

В диссертационный совет Д.501.002.05

по химическим и физико-математическим наукам  
при МГУ им. М.В.Ломоносова

### **ОТЗЫВ ОФИЦИАЛЬНОГО ОППОНЕНТА**

на диссертационную работу Лебедева Василия Александровича «Методы повышения фотокаталитической активности  $TiO_2$  и нанокompозитов на его основе», представленной на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.21 – химия твердого тела.

#### **Актуальность темы диссертационной работы**

Фотокаталитическое разложение органических веществ на данный момент исследуется в большом количестве научных коллективов. Это связано с актуальностью проблемы очистки воздуха и воды от органических загрязнений. Диоксид титана — материал, широко применяющийся для этих целей. В связи с этим, работы, посвященные повышению фотокаталитической активности  $TiO_2$ , в том числе путём формирования нанокompозитов на его основе, представляют несомненный интерес как с научной, так и с практической точки зрения.

Диссертационная работа В.А. Лебедева «Методы повышения фотокаталитической активности  $TiO_2$  и нанокompозитов на его основе» посвящена проблеме повышения фотокаталитической активности материалов на основе диоксида титана, и ее постановка отражает мировые тенденции в этой области. В этом отношении **актуальность исследований** В.А. Лебедева в рамках диссертационной работы «Методы повышения фотокаталитической активности  $TiO_2$  и нанокompозитов на его основе», посвященных решению задачи повышения фотокаталитической активности не подвергается сомнению. Это также подтверждается и поддержкой исследований В.А.Лебедева рядом грантов. Представленные в работе результаты является частью исследований, проведенных при поддержке Министерства образования и науки РФ (ГК №14.740.11.0276), а также Российского фонда фундаментальных исследований (гранты №15-03-99537 и №16-33-01044).

#### **Содержание, научная новизна, обоснованность и достоверность научных положений, результатов и выводов диссертации.**

Представленная работа состоит из введения, четырёх глав и заключения. Во введении обоснованы актуальность работы, поставлены цель и задачи, охарактеризованы положения, которые автор выносит на защиту.

В первой главе изложен обзор литературы по теме работы. Подробно описаны различные известные подходы к повышению фотокаталитической активности диоксида титана, рассмотрены методы синтеза диоксида титана с различным фазовым составом. Отдельный раздел посвящён методам анализа аморфного диоксида титана.



В экспериментальной части (вторая глава) описаны синтетические методики, использованные в работе. В третьей главе описаны применяемые аналитические методы. При исследовании синтезированных материалов автор использует комплексный аналитический подход, включающий различные взаимодополняющие методики количественной аттестации нанокompозитов: рентгенофазовый анализ, в том числе с использованием стандартов, термогравиметрия, ИК-спектроскопия, растровая и просвечивающая электронная микроскопия с рентгеноспектральным микроанализом, низкотемпературная адсорбция азота, а также спектроскопия диффузного отражения. Автор выполнил большой объем экспериментальных исследований, результаты которых наглядно представлены и подробно обсуждаются в четвертой главе и завершаются заключением. Текст работы оформлен в соответствии с требованиями ГОСТ Р 7.0.11-2011, и составляет 123 страницы, содержит 84 рисунка и 4 таблицы. Список литературы содержит 254 наименования.

**Научную новизну** работы представляют результаты исследования влияния рентгеноаморфной фазы на фотокаталитическую активность материалов на основе  $\text{TiO}_2$ . В работе впервые показана возможность повышения ФКА  $\text{TiO}_2$  и материалов на его основе путём направленного удаления рентгеноаморфной фазы.

Кроме того, показано, что модификация  $\text{TiO}_2$  оксидом меди (II) приводит к значительному снижению его ФКА при внесении 0.1-2 мольн.%  $\text{CuO}$  в случае препаратов как с низким, так и высоким содержанием рентгеноаморфных фаз. Показано, что фотокаталитическая активность нанокompозитов  $\text{WO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O} / \text{TiO}_2$  выше ФКА нанокompозитов  $\text{WO}_3 / \text{TiO}_2$  с аналогичной морфологией частиц и содержанием оксида вольфрама в интервале 1-15 мольн.%  $\text{WO}_3$ . При этом у нанокompозитов  $\text{WO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O} / \text{TiO}_2$  появляется фотокаталитическая активность в видимой области спектра.

Автором впервые показана возможность повышения ФКА  $\text{TiO}_2$  и материалов на его основе путём направленного удаления рентгеноаморфной фазы.

**Практическая значимость** полученных результатов заключается в следующем:

1. Предложены методики направленного повышения ФКА диоксида титана, в том числе путём удаления рентгеноаморфной фазы.

2. Разработана методика количественного определения доли рентгеноаморфной фазы в  $\text{TiO}_2$  методом рентгенофазового анализа с применением добавок кристаллического стандарта и аморфного гидратированного диоксида титана.

3. Предложенная методика измерения фотокаталитической активности препаратов на основе диоксида титана позволяет уменьшить погрешность измерения ФКА.

4. Показано, что фотокаталитическая активность нанокompозитов  $\text{Au} / \text{TiO}_2$  и  $\text{Ag} / \text{TiO}_2$  зависит от метода синтеза (восстановление цитратом натрия, борогидридом натрия либо облучение УФ-излучением), использовавшегося при формировании нанокompозита. В случае нанокompозита  $\text{Ag} / \text{TiO}_2$  наиболее высокой ФКА обладают материалы, полученные с



использованием борогидрида натрия, в то время как в случае нанокompозитов Au/TiO<sub>2</sub> — с использованием цитрата натрия.

Результаты работы могут быть использованы в организациях, ведущих работы в областях, связанных с применением фотокаталитически активных материалов на основе диоксида титана, а также связанных с анализом частично кристаллических материалов, включая Санкт-Петербургский государственный университет, Институт общей неорганической химии имени Н.С. Курнакова РАН, Институт металлургии и материаловедения имени А.А. Байкова РАН, Институт физической химии и электрохимии имени А.Н. Фрумкина РАН, Институт катализа имени Г.К. Борескова СО РАН, Московский государственный университет тонких химических технологий имени М.В. Ломоносова, Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева.

**К работе имеются следующие замечания:**

1. Ряд исследуемых в работе композитов имеет в составе твердые электролиты, поэтому следовало бы обсудить возможные фотоэлектрохимические реакции, сопровождающиеся переносом протонов.

2. Следует привести более убедительное объяснение зависимости ФКА по системе CuO/TiO<sub>2</sub>. Для системы WO<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub> также требуется пояснить, является ли выделяемый автором экстремум значимым. Приведенные погрешности относятся к воспроизводимости эксперимента или к точности инструментального определения? Если данный экстремум является значимым, как можно объяснить его, сопоставляя с известными из литературы данными?

3. Известно, что на поверхности частиц серебра всегда присутствует хемосорбированный кислород (1-2 атомных слоя оксида серебра). В работе следовало бы привести оценки по влиянию этого слоя на зонную структуру и перенос зарядов в системе серебро-диоксид титана. Кроме того, следовало бы сделать упомянутую в тексте работы связь работы выхода электрона из металла и ФКА композитных материалов более очевидной. В работе есть лишь упоминание о влиянии этого параметра.

4. В заключении некоторые результаты сформулированы неудачно, поскольку кажутся очевидными или известными, исходя из данных литературы. Следовало бы сделать акцент на том, что нового сделал автор в своей работе, а также наглядно обобщить результаты, полученные в работе, с описанием предполагаемых причин обнаруженных эффектов.

5. Работа не лишена некоторого количества опечаток.

Указанные выше замечания не имеют принципиального характера и не снижают общей положительной оценки работы.

**Общая оценка содержания диссертации.**

Основные результаты диссертационной работы достаточно полно изложены автором в 2 статьях в ведущих российских и зарубежных научных журналах, рекомендованных и определенных перечнем ВАК, и доложены на авторитетных научных конференциях с



отечественным и международным участием. Автореферат и публикации полностью отражают содержание диссертации.

Диссертация соответствует паспорту специальности 02.00.21 – химия твердого тела (в пп. 3. Изучение твердофазных химических реакций, их механизмов, кинетики и термодинамики, в том числе зародышеобразования и химических реакций на границе раздела твердых фаз, а также топохимических реакций и активирования твердофазных реагентов; 5. Изучение пространственного и электронного строения твердофазных соединений и материалов; 7. Установление закономерностей «состав – структура – свойство» для твердофазных соединений и материалов; 8. Изучение влияния условий синтеза, химического и фазового состава, а также температуры, давления, облучения и других внешних воздействий на химические и химико-физические микро- и макроскопические свойства твердофазных соединений и материалов).

Диссертационная работа В.А.Лебедева «Методы повышения фотокаталитической активности  $TiO_2$  и нанокompозитов на его основе» является законченной научно-квалификационной работой в области химии твердого тела, в соответствии с пп.9-14 «Положения о присуждении ученых степеней» и полностью соответствует требованиям, предъявляемым к кандидатским диссертациям Постановлением Правительства РФ от 24.09.2013 № 842 с изменениями от 21.04.2016 №335. В диссертации предложены научно обоснованные методы повышения фотокаталитической активности препаратов на основе диоксида титана. Диссертантом решены задачи исследования строения и свойств различных препаратов диоксида титана и нанокompозитов на его основе, установления влияния рентгеноаморфной фазы на фотокаталитическую активность, а также исследования закономерности изменения фотокаталитической активности нанокompозитов на основе диоксида титана.

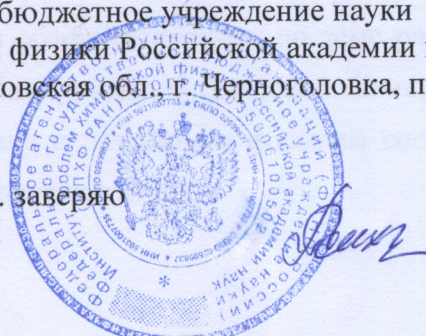
Таким образом, по своей новизне, актуальности темы, объему и достоверности экспериментальных результатов, глубине выводов и практической значимости диссертация полностью соответствует требованиям ВАК, предъявляемым к кандидатским диссертациям, а диссертант Лебедев В.А. заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.21 – химия твердого тела.

Официальный оппонент  
Доктор химических наук, профессор  
Заведующий лабораторией  
ионики твёрдого тела ИПХФ РАН

Добровольский Юрий Анатольевич  
“08” июня 2017 г.

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки  
Институт проблем химической физики Российской академии наук  
Почтовый адрес: 142432, Московская обл., г. Черноголовка, проспект Академика Семенова, 1.  
Телефон: 8(49652)2-16-57  
e-mail: [dobr@icp.ac.ru](mailto:dobr@icp.ac.ru)

Подпись Добровольского Ю.А. заверяю  
Учёный секретарь ИПХФ РАН



Психа Б.Л.