

ОТЗЫВ

официального оппонента на диссертацию Волковой Марии Геннадьевны на тему: «Синтез и свойства наноматериалов на основе TiO_2 , модифицированного Sn^{4+} , Zn^{2+} , F^- », представленной на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.1. Неорганическая химия

Актуальность избранной темы

Одним из приоритетных направлений развития химической технологии является синтез новых функциональных материалов с заданными свойствами. Особый интерес представляют наноматериалы на основе TiO_2 , которые являются объектом многочисленных исследований после открытия их фотокаталитических свойств. В настоящее время титансодержащие композиты применяются в качестве газочувствительного материала для сенсоров, для очистки воды и воздуха от органических соединений в мягких условиях, дезинфекции. Несмотря на успехи, достигнутые в области синтеза материалов на основе TiO_2 , остаются нерешенными такие проблемы, как энергоемкость, необходимость использования дорогостоящего оборудования и наличие большого количества образующихся отходов. В связи с этим ведется активный поиск методов синтеза и модификации материалов на основе TiO_2 для улучшения фотокаталитических и газочувствительных свойств. Одним из путей решения является модифицирование TiO_2 катионами металлов и неметаллов, а также содопирование. При этом в литературных источниках отсутствуют данные о влиянии модифицирующих добавок (Sn^{4+} , Zn^{2+} , F^-) и параметров синтеза на состав, физико-химические и функциональные свойства получаемых пленочных и порошковых наноматериалов на основе TiO_2 . Таким образом, актуальность представленной диссертационной работы Волковой М.Г. не вызывает сомнений.

Общая характеристика работы

Диссертационная работа выполнена на кафедре общей и неорганической химии химического факультета федерального государственного автономного образовательного учреждения высшего образования «Южный федеральный университет». Материал изложен на 157 страницах печатного текста, содержит 65 рисунков, 16 таблиц, список литературы из 201 наименования и 2 приложения.

Во введении изложена актуальность темы исследования, обозначены цели и задачи работы, показана научная новизна, представлена теоретическая и практическая значимость работы, приведены сведения о личном вкладе автора и достоверности полученных результатов, а также сформулированы основные положения, выносимые на защиту.

В первой главе приведен литературный обзор по тематике диссертационного исследования: проанализированы сведения о структуре и строении диоксида титана, описан механизм фотокаталитических реакций с применением наноматериалов на основе диоксида титана, представлен обзор методов синтеза наноматериалов в порошковом и пленочном исполнении. На сегодняшний день функциональные материалы на основе TiO_2 , обеспечивающие высокую степень очистки водных растворов от органических загрязнителей, находятся в стадии разработки. На основании этого сделан вывод о возможности синтеза наноструктурированных титансодержащих сложноксидных композиций с высокой фотокаталитической активностью золь-гель методом. Приведено обоснование выбора метода окислительного пиролиза для синтеза наноструктурированных композитных пленочных материалов на основе TiO_2 . Оценена возможность управления газочувствительностью пленок и фотокаталитической активностью (ФКА) различными способами, в том числе путем модифицирования диоксида титана. На основании литературных данных осуществлен выбор перспективных добавок: катионных (Sn^{4+} , Zn^{2+}), анионных (F^-), а также их комбинации ($\text{Sn}^{4+}\text{-F}^-$, $\text{Zn}^{2+}\text{-F}^-$).

Во второй главе описаны способы синтеза наноструктурированных композитных пленочных (ZnO-TiO_2 и $\text{SnO}_2\text{-TiO}_2$) и порошковых (Zn-TiO_2 , Sn-TiO_2 , Zn-F-TiO_2 и Sn-F-TiO_2) материалов методами окислительного пиролиза и золь-гель соответственно. Представлены описания методов физико-химического анализа, таких как ДСК-ТГА, РФА, АСМ, СЭМ, ПЭМ, РФЭС, колориметрия. Приведены методики измерения электрофизических, газочувствительных, фотокаталитических, оптических и кислотно-основных свойств синтезированных наноматериалов.

В третьей главе представлены результаты исследований свойств композитных пленочных материалов $\text{SnO}_2\text{-TiO}_2$ и ZnO-TiO_2 , синтезированных методом окислительного пиролиза по авторской методике, а также физико-химических свойств порошковых материалов Zn-TiO_2 , Zn-F-TiO_2 и Sn-F-TiO_2 .

Установлена взаимосвязь между составом, размером кристаллитов, фотокаталитическими и газочувствительными свойствами пленочных нанокомпозитов $\text{SnO}_2\text{-TiO}_2$ и ZnO-TiO_2 , что позволило осуществить выбор материалов, соответствующих области дальнейшего применения. Так, пленка нанокомпозита $\text{SnO}_2\text{-TiO}_2$ с соотношением компонентов $\text{Sn} : \text{Ti} = 1 : 9$ обладает наиболее высокой газочувствительностью и фотокаталитической активностью. Композит ZnO-TiO_2 с соотношением компонентов $\text{Zn} : \text{Ti} = 0.5 : 99.5$ проявляет наиболее высокую активность в реакции фотокаталитической деградации метиленового синего.

Исследованы фотокаталитические свойства синтезированных нанопорошков. Установлено, что образцы Sn-TiO_2 обладают более высокой активностью по сравнению с образцами Zn-TiO_2 как при облучении видимым светом, так и при УФ-воздействии. Показано, что совместное допирование TiO_2 ионами Sn^{2+} и F^- приводит к более значительному увеличению каталитической активности, чем образцы, допированные только одним металлом или неметаллом. Наибольший эффект наблюдался при концентрации добавки – до 5%. Увеличение фотокаталитических свойств Sn-TiO_2 обусловлено возможностью замещения ионов в кристаллической решетке TiO_2 вследствие близости ионных радиусов Sn^{4+} и Ti^{4+} и наличием большего количества кислотно-основных центров на поверхности материалов. Установлено, что наиболее высокая фотокаталитическая активность характерна для образцов, прокаливание которых проводилось при температуре $600\text{ }^\circ\text{C}$, при этом средний размер частиц материалов составляет 12-18 нм. Установленная закономерность введения вводимых добавок Zn^{2+} , Sn^{4+} и F^- позволила установить наличие каталитически активной анатазной модификации наноматериалов: Zn-TiO_2 , Sn-TiO_2 , Zn-F-TiO_2 , которая термически стабильна в интервале температур $500 - 800\text{ }^\circ\text{C}$. На основании проведенных исследований выбраны условия синтеза порошков на основе модифицированного TiO_2 , фотокаталитические свойства которых превосходят таковые коммерческого катализатора P25 (Evonik, Германия), а также проявляют активность под действием излучения видимого спектра, что позволяет снизить затраты при организации очистки сточных вод.

Научная новизна работы заключается в следующем:

1. Впервые методов пиролиза абиеатов синтезированы и охарактеризованы новые нанокристаллические пленки композитов $\text{SnO}_2\text{-TiO}_2$ и ZnO-TiO_2 ,

обладающие улучшенными фотокаталитическими и газочувствительными свойствами.

2. Установлены закономерности влияния химической природы и концентрации модифицирующих добавок, а также параметров синтеза на фазовый состав, размер частиц, электрофизические, оптические, газочувствительные и фотокаталитические свойства наноматериалов.
3. Выявлено повышение газочувствительных и фотокаталитических свойств плочных нанокомпозитов $\text{SnO}_2\text{-TiO}_2$ и ZnO-TiO_2 по сравнению с пленками TiO_2 .
4. Выявлены составы синтезированных наноматериалов на основе TiO_2 , обладающие наиболее высокими газочувствительными и фотокаталитическими свойствами, не уступающими мировым аналогам.
5. Определены условия синтеза золь-гель методом нанопорошков TiO_2 , совместно допированного Sn^{4+} и F^- , позволяющие получать эффективные фотокатализаторы, работающие под воздействием УФ- и видимого света.

Теоретическая значимость обусловлена установленными закономерностями физических, морфологических, газочувствительных и фотокаталитических свойств материалов от содержания добавок (Sn^{4+} , Zn^{4+} , F^-) и параметров синтеза материалов на основе TiO_2 методами окислительного пиролиза и золь-гель. Получены новые данные о влиянии совместного допирования «металл-неметалл» ($\text{Zn}^{2+}\text{-F-TiO}_2$ и $\text{Sn}^{4+}\text{-F-TiO}_2$) на фотокаталитическую активность материалов.

Практическая значимость работы

1. Разработана методика синтеза окислительным пиролизом тонких прозрачных нанокристаллических пленок нанокомпозитов $\text{SnO}_2\text{-TiO}_2$ и ZnO-TiO_2 , обладающих газочувствительными и фотокаталитическими свойствами (подтверждено полученным патентом РФ на изобретение № 2807491).

2. Разработан способ синтеза по золь-гель технологии порошковых наноматериалов на основе TiO_2 , совместно допированных металлом и неметаллом ($\text{Sn}^{4+}\text{-F-TiO}_2$ и $\text{Zn}^{2+}\text{-F-TiO}_2$), обладающих высокими фотокаталитическими свойствами.

3. На основе изученных закономерностей выбраны составы порошковых наноматериалов на основе модифицированного TiO_2 с более высокими фотокаталитическими свойствами, чем у широко используемого коммерческого

катализатора P25 (Evonik), обладающие также активностью под действием излучения видимого спектра, что позволяет использовать солнечную энергию для организации систем очистки воды.

Перспективность применения полученных газочувствительных материалов подтверждена научно-исследовательской работой Института нанотехнологий, электроники и приборостроения ЮФУ, г. Таганрог (Приложение 1). Результаты работы использованы при обучении студентов химического факультета ЮФУ (Приложение 2).

Содержание автореферата полностью соответствует основным положениям диссертационной работы. В автореферате отражены основные результаты исследования, представлены выводы и приведен список публикаций автора.

Достоверность и обоснованность результатов работы

Результаты исследований, приведенных в диссертационной работе, подтверждены комплексом стандартизованных современных методов физико-химического анализа, воспроизводимостью экспериментальных данных в пределах заданной точности измерений, не противоречащих современным научным представлениям и закономерностям.

Обоснованность и достоверность научных положений и выводов:

По теме диссертации опубликовано 17 научных работ, в том числе 8 статей в изданиях, индексируемых в международных базах данных Web of Science и Scopus. Результаты научного исследования подтверждены участием на научных мероприятиях всероссийского и международного уровня: опубликовано 9 работ в материалах всероссийских и международных конференций и симпозиумов. Получено патент РФ на изобретение.

Основные вопросы, замечания и пожелания

1. Стр. 63 «3.1 Пленочные нанокристаллические композиты ZnO -- TiO₂»

Для определения оптимальной температуры термической обработки промежуточного продукта синтеза материала 5 ZnO – 95TiO₂ проводили исследования методом ТГА-ДСК. При анализе кривой ДСК сделан вывод о том, что наличие экзопика при 525 °С обусловлено формированием новых связей Ti – O в кристаллической решетке TiO₂. На основании каких данных сделано данное предположение?

2. Стр. 85 «3.2.4 Газочувствительные свойства»

На рис. 24 представлены отклики пленок $\text{TiO}_2 - \text{SnO}_2$ с различным содержанием TiO_2 – 1, 5 и 50 % при концентрации NO_2 50 ppm. Почему для исследований был выбран именно такой интервал содержания TiO_2 ?

3. Стр. 101 Почему изменение количества добавок ZnO от 5 до 10 мол.% приводит к значительным изменениям фотокаталитической активности?
4. Стр.110. «при этом меньшая концентрация кислорода в образцах может свидетельствовать о наличии кислородных вакансий». Какими методами физико-химического анализа можно было более полно исследовать наличие кислородных вакансий?
5. В диссертации присутствуют орфографические ошибки, некорректные формулировки и погрешности оформления.

Указанные замечания не носят принципиального характера и не снижают общую положительную оценку диссертационной работы, выполненной на высоком научном и экспериментальном уровне. Результаты исследований имеют важное практическое значение и могут быть использованы для получения наноматериалов на основе TiO_2 , а также представляют интерес для студентов и аспирантов, проходящих обучение по специальности «Неорганическая химия», «Кинетика и катализ», «Технология неорганических веществ» и специалистов в области нанотехнологии, гетерогенного катализа, материаловедения и экологии.

Заключение

Диссертация Волковой Марии Геннадьевны представляет собой законченную научно-квалификационную работу, в которой на основании выполненных автором исследований, заключающихся в синтезе и изучении свойств наноматериалов на основе TiO_2 , модифицированного Sn^{4+} , Zn^{2+} , F^- , изложены новые научно-обоснованные данные, имеющие существенное значение для развития страны.

Работа соответствует паспорту специальности 1.4.1. Неорганическая химия, а именно п. 1 Фундаментальные основы получения объектов исследования неорганической химии и материалов на их основе; п. 5 Взаимосвязь между составом, строением и свойствами неорганических соединений. Неорганические наноструктурированные материалы.

По совокупности представленных материалов и уровню их обсуждения, по научной новизне, теоретической и практической значимости, достоверности и

обоснованности результатов диссертационная работа «Синтез и свойства наноматериалов на основе TiO_2 , модифицированного Sn^{4+} , Zn^{2+} , F^- » соответствует требованиям п.п.9-11, 13, 14 Положения о присуждении ученых степеней, утвержденного постановлением Правительства РФ от 24 сентября 2013 г. № 842 (в действующей редакции), а ее автор – Волкова Мария Геннадьевна – заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.1. Неорганическая химия.

Официальный оппонент:

доктор химических наук

(научная специальность 05.17.01 Технология неорганических веществ),

Доцент, профессор кафедры технологии неорганических веществ и электрохимических процессов

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева

125047, г. Москва, Миусская площадь, д. 9, стр. 1,

Тел. +7 985 260 78 20

Сайт: <http://www.muctr.ru>

e-mail: liberman.e.i@muctr.ru

 Либерман Елена Юрьевна

25 декабря 2024 г

Подпись Либерман Елены Юрьевны

удостоверяю:

Ученый секретарь

РХТУ им. Д.И. Менделеева



Н.А. Макаров