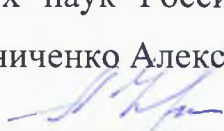


Директору Федерального
государственного бюджетного
учреждения науки
Институт органической химии
им. Н.Д. Зелинского РАН
академику М.П. Егорову

Я, Чередниченко Александр Генрихович, д.х.н., заведующий кафедрой физической и коллоидной химии Российского университета дружбы народов, согласен 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.

Заведующий кафедрой Физической и коллоидной химии факультета физико-математических и естественных наук Российского университета дружбы народов (РУДН), д.х.н., Чередниченко Александр Генрихович


Чередниченко А.Г.

Адрес: 117198, Москва, ул. Миклухо-Маклая, д.6, Российский университет дружбы народов (РУДН). e-mail: cherednichenko_ag@pfur.ru; sorbotek@yandex.ru; тел. +7 (495) 955-09-14 (раб.); тел. +7 (916) 683-83-73 (моб.).

Подпись д.х.н., Чередниченко Александра Генриховича заверяю:

Секретарь Ученого Совета РУДН, д.ф.-м.н., профессор





Савчин В.М.

Сведения об официальном оппоненте

1. ФИО оппонента: Чередниченко Александр Генрихович

2. Ученая степень: доктор химических наук

3. Специальность и наименование отрасли науки, по которым защищена диссертация: 05.27.06. - Технология и оборудование для производства полупроводников, материалов и приборов электронной техники.

3. Список публикаций оппонента (не более 15):

1. Petrova O. B., Avetisov R. I., Avetisov I. Kh., Mushkalo O.A., Khomyakov A. V., and Cherednichenko A. G. Hybrid Materials Based on Organic Luminophores in Inorganic Glass Matrix // Optics and Spectroscopy. 2014. V. 114, № 6. P. 886–889.
2. Avetisov R.I., Akkuzina A.A., Cherednichenko A.G., Khomyakov A.V., and Avetisov I. Ch. Polymorphism of tris-(8-hydroxyquinoline) Aluminium, Gallium, and Indium // Doklady Chemistry. 2014. V.454. P. 6-8.
3. Avetisov R., Petrova O., Khomyakov A., Mushkalo O., Akkuzina A., Cherednichenko A., Avetisov I. Organic luminophor metal complex in inorganic glass matrix — A new hybrid material // Journal of Crystal Growth. 2014. V. 401. P. 449-452.
4. Чередниченко А.Г., Аветисов Р.И., Аккузина А.А., Аветисов И.Х. Использование масс-спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой для анализа распределения неорганических примесей в процессе синтеза и очистки три-(8-оксихинолята) алюминия // Изв. ВУЗов. Химия и химическая технология. 2015. Т.58. № 10. С.63-66.
5. Аветисов Р.И., Чередниченко А.Г., Хомяков А.В., Аветисов И.Х.. Методика измерения спектров фотолуминесценции порошков органических электролюминесцентных препаратов // Вестник технол. универ. 2015. Т.18, № 10. С.47-49.

6. Усов Н.Н., Грачёв О.А., Кондрацкий Б.А., Котовский О.А., Новичков А.А., Нуриев А.В., Чередниченко А.Г. Микродисплеи на основе органических светодиодов МД01 // Современная электроника. 2016. №1. С.34-37.
7. Чередниченко А.Г. Синтез и свойства материалов флуоресцентных матриц для органических светоизлучающих структур // Вестник технол. универ. 2016. Т.19, № 11. С.111-113.
8. Balanovsky N.V., Koshcheeva A.M., Cherednichenko A.G. SYNTHESIS AND PROPERTIES OF STRONGLY BASIC ACRYLATE POLYFUNCTIONAL ANION-EXCHANGE RESIN FOR URANIUM EXTRACTION // Moscow University Chemistry Bulletin. - 2016. - Т. 71. № 5-6. С. 336-340.
9. Щербаков С. Г., Федорков В. Г., Чередниченко А. Г. Измерение длительности световых импульсов пластмассовых сцинтилляторов в однофотонном режиме регистрации // Успехи в химии и химической технологии. 2017. Т. 31. №. 15. С.21-24.
10. Balanovsky N.V., Cherednichenko A.G. STUDIES OF AMINOLYSIS OF ACRYLONITRILE–DIVINYLBENZENE–METHYL METHACRYLATE COPOLYMERS // Moscow University Chemistry Bulletin. 2017. Т. 72. № 1. С. 34-37.
11. Galina Veretennikova, Alexander Cherednichenko, Nikolay Balanovsky. Synthesis of anion exchange materials based on acrylonitrile // Journal of Engineering and Applied Science. Cairo University, №18, 2017. P. 4736-4739. DOI: 10.3923 /jeasci.2017.4736.4739.
12. Саввов С.И., Маркова Е.Б., Фоминых Ю.Г. Чередниченко А.Г. Исследование процесса пиролиза образцов хвойных пород древесины // Успехи в химии и химической технологии. 2018. Т. 32. № 8 (204). С. 8-11.
13. Пат. РФ № 2544047. Способ определения микровключений примесей в порошковых органических люминофорах. И.Х.Аветисов, А.В.Хомяков,

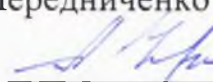
Р.И.Аветисов, А.Г.Чередниченко. Подан: 07.10.2013 г. Опубликовано:
10.03.2015 г.

14. Пат. РФ № 2584208 С1. Способ получения электролюминесцентного материала 1,10-фенантролин-три-(теноилтрифторацетоната) европия для использования в производстве органических светоизлучающих диодов (ОСИД) и структур на их основе. А.Г.Чередниченко, Н.Н.Усов, И.Х.Аветисов, Б.А.Кондрацкий, О.А.Грачев, О.Г.Котовский. Подан: 17.11.2014 г. Опубликовано: 20.05.2016 г.

4. Полное наименование организации, являющееся основным местом работы на момент написания отзыва: Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Российский университет дружбы народов»

5. Занимаемая должность: заведующий кафедрой физической и коллоидной химии факультета физико-математических и естественных наук

Заведующий кафедрой Физической и коллоидной химии факультета физико-математических и естественных наук Российского университета дружбы народов (РУДН), д.х.н., Чередниченко Александр Генрихович


Чередниченко А.Г.

Адрес: 117198, Москва, ул. Миклухо-Маклая, д.6, Российский университет дружбы народов (РУДН). e-mail: cherednichenko_ag@pfur.ru; sorbotek@yandex.ru; тел. +7 (495) 955-09-14 (раб.); тел. +7 (916) 683-83-73 (моб.).

Подпись д.х.н., Чередниченко Александра Генриховича заверяю:

Секретарь Ученого Совета РУДН, д.ф.-м.н., профессор



Савчин В.М.

О Т З Ы В

официального оппонента на диссертацию 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.

В настоящее время глобальное значение приобретает проблема загрязнения атмосферы продуктами техногенной деятельности человека. Газообразные выбросы промышленных предприятий и транспорта, полимерные строительные и отделочные материалы повышают до опасного уровня содержание вредных примесей в воздухе производственных и жилых помещений, что негативно сказывается на здоровье человека. К этим химическим веществам относятся СО, NO_x, различные летучие органические соединения (ЛОС). Для решения экологических проблем сегодня используются различные технологии очистки воздуха, одной из которых является фотоокисление загрязнителей с применением различных катализаторов. Одним из основных преимуществ этого метода очистки воздуха является способность эффективно удалять из воздуха опасные химические соединения органического и неорганического происхождения с последующим их полным окислением при температуре окружающей среды без значительных энергетических затрат.

Диссертация Барсукова Д.В. посвящена решению важных вопросов, относящихся к фундаментальной и прикладной областям фотокатализа. Автор диссертации рассматривает особенности механизма фотоокисления на различных полупроводниковых оксидах в присутствии адсорбированной на их поверхности воды. Полученные автором результаты позволили разработать метод модификации промышленных образцов катализаторов, увеличивающих их активность в реакциях фотоокисления. Таким образом, диссертационное исследование Барсукова Д.В. является актуальным в научном и практическом плане.

Структура и объем диссертации. 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. Текст диссертации грамотно и логически правильно написан.

В главе 1 приведен обзор литературных данных по теме диссертационной работы, в котором рассмотрены основные факторы, влияющие на фотокаталитические реакции, современные представления о механизмах окисления на границе раздела фаз газ – твердое тело. Большое внимание в обзоре уделено реакциям, протекающим на диоксиде титана, и подробному рассмотрению спектральных методов исследования строения и реакционной способности образующихся активных окислительных интермедиатов. Приведены сведения о способах модифицирования TiO_2 и их возможном влиянии на физико-химические и каталитические свойства соединений.

В главе 2 приведены данные об использованных реактивах, фотокатализаторах, методиках их получения и модифицирования, методах изучения их физико-химических и каталитических свойств.

В главе 3 приведены результаты исследования фотокаталитического окисления CO на ряде гетерогенных фотокатализаторах: TiO_2 , ZnO , CeO_2 , $\text{Zn}^{2+}/\text{TiO}_2$. Особое внимание уделено изучению этого процесса в присутствии различного количества адсорбированной воды. Ее содержание варьировалось за счет термической обработки образцов при различных температурах в вакууме. Для определения частиц, ответственных за увеличение скорости фотокаталитического окисления CO , был проведен ряд экспериментов под действием УФ-облучения в присутствии разнообразных окислителей: фотосорбированный O_2 , H_2O_2 , H_2O и решеточный кислород. Полученные результаты позволили сделать вывод об образовании различных пероксо-частиц в качестве продуктов фотосорбции кислорода на TiO_2 и их участии в фотоокислении CO . По итогам проведенных исследований была предложена общая схема протекания химических превращений.

В главе 4 представлены результаты исследования образования продуктов фотоактивации кислорода на поверхности гидратированных фотокатализаторов с помощью ИК-спектроскопии. Для этого использовался специальный метод регистрации ИК-спектров с применением тонких кремниевых пластин, позволяющий получить ИК-спектры хорошего качества в области $800\text{-}1000\text{ см}^{-1}$ при облучении образцов УФ-светом в различных средах. Показано влияние условий фотоактивации кислорода на ход процессов фотоокисления CO и этанола.

В главе 5 рассмотрены закономерности полного окисления ЛОС на поверхности гидратированных фотокатализаторов. Проведено сравнение фотокаталитической активности широко применяемого коммерческого фотокатализатора TiO_2 Hombikat UV-100 с полученными на его основе фторированными образцами F/TiO_2 при окислении наиболее известных ЛОС.

С помощью методов ИК-спектроскопии диффузного отражения, просвечивающей электронной микроскопии проведена попытка изучения структурных изменений, происходящих после модифицирования фтором, показано увеличение концентрации пероксидных частиц на поверхности F/TiO₂ по сравнению с исходным диоксидом титана и сделаны выводы о практической значимости полученных модифицированных образцов фотокатализаторов.

Научная новизна. Впервые проведено детальное исследование влияния адсорбированной воды на скорость фотокаталитического окисления СО на ряде гетерогенных фотокатализаторов – TiO₂, CeO₂, ZnO. Показано, что при уменьшении количества адсорбированной воды до монослоя и ниже зависимость скорости фотокаталитического окисления СО на TiO₂ имеет экстремальный характер с максимумом при 0.5 монослойном покрытии водой. Рассмотрен вклад различных кислородсодержащих окислительных частиц в реакции окисления СО при УФ-облучении на TiO₂. Установлено, что промежуточными активными частицами в реакции фотоокисления СО кислородом на TiO₂ являются диамагнитные пероксо- и гидропероксиды, образующиеся в процессе фотооблучения, что является специфической особенностью TiO₂. Установлена корреляция между образованием пероксидных частиц на TiO₂, ZnO и CeO₂ и активностью этих катализаторов в фотокаталитическом окислении СО в присутствии адсорбированной воды. При проведении исследований реакции фотокаталитического окисления СО на допированном цинком TiO₂ (Zn²⁺/TiO₂) показано, что цинк частично гидрофобизирует поверхность диоксида титана и на образце 1%Zn²⁺/TiO₂ позволяет достичь оптимального покрытия адсорбированной водой (~0.5 монослоя) при более низкой температуре вакуумирования (20 °С), чем на чистом TiO₂ (60 °С). Исследован эффект допирования фтором на фотокаталитическую активность TiO₂ при окислении органических субстратов различной природы в условиях влажного воздуха. Продемонстрирована высокая эффективность фтор-модифицированного TiO₂ (F/TiO₂) по отношению к чистому TiO₂ при фотокаталитическом окислении паров этанола, его полупродуктов (ацетальдегида, муравьиной кислоты) и некоторых других ЛОС (уксусная кислота, ацетон). Проведен анализ изменений поверхностных центров Ti⁴⁺ диоксида титана при фторировании. Впервые обнаружен эффект блокирования фторид-ионом поверхностных низкокоординированных ионов Ti⁴⁺.

Практическая ценность работы. Большой практической интерес представляет полученные по разработанной методике из доступного

коммерческого продукта образцы F/TiO₂. При их использовании разложение полупродуктов фотоокисления в реальных условиях происходит быстрее, чем на исходном TiO₂. Полученные катализаторы могут быть успешно использованы в существующих процессах воздухоочистки.

Обоснованность и достоверность выводов. Сделанные по результатам диссертационного исследования выводы научно обоснованы и полностью отражают основные результаты проведенного исследования. Достоверность полученных результатов определяется использованием современных и разнообразных методов физико-химического анализа, их воспроизводимостью и согласованностью с имеющими литературными данными. Основные результаты диссертации опубликованы в 4-х научных статьях, рекомендованных ВАК, патенте РФ, а также в 7 тезисах докладов на российских и международных конференциях. Автореферат и публикации в полной мере отражают содержание диссертации.

Замечания. По тексту диссертации имеются следующие замечания:

1. При рассмотрении вопросов адсорбции воды на поверхности фотокатализаторов для нее ошибочно используется термин «адсорбент» вместо «адсорбат» (стр. 40).
2. Расчеты по спектрам диффузного отражения проводились с использованием величины отражающей способности равной $K=0,9$ (стр. 56), что требует отдельного обоснования, которое автором не приводится.
3. При обсуждении результатов исследований, представленных на рисунке 14 (стр. 57), наблюдаемое отклонение калибровочного графика от линейной зависимости не может быть объяснено удалением ОН-групп при нагревании.
4. При обсуждении полученных результатов приводятся ссылки на собственные публикации с этими же результатами (стр. 61).
5. Ширина запрещенной зоны для оксидов титана и цинка действительно имеют близкие значения, но для оксида церия она почти в 2 раза больше рис.25 (стр. 76). Поэтому нельзя утверждать, что была исследована каталитическая активность полупроводниковых материалов с близкими величинами запрещенной зоны.
6. На рис. 29 (стр.80) приведенные значения характеристических колебаний в ИК-спектре, отличающиеся от значений в тексте.

7. Пропущены слова «влияет» (стр. 11), «количества» (стр.42); на рисунке 32 (стр. 85) пропущены буквенные обозначения отдельных фрагментов, что затрудняет дальнейшее обсуждение полученных результатов; на рис. 7 (стр. 28) отсутствует обозначение одной из структур; присутствует лишнее слово «вступать в» (стр. 43); не имеет смысла обозначение в табл.3 «мочевины HF или NH₄F»; имеется повторение предложений (стр. 54); допущены сокращения без расшифровки (стр.12) и на рис. 6 приведено латинское обозначение индексов, а в тексте - русскоязычное (стр.21).

8. Обозначение структур на рис. 7 (стр. 28) не передает их реального зарядового состояния.

9. В тексте диссертации присутствуют немногочисленные опечатки и ошибки (стр. 12, 14, 15, 19, 20, 21, 27, 30, 40, 47, 53, 88, 89, 95), которые не искажают смысла представленного материала.

Несмотря на высказанные замечания, диссертация Барсукова Дениса Валерьевича «Фотоокисление СО и летучих органических соединений на поверхности гидратированных полупроводниковых катализаторов», безусловно, является завершённым научным исследованием, имеющим большое научное и практическое значение.

Считаю, что по своему общему содержанию, уровню и качеству полученных результатов диссертация Барсукова Дениса Валерьевича «Фотоокисление СО и летучих органических соединений на поверхности гидратированных полупроводниковых катализаторов» является завершённой научно-квалификационной работой, которая полностью отвечает требованиям ВАК, предъявляемым к диссертациям на соискание ученой степени кандидата наук согласно п. 9-14 Положения о присуждении ученых степеней, утверждённого Постановлением Правительства РФ от 24.09.2013 № 842 (с изменениями на 02 августа 2016 г.), а её автор, Барсуков Д.В., заслуживает присуждения искомой ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.04 – Физическая химия.

Заведующий кафедрой Физической и коллоидной химии факультета физико-математических и естественных наук Российского университета дружбы народов (РУДН), д.х.н., Чередниченко Александр Генрихович


Чередниченко А.Г.

Адрес: 117198, Москва, ул. Миклухо-Маклая, д.6, Российский университет дружбы народов (РУДН). e-mail: cherednichenko_ag@pfur.ru; sorbotek@yandex.ru; тел. +7 (495) 955-09-14 (раб.); тел. +7 (916) 683-83-73 (моб.).

Подпись д.х.н., Чередниченко Александра Генриховича заверяю:

Секретарь Ученого Совета РУДН, д.ф.-м.н., профессор



Савчин В.М.