ОТЗЫВ ОФИЦИАЛЬНОГО ОППОНЕНТА

Ермакова Александра Николаевича

на диссертационную работу Морозова Александра Николаевича

«Синтез и каталитические свойства наноструктурированных покрытий диоксида титана»,

представляемую на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 05.17.01 – Технология неорганических веществ

Актуальность работы. Наноструктурные материалы на основе диоксида титана имеют широкую перспективу практического применения в оптических устройствах, фотокатализаторах, солнечных элементах, сенсорах, бактерицидных и супергидрофильных покрытиях. Повышенный интерес вызывают фотокаталитические свойства диоксида титана, позволяющие использовать TiO_2 в качестве фотокатализатора в процессах очистки водных и воздушных систем, фотолизе воды и процессе восстановления углекислого газа под воздействием солнечного света. Использование покрытий из TiO_2 позволяет избежать проблем, связанных с агрегацией наночастиц и выделением их из суспензии, что дает возможность осуществлять процессы фотокатализа в динамическом режиме. Большое внимание исследователей уделяется повышению эффективности TiO_2 путем существенного увеличения удельной поверхности и допирования различными металлами и неметаллами. Сочетание этих двух направлений позволяет создать фотокатализатор с высокой активностью как в окислительных, так и восстановительных процессах, что позволяет более широко применять его в экологическом катализе. Разработке такого фотокатализатора посвящена работа А.Н. Морозова. В связи с чем актуальность, поставленной и решаемой в диссертационной работе Морозова А.Н. задачи не вызывает сомнений.

В качестве объекта исследования в настоящей работе были выбраны наноструктурированные покрытия TiO_2, получаемые методом анодирования титана во фторидсодержащем электролите. Их структура представляет собой ансамбль отдельных нанотрубок TiO_2, расположенных перпендикулярно основе из металлического титана. Необходимо отметить, что геометрические характеристики нанотрубок могут регулироваться с помощью параметров синтеза.

Научная новизна полученных результатов в диссертационной работе А.Н. Морозова сформулирована в виде следующих основных положений:

– Разработаны физико-химические основы технологии анодирования металлического титана в этиленгликоле, содержащем водный раствор фтористого аммония, с получением уникального нанотрубчатого покрытия на его поверхности. Установлены закономерности, связывающие геометрические характеристики нанотрубок с условиями их получения.

– Разработан метод допирования нанотрубок TiO_2 атомами азота и фтора, что позволило расширить спектр поглощения TiO_2 на 200 нм в видимую область относительно исходного TiO_2. Разработанные покрытия характеризуются хорошей прочностью сцепления с основой и высокой фотокаталитической активностью в реакциях окисления органических соединений.

– Установлена взаимосвязь геометрических характеристик нанотрубок TiO_2, допированных атомами азота и фтора, с их фотокаталитической активностью в реакции окисления метиленового голубого в водном растворе при воздействии видимым и ультрафиолетовым светом.

Практическая значимость настоящего исследования состоит из следующих положений:

– Разработан новый тип наноструктурированных покрытий, состоящих из высокоорганизованных нанотрубок TiO_2, допированных атомами азота и фтора. Покрытия обладают высокой механической прочностью и адгезией к основе и являются перспективным материалом для разработок сенсоров, элементов солнечных батарей, фотокатализаторов и других направлений практического применения.

– Разработанные покрытия при воздействии видимым светом проявляют высокую фотокаталитическую активность в реакции окисления органических соединений, превышающую активность TiO_2 марки P25 («Evonik Industries», Германия), который рассматривается в качестве эталонного фотокатализатора для очистки воздуха и воды.

– Полученный комплекс данных о высокой фотокаталитической активности разработанного фотокатализатора являются основой для создания эффективных процессов и устройств для очистки воздуха, а также отходящих промышленных газовых потоков и сточных вод от примесей органических веществ.

Диссертационная работа Морозова Александра Николаевича состоит из введения, 3 глав, выводов и списка литературы, включающего 159 литературные ссылки. Работа изложена на 160 страницах печатного текста, содержит 18 таблиц и 74 рисунка.

Во введении кратко изложена общая характеристика работы, сформулирована актуальность темы исследования, рассмотрены практическая значимость и научная новизна диссертационной работы.

В первой главе проведен анализ литературных данных о свойствах диоксида титана, которые определяют его фотокаталитическую активность. Кратко разобраны основные методы получения наноструктурированных образцов TiO_2, рассмотрены их достоинства и недостатки. Подробно рассмотрен электрохимический способ получения наноструктурированных покрытий из TiO_2. Представлен механизм и особенности формирования пористых покрытий диоксида титана в процессе анодирования металлического титана во фторидсодержащих электролитах. Описано влияние состава электролита и режимов анодирования, на свойства образующихся покрытий диоксида титана. Изложены основные способы увеличения фотокаталитической активности диоксида титана. Рассмотрены основные области применения диоксида титана в качестве фотокатализатора. Первая глава закачивается заключением и постановкой цели и задач исследования.

Во второй главе «Синтез образцов и методы исследования их свойств» подробно описаны разработанные автором методики получения образцов, экспериментальные установки и методы исследований, использованные в работе. Следует отметить, что автором разработан ряд уникальных измерительных комплексов и установок. К таковым, в первую очередь, следует отнести разработку метода измерения фотокаталитической активности образцов, создание установки для измерения коэффициента преобразования световой энергии в химическую и устройства для изучения фотокаталитических реакций в газовой фазе.

В работе использованы наиболее эффективные современные методы исследования: метод дифракции электронов, рентгеноструктурный анализ, рентгенофлуоресцентный метод, сканирующая электронная микроскопия, просвечивающая электронная микроскопия, методы термического анализа, а также методы оптической и рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии.

Третья глава «Результаты экспериментов и их обсуждение» состоит из трех больших разделов, в которых представлена основная часть работы.

Первый раздел посвящен разработке метода получения нанотрубчатых покрытий (НТП) TiO_2 в потенциостатическом режиме анодирования титана во фторидсодержащем электролите. В качестве электролита анодирования был выбран водноорганический электролит, состоящий из этиленгликоля и водного раствора фтористого аммония. Выбор такого состава электролита обусловлен возможностью контролировать активность фторид-ионов в растворе, что позволяет получать нанотрубки с узким распределением и с большим разнообразием по геометрическим размерам. Доказано, что образцы НТП TiO_2 с плотной упаковкой нанотрубок обладают более высокой механической прочностью, чем образцы с менее плотной упаковкой. Успешно предложен метод получения плотной упаковки нанотрубок за счет повторного анодирования металлической основы титана. Автором установлено, что в процессе получения образцов НТП TiO_2 на поверхности покрытия образуется плотный гидратированный слой аморфного диоксида титана, который снижает прочность покрытий и частично закрывает нанотрубки TiO_2. Для удаления этого слоя был предложен и успешно реализован метод обработки покрытий ультразвуком в дистиллированной воде. Установлены зависимости геометрических характеристик нанотрубок TiO_2 от потенциала ячейки электролиза, продолжительности анодного процесса и состава электролита.

Во втором разделе представлен новый подход к созданию активного при воздействии видимого света фотокатализатора за счет допирования поверхности нанотрубок TiO_2 атомами азота и фтора (TiO_2(N,F)). Суть допирования атомами азота и фтора заключалась в термолизе наночастиц $(NH_4)_2[TiF_6]$ размером 2,5-3,5 нм на внутренней поверхности нанотрубок. Показано, что такой подход приводит к образованию частиц TiO_2 размером 2-10 нм со структурой анатаза, в которых атомы кислорода частично замещены на азот и фтор. С помощью спектроскопии диффузного отражения показано, что край спектра поглощения полученных образцов смещен в видимую область на 200 нм, относительно исходных образцов. В реакции фотокаталитического окисления метиленового голубого в водном растворе установлено, что синтезированные образцы проявляют более высокую фотокаталитическую активность, чем исходные образцы TiO_2 и образец TiO_2 марки P25. Продемонстрировано, что наибольшую активность проявляет

допированный образец, включающий ансамбль нанотрубок TiO_2 с внутренним диаметром 115 нм, толщиной стенки 10 нм и длиной 26 мкм. Методами хромато-масс-спектрометрии и спектроскопии в ультрафиолетовой и видимой области света доказано, что на поверхности созданных образцов протекает полное разрушение молекулы красителя до CO_2 и H_2O. Совместно методами низкотемпературной адсорбции и газовой пикнометрии установлены основные текстурные характеристики покрытий и доказано, что стенки нанотрубок TiO_2 являются абсолютно гладкими. В конце раздела на примере реакции фотолиза воды показано, что коэффициент преобразования энергии падающего света в химическую энергию водорода достигает 11,4 %.

В третьем разделе представлены два способа модифицирования поверхности нанотрубок TiO_2 платиной и рутением для процесса восстановления углекислого газа. В первом из них платину наносили методом магнетронного напыления. Во втором – методом пропитки растворами ацетилацетонатов Ru и Pt в дихлорметане с последующей термообработкой и активацией поверхности катализатора в потоке азотоводородной смеси. Показано, что нанесение металлических частиц на поверхность нанотрубок TiO_2 способствует значительному увеличению их восстановительных свойств в реакции восстановления CO_2 до метана в присутствии паров воды. Методами газовой хроматографии и хромато-масс-спектрометрии установлен качественный состав продуктов фотокаталитического восстановления CO_2. Основными продуктами являются метан, оксид углерода II, водород и следовые количества других углеводородов. Было изучено влияние продолжительность процесса, тип источника излучения и условия массообмена. Показано, что максимальную активность проявляет образец, модифицированный магнетронным напылением, содержащий 1 масс.% Pt при облучении симулированным солнечным светом (45 мДж/см^2) в условиях циркуляции газа. Выход метана составил при этом 227 мкмоль/г·ч, что почти в два раза выше лучшего результата (106 мкмоль/г·ч) достигнутого с применением наночастиц TiO_2, нанесенных на мезопористый силикатный материал.

Завершается диссертация выводами и списком литературы. Выводы из диссертационной работы включают 11 пунктов и полно отражают ее теоретическое и прикладное значение.

В качестве вопросов и замечаний необходимо отметить следующее:

1. При оценках эффективности фотокаталитических процессов автор повсеместно использует потенциал Гиббса, не пригодный, однако, для описания неравновесных процессов.

2. Автор рассматривает возможность применения разработанных фотокатализаторов для очистки от примесей как газовых, так и жидких сред, а конкретный пример очистки приведен лишь только для жидкой среды и только для одного примесного вещества.

3. имеются опечатки и не совсем удачные выражения, например, (в автореферате в таблице 1) используется английское сокращение рентгенофлуоресцентного анализа EDX, которое ранее не расшифровывалось, хотя по тексту используется русское – РФлА.

Высказанные замечания не повлияли на общую очень высокую оценку диссертационного исследования. Разработанные подходы создания высокоэффективных фотокатализаторов является ценным вкладом в развитие новых материалов, обладающих полифункциональными свойствами.

Достоверность результатов исследования и корректность сформулированных обобщений и выводов не вызывает сомнений. Они обеспечиваются большим объемом выполненных экспериментов, корректностью применения комплекса современных высокоэффективных методов исследований, широким использованием методов количественного анализа с применением статической обработки данных, теоретическими оценками практически всех новых экспериментальных результатов, полученных в процессе проведения исследований, корректным сопоставлением полученных данных с известными экспериментальными результатами других исследователей.

Работа прошла апробацию на международных и всероссийских конференциях. Всего по результатам работы опубликовано 12 печатных работ, из них 2 статьи в журналах, рекомендованных ВАК.

Научные публикации достаточно полно отражают основное содержание диссертации. Общие выводы по результатам работы обоснованы, полностью соответствуют ее целям и положениям, выносимым на защиту. Диссертационная работа хорошо структурирована и иллюстрирована по объему экспериментальной работы, научной новизне и практической значимости отвечает всем требованиям ВАК Минобрнауки РФ.

Научные результаты работы, безусловно, могут быть использованы при проведении научных исследований в области создания наноструктур и исследования фотокаталитических процессов в научно-исследовательских институтах, в исследовательских университетах и вузах России (МГУ им. М.В. Ломоносова, ИФХЭ РАН им. А.Н. Фрумкина, ИМЕТ РАН им. А.А. Байкова, МИСиС, ВИАМ и др.), а также при чтении общих и специальных курсов по фотокатализу и нанотехнологии.

Автореферат работы полностью отражает ее основное содержание, научную новизну, практическую значимость, выводы и другие ключевые моменты. Сочетание тематики диссертации, формулировок ее целей, научной новизны, областей приложения результатов соответствуют пунктам 1-3 паспорта специальности, по которой работа представлена к защите – 05.17.01 – Технология неорганических веществ.

Переходя к оценке диссертации Морозова Александра Николаевича в целом, можно заключить, что она является законченным научным исследованием и по всему своему содержанию, актуальности, научной новизне, достоверности и практическому значению полученных результатов соответствует требованиям 9-14 «Положения о порядке присуждения ученых степеней» (Постановление Правительства Российской Федерации от 24 сентября 2013 года №842), а ее автор – Александр Николаевич Морозов – заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 05.17.01 – Технология неорганических веществ.

Заведующий лабораторией
гетерогенных химических реакций
в атмосфере
Федерального государственного
бюджетного учреждения науки
Института Энергетических
Проблем Химической Физики
им. В.Л.Тальрозе
Российской академии наук
доктор химических наук А.Н. Ермаков

04.06.2014

Подпись Ермакова А.Н. - заверяю,
Нач. ОК
ИНЭПХФ РАН
им. В.Л. Тальрозе
Дудова Н.В.