

ОТЗЫВ

официального оппонента о диссертационной работе

Лебедева Василия Александровича

«МЕТОДЫ ПОВЫШЕНИЯ ФОТОКАТАЛИТИЧЕСКОЙ АКТИВНОСТИ TiO_2 И НАНОКОМПОЗИТОВ НА ЕГО ОСНОВЕ»

представленной на соискание ученой степени кандидата химических наук по
специальности 02.00.21 – химия твердого тела

Диссертационная работа Лебедева Василия Александровича посвящена разработке подходов к повышению фотокаталитической активности материалов на основе диоксида титана.

Актуальность представленной работы определяется общей актуальностью проблем связанных с очисткой воздуха и воды от разного рода загрязнений органического происхождения, созданием самоочищающихся поверхностей, а также экологически безопасной утилизацией токсичных органических веществ.

Одними из наиболее активно используемых в этой области материалов являются материалы на основе диоксида титана, однако в силу особенностей зонной структуры TiO_2 , его фотокаталитическая активность проявляется лишь при воздействии электромагнитного излучения УФ диапазона, что значительно сокращает спектр областей применения таких материалов. Диссертационная работа В.А. Лебедева содержит решения задач, связанных с исследованием процессов формирования композиционных наноматериалов на основе диоксида титана с более эффективным использованием видимого диапазона электромагнитного излучения и анализом механизмов повышения фотокаталитической активности таких материалов. Особое внимание уделено разработке и совершенствованию методик исследования. Автором предложена методика количественного определения доли рентгеноаморфной фазы в системе на основе TiO_2 , а, также методика измерения фотокаталитической активности препаратов на основе диоксида титана, позволяющая заметно уменьшить погрешность измерений.

На основании вышесказанного можно заключить, что тема диссертационной работы является крайне интересной и актуальной как с фундаментальной точки зрения, так и в практическом отношении. Работа представляет собой комплексное исследование, базирующееся на большом количестве экспериментальных данных и теоретическом анализе, выполненном на современном научном уровне, что позволило автору успешно справиться со всеми поставленными задачами.

При выполнении работы автором был использован комплекс взаимодополняющих современных методов физико-химического анализа. В частности, рентгенофазовый анализ, термогравиметрия, анализ удельной площади поверхности по низкотемпературной сорбции азота, спектроскопия диффузного отражения, ИК-спектроскопия, растровая электронная микроскопия с рентгеноспектральным микроанализом, просвечивающая электронная микроскопия с рентгеноспектральным микроанализом и спектроскопией характеристических потерь энергии электронов в области, соответствующей оптическому диапазону спектра. Следует обратить внимание на то, что измерения фотокаталитической активности проводились на оригинальной установке. В.А. Лебедевым был использован не только большой набор методов анализа, но и довольно широкий спектр синтетических методик, некоторые из них так же являются оригинальными.

Диссертационная работа В.А. Лебедева представляет собой завершенное научное исследование, изложенное на 123 страницах машинописного текста, иллюстрирована 84 рисунками и 4 таблицами. Список цитируемой литературы содержит 254 наименования зарубежной и отечественной литературы. Работа состоит из введения, четырех глав, заключения и списка цитируемой литературы.

Во **введении** обоснована актуальность работы, сформулированы цели и задачи, отмечена новизна и практическая значимость проведенных исследований, приведены положения, выносимые на защиту, описан личный вклад автора.

В **первой главе** выполнен обзор научной литературы по теме диссертации, включающий четыре основных раздела. В них рассматриваются основы гетерогенного фотокатализа, структура и свойства диоксида титана. Большое внимание уделено методам синтеза TiO_2 , анализу фазовых превращений и свойств поверхности диоксида титана. Описан механизм возникновения фотокаталитических свойств диоксида титана и дано сравнение этих свойств для TiO_2 различного фазового состава. Представлены общие принципы повышения фотокаталитической активности. Особое внимание уделено методам анализа аморфной фазы в частично закристаллизованном TiO_2 и методам измерения фотокаталитической активности, включая анализ факторов влияющих на измеряемую фотокаталитическую активность.

По результатам литературного обзора сформулированы выводы, определяющие цель и направление исследований.

Во второй главе В.А. Лебедев описывает методы синтеза нанокомпозитов на основе диоксида титана. В частности, композиты CuO/TiO_2 были получены путем пропитки диоксида титана нитратом либо формиатом меди (II) с последующим отжигом; нанокомпозиты состава $\text{WO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}/\text{TiO}_2$ – путем осаждения из свежеприготовленного

водного раствора вольфрамата аммония, WO_3/TiO_2 – отжигом нанокompозитов $WO_3 \cdot H_2O/TiO_2$ либо пропиткой диоксида титана водным раствором метавольфрамата аммония с последующей сублимационной сушкой и термической обработкой. Нанокompозиты на основе TiO_2 с благородными металлами (Au, Ag) получали пропиткой диоксида титана предварительно синтезированными наночастицами, осаждением наночастиц под воздействием УФ-излучения, а также восстановлением.

В **третьей главе** автор приводит описание методов анализа полученных материалов, в том числе протокол измерения фотокаталитической активности по скорости фотообесцвечивания метилового оранжевого и схему спроектированной установки.

В **четвертой главе** приведено обсуждение результатов, полученных в работе. *Первый раздел* посвящён подробному описанию особенностей методики измерения фотокаталитической активности в предложенной автором установке. Приведено обоснование выбора параметров проведения измерений. *Второй раздел* посвящён анализу влияния кристалличности на фотокаталитическую активность TiO_2 . В *третьем* и *четвертом* разделах представлены результаты исследования нанокompозитов на основе диоксида титана – полупроводник/диоксид титана и металл/ TiO_2 , соответственно.

В **списке литературы** автор приводит библиографические данные об основных научных работах и источниках информации использованных при анализе экспериментальных результатов и оформлении диссертационной работы.

К числу **наиболее значимых результатов**, полученных автором, следует отнести:

1. Показано негативное влияние рентгеноаморфной фазы на фотокаталитическую активность материалов на основе TiO_2 . Впервые показана возможность повышения фотокаталитической активности TiO_2 и материалов на его основе путём направленного удаления рентгеноаморфной фазы.

2. Предложены методики синтеза нанокompозитов, позволяющие заметно влиять на фотокаталитическую активность диоксида титана.

В целом совокупность полученных автором в данной работе результатов позволяет заложить физико-химические основы к подходам повышения фотокаталитической активности материалов на основе диоксида титана. Тема диссертационной работы соответствует специальности 02.00.21 – химия твердого тела, а изложенный материал и полученные результаты соответствуют паспорту этой специальности (п. 1, 7, 8, 10).

Общая оценка работы. Рассматриваемая диссертация является законченным исследованием, направленным на решение важной и актуальной задачи. Исследование выполнено на высоком научном уровне, с использованием современных методов физико-химического анализа. Полученные результаты представляют интерес, как с

фундаментальной точки зрения, так и с точки зрения перспектив их возможного практического использования. Новизна и оригинальность полученных результатов не вызывает сомнений. Выводы полностью соответствуют полученным в работе результатам.

Вместе с тем, к диссертационной работе имеются следующие вопросы и замечания:

1. В списке цитируемой литературы из 254 наименований лишь 5 – русскоязычные издания, причем одна из этих ссылок – работа автора диссертации, остальные – учебные пособия. Автор считает, что исследователи Российских научных школ не занимаются исследованиями в области фотокатализа, и в частности, синтеза и изучения свойств диоксида титана?

2. Отсутствие на рентгеновских дифрактограммах каких-либо маркеров определяющих принадлежность пика той или иной фазе осложняет анализ представленных данных.

3. Рис. 4.18. (стр. 80) наблюдающийся максимум на кривой зависимости фотокаталитической активности от температуры обработки автор объясняет лишь кристаллизацией аморфной фазы. К сожалению, из текста диссертации не понятно на каком основании автор делает такой вывод.

4. В качестве одного из способов удаления аморфной фазы автор использует растворение ее в 1М растворе HNO_3 , при этом, на основании исследований проведенных в разделе 4.1, считая что «...небольшие количества азотной кислоты, оставшиеся в образце, не скажутся на измеренной ФКА, так как все измерения производились в фосфатном буферном растворе при pH 6.9 ...». Однако обработка азотной кислотой может привести не только к тому, что «небольшое количество останется в образце», но и к значительным изменениям свойств поверхности препарата, что в свою очередь может сказаться и на фотокаталитических свойствах рассматриваемой системы.

5. На стр. 84 автор указывает, что «...Содержание оксида меди в полученных композитах было подтверждено методом РСМА...», однако никаких количественных характеристик в этом разделе не приводится. Оценивалась ли зависимость ФКА от количества CuO ?

6. По тексту диссертации и на основании анализа рис. 4.29 (стр.86) можно сделать вывод, что при осаждении оксида вольфрама на поверхности частиц TiO_2 из раствора формируется $\text{WO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$, причем распределяется неравномерно по поверхности частиц диоксида титана, а отдельными пластинчатыми образованиями, причем в этом случае реализуется практически точечный контакт TiO_2 - WO_3 , при этом фотокаталитическая активность таких образцов выше, чем у образцов нанокompозита на основе TiO_2/WO_3 не содержащих воды. С чем автор связывает такое различие в поведении, ведь наличие химически связанной воды в случае TiO_2 было крайне нежелательным?

Указанные замечания не снижают общего хорошего впечатления от работы, ее научный уровень и высокую оценку. Диссертация хорошо структурирована и грамотно оформлена.

Автореферат автора отражает содержание диссертации. Приведенные в заключении работы выводы следуют из полученных в диссертации результатов.

Представленный в работе материал достаточно полно отражен в публикациях автора и прошел апробацию на международных и российских конференциях высокого уровня.

В целом, по своей актуальности, научной новизне и практической значимости представленная диссертационная работа отвечает всем требованиям п. 9 «Положения о порядке присуждения ученых степеней», утвержденного постановлением Правительства РФ от 24.09.2013 № 842 с изменениями от 21 апреля 2016 г. № 335, а ее автор ЛЕБЕДЕВ Василий Александрович заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.21 – химия твердого тела.

Официальный оппонент

кандидат химических наук по специальности 02.00.04 – «физическая химия»,

доцент по специальности «физическая химия»,

доцент кафедры физической химии

Федерального государственного автономного образовательного учреждения высшего образования «Санкт-Петербургский государственный электротехнический университет «ЛЭТИ» им. В.И. Ульянова (Ленина)» (СПбГЭТУ «ЛЭТИ»)

197376, Россия, Санкт-Петербург, улица Профессора Попова, дом 5

e-mail: almjasheva@mail.ru

тел. 8(921)7970040

Альмяшева Оксана Владимировна

01.06.2017

