

«УТВЕРЖДАЮ»

Директор Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института физической химии и электрохимии им. А.Н.Фрумкина Российской Академии Наук



29 мая 2014 г.

## ОТЗЫВ

ведущей организации – Института физической химии и электрохимии имени А. Н. Фрумкина РАН на диссертационную работу и автореферат диссертации **Морозова Александра Николаевича** на тему «Синтез и каталитические свойства наноструктурированных покрытий диоксида титана», представленную на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности

05.17.01 – Технология неорганических веществ

Актуальность темы исследования определяется тем, что в настоящее время активно разрабатываются новые наноструктурированные неорганические материалы и методы их модификации путем допирования структуры атомами других элементов. Повышенный интерес к таким объектам вызван обнаружением у них уникальных физических и химических свойств, обусловленных проявлением квантового размерного эффекта. К таким объектам относится наноразмерный диоксид титана со структурой анатаза, который широко используется в качестве фотокатализатора, полупроводника в солнечных батареях, средства доставки лекарств, белого пигмента и др. Под действием света на поверхности TiO<sub>2</sub> одновременно протекают окислительный и восстановительный процессы, что позволяет использовать его как полифункциональный катализатор. В настоящее время активно изучается процесс фотокатализитического окисления органических соединений с целью очистки воды и воздуха. Особое внимание уделяется процессу фотокатализитического восстановления углекислого газа до углеводородов. Оба процесса имеют как научное, так и прикладное значение, в связи с этим, исследования в данном направлении представляются актуальными. Наноструктурированные покрытия, состоящие из нанотрубок TiO<sub>2</sub> и получаемые методом анодирования металлического

титана, обладают существенными преимуществами по сравнению с другими материалами. К ним можно отнести открытую пористость, высокую удельную поверхность и возможность регулирования геометрических характеристик нанотрубок в узком диапазоне на наноуровне. Однако такие покрытия обладают низкой адгезией, что сильно затрудняет исследования их функциональных свойств и дальнейшее использование в технологии. Разработка метода получения фотокаталитически активных нанотрубчатых покрытий  $TiO_2$  методом анодирования титана, обладающих высокой прочностью сцепления с основой и исследования их фотокаталитических свойств представляется особенно актуальной задачей.

Научную новизну диссертационной работы выражают следующие впервые установленные факты и положения:

– Разработаны физико-химические основы технологии получения нанотрубчатого (НТП) покрытия  $TiO_2$  методом анодного окисления титана, которое состоит из плотноупакованных отдельных нанотрубок  $TiO_2$  и обладает высокой прочностью сцепления с основой. Установлена взаимосвязь условий синтеза образцов с геометрическими характеристиками получаемых образцов.

– Автором предложен и успешно реализован оригинальный метод допирования нанотрубок  $TiO_2$  атомами азота и фтора, позволяющий сместить полосу оптического поглощения катализатора на 200 нм в видимую область. Установлено, что полученные образцы покрытий обладают высокой фотокаталитической активностью.

– Определены зависимости фотокаталитической активности нанотрубок  $TiO_2$ , допированных атомами азота и фтора, от их основных геометрических параметров (внутренний диаметр, толщина стенки и длина) в реакции окисления метиленового голубого в водном растворе при облучении видимым и ультрафиолетовым светом.

Теоретическая и практическая значимость работы заключается в том, что в диссертации разработан способ полученияnanostructured наноструктурированных покрытий, состоящих из высокоорганизованных нанотрубок  $TiO_2$ , допированных атомами азота и фтора. Покрытия обладают высокой механической прочностью сцепления с основой из технического титана марки ВТ – 1.0 и являются перспективным материалом для дальнейшего изучения их сенсорных свойств, применения в элементах солнечных батарей, фотокатализаторов и в других направлениях практического применения. Показано, что разработанные образцы имеют более высокую каталитическую активность в реакции окисления метиленового голубого, чем образец марки Р25 («Evonik Industries», Германия), что открывает возможность

использования разработанного фотокатализатора в высокоэффективных устройствах очистки воздуха и воды от органических загрязнителей.

Диссертационная работа состоит из введения, 3-х глав, выводов и списка литературы. Общий объем диссертации составляет 159 страниц, 74 рисунка и 18 таблиц. Список литературы включает 159 наименований.

Во введении обоснована актуальность работы, рассмотрены практическая значимость и научная новизна диссертационной работы.

Первая глава посвящена обзору литературных данных. Стоит отметить, что автор анализирует большое количество работ, опубликованных в отечественной, и в иностранной литературе. Рассмотрены основные факторы, определяющие фотокatalитическую активность диоксида титана, и приведен краткий обзор методов синтеза наноструктурированного  $TiO_2$ . Особое внимание уделяется методам модифицирования диоксида титана с целью расширения его спектра поглощения и увеличения фотокаталитической активности. Обзор отражает состояние научных исследований, проведенных в этой области, что позволило автору на основе критического анализа выделить важные нерешенные проблемы в этом направлении и сформулировать задачи исследования.

Во второй главе достаточно полно описаны характеристики исходных материалов, методики синтеза и анализа экспериментальных образцов. Для диагностики синтезированных материалов А.Н. Морозов применял комплекс современных физико-химических методов: сканирующую и просвечивающую электронную микроскопию, рентгенофлуоресцентный анализ, рентгенофазовый анализ, рентгеновскую фотоэлектронную спектроскопию, термический анализ и ряд других методов исследования структуры и состава образцов наноматериалов.

В третьей главе представлены результаты диссертационной работы.

Первый раздел посвящен разработке технологии получения покрытия наноструктур  $TiO_2$  методом анодирования металлического титана марки ВТ – 1.0. В качестве электролита был выбран водно-органический электролит на основе этиленгликоля и водного раствора фтористого аммония. Показано, что для получения открытой, плотноупакованной и высокоорганизованной структуры из нанотрубок  $TiO_2$  необходимо удаление плотного слоя побочных продуктов реакции с поверхности образцов. Автором предложен метод ультразвуковой обработки поверхности покрытия в дистиллированной воде. Определены зависимости внутреннего диаметра, толщины стенки, межтрубчатого расстояния и длины нанотрубок  $TiO_2$  от температуры, состава электролита, напряжения и продолжительности синтеза.

Второй раздел посвящен разработке метода допирования структуры  $TiO_2$

(нанотрубчатой) атомами азота и фтора (НТП  $\text{TiO}_2(\text{N},\text{F})$ ). Допирение осуществлялось путем термолиза  $(\text{NH}_4)_2[\text{TiF}_6]$  на внутренней поверхности нанотрубок, который наносили предварительно. Выбор режима термообработки полученных систем проводили на основании данных термического, рентгенофазового и элементного анализа покрытий. В качестве условий термообработки был выбран двухстадийный режим, включающий в себя стадию нагревания покрытий в потоке воздуха со скоростью 10 °С/мин до Т 450 °С и термообработку в течение 1 часа при Т 450 °С в потоке азота (10 мл/мин). Кислород на 1-ой стадии необходим для удаления остатков органической составляющей электролита. Последующая термообработка образцов в потоке азота обеспечивает сохранение допиравших добавок фтора и азота в структуре образцов НТП  $\text{TiO}_2(\text{N},\text{F})$ . Установлено, что исходные наночастицы  $(\text{NH}_4)_2[\text{TiF}_6]$  имеют размер 2 – 3,5 нм, а после термической обработки на внутренней поверхности нанотрубок  $\text{TiO}_2$  обнаружены частицы  $\text{TiO}_x\text{N}_y\text{F}_z$  размером 2 – 10 нм. Модифицирование нанотрубок  $\text{TiO}_2$  приводит к батахромному сдвигу спектра поглощения исходных образцов на 200 нм. Фотокаталитическую активность синтезированных образцов изучали в реакции окисления красителя метиленового голубого в водном растворе. Автором установлено, что наибольшую активность проявляет допированный образец, состоящий из нанотрубок  $\text{TiO}_2$  с внутренним диаметром 115 нм, толщиной стенки 10 нм и длиной 26 мкм. Сравнение фотокаталитической активности при облучении видимым и ультрафиолетовым светом показало, что скорость окисления метиленового голубого на поверхности допированного образца НТП  $\text{TiO}_2$  в 10 раз выше, чем на образце марки Р-25 («Evonik Industries», Германия). Стоит отметить, что водный раствор, содержащий краситель метиленовый голубой, после фотокаталитической обработки оптически не активен в диапазоне 200 – 900 нм, что свидетельствует о разрушении молекул красителя и продуктов его деструкции. В реакции фотокаталитического разложения воды определен коэффициент преобразования световой энергии в химическую энергию получения водорода с выходом, равным 11,4 %.

*Третий раздел* посвящен получению композитных фотокатализаторов путем нанесения Pt и Ru на поверхность НТП  $\text{TiO}_2$  и исследования активности полученных образцов в реакции фотокаталитического восстановления  $\text{CO}_2$ . Для нанесения Pt и Ru применялись два способа: магнетронное напыление Pt; пропитка исходных образцов НТП  $\text{TiO}_2(\text{N},\text{F})$  растворами ацетилацетонатов Ru и Pt в дихлорметане с последующей термообработкой и активацией поверхности катализатора в потоке азотоводородной смеси. С помощью ПЭМ установлено, что частицы

металлов частично покрывают поверхность нанотрубок  $\text{TiO}_2$  тонким слоем. Показано, что при нанесении металлов вторым способом удалось получить образцы с равномерным распределением металлов по длине нанотрубок  $\text{TiO}_2$ . При модифицировании первым способом наблюдается уменьшение содержания платины по мере приближения ко дну нанотрубок, что обусловлено спецификой метода магнетронного нанесения. Активность синтезированных образцов была изучена в реакции восстановления  $\text{CO}_2$  в атмосфере, насыщенной парами воды. Для проведения испытаний был разработан специальный реактор. С помощью анализа методами газовой хроматографии и хроматомассспектрометрии обнаружено, что основным продуктом реакции восстановления  $\text{CO}_2$  является метан со следовыми примесями других углеводородов. В качестве промежуточных продуктов выступают оксид углерода (II) и водород. Установлено, что эффект ускорения фотокаталитической реакции восстановления  $\text{CO}_2$  проявляется лишь при определенном содержании металлов: при магнетронном модифицировании - 1 масс.% Pt, а для второго способа - 0,5 масс.%. При этом образец, модифицированный магнетронным способом, проявил более высокую активность - выход метана составил 227 мкмоль/г·ч, что в два раза выше наилучшего образца, представленного в литературе. Методом рентгенофазового анализа было определено, что при магнетронном нанесении платина наносится в виде металла, а при использовании второго метода наблюдаются следы оксидных форм Ru и Pt. Именно этим автор объяснил влияние способа модифицирования на активность катализаторов.

Выводы из диссертационной работы включают 11 пунктов, достаточно полно отражающих ее теоретическое и прикладное значение.

Библиографический список работы представлен 159 источниками, что свидетельствует о широком информационном охвате и глубокой проработке выполненных исследований. Однако, в обзоре не названы ранние работы советских исследователей (под рук. акад. А.Н. Фрумкина) по изучению фотолитического разложения воды при использовании полупроводниковых анодов из n- $\text{TiO}_2$  и титаната стронция.

В качестве достоинств диссертации следует отметить стремление автора разобраться в выборе методов решения поставленной перед ним задачи синтеза нанотрубок  $\text{TiO}_2$  с уникальными свойствами и полифункциональной активностью и привлечением широкого спектра современных физико-химических методов для их исследования.

Вопросы и замечания, которые возникли при анализе диссертации и автореферата:

1. В диссертации допирорование нанотрубок TiO<sub>2</sub> атомами азота и фтора позволило расширить спектр поглощения TiO<sub>2</sub> на 200 нм в видимую область относительно чистого TiO<sub>2</sub>. Результат интересный и весьма важный. Однако, физические причины этого процесса не установлены и не ясно – это предел сдвига полосы в видимую область спектра и есть ли перспективы его увеличить?
2. Все эксперименты по определению каталитической активности проведены на одном относительно легко разлагающемся красителе, а именно, на метиленовом голубом. Чтобы охарактеризовать достоинства разработанного нового фотокатализатора, следовало бы получить экспериментальные данные по деградации таких трудноразрушаемых и важных для практики очистки сточных вод соединений как фенолы.
3. Нанесение Pt и Ru на поверхность нанотрубчатых покрытий TiO<sub>2</sub> осуществляли двумя способами: - магнетронное напыление и – метод пропитки. Если в первом случае установлено наличие наночастиц Pt, то во втором – не доказано. Вопрос в каком виде происходит модификация Pt Ru при использовании метода пропитки остается не выясненным.

Однако, сделанные замечания не влияют на высокую оценку полученных результатов диссидентом и сделанных выводов, а скорее должны способствовать продолжению его успешных исследований, востребованных наукой и практикой.

Достоверность научных положений и выводов в диссертации Морозова Александра Николаевича определяется применением комплекса современных методов диагностики, современных компьютерных программ обработки экспериментальных результатов. Достоверность результатов диссертации также базируется на воспроизводимости результатов, получении одних и тех же характеристик с применением разных методов анализа.

Работа прошла апробацию на международных и отечественных конференциях, в частности, основные результаты работы докладывались на IV Всероссийской конференции по химической технологии с международным участием (ХТ 12, Москва, 2012), IV Международной конференции с элементами научной школы для молодежи «Функциональные наноматериалы и высокочистые вещества» (Москва, 2012), II Всероссийской школе-конференции молодых ученых «Катализ: от науки к

промышленности» (Томск, 2012), 8 Международном конгрессе молодых ученых по химии и химической технологии «МКХТ-12» (Москва, 2012), II Всероссийской научно-технической конференции молодых ученых «Высокие технологии в современной науке и технике» (Томск, 2013), II Всероссийской молодежной конференции «Успехи химической физики» (Черноголовка, Москва), 17-ой Международной цеолитной конференции (17th IZC, Москва, 2013), 5-ой Международной конференции «Деформация и разрушение материалов и наноматериалов» (DFMN-2013, Москва, 2013), X Российской конференции молодых научных сотрудников и аспирантов «Физико-химия и технология неорганических материалов» (Москва, 2013).

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, ее оформление соответствует требованиям ВАК Минобрнауки России.

Автореферат работы адекватно отражает ее основное содержание, научную новизну, практическую значимость, выводы и другие ключевые моменты. Сочетание тематики диссертации, формулировок ее целей, научной новизны, областей приложения результатов, используемых методов и ее общей направленности на разработку фотокаталитически активных наноструктурированных покрытий  $TiO_2$  подтверждают соответствие диссертации формуле и области исследования паспорта специальности, по которой работа представлена к защите – 05.17.01 – Технология неорганических веществ.

Полученный теоретический и экспериментальный материал в настоящей диссертационной работе, может быть использован в учебном процессе высших учебных заведений и в практической работе предприятий и учреждений, синтезирующих функциональные слои на поверхности титана.

Результаты работы могут быть рекомендованы для использования в фундаментальных проектах и в прикладных работах таких организаций как Московский государственный университет имени М. В. Ломоносова; Московский государственный университет тонких химических технологий имени М. В. Ломоносова; Санкт-Петербургский государственный технологический институт (технический университет); Санкт-Петербургский государственный университет; Российский государственный университет нефти и газа имени И. М. Губкина; Институт физической химии и электрохимии имени А. Н. Фрумкина РАН; Институт нефтехимического

синтеза имени А. В. Топчиева РАН; Институт общей и неорганической химии имени Н. С. Курнакова РАН.

Считаем, что представленная диссертация А.Н. Морозова «Синтез и каталитические свойства наноструктурированных покрытий диоксида титана», представляет собой законченную научно-квалификационную работу, по своей актуальности, научной новизне, достоверности и практическому значению соответствует требованиям 9-14 «Положения о порядке присуждения ученых степеней» (утверждено Постановлением Правительства РФ от 24.09.2013 № 842), а ее автор – Александр Николаевич Морозов – заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 05.17.01 – Технология неорганических веществ.

Отзыв ведущей организации подготовлен доктором химических наук, профессором Ревиной Александрой Анатольевной, рассмотрен и утвержден на заседании научного семинара лаборатории фотонных и электронных процессов в полимерных наноматериалах ИФХЭ РАН (рук. проф., д.х.н. А.В. Ванников), протокол № 3 от 23 мая 2014 г.

Председатель заседания, д.х.н., проф.  
Секретарь, д.ф-м.н.

А.В. Ванников  
А.Р. Тамеев

Подписи А.В. Ванникова и А.Р.Тамеева заверяю:  
Ученый секретарь ИФХЭ им. А.Н. Фрумкина РАН  
к.х.н.

И.Г. Варшавская