

ОТЗЫВ

официального оппонента на диссертацию

Денисенко Андрея Викторовича

«Синтез наноструктурированных материалов на основе диоксида титана и меди для каталитических процессов» представленной на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности.

05.17.01 Технология неорганических веществ

Диссертационное исследование Денисенко А.В. выполнено в интенсивно развивающейся в последнее время области исследования новых наноструктурированных материалов на основе диоксида титана для различных процессов и приложений, в том числе для фото- фотоэлектрокаталитических процессов, а также для создания материалов для микроэлектроники. Среди существующих методов получения наноматериалов на основе TiO_2 с управляемыми свойствами наиболее многообещающим является метод электрохимического окисления титана (метод анодирования). Этот метод дает возможность управлять характеристиками и свойствами получаемых анодных нанотрубчатых материалов в широком диапазоне путем вариации условий анодирования. В связи с этим, установление связи между условиями получения и характеристиками нанотрубок на основе диоксида титана является важным аспектом, который необходимо изучать при поисках практического применения данного материала. И, таким образом, выбор направления исследования получения наноструктур на основе диоксида титана путем анодирования является актуальной задачей.

В представленной работе проведено дальнейшее развитие методологии приготовления и исследования композитных материалов на основе нанотрубок диоксида титана и медьсодержащих наночастиц для фотокаталитических систем жидкофазной деструкции фенола. Как заслугу автора можно отметить определение условий конструирования нанотрубок в процессе анодирования титана обеспечивающих оптимальное соотношение их объема и поверхности. Автором разработаны новые композитные материалы состава $Cu/NT TiO_2$ и $Cu_2O/NT TiO_2$ и изучено влияние условий синтеза на их структуру и свойства. Автором впервые исследована фотодеструкция фенола в системах $Cu/NT TiO_2$ -фенол- H_2O_2 -вода и $Cu_2O /NT TiO_2$ -фенол- H_2O_2 -вода. Установлено, что добавление пероксида водорода в ФК систему в несколько раз увеличивает скорость реакции деструкции фенола.

Успех диссертации, на мой взгляд, был предопределен грамотным использованием современных физико-химических методов исследования материалов и тщательным анализом полученных результатов. Поэтому сделанные заключения представляются вполне надежными.

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 обусловлена актуальность работы, сформулированы научная новизна, практическая значимость, представлены объекты исследования.

Первая глава посвящена анализу литературных данных по тематике наноструктурированного диоксида титана и его применения в фотокаталитических процессах. В завершении первой главы сформулирована цель и задачи работы.

Вторая глава посвящена описанию используемых методик получения и исследования свойств образцов, а также представлены используемые реактивы и материалы. Особое место уделено описанию экспериментальной установки получения образцов методом анодирования с системой поддержания температуры в реакционной зоне. 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 логически разбита на три раздела, в которых представлены результаты и обсуждения диссертационной работы.

В первом разделе представлены данные по исследованию влияния параметров анодирования на характеристики и свойства получаемых нанотрубок диоксида титана. Установлено влияние параметров анодирования на морфологию, свойства и характеристики, получаемых нанотрубок. Из массива полученных данных, 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.%.

Второй раздел посвящен синтезу и исследованию свойств композитных катализаторов состава $\text{Cu}/\text{НТ TiO}_2$ и $\text{Cu}_2\text{O}/\text{НТ TiO}_2$. В качестве способа получения образцов в работе выбраны два метода – метод ионного наслаивания и метод осаждения прекурсора из паровой фазы. В работе выявлено влияние условий синтеза на морфологию и состав композитов, для получения катализатора с максимальной фотоактивностью. С практической точки зрения особенно ценны результаты исследования фотокаталитической деструкции фенола в системе $\text{Cu}/\text{НТ TiO}_2$ -фенол- H_2O_2 -вода и $\text{Cu}_2\text{O}/\text{НТ TiO}_2$ -фенол- H_2O_2 -вода, так как в представленных системах удается добиться полной деструкции фенола концентрацией 10 мг/л за 1 час процесса в «мягких» условиях.

В завершении раздела проведено обсуждение и сравнение результатов кинетических исследований окисления фенола, полученных в работе, с литературными данными.

В третьем разделе главы три представлены данные по синтезу и исследованию свойств эластичных композитных материалов на основе нанотрубок диоксида титана и полимерной подложки. Разработан уникальный метод переноса нанотрубок диоксида титана с сохранением гексоганальной организации нанотрубок в массиве. Представленный метод расширяет возможности исследований свойств и характеристик нанотрубок диоксида титана, полученных методом анодирования, а также открывает новые перспективы применения. Автором был сделан вывод, о том, что при помощи разработанной методики существует возможность изучать оптические свойства пленок из нанотрубок диоксида титана без использования дорогостоящего оборудования и сложных математических моделей.

Диссертационная работа завершается выводами и списком литературы. Выводы включают 7 пунктов и полностью отражают значимость работы. В диссертации нет ошибок методологического характера, способных поставить под сомнение ее статус как квалификационного сочинения.

Замечания носят скорее редакционный или дискуссионный характер:

1. Литературный обзор написан грамотно, но, по мнению оппонента излишне подробен. Например, в обзоре представлен пункт «Применение НТ TiO_2 в других областях науки и техники», имеющий косвенное отношение к основной тематике и цели работы, что усложняет восприятие работы.
2. В подписях к рисункам не всегда четко прописаны условия эксперимента (например на рис.3.8, 3.13 и 3.18 не указаны мощность освещения и исходная концентрация метиленового голубого).
3. В некоторых подписях к рисункам содержатся неточности. Например, под рис.3.8, 3.13 3.23, 3.42 и 3.43 правильно писать не кинетические кривые окисления, а кинетические кривые фотоокисления.
4. В тексте имеется ряд грамматических ошибок. В ряде мест отсутствует согласование времен.

Автореферат достаточно подробно знакомит с основными экспериментальными подходами и содержит критический анализ результатов исследования. Он написан ясно, квалифицированно и адекватно передает содержание проделанной работы.

На мой взгляд, работа выполнена на высоком экспериментальном уровне, с привлечением современных инструментальных методов исследования и имеет законченный характер. Работа прошла необходимую апробацию на международных и

всероссийских конференциях. Основные результаты работы опубликованы в 11 работах, в 4 изданиях, входящих в перечень ведущих рецензируемых журналов и изданий, рекомендованных ВАК Министерства образования и науки Российской Федерации, из которых 3 входят в международные реферативные базы Scopus, Web of Science. Опубликованные работы достаточно полно отражают основное содержание диссертации. В диссертации Денисенко А.В. решен ряд конкретных научных и практических задач, и итоги работы имеют несомненную практическую ценность, поскольку в ней разработаны каталитические системы, которые позволяют эффективно проводить деградацию фенола – опасного загрязнителя промышленных сточных вод до безвредных продуктов. Полученные результаты представляют интерес для коллективов, работающих в области создания новых наноструктурированных материалов для фотокатализа в МГУ им. М.В.Ломоносова, ИНХС им. А.В. Топчиева, ИФХЭ им. А.Н. Фрумкина РАН, ИНЭОС им. А.Н.Несмеянова РАН, Ст.-Петербургском университете, и других учреждениях, занимающихся разработкой фото- и электрокаталитических процессов.

На основании всего вышеизложенного можно утверждать, что 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 удовлетворяет требованиям к кандидатским диссертациям 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 от 14.11.2019 № 82 ОД и паспорту заявленной специальности (п.1,2,3 формулы), а ее автор заслуживает присвоения ученой степени кандидата химических наук по специальности 05.17.01 Технология неорганических веществ.

Официальный оппонент

Доктор химических наук (02.00.05 Электрохимия). Главный научный сотрудник лаборатории процессов в химических источниках тока федерального государственного бюджетного учреждения науки «Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина Российской академии наук»

Гринберг Виталий Аркадьевич

119071 Москва, Ленинский проспект 31, корп. 4

Тел.: +7(495)955-46-14, vitgreen@mail.ru

Подпись д.х.н. В.А. Гринберга заверяю

Зам.директора ИФХЭ им. А.Н. Фрумкина РАН, к.ф.-м.н

О.В. Батищев