

ОТЗЫВ

официального оппонента доктора химических наук Бушковой Ольги Викторовны на диссертационную работу Мансурова Рената Руслановича «Термодинамика межфазного взаимодействия и фотокаталитическая активность полимерно-коллоидных систем с наночастицами оксидов металлов», представленной на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.04 - физическая химия

Общая характеристика работы

Диссертационная работа выполнена в ФГАОУ ВО «Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина». Работа содержит 139 страниц машинописного текста, включающего 86 рисунков и 13 таблиц. Диссертация состоит из пяти глав и завершается заключением. Список использованной литературы состоит из 149 источников и включает работы отечественных и зарубежных авторов.

Основные научные результаты диссертации опубликованы в 3 статьях в российских научных журналах, рекомендованных ВАК, и 11 тезисах докладов на российских конференциях. Автореферат правильно и полностью отражает содержание диссертации.

Актуальность темы и направления исследования

Поиск новых активных материалов для «зелёных» технологий является одним из приоритетных направлений современной науки и техники. Фотокаталитически активные материалы представляют собой типичный объект такого поиска; они находят применение в экологически чистых устройствах для генерации водорода путём разложения воды, восстановления углекислого газа до углеводородов, органического синтеза, очистки воды и воздуха от органических загрязнений и т.д. Фотокаталитической активностью обладают наночастицы полупроводников, в частности, оксидов металлов. Известно, что их физико-химические характеристики и фотокаталитическая активность зависят не только от природы оксида, но и от метода и условий получения наночастиц. Кроме того, отдельной проблемой является разработка удобных для практического использования композиционных материалов, содержащих такие активные наночастицы. Полимерные композиты на основе фотокаталитически активных наночастиц обладают целым рядом технологических преимуществ. Однако разработка таких многокомпонентных систем требует фундаментальных знаний о фотокаталитической активности оксидов металлов, влиянии морфологии нанопорошков, их коллоидного состояния в водной среде суспензии, природы и концентрации поверхностноактивных веществ на целевые свойства. Кроме того, отдельной проблемой является исследование факторов, влияющих на

фотокаталитическую активность нанопорошков, иммобилизованных в полимерной матрице.

Таким образом, диссертационная работа Р.Р. Мансурова, направленная на исследование фотокаталитической активности полимерно-коллоидных систем на основе наночастиц оксидов металлов, полученных методами высокоэнергетического физического диспергирования, и выявление физико-химических параметров, влияющих на её величину, несомненно, является **актуальной**, а поставленные в работе цели и задачи обладают научной и практической значимостью.

Научная новизна

Среди основных результатов, составляющих **научную новизну** работы, можно выделить следующие:

- Впервые исследована фотокаталитическая активность водных суспензий и гидрогелей на основе наночастиц TiO_2 , полученных методами высокоэнергетического физического диспергирования (электрический взрыв проволоки; лазерное испарение).

- Впервые исследовано влияние поверхностно-активного вещества и ультразвуковой обработки на размер агрегатов и дзета-потенциал фотокаталитически активных частиц оксидов металлов, полученных методами высокоэнергетического физического диспергирования.

- Впервые измерена энтальпия адсорбции молекул поверхностно-активных веществ на гидрофильной поверхности оксидов металлов в водной среде.

- Впервые исследовано влияние поверхностно-активных веществ на величину фотокаталитической активности наночастиц оксидов металлов как в виде индивидуальных наночастиц, так и иммобилизованных в гидрогель полиакриламида.

- Впервые исследовано межфазное взаимодействие в полимерном композите полиакриламид/ TiO_2 , его влияние на фотокаталитическую активность наночастиц TiO_2 , иммобилизованных в полимерной матрице полиакриламида.

- Впервые количественно оценена роль диффузионного переноса в процессе фотокаталитического разложения модельного красителя (метилоранж) с использованием полимерного гидрогеля полиакриламид/ TiO_2 при УФ-облучении.

В основе каждого результата лежат выполненные автором фундаментальные исследования с использованием комплекса современных экспериментальных и расчетных методов.

Теоретическая и практическая ценность работы

К **теоретической значимости** работы можно отнести исследование энергетики взаимодействия анионного поверхностно-активного вещества (ПАВ) с гидрофильной

поверхностью наночастиц оксидов металлов в водной среде; полученные результаты позволили прояснить движущую силу и механизм адсорбции молекул ПАВ на наночастицах оксидов металлов из водного раствора. Кроме того, результаты исследования межфазного взаимодействия в полимерных композитах с наночастицами TiO_2 углубляют представления о механизме фотокаталитической активности наночастиц TiO_2 , иммобилизованных в полимерную сетку гидрогеля полиакриламида. Наконец, полученные значения коэффициентов диффузии молекул модельного красителя метилового оранжевого в объеме полимерного композита полиакриламид/ TiO_2 с различной степенью наполнения могут составить основу для разработки адсорбционно-диффузионной модели ФА композитных гидрогелей.

Практическая ценность работы заключается в том, что полученные результаты могут быть применены для создания экологически чистой технологии очистки воды от загрязнителей органической природы под воздействием солнечного/искусственного светового потока в присутствии наночастиц TiO_2 , иммобилизованных в полимерную сетку гидрогеля полиакриламида.

Степень обоснованности выбора методов исследования и достоверность полученных данных

Для исследования фазового состава и параметров микроструктуры нанопорошков оксидов металлов вполне обоснованно использованы методы рентгеновской дифракции, оптической и электронной микроскопии (сканирующей и просвечивающей). Физико-химические свойства нанопорошков и наличие летучих примесей изучены традиционно применяемыми для этих целей методами термического анализа. Для измерений удельной поверхности применён широко используемый для этой цели метод БЭТ, основанный на низкотемпературной сорбции азота. Для определения размеров наночастиц порошков использовано динамическое рассеяние света, позволяющее также оценить распределение частиц по размерам. Полученные данные сопоставлены с оценками, сделанными на основании значений удельной поверхности и с результатами компьютерной обработки микрофотографий. Поэтому характеристика геометрических параметров исследуемых нанопорошков является достоверной, а выводы об образовании в суспензиях или полимерных композитах агрегатов или агломератов – полностью обоснованными, как и заключения о влиянии ультразвуковой обработки на агрегативную устойчивость водных суспензий и их стабилизацию поверхностно-активными веществами. Измерения дзета-потенциала, выполненные методом электрофоретического рассеяния света, позволили выявить движущие силы адсорбции молекул ПАВ на поверхности наночастиц и механизмы стабилизации водных суспензий оксидов металлов. Для установления величины адсорбции ПАВ на поверхности наночастиц, а также для

определения их фотокаталитической активности использовали спектрофотометрический метод исследования с предварительным построением градуировочных графиков. Для определения тепловых эффектов межфазного взаимодействия в полимерном композите использовали изотермическую микрокалориметрию. Эффективную ширину запрещённой зоны полупроводников определяли оптическим методом на основании спектров поглощения. Для определения параметров трёхмерной сетки гидрогеля, установления характера взаимодействия цепей полиакриламида с поверхностью наночастиц TiO_2 и исследования роли диффузии в фотокаталитическом разложении модельного красителя с помощью гидрогеля полиакриламид/ TiO_2 использованы классические теоретические представления общей физической химии и физико-химии полимеров. Все измерения были выполнены на современном прецизионном оборудовании.

Таким образом, использованные в работе методы исследования **выбраны вполне обоснованно** и отвечают современным тенденциям в физической и коллоидной химии, а также физико-химии полимеров.

Достоверность полученных данных обеспечена обоснованным выбором методик синтеза и аттестации исследуемых образцов, а также использованием комплекса современных экспериментальных и расчётных методов исследования, которые дали хорошо согласующиеся между собой и воспроизводимые результаты.

Степень обоснованности научных положений и выводов

Диссертационная работа Р.Р. Мансурова представляет собой цельное исследование, носящее ярко выраженный междисциплинарный характер и направленное на получение фотокаталитически активного материала в удобной для практического использования форме гидрогеля, пригодного для дальнейшего создания на его основе технологии очистки воды от органических загрязнителей.

Объектами исследования – фотокаталитически активными веществами – в диссертационной работе послужили нанопорошки TiO_2 и $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$, полученные методами высокоэнергетического физического диспергирования (электрический взрыв проволоки и лазерное испарение), а также коммерчески доступные нанопорошки $\text{TiO}_2\text{-P25}$ (Evonic, Германия) и $\text{TiO}_2\text{-ХРС}$ (Химреактивснаб, Россия) в качестве образцов сравнения и нанопорошок $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-IAM}$ (Inframat Advanced Materials, США). Это позволило сравнить фотокаталитическую активность нанопорошков оксидов различной природы и на примере оксида титана (проявившего наибольшую каталитическую активность) исследовать влияние способа получения нанопорошка и его термической предыстории на фотокаталитическую активность, одновременно проанализировав фазовый состав и морфологию и определив роль каждого из указанных факторов.

Комплексное исследование агрегативной устойчивости водных суспензий оксидов металлов показало, что наночастицы в водной среде склонны к агрегированию. Ультразвуковая обработка позволяет существенно снизить размер агрегатов, а добавление анионного ПАВ стабилизирует дезагрегированные водные суспензии, тогда как присутствие в растворе модельного красителя метилового оранжевого оказывает противоположное действие и стабилизирует агрегаты. Результаты измерений дзета-потенциала и микрокалориметрические исследования позволили выдвинуть предположения о механизме адсорбции ПАВ на гидрофильной поверхности наночастиц, объясняющем протекание этого эндотермического процесса влиянием энтропийного вклада за счёт дегидратации молекул ПАВ и включающем формирование на поверхности оксида полумицелл, предотвращающих образование агрегатов наночастиц.

Фотокаталитическая активность оксидов металлов в виде водных суспензий относительно модельного красителя метилового оранжевого была изучена для нанопорошков различной природы и для TiO_2 , полученного разными методами и в разных условиях. Величина каталитической активности наиболее интересного в практическом отношении оксида титана была сопоставлена с фазовым составом наночастиц, их морфологией, степенью агрегирования, величиной удельной поверхности и другими факторами (ультразвуковая обработка суспензии, наличие ПАВ). Кроме того, было проанализировано влияние термической обработки порошков в интервале 400-1000 °С. В результате всестороннего анализа было сделано обоснованное заключение о том, что среди образцов TiO_2 , полученных методами высокоэнергетического физического диспергирования, наибольшей фотокаталитической активностью обладают нанопорошки с удельной поверхностью около 60-70 м²/г, что отвечает компромиссу между площадью активной поверхности и долей каталитически неактивных аморфизованных поверхностных слоёв наночастиц. При этом однозначной корреляции с фазовым составом TiO_2 , обладающего полиморфизмом, не наблюдается, хотя полностью подтверждаются литературные сведения об отсутствии фотокаталитической активности у фазы рутила. Измерения дзета-потенциала после ультразвуковой обработки суспензий, содержащих модельный краситель метиловый оранжевый, позволили выявить влияние его молекул на коллоидные свойства суспензий. С использованием спектрофотометрии для определения остаточной концентрации метилового оранжевого были рассчитаны кинетические параметры реакции фотокаталитического разложения молекул. Было установлено, что присутствие анионного ПАВ отрицательно влияет на фотокаталитическую активность наночастиц TiO_2 из-за конкурентной адсорбции его молекул на поверхности наночастиц.

Изучению фотокаталитической активности наночастиц TiO_2 , иммобилизованных в полимерной матрице сшитого полиакриламида, предшествовала разработка методики синтеза и детальное исследование строения гидрогеля. Это позволило предложить

геометрическую модель структуры гидрогеля, которая легла в основу дальнейшего исследования его фотокаталитической активности. Важную роль в создании такой модели сыграло также изучение термодинамики межфазного взаимодействия между поверхностью наночастиц TiO_2 и полимерными цепями полиакриламида, выполненное методом изотермической калориметрии на модельных композитах линейный полиакриламид/ TiO_2 с использованием термохимического цикла и классических представлений коллоидной химии. Было показано, что взаимодействие макромолекул полиакриламида с поверхностью наночастиц TiO_2 энергетически не выгодно; благодаря этому, растворённые в воде соединения могут беспрепятственно проникать к фотокаталитически активной поверхности частиц катализатора, иммобилизованных в объём гидрогеля. Такая модель хорошо согласуется с результатами исследования фотокаталитической активности гидрогелей. Помимо кинетических параметров реакции фотокаталитического разложения метилового оранжевого, в работе была установлена определяющая роль диффузионного переноса в этом процессе для гидрогелей на основе TiO_2 , полученного методом электрического взрыва проволоки, и количественно оценены его параметры.

В результате выполненных исследований получены интересные в практическом отношении фотокаталитически активные композиционные материалы – гидрогели на основе сшитого полиакриламида с иммобилизованными наночастицами TiO_2 , полученными методами высокоэнергетического физического диспергирования.

Характеризуя диссертационную работу в целом, следует отметить, что в ней представлен обширный экспериментальный материал. Отдельные разделы работы взаимосвязаны и логично дополняют друг друга. Работа написана хорошим научным языком и аккуратно оформлена. Выводы полностью соответствуют полученным автором результатам. В то же время, некоторые фрагменты диссертационной работы вызывают вопросы и замечания, перечень которых приведен ниже.

Вопросы и замечания по диссертационной работе

1. Формулировка п. 2 в разделе «Теоретическая и практическая значимость работы» (стр. 7 диссертации и стр. 5 автореферата) представляется совершенно невнятной. На мой взгляд, этот пункт можно было бы вообще не включать.
2. В литературном обзоре на стр. 12 приведены неудачные примеры фотокаталитически активных веществ – AgNO_3 и Ag_2SO_4 . Хорошо известно, что соли серебра обладают высокой светочувствительностью и сами разлагаются с выделением металлического серебра.
3. Литературный обзор (глава 1), сам по себе достаточно полный, хорошо написанный и отвечающий содержанию работы, не завершается формулированием

выводов и вытекающей из них постановкой задачи исследования. Это не является обязательным требованием к диссертационным работам, но укрепляет логику изложения работы.

4. В главе 2 («Объекты и методы исследования») излишнее внимание, на мой взгляд, уделено теоретическим основам рутинных методов исследования (например, рентгенофазового анализа, термического анализа), в то время как совсем не приведены конкретные параметры измерений, обычно указываемые в научных публикациях (интервал углов, интервал температур, скорость нагрева/охлаждения и т.д.). В тексте диссертации они также не приведены.

5. На рис. 2.14 и 2.15 (стр. 54) приведены спектры оптического поглощения водных растворов поверхностно-активных веществ, на основании которых были построены градуировочные графики для определения их концентрации в суспензиях. Видно, что величина поглощения значительной части растворов в области высоких концентраций ПАВ слишком велика для использования в количественном анализе (отклонения от линейности на градуировочных графиках). Это могло внести существенную погрешность в результаты определения концентраций ПАВ, приведённые в главе 4.

6. Приведённая на стр. 82 в комментариях к рисунку 4.3 причина появления в масс-спектре CO_2 (остаточное содержание изопропанола) представляется не слишком убедительной и требует проверки.

7. На стр. 91-92 в комментариях к рис. 4.11 автор утверждает, что удельная поверхность порошка TiO_2 в результате термообработки при 1000°C уменьшается «практически до нуля». Однако такая формулировка не имеет физического смысла – удельная поверхность может быть маленькой, но никак не нулевой!

8. Вопрос к тексту на стр. 118: чем обусловлено вымывание ПАВ (SDBS) из гидрогеля на основе сшитого полиакриламида и $\text{TiO}_2\text{-P25}$ и связывание того же ПАВ в гидрогеле, содержащем $\text{TiO}_2\text{-ЭВП}$? Почему в одном случае молекулы ПАВ в процессе вымачивания гидрогеля уходят из него, а в другом – остаются?

9. Оформление некоторых рисунков (например, 3.17, где практически отсутствует шкала по оси абсцисс) оставляет желать лучшего; кроме того, в работе содержатся опечатки.

Высказанные замечания не снижают значимости полученных результатов и не затрагивают основного содержания работы и выводов. Оценивая работу в целом, можно заключить, что в диссертационной работе Р.Р. Мансурова получены ценные в научном и прикладном отношении результаты, на основании которых сделаны обоснованные выводы. Диссертационная работа Р.Р. Мансурова является законченным научным трудом, выполненным автором на высоком научном уровне. В работе приведены результаты.

позволяющие квалифицировать их как существенный вклад в решение одной из актуальных проблем физической химии. Выносимые на защиту результаты являются актуальными, достоверными и обладают научной новизной, практической и теоретической значимостью.

Диссертационная работа Мансурова Рената Руслановича «Термодинамика межфазного взаимодействия и фотокаталитическая активность полимерно-коллоидных систем с наночастицами оксидов металлов» **полностью соответствует** паспорту специальности 02.00.04 – физическая химия, а также всем требованиям п.9 «Положения о порядке присуждения ученых степеней» утвержденного Постановлением правительства Российской Федерации от 24.09.2013, № 842, предъявляемым к диссертациям на соискание учёной степени кандидата наук. Считаю, что автор диссертации, Мансуров Ренат Русланович, заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.04 – физическая химия.

Официальный оппонент:

О.В. Бушкова

Сведения об официальном оппоненте:

доктор химических наук,
специальность 02.00.04 – физическая химия,
заведующий лабораторией перспективных материалов
химических источников тока
Федерального государственного бюджетного учреждения науки
«Институт химии твёрдого тела УрО РАН»

Почтовый адрес: 620990, г. Екатеринбург, ул. Первомайская, 91

Телефон: (343) 362-30-36

Факс: (343) 374-44-95

Эл. почта: ovbushkova@rambler.ru

10 января 2019 г.

Подпись О.В. Бушковой удостоверяю:

Ученый секретарь ИХТТ УрО РАН

доктор химических наук

Т.А. Денисова

10.01 2019