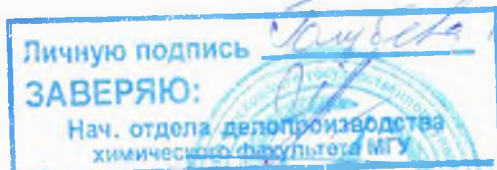


Директору Федерального
государственного бюджетного
учреждения науки
Институт органической химии
им. Н.Д. Зелинского РАН
академику М.П. Егорову

Я, Голубева Елена Николаевна, д.х.н., доцент согласна быть официальным оппонентом диссертационной работы Барсукова Дениса Валерьевича *«Фотоокисление СО и летучих органических соединений на поверхности гидратированных полупроводниковых катализаторов»*, представленной на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.04 – физическая химия в диссертационный совет Д 002.222.02 при ИОХ им. Н.Д. Зелинского РАН.

д.х.н., доцент,
ведущий научный сотрудник
кафедры химической кинетики
Химического факультета
МГУ имени М.В. Ломоносова

Е.Н. Голубева



Сведения об официальном оппоненте

1. ФИО оппонента: Голубева Елена Николаевна

2. Ученая степень: доктор химических наук

3. Специальность и наименование отрасли науки, по которым защищена диссертация: 02.00.04 – физическая химия

4. Список публикаций оппонента (не более 15):

1. Chumakova N. A. , Ivanova, T. A., Golubeva, E. N., & Kokorin, A. I. To the Precision of Measuring Concentrations of Nitroxide Radicals in Polymers by EPR Technique //Applied Magnetic Resonance. – 2018. – V. 49. – №. 5. – P. 511-522.
2. Golubeva E. N., Zubanova, E. M., Melnikov, M. Y., Gostev, F. E., Shelaev, I. V., Nadochenko, V. A. Femtosecond spectroscopy and TD-DFT calculations of $[\text{CuCl}_4]^{2-}$ excited states //Dalton Transactions. – 2014. – V. 43. – №. 47. – P. 17820-17827.
3. Golubeva E. N., Gromov, O. I., Zhidomirov, G. M., & Zubanova, E. M. Quantum chemistry of organocuprates as intermediates of catalytic and photochemical reactions //International Journal of Quantum Chemistry. – 2016. – V. 116. – №. 4. – P. 295-300.
4. Nabiev S. S. , Stavrovskii, D. B., Palkina, L. A., Golubeva, E. N., Zbarskii, V. L., Yudin, N. V., Semenov, V. M. Infrared spectroscopy of ICAO taggants //Russian Journal of Physical Chemistry B. – 2016. – V. 10. – №. 1. – P. 159-171.
5. Rybaltovskii A. O., Arakcheev, V. G., Bekin, A. N., Danilyuk, A. F., Gerasimova, V. I., Minaev, N. V., Golubeva E.N., Parenago, O.O., Bagratashvili, V. N. Photo-induced processes in Ag and Eu β -diketonates incorporated into aerogel matrix of silicon dioxide by supercritical fluid impregnation //Russian Journal of Physical Chemistry B. – 2015. – V. 9. – №. 8. – P. 1137-1142.

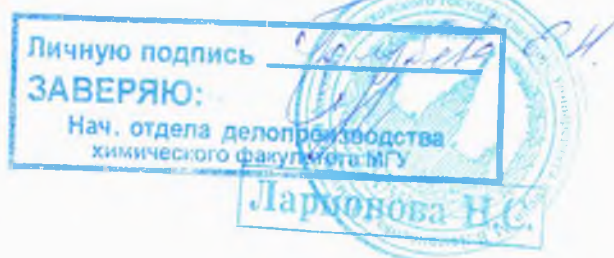
6. Gromov O. I., Terekhin, A. V., Lobanov, A. V., & Golubeva, E. N. Photochemical transformations of quaternary ammonium tetrachlorocuprates on an aerosil surface //Russian Journal of Physical Chemistry B. – 2013. – V. 7. – №. 6. – P. 717-720.

5. Полное наименование организации, являющееся основным местом работы на момент написания отзыва: Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Московский государственный университет имени М.В.Ломоносова»

6. Занимаемая должность: ведущий научный сотрудник кафедры химической кинетики химического факультета МГУ.

д.х.н., доцент,
ведущий научный сотрудник
кафедры химической кинетики
Химического факультета
МГУ имени М.В. Ломоносова

Е.Н. Голубева



ОТЗЫВ

официального оппонента д.х.н. Голубевой Елены Николаевны на диссертационную работу Барсукова Дениса Валерьевича «Фотоокисление СО и летучих органических соединений на поверхности гидратированных полупроводниковых катализаторов», представленную на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.04 – Физическая химия.

Усугубляющаяся проблема качества воздуха делает развитие разнообразных систем очистки воздуха востребованным направлением. Фотокаталитическое окисление на полупроводниках обладает рядом достоинств, делающих этот процесс одним из перспективных способов борьбы с проблемой загрязнения воздуха. К таким достоинствам относится способность эффективно проводить полное окисление малых концентраций органических и неорганических загрязнителей при температуре среды, достаточно низкие энергозатраты, длительный срок службы. В то же время, существуют и значительные ограничения этого метода, в частности, низкая активность диоксида титана в окислении СО и образование нежелательных полупродуктов (ацетальдегид, формальдегид, летучие карбоновые кислоты) при окислении более сложных органических загрязнителей. Механизмы этих процессов до сих пор остаются не до конца раскрытыми несмотря на многочисленные работы в области гетерогенного фотокаталитического окисления. В этой связи диссертационная работа Барсукова Д.В., посвященная изучению и уточнению механизма фотокаталитического окисления газообразных молекул на полупроводниковых гетерогенных фотокатализаторах в типичных условиях работы фотокаталитических устройств очистки воздуха, является, несомненно, **актуальным** научным исследованием. Более глубокое понимание механизма процессов, происходящих на поверхности полупроводника при УФ-облучении, открывает возможность разработки более эффективных фотокатализаторов, преодолевающих существующие недостатки метода фотокаталитической очистки воздуха, что демонстрирует **практическую значимость** представленной работы.

В ходе выполнения задач диссертационной работы был получен ряд результатов, характеризующихся **научной новизной и достоверностью**. К наиболее ярким из которых можно отнести следующие:

- впервые обнаружено, что при увеличении покрытия адсорбированной водой от нулевого значения до одного монослоя начальная скорость фотокаталитического окисления СО на TiO_2 демонстрирует экстремальную зависимость с максимумом, который достигается при ~ 0.5 монослоя адсорбированной воды, показана ключевая роль фотосорбированного кислорода в этом явлении

- с помощью разработанного способа регистрации ИК-спектров с применением кремниевых пластин впервые экспериментально показано образование поверхностных пероксидных частиц в системе «гидратированный TiO_2 – воздух» при УФ облучении.
- на примере реакций окисления СО и этанола установлено, что поверхностные пероксидные частицы являются окислительными интермедиатами фотокаталитического окисления на TiO_2 в присутствии адсорбированной воды.
- показано, что разработанная автором методика допирования TiO_2 фтором позволяет значительно улучшить свойства применяющегося коммерческого диоксида титана. Полученные модифицированные образцы обладают высокой фотокаталитической активностью в окислении типичных трудноудаляемых полупродуктов (ацетальдегида, уксусной и муравьиной кислот), образуемых при фотокаталитической очистке воздуха от разнообразных летучих органических соединений.
- установлено, что допирование TiO_2 фтором способствует образованию большего количества пероксидных частиц на поверхности катализатора при УФ-облучении по сравнению с чистым TiO_2 .

Достоверность полученных результатов подтверждается использованием надежных методов физико-химического анализа, воспроизводимостью, согласованностью экспериментальных данных между собой и известной литературой.

Диссертация состоит из введения, пяти глав, основных результатов и выводов, списка литературы. Объем диссертации составляет 149 страниц, включая 57 рисунков и 8 таблиц. Список цитируемой литературы включает 300 наименований. Представленный текст логически связан и подробно структурирован.

В первой главе («Обзор литературы») приведен обширный обзор литературных данных по теме работы. Рассмотрено явление фотокатализа, освещены основные факторы, влияющие на протекание фотокаталитических реакций. Дана краткая историческая перспектива развития области, проанализированы современные представления о механизме фотокаталитических реакций окисления на границе раздела фаз газ – твердое тело. Основное внимание в этом разделе уделено реакциям на диоксиде титана с подробным рассмотрением характерных спектроскопических сигналов активных окислительных частиц. Несмотря на то, что метод ЭПР не был использован в данной работе, рассмотрено основное содержание ключевых работ с применением этого метода, широко используемого при изучении гетерогенных фотокаталитических реакций. Кратко описаны способы модифицирования TiO_2 и их влияние на физико-химические и

каталитические свойства; подробно освещены немногочисленные литературные данные о методах допирования TiO_2 фтором и каталитических свойствах допированных материалов в окислении газообразных соединений.

Во второй главе («Материалы и методы») приведены данные об использованных фотокатализаторах, методиках их получения, методах изучения физико-химических и каталитических свойств фотокатализаторов. Описан экспериментальный подход, использованный автором для измерения ИК спектров используемых фотокатализаторов в низкочастотной области $\sim 800\text{-}1250\text{ см}^{-1}$, и позволивший получить ряд ключевых результатов диссертационной работы.

В третьей главе («Фотокаталитическое окисление CO ») приведены результаты каталитических испытаний ряда гетерогенных фотокатализаторов: TiO_2 , ZnO , CeO_2 , $\text{Zn}^{2+}/\text{TiO}_2$ в фотокаталитического окисления CO . В соответствии со сформулированной целью акцент сделан на изучение этого процесса в присутствии адсорбированной воды. Данные каталитических измерений дополнены исследованием гидратного и гидроксильного покрова фотокатализаторов ИК-спектроскопией диффузного и термогравиметрией. Обнаружено, что при увеличении покрытия адсорбированной водой от нулевого значения до одного монослоя начальная скорость фотокаталитического окисления CO на TiO_2 демонстрирует экстремальную зависимость с максимумом, который достигается при ~ 0.5 монослоя адсорбированной воды, показана ключевая роль фотосорбированного кислорода в этом явлении. Показано, что в отличие от TiO_2 , ZnO и CeO_2 не обладают такой особенностью. Скорость фотоокисления CO на этих катализаторах монотонно возрастает с уменьшением количеством адсорбированной воды и OH -групп (регулировалось увеличением температуры вакуумирования). На основе полученных результатов предложена схема с образованием различных пероксо-частиц в качестве продуктов фотосорбции кислорода на TiO_2 и окислителя в фотопревращении CO .

Проведено изучение образцов TiO_2 , допированных Zn^{2+} . Результаты ИК-спектроскопических измерений показали, что допирование TiO_2 цинком приводит к частичной гидрофобизации TiO_2 , при этом оптимальное покрытие водой в 0.5 монослоя достигается при меньших, чем на TiO_2 , температурах вакуумирования.

В четвертой главе («ИК спектроскопическое изучение фотоактивации кислорода»), в соответствии с названием проведено исследование образования продуктов фотоактивации кислорода на поверхности гидратированных фотокатализаторов с помощью ИК спектроскопии. Для этого автором использовался специальный метод регистрации ИК спектров на просвет с применением тонких кремниевых пластин, позволяющий получить ИК спектры хорошего качества в области $800\text{-}1000\text{ см}^{-1}$ при УФ-облучении образцов в атмосфере различного состава без использования оптических солей.

Сравнение ИК спектров фотокатализаторов (ZnO , CeO_2 и TiO_2) в ходе облучения УФ светом в атмосфере воздуха обнаружило существенное различие в природе образуемых продуктов. Было показано, что на TiO_2 УФ-облучение приводит к появлению ряда полос в области $800-1000\text{ см}^{-1}$, отнесенных к валентным O-O колебаниям в пероксидных частицах, тогда как на ZnO и CeO_2 этого не происходит. Рассмотрено влияние ряда физико-химических параметров на образование продуктов фотоактивации кислорода; показана их окислительная активность в процессах фотоокисления CO и этанола. Отнесение наблюдаемых полос именно к пероксо-структурам было выполнено с учетом дополнительных экспериментов по разложению H_2O_2 и оценке возможного вклада от полос воды и гидроксильных групп.

Заключительная глава («Фотокаталитическое окисление летучих органических соединений (ЛОС)») посвящена изучению процессов полного окисления ЛОС на поверхности гидратированных фотокатализаторов в контексте проблемы очистки воздуха. Проведено сравнение фотокаталитической активности широко применяемого коммерческого фотокатализатора TiO_2 Hombikat UV-100 с полученными на его основе модифицированными фтором образцами F/TiO_2 в окислении небольшой выборки ЛОС. Показано влияние модифицирования фтором на кинетику окисления различных ЛОС, которое может иметь как положительный, так и отрицательный эффект в зависимости от окисляемого вещества. С помощью методов ИК-спектроскопии диффузного отражения, просвечивающей электронной микроскопии проведена попытка изучения структурных изменений, происходящих после модифицирования фтором. На основании данных ИК-спектроскопии на просвет и измерения фотосорбции O_2 показано увеличение концентрации пероксидных частиц на поверхности F/TiO_2 при УФ-облучении по сравнению с исходным диоксидом титана.

Выводы диссертационной работы логично вытекают из анализа полученных результатов, научно обоснованы и отражают основные результаты проведенного исследования. Основные результаты диссертации опубликованы в четырёх статьях в рецензируемых изданиях, патенте РФ и докладывались на российских и международных конференциях. Автореферат и публикации достаточно полно отражают содержание диссертации. Однако можно высказать следующие замечания к диссертационной работе:

1. Хотелось бы увидеть данные ЭПР спектроскопии, широко применяемой для исследования таких систем, а также данных, которые можно было бы получить другими методами непосредственно в процессе облучения, что позволило бы исследовать и более короткоживущие интермедиаты.

2. Полученные высокоактивные образцы F/TiO₂ мало охарактеризованы с точки зрения содержания активного компонента – фтора, что особенно обращает на себя внимание при сравнении образцов, полученных разными способами. Следовало бы привести более детальное изучение влияния этого фактора на фотокаталитическую активность.
3. При обсуждении результатов часто даются ссылки на соответствующие разделы обзора литературы. Тем не менее, стоило продублировать ссылки на необходимую литературу непосредственно при обсуждении тех или иных результатов.
4. В работе присутствует немало орфографических и стилистических ошибок, в некоторых предложениях не согласованы падежи. Отмеченные недостатки и замечания не являются критичными и не снижают общую высокую оценку диссертационной работы.

Отмеченные недостатки не снижают общего положительного впечатления от диссертационной работы Д.В. Барсукова. Уровень и качество полученных результатов позволяют считать, что она является завершённой научно-квалификационной работой и отвечает требованиям ВАК, предъявляемым к диссертациям на соискание ученой степени кандидата наук согласно п. 9 «Положения о присуждении ученых степеней», утверждённого Постановлением Правительства РФ от 24.09.2013 № 842, а её автор, Барсуков Д.В заслуживает присуждения искомой ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.04 – «физическая химия».

Официальный оппонент:

д.х.н. (02.00.04 – физическая химия),
ведущий научный сотрудник,
доцент кафедры химической кинетики
Химического факультета
МГУ имени М.В. Ломоносова

Е.Н. Голубева
13.12.2018

И.о. декана Химического факультета
МГУ имени М.В. Ломоносова,
Член-корреспондент РАН, профессор
Калмыков Степан Николаевич

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Московский государственный университет имени М.В.Ломоносова» (МГУ имени М.В.Ломоносова)

Адрес 119991, Москва, Ленинские горы, дом 1, строение 3, ГСП-1, МГУ, Химический факультет.
Тел.: +7 (495) 939-10-12
e-mail: legol@mail.ru