

УТВЕРЖДАЮ

Заместитель директора по научной работе
Федерального государственного бюджетного учреждения науки Байкальского института природопользования Сибирского отделения Российской академии наук, доктор химических наук


В.Ф. Бурдуковский

«4» февраля 2015 г.

ОТЗЫВ

ведущей организации на диссертационную работу Фахрутдиновой Елены Даниярновны «Получение и исследование физико-химических свойств допированных фотокаталитических материалов на основе диоксида титана», представленную на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.04 – Физическая химия

На отзыв представлена диссертация объемом 106 стр. и автореферат диссертации объемом 23 стр.

Диссертационная работа Фахрутдиновой Е.Д. посвящена исследованию структуры и физико-химических свойств допированного фтором и азотом диоксида титана, полученного по «золь-гель» методу, формированию медьсодержащих и золотосодержащих композитов на его основе, а также исследованию оптических свойств и возможности применения новых материалов в фотокаталитических процессах.

Актуальность диссертационной работы

Актуальность диссертационной работы заключается в синтезе, исследовании физико-химических и фотокаталитических свойств допированного диоксида титана, одного из востребованных сорбентов и фотокатализаторов на сегодняшний день. Создание на его основе новых композиционных материалов, активных в видимой области спектра, позволит расширить возможности их использования в фотокаталитических процессах, в том числе с использованием солнечного излучения. Такая направленность исследований безусловно свидетельствует об актуальности диссертационной темы.

Общая оценка диссертации

Диссертация состоит из введения, семи глав, выводов и библиографического списка из 129 наименований, включает 62 рисунка и 22 таблицы.

В первой главе представлен анализ литературных источников, посвященных основным характеристикам диоксида титана как фотокатализатора, рассмотрены основные

ВХ-М 31016/95
ПОСТУПИЛ В ТГУ
24.02.2014

способы синтеза TiO_2 , более детально рассмотрены особенности получения диоксида титана методом «золь-гель». Приведены данные о способах сенсбилизации диоксида титана к видимому диапазону излучения, особое внимание уделено допированию и со-допированию неметаллами, а также получению композитов с использованием диоксида титана в качестве носителя.

В результате анализа литературных данных были намечены подходы, позволяющие выполнить поставленные в работе задачи.

Во второй главе представлена методическая часть работы - приведены методики синтеза допированных азотом и фтором материалов на основе диоксида титана, описаны способы формирования активных наноструктурированных композитов, представлен широкий спектр современных физико-химических методов комплексного исследования свойств наноразмерных материалов, приведены экспериментальные условия фотокаталитических исследований.

В третьей главе приведены результаты по обоснованию оптимальной методики получения активных медьсодержащих композиционных материалов на основе диоксида титана. В работе приведено несколько методик синтеза композитов, где сравниваются носители - промышленно-полученный TiO_2 (марки Degussa и AlfaAesar) и TiO_2 , полученный автором методом «золь-гель». Дана предварительная оценка их фотокаталитической активности по количеству выделившегося водорода из водного раствора метанола.

В четвертой главе представлены результаты исследований формирования носителя методом «золь-гель». Детально рассмотрено влияние условий синтеза на фазовый состав и структуру получаемого носителя - диоксида титана. Новизна способа синтеза, предложенного автором, заключается в проведении «золь-гель» процесса при избытке титансодержащего реагента и обратном порядке смешивания исходных реагентов. Показано, что при таком способе синтеза формируется наноструктурированный диоксид титана, преимущественно состоящий из одной полиморфной модификации - анатаза.

Приведено исследование фазовых превращений при длительной термической обработке, показано, что допированный диоксид титана обладает термической устойчивостью, сохраняет фазу анатаз. Выявлено, что допанты (фтор и азот) не входят в состав кристаллической решетки, а находятся на поверхности частиц. Показано как допирование влияет на оптические свойства диоксида титана. Исследование фотоиндуцированных дефектов (центров окраски) показывает, что под воздействием излучения образуется состояние Ti^{3+} , которое является благоприятным для проведения фотокаталитических превращений.

В пятой главе представлены результаты исследования структуры, оптических и фотокаталитических свойств медьсодержащих композитов на основе допированного диоксида титана, показано, что способ введения меди не влияет на структуру материала. При исследовании оптических и фотокаталитических свойств автору удалось установить корреляцию между количеством образующихся состояний Ti^{3+} и фотокаталитической активностью образца.

В шестой главе приведены данные о структуре, оптических и фотокаталитических свойствах золотосодержащих композитов на основе допированного диоксида титана. Показано, что введение наночастиц золота не влияет на структурные особенности допированного диоксида титана. На примере фотодеградации красителя метиленового синего показано отдельное влияние допантов и наночастиц золота на степень обесцвечивания красителя.

В седьмой главе автор работы приводит результаты исследования материалов в качестве фотокатализаторов выделения водорода из водного раствора метанола под действием источника излучения видимой области спектра. Показано, что все синтезированные материалы обладают значительно большей активностью в данном процессе по сравнению с промышленным образцом TiO_2 марки P25 Degussa.

Научная новизна работы не вызывает сомнений. В диссертационной работе автором получены следующие основные научные результаты:

Путем допирования TiO_2 синтезированы новые нанокompозитные материалы. Установлено влияние условий синтеза диоксида титана по «золь-гель» технологии на формирование целевого продукта - полиморфной модификации анатаз, при этом определяющими факторами являются недостаток гидролитического агента и обратный порядок смешивания исходных реагентов. Установлено, что при допировании фтором полиморфная модификация TiO_2 анатаз является термически стабильной и не переходит в фазу рутил (при $800^{\circ}C$).

Автором работы предложена оригинальная методика создания композитов на основе допированного диоксида титана. Доказана перспективность использования полученных композитных материалов в фотокаталитических процессах получения водорода и окислительной деструкции биорезистентных органических соединений.

Практическая значимость работы

Практическая значимость работы заключается в определении зависимостей связывающих состав, структуру и оптические свойства полученного допированного диоксида

титана с его фотокаталитической активностью, что позволит в дальнейшем осуществлять направленный синтез фотокаталитических систем на основе диоксида титана.

Результаты работы можно рекомендовать для использования в организациях, занимающихся разработкой новых фотокаталитических материалов, таких, например, как Институт катализа СО РАН, ФГБУН Институт химической физики и др. Полученные наноструктурированные материалы, активные в видимой области спектра, важны для разработки энергосберегающих и экологобезопасных технологий очистки природных и сточных вод от токсичных органических загрязнителей, также новые материалы перспективны для дальнейшего использования в процессах фотокаталитического получения водорода.

Замечания по диссертационной работе:

В литературном обзоре автор рассматривает «широко известные способы получения наноструктурированного диоксида титана». Чем обусловлен выбор именно метода «золь-гель» для синтеза допированных фотокаталитических материалов при проведении данного исследования?

Также в литобзоре автор отмечает, что «достаточно много работ посвящено исследованию диоксида титана, допированного азотом», а «допирование фтором диоксида титана способствует формированию полиморфной модификации анатаз при синтезе и предотвращает термический переход анатаз/рутил». Какова сравнительная фотокаталитическая активность полученных автором фтор- и азот-допированных материалов по отношению к уже известным из литературы?

Для тестирования фотокаталитической активности медьсодержащих композитов в качестве модельной была выбрана реакция окисления фенола, причем исходная концентрация субстрата была достаточно низкой и не превышала 25 мкг/дм^3 . Каков предел обнаружения фенола методом ВЭЖХ с флуориметрическим детектором? Далее автор указывает, что «наибольшей эффективностью фоторазложения фенола обладает материал $\text{Cu}(\text{Synth.})/\text{F,N-TiO}_2$, однако представленные кинетические зависимости (рис.5.10) свидетельствуют в пользу образца $\text{Cu}(\text{Impreg.})/\text{F,N-TiO}_2$?

Какова стабильность синтезированных Cu-содержащих композитов к вымыванию ионов меди?

К сожалению, в диссертации встречаются досадные опечатки, например в подрисуночной подписи к рисунку 1.8 (с.21) указано, что представлены «спектры отражения», а на самом рисунке - спектры поглощения. Также встречаются повторные ссылки (106 и 110) и не совсем удачные, на наш взгляд, формулировки: «жертвенные реагенты» (с.24, 28, 90), «начальный раствор» (с.36, 37), «фотокаталитическая деградация *раствора* фенола» (с.37, 77).

Приведенные замечания не снижают общую ценность работы, научную и практическую значимость выполненных исследований. Автореферат полностью отражает содержание диссертации, основные результаты и выводы работы.

Заключение

Диссертационная работа Е.Д. Фахрутдиновой, выполненная под научным руководством доктора химических наук, профессора Г.М. Мокроусова, по своему содержанию, объему, новизне, научной и практической значимости результатов соответствует требованиям п. 9 «Положения о присуждении учёных степеней», являясь законченной научно-квалификационной работой и содержащей решение задач, имеющих важное значение в области физической химии, а ее автор – Фахрутдинова Елена Данияровна заслуживает присуждения искомой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.04 - физическая химия.

Отзыв составлен научным сотрудником лаборатории инженерной экологии, кандидатом химических наук Асеевым Денисом Геннадьевичем.

Д.Г. Асеев

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Байкальский институт природопользования Сибирского отделения Российской академии наук, 670047, г. Улан-Удэ, ул. Сахьяновой 6, <http://www.binm.ru>, тел.: (3012) 433068, e-mail: aseev.denis.g@gmail.com

Отзыв обсужден и утвержден на научном семинаре лаборатории инженерной экологии БИП СО РАН «2» февраля 2015 г, протокол №2

Председатель семинара, заведующая лабораторией инженерной экологии БИП СО РАН, доктор технических наук

А.А. Батоева

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Байкальский институт природопользования Сибирского отделения Российской академии наук, 670047, г. Улан-Удэ, ул. Сахьяновой 6, <http://www.binm.ru>, тел.: (3012) 433068, e-mail: abat@binm.bscnet.ru

