий и магнитоизвлекаемых порошков), а также примененных методов характеристики полученных материалов: синхронный термический анализ, совмещенный с масс-спектрометрией газообразных продуктов разложения, гравиметрический анализ, порошковый рентгенофазовый анализ, динамическое светорассеяние, низкотемпературная сорбция азота, сканирующая и просвечивающая электронная микроскопия высокого разрешения, энергодисперсионный рентгеновский элементный анализ, оптико-эмиссионная спектрометрия с индуктивно-связанной плазмой, УФ-видимая спектроскопия. Представлены методики количественного определения адсорбционных и фотокаталитических характеристик полученных композитных образцов по отношению к трем модельным органическим загрязнениям (фенол, метиловый оранжевый и метиленовый голубой), а также методик по определению степени извлечения образцов с целью их использования в нескольких последовательных циклах фотокаталитической очистки.

В третьей главе приводятся полученные результаты и их обсуждение.

В разделе 3.1 изложено и проанализировано влияние условий осаждения и постсинтетической обработки фотокаталитических покрытий на их физико-химические и технические характеристики. Указано, что наилучшую механическую стабильность имело покрытие на основе смешанного оксида кремния-титана, осажденного на травленую кипячением в щелочи стеклянную подложку с последующим прокаливанием при 700 °С. Приводятся порошковые рентгенограммы материалов образцов покрытий, делается вывод о том, что прокаливание при 700 °С значительно повышает кристалличность изначально рентгеноаморфных частиц диоксида титана, в то время как частицы смешанного оксида кремния-титана остаются рентгеноаморфными даже после обработки в аналогичных условиях. На основании приведенных в разделе термограмм делается вывод о нижнем пределе оптимальной температуры прокаливания покрытий, составляющий от 450 °С до 550 °С в зависимости от элементного состава образцов, поскольку при данных температурах происходит образование фотокаталитически активной фазы анатаза. На основании микрофотографий, полученных с использованием сканирующего электронного микроскопа высокого разрешения приводятся различия в поверхностной морфологии различных образцов покрытий. По результатам фотокаталитических тестов демонстрируется высокая фотокаталитическая активность определенных серий образцов по отношению к фенолу и метиленового голубого. Сделан вывод о том, что фотокаталитическая активность в исследованных процессах главным образом определялась содержанием анатаза в составе покрытий.

В разделе 3.2 изложено и проанализировано влияние условий синтеза и обработки магнитовосприимчивых композитных порошков на их физико-химические и технические свойства. Указаны различия в фазовом составе полученных образцов в зависимости от методов стабилизации магнитных ядер на стадии получения, состава прекурсоров и условий термической обработки. Показано, что на рентгенограммах непрокаленных кристаллических образцов присутствуют пики магнетита и анатаза, однако в ходе прокаливания при достаточно высоких температурах происходит фазовый переход анатаз-рутил и окисление магнетита до гематита, что подтверждается снятыми термограммами. На основании микрофотографий со сканирующего электронного микроскопа и элементного картирования делаются выводы о влиянии условий синтеза и постсинтетической обработки на морфологию, элементный состав и однородность распределение железа, титана и кремния в объеме композитных частиц. Отчасти полученные данные подтверждаются результатами оптико-эмиссионной спектроскопии с индуктивно-связанной плазмой, при этом сделаны предположения о возможных причинах систематического отклонения экспериментально полученного элементного состава материалов от расчетного. По анализу микрофотографий с просвечивающего электронного микроскопа сделаны выводы о формировании структур типа «ядро-оболочка» в случае некоторых серий порошкообразных

образцов. Полученные на основании электронной микроскопии данные о размерах сухих агрегированных частиц сравниваются с данными о размерах частиц в водных суспензиях, полученных по методу динамического светорассеяния. Также в данном разделе представлен корреляционный анализ результатов оценки ширины запрещенной зоны порошкообразных композитов, на основании которого делаются выводы о влиянии на ширину запрещенной зоны элементного и фазового состава образцов. По результатам комплексного исследования эксплуатационных характеристик полученных композитов в модельных реакторах фотокаталитической водоочистки (по отношению к растворам метилового оранжевого и метиленового голубого) показана возможность применения материалов некоторых полученных серий в качестве компонентов подобных водоочистных систем с многократным магнитным извлечением и повторным использованием одной навески фотокатализатора в нескольких последовательных циклах.

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. Как происходит стабилизация ядер магнетита цитрат ионами? Почему в этом случае формируются наночастица Fe_3O_4 , SiO_2 и TiO_2 . Почему при стабилизации с применением поливинилового спирта формируются частицы Fe_3O_4 , покрытые слоем аморфного SiO_2 , затем TiO_2 .
2. Почему величина массы покрытия влияет на абсолютную фотокаталитическую активность?
3. Не ясно почему при одновременном добавлении прекурсоров TiO_2 и SiO_2 формирующийся слой SiO_2 затрудняет кристаллизацию TiO_2
4. На приведенных рентгенограммах не указаны индексы hkl дифракционных максимумов наблюдаемых фаз, рис 3.1, 3.9-3.11, (приходится принимать на веру утверждение автора о фазовом составе материала) введенные условные обозначения образцов (например, стр.73, 89) и используемые далее в тексте и таблицах, затрудняют чтение.

Сделанные замечания не снижают общего положительного впечатления о работе и её высоком уровне.

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.

Профессор кафедры физики конденсированного состояния
Федерального государственного бюджетного
образовательного учреждения высшего образования
«Челябинский государственный университет»
доктор химических наук
по специальности 02.00.21
Химия твёрдого тела,
профессор

Тюменцев Василий Александрович

8 (351) 799-71-17
tyum@csu.ru



Подпись
Удостоверению
Тюменцев В.А.
Ан. Ан. Ан.

сверивший по каталогу

19.12.2023.