

УТВЕРЖДАЮ

Директор АО «Наука и инновации»
- управляющей организации
АО «Гиредмет»

Голиней А.И.
« 28 » сентября 2023 г.

ОТЗЫВ ВЕДУЩЕЙ ОРГАНИЗАЦИИ

на диссертационную работу Демирова Александра Павловича
«Фотокаталитические материалы с разноуровневой пористостью на основе
наночастиц и полых микросфер α -Fe₂O₃»,
представленную на соискание ученой степени кандидата технических наук по
специальности 2.6.17 – Материаловедение

Актуальность темы

Создание материалов для «зеленых» технологий является крайне актуальной задачей. Ведутся широкие исследования в области разработки фотокатализаторов, которые могут найти применение в процессах получения водорода и очистки воды. Главной проблемой материалов, используемых в фотоэлектролитических процессах получения водорода и очистки сточных вод от органических примесей, является высокая рекомбинация фотогенерированных носителей заряда, узкий спектр поглощения солнечного света и низкая скорость целевой реакции. Стратегии решения этих проблем основываются на изменении структуры (наноstructuring, создание высокопористых материалов и т.д.) и состава (легирование, создания гетероструктур). Демировым А.П. предлагается повысить эффективность фотокатализатора за счёт создания структуры с разноуровневым распределением пор на основе наночастиц и полых микросфер α -Fe₂O₃. По его мнению, такой материал будет обладать большей поглощательной способностью света в видимом диапазоне и повышенной реакционной поверхностью. С учётом проведённого анализа литературных данных, для повышения свойств разрабатываемых порошковых и плёночных фотокатализаторов автором предложены подходы к их модифицированию потоками высокоэнергетических ионов и электронов. Стоит отметить, что работа выполнялась в рамках НИР по проектам «Разработка фотоэлектрода с градиентной разноуровневой пористостью для повышения эффективности производства водорода из воды в фотоэлектрохимических ячейках» и «Поглощательная способность и фотоэлектрокаталитическая активность материала с градиентной разноуровневой

пористостью для фотоэлектрохимического получения водорода», поддержанных Фондом содействия инновациями и РФФИ соответственно.

Структура и общее содержание работы

Диссертация изложена на 126 страницах, включающих 6 таблиц, 77 рисунков, 211 источников литературы и состоит из введения, пяти глав, заключения, списка литературы и трех приложений.

Во введении представлена общая характеристика работы: актуальность, научная новизна, практическая значимость, положения, выносимые на защиту, сведения об апробации и достоверности результатов.

В **первой главе** диссертации приведён анализ научно-технической литературы по вопросу методов получения водорода и очистки сточных вод. Показано, что разработка высокоэффективного фотокатализатора сделает экономически целесообразным использование фотоэлектрохимического и фотокаталитических методов. Рассмотрено состояние вопроса в области методов создания материалов для фотокатализаторов и увеличения их эффективности. Демиров А.П. приходит к выводу, что материал с разноуровневой пористостью на основе $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ может обладать повышенными фотокаталитическими свойствами за счёт повышения поглощения света в видимом диапазоне длин волн и способен обеспечить повышенное количество каталитических центров за счёт улучшения смачиваемости материала реакционной средой.

Во **второй главе** приводятся методики получения, аттестации и исследования разрабатываемых материалов. Описаны: способы получения порошков, объёмных и пленочных образцов; методы модифицирования поверхности материалов ионно-плазменными и электронно-лучевым методами, методики исследования пористости, морфологии, элементного и фазового состава образцов, оптических и функциональных свойств изучаемых материалов.

В **третьей главе** автор исследует закономерности процессов структуро- и фазообразования, происходящих при получении объёмных порошковых и плёночных образцов разрабатываемого материала. приводит аттестационные характеристики используемых порошков, полученных методами химического соосаждения и пиролиза ультразвуковых туманов. Наночастицы имеют средний размер ~ 11 нм, а полые микросферы ~ 975 нм при толщине стенки 300 нм. Результаты мессбауэровской спектроскопии полых микросфер указывают на наличие оборванных Fe-O-Fe магнитных связей, что автор связывает с наличием избыточных вакансий вблизи закрытой поры. По результатам исследований зависимости структуры материалов, характеризующейся наличием

разноуровневой пористости, от методов и режимов получения делается вывод о том, что наиболее оптимально получать объёмные образцы разрабатываемых материалов методом искрового плазменного спекания при температуре 750 °С, а плёочные из суспензий составов: полые микросферы $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (60 %) + 20 % водный раствор нитрата железа (III) и полые микросферы $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (35 %) + 20 % водный раствор нитрата железа (III) (60 %) + полиэтиленгликоль (5 %). Изменение состава суспензий позволяет регулировать толщину формируемых плёнок. При использовании суспензии первого состава она составила 4 мкм, а для второго – 2 мкм.

Четвертая глава посвящена модифицированию полученных материалов титаном. Проведенное моделирование показало, что в процессе воздействия потока ионов Ti имеет место преимущественное выбивание атомов кислорода с поверхности подложки, что приводит к образованию сложных оксидов типа Fe_2TiO_4 . Использование стационарного ионно-плазменного потока при модифицировании плёнок сопровождается их отслаиванием. Автором установлены режимы модифицирования плёнок импульсным ионно-плазменным источником и электронно-лучевым методом, позволяющие сохранить их целостность и реализовать в их составе регулируемое содержание титана. Обнаружен эффект влияния способа обработки на характер распределения титана в приповерхностных слоях модифицируемого материала.

В **пятой главе** приводятся функциональные свойства материалов, показано, что они обладают коэффициентом поглощения света в видимом диапазоне длин волн порядка $4 \cdot 10^5 \text{ м}^{-1}$, имеют константу скорости реакции деградации метиленового синего порядка $0,02 - 0,03 \text{ мин}^{-1}$. Обнаружена особенность фотоэлектрохимических свойств плёнок, которая заключается в плавном увеличении плотности тока при длительном освещении солнечным светом и приложении потенциала выше потенциала начала анодной реакции. Показано влияние характера распределения титана на функциональные свойства плёочных фотокатализаторов, так при импульсном ионно-плазменном способе модифицирования происходит увеличение коэффициента поглощения плёнок, снижается потенциал начала анодной реакции и увеличивается плотность тока при этом сохраняется нетипичное фотоэлектрохимическое поведение. Введение титана методом электронно-лучевой обработки также улучшает электрокаталитические свойства материала, однако фотоэлектрокаталитические характеристики существенно ухудшаются, что проявляется в снижении изменения потенциала разомкнутой цепи при освещении до 20 мВ.

Работа завершается **общими выводами**, в которых отражены наиболее значимые результаты.

Научная новизна диссертационной работы

Демировым А.П. предложен материал с разноуровневым распределением наночастиц и полых микросфер $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$. Установлена взаимосвязь между структурой объемного образца и режимом его получения, позволившая подобрать оптимальный метод и режим получения материала с разноуровневым распределением нано- и микропорошков. Определено влияние состава и режима термической обработки суспензии на основе полых микросфер $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ с микроструктуру пленки. Исследовано влияние стационарных и импульсных ионно-плазменных методов модифицирования $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ титаном и электронно-лучевым методом. Выявлено влияние метода модифицирования на оптические и фотоэлектрохимические свойства материала обусловленное распределением титана в приповерхностных слоях и различным фазообразованием в системе Fe-Ti-O. Обнаружено нетипичное поведение фотоанода при длительном освещении при потенциале выше начала анодной реакции.

Степень достоверности полученных результатов

Достоверность результатов диссертационной работы подтверждается большим количеством экспериментальных исследований, полученных с использованием современного оборудования и аттестованных методик исследований, а также применением статистических методов обработки полученных данных.

Соответствие работы требованиям, предъявляемым к диссертациям, публикации и апробация

Диссертация соответствует предъявляемым к ней требованиям. Проведен анализ научно-технической литературе по теме работы, установлены цели и задачи исследования. Экспериментальные данные представлены в виде графиков и микрофотографий хорошего качества, все приведенные данные описаны и проанализированы. Содержание работы соответствует п. 2 паспорта специальности 2.6.17 – материаловедение: «установление закономерностей физико-химических и физикомеханических процессов, происходящих в гетерогенных и композиционных структурах».

Автореферат в полной степени передаёт текст диссертации.

По материалам опубликовано 10 работ, в том числе 4 статьи в журналах из перечня ВАК, WoS и Scopus, патент на изобретение и 5 тезисов докладов в сборниках научных трудов конференций.

Практическая значимость и реализация полученных результатов

Разработаны способы получения объёмного материала с разноуровневой пористостью на основе наночастиц и полых микросфер $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ и модифицирования пленочных материалов на основе $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, которые защищены патентом и ноу-хау. Полученные объёмные и пленочные материалы на основе $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ обладают повышенной поглощательной способностью (коэффициент поглощения для объёмных образцов – 98 %, для пленок – $4 \cdot 10^5 \text{ м}^{-1}$) и обладают фотокаталитическими свойствами. На базе Белорусского Государственного Технологического Университета проведены исследования по оценке фотокаталитической активности образцов. Показано, что концентрация органических загрязнений в воде снизилась с 10 до 0,13 мг/дм³.

Описанные в диссертационной работе результаты представляют интерес для дальнейшего исследования и внедрения в производство для научных коллективов, занимающихся изучением процессов очистки сточных вод от загрязнений и получения водорода «зелеными» методами, например, лаборатории электрокатализа ИФХЭ РАН им. Фрумкина, ИК СО РАН, кафедры «Химия и химическая технология материалов» ФГБОУ ВО СГТУ им. Ю.А. Гагарина, отдел функциональных материалов для химических источников энергии ФИЦ ПХФ и МХ РАН, а также предприятия Фотоводород (Сколково), Энерджи Хайдроджен (Сколково).

Замечания по диссертационной работе

Диссертация и автореферат имеют следующие недостатки:

1. Название диссертационной работы звучит как «Фотокаталитические материалы с разноуровневой пористостью на основе наночастиц и полых микросфер $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ », также термин «разноуровневое распределение пор» встречается в актуальности работы (ст. 5, 6), в целях работы (ст. 6), в научной новизне (ст. 7), практической значимости работы (ст. 7, 8), в положениях выносимых на защиту (ст. 8), однако в литературном обзоре не содержится определения «разноуровневой пористости», не проведено аналитического обзора о необходимости ее создания и исследования, но в заключении литературного обзора (ст. 43) сделан вывод о перспективности разработки данного класса материалов. Если концепция «разноуровневой пористости» является оригинальной, то необходимо определение и пояснение необходимости введения данной концепции, если не оригинальной, то необходимо было указать на это ссылки и исследования.

2. В литературном обзоре уделено большое внимание методам получения водорода (с.13-24) и методам очистки воды от загрязнителей (с.24-28), однако в дальнейшем эта информация никак не применяется автором в своем исследовании. После прочтения

пятнадцати страниц литературного обзора складывается впечатление, что в работе будут представлены исследования применения полученного фотокатализатора для очистки воды, либо для выделения водорода, но в действительности этих исследований не проводилось. Тогда к чему представляется такая избыточная информация?

3. В актуальности работы прописывается задача создание материала «в котором объём нанопор со стороны направления солнечного света обеспечивал бы повышенную поглощательную способность солнечного света». Пористость определялась в соответствии с методикой, указанной в п.п. 2.12. Измерялась общая и открытая пористость образца. Соответствующие исследования были проведены для спечённых образцов и результаты были показаны на рисунке 3.16. Однако, автор не описывает методику, которая использовалась для определения нанопор и микропор пропусканием азота. В п.п. 3.2 фигурируют образцы серии «SPS700, SPS750, МП900, ГП900» и был выбран образец SPS750 как перспективный и достойный дальнейшего исследования, однако мотивация его выбора и исследования не очевидна, учитывая, что у него не самые высокие показатели пористости (рис. 3.16), а механические и химические испытания не проводились.

4. Неочевидным является необходимость спекания образцов для его применения в качестве фотокатализатора. Автор не указывает необходимости объемных образцов в дальнейшем применении.

5. Многие графики не имеют легенды (рис. 4.19 а; рис. 5.5 а, б, в; рис. 5.11 а, б, в; рис. 4.1; рис. 4.2;). На дифрактограммах не указаны карточки и базы материалов по которым были сделаны выводы о наличии фаз. Не показано аналитического разложения пиков дифрактограмм для определения ОКР. Полученные значения размеров полых микросфер из расчета ОКР, а также расчет по удельной поверхности не соотносится с результатами измерения размера полых микросфер на рисунке 3.4.

6. При исследовании фотокаталитического разложения метиленового синего не проводилось исследование адсорбции на поверхность материала, а также химического разложения без солнечного света, нет образца сравнения без фотокатализатора. На рисунках 5.5 а и 5.5 б, 5.11 а и 5.11 б несоответствие максимумов интенсивности при нулевом значении времени.

7. Не очевидно, с какой целью автор проводил обработку материала электронным пучком. В литературном обзоре нет информации о цели и необходимости данной обработки.

8. В литературном обзоре есть раздел, посвященный TiO_2 (с.32), в котором приведена информация по E_g данного материала, целая таблица сводных данных по E_g есть для WO_3

(с.36), однако данных для гематита, который является объектом исследования, в литературном обзоре нет. Более того, автор утверждает, что фотокатализаторы должны обладать узкой шириной запрещенной зоны. Что это за величина? Какой величиной E_g должен обладать фотокатализатор? Имея экспериментальные спектры диффузного отражения, в работе не представлены данные по определению E_g , которая, как утверждает автор, является важной величиной для фотокатализаторов?

9. Пункт 5 новизны сформулирован достаточно смело и безапелляционно при отсутствии прямых доказательств наличия железа с зарядовым числом более 3.

Отмеченные замечания носят частный характер и не снижают общей ценности и значимости исследования.

Заключение

Диссертационная работа Демирова А.П. на тему «Фотокаталитические материалы с разноуровневой пористостью на основе наночастиц и полых микросфер $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ » на соискание ученой степени кандидата технических наук по специальности 2.6.17 – Материаловедение, представляет собой завершённую научно-квалифицированную работу, в которой изложены теоретические и экспериментальные исследования создания объемных и пленочных материалов с пространственно разделёнными объёмами наночастиц и полых микросфер на основе $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, модифицированных титаном с помощью ионно-плазменной и электронно-лучевой обработки, для использования в качестве фотокатализатора.

Автореферат по своему содержанию соответствует диссертации и включает все основные научные результаты и выводы по проведённому диссертационному исследованию.

Учитывая актуальность темы, научную новизну, практическую значимость полученных результатов, их достоверность и обоснованность выводов, диссертационная работа «Фотокаталитические материалы с разноуровневой пористостью на основе наночастиц и полых микросфер $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ » соответствует требованиям Положения о порядке присуждения ученых степеней в Национальном исследовательском технологическом университете «МИСиС», предъявляемым к диссертациям на соискание ученой степени кандидата технических наук, а ее автор, Демиров Александр Павлович, заслуживает присуждения ученой степени кандидата технических наук по специальности 2.6.17 – Материаловедение.

Диссертация и автореферат были рассмотрены и обсуждены на расширенном заседании Объединенного научно-технического совета АО «Гиредмет», протокол № 5 от 07 сентября 2023 года.

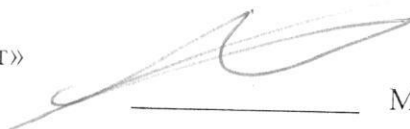
Руководитель проекта АО «Гиредмет»
Кандидат технических наук



И.Н. Волков

111524, г. Москва, ул. Электродная, д.2, стр.1
e-mail: IINVolkov@rosatom.ru

Руководитель направления АО «Гиредмет»
Кандидат химических наук



М.В. Матрюков

111524, г. Москва, ул. Электродная, д.2, стр.1
e-mail: MVMastryukov@rosatom.ru

Начальник управления материалов и технологий
четвертого энергетического перехода
Доктор химических наук



М.В. Ананьев

111524, г. Москва, ул. Электродная, д.2, стр.1
e-mail: MVaAnanyev@rosatom.ru

Подпись Волкова И.Н. Матрюкова М.В.
и Ананьева М.В. заверяю:
учёный секретарь, к.т.н.



Е.А. Нескоромная

Акционерное общество «Государственный научно-исследовательский и проектный институт редкометаллической промышленности «Гиредмет».

111524, г. Москва, ул. Электродная, д. 2, стр. 1

Тел. +7(495) 708-44-66, E-mail: EIANeskoronnaya@rosatom.ru