

Промежуточный отчет по конкурсу молодежных поисковых проектов на тему:
**«Поиск активных фотокатализаторов для процесса гидролиза и гидротермолиза
NH₃BH₃ на основе наноструктурированного TiO₂»**

Кайль Николай Леонидович,

Филиппов Тихон Николаевич

Введение

На сегодняшний день все острее встает вопрос поиска альтернативных источников энергии и топлива в связи с постоянно растущим потреблением энергии и требованиями экологической безопасности в мире. Одним из возможных решений данной проблемы может выступать водородная энергетика, поскольку водород (H₂) является лидером по количеству энергии, приходящейся на единицу массы [1]. Кроме того, при проведении процесса окисления водорода в топливных элементах единственным продуктом является вода, что позволяет решить многие экологические задачи зеленой химии.

Одной из проблем для повсеместного использования топливных элементов является отсутствие компактной системы для хранения и генерации H₂, поскольку используемые сейчас способы его хранения не удовлетворяют как массогабаритным, так и эксплуатационным требованиям. Решением данной проблемы могут выступать неорганические гидриды, являющиеся лидерами по гравиметрическому содержанию H₂. Среди таких гидридов амминборан (NH₃BH₃) является наиболее перспективным, поскольку содержит 19,6 мас. % H₂, стабилен при стандартных условиях, как на воздухе, так и в водном растворе, и способен генерировать H₂ при сравнительно низкой температуре внешнего нагрева. Выделение H₂ из NH₃BH₃ можно осуществлять различными способами: при проведении термолиза (ступенчатый процесс, при котором первая молекула H₂ выделяется при ~110°C, вторая при ~150°C и третья в районе 1170°C, причем при температуре выше 120°C процесс характеризуется образованием побочных токсичных борсодержащих газовых продуктов); каталитического гидролиза (процесс при котором выделяется три молекулы H₂ в условиях окружающей среды) и гидротермолиза (процесс характеризуется высокой скоростью генерации и выходом H₂ за счет сопряжения высокоэзотермического процесса гидролиза NH₃BH₃ и его термолиза). Согласно полученным ранее данным, при гидротермолизе NH₃BH₃ достигается высокий показатель гравиметрической емкости по H₂ в 7,7 мас. %, что превышает требование на 2015 год для систем хранения водорода.

Совсем недавно в литературе [2 - 4] было показано, что использование фотокатализа может существенно повлиять на развитие водородгенерирующих систем на основе NH₃BH₃. В данных работах была продемонстрирована перспективность фотокаталитического выделения H₂ в видимой и УФ области спектра в процессе гидролиза NH₃BH₃. В качестве

фотокатализаторов были использованы оксиды молибдена, вольфрама, титана, а также сульфид кадмия, Ag/SBA-15, Cu/TiO₂ и другие соединения, обладающие плазмонным резонансом [2, 4 - 9].

Анализ литературы показал, что на сегодняшний день, к сожалению, отсутствует систематический подход в проведении экспериментов, как с позиций приготовления растворов амминборана, так и используемых источников освещения. Также практически не представлен анализ образующихся продуктов реакции, как в газовой фазе, так и в растворе. Данные о применении фотокатализаторов для процесса гидротермолиза отсутствуют.

Цель работы

Установление основных закономерностей процессов гидролиза и гидротермолиза NH₃BH₃ под воздействием света различной длины волны при варьировании свойств фотокатализаторов на основе наноструктурированного диоксида титана. Проведенное исследование позволит оптимизировать состав фотокатализатора и способ получения H₂ из композиций «NH₃BH₃ + H₂O» под действием света. На данный момент в литературе аналогичных исследований не представлено.

Основные задачи

1. Синтез ряда фотокатализаторов на основе наноструктурированного диоксида титана (нанотрубки и наностержни) и их исследование различными физическими методами (УФ-Вид спектроскопия, РФЛА, БЭТ, ПЭМВР, РФА и др.)

2. Изучение активности полученных фотокатализаторов в кинетике выделения H₂ в ходе процессов гидролиза и гидротермолиза NH₃BH₃ при облучении светом с различной длиной волны.

Методы и подходы, использованные на данном этапе выполнения проекта

Наноструктурированные образцы TiO₂ готовили посредством гидротермального синтеза из водного раствора TiOSO₄, а так же перекристаллизацией TiO₂ в гидротермальных условиях.

Наноструктурированные TiO₂ и катализаторы на их основе были охарактеризованы физическими методами: УФ-Вид спектроскопия, ПЭМВР, РФА и др.

Кинетика выделения водорода определялась волюмометрическим методом на лабораторной установке (см. приложение (Рис. 1П)).

Результаты и обсуждение

По данным ПЭМВР в результате гидротермальной обработки титансодержащих прекурсоров во всех случаях была образована новая фаза, представленная в виде наноструктур (нанотрубки и наностержни) (Таблица 1П в приложении). Из снимков ПЭМВР видно, что наиболее длинные трубки образовались в образце K_TiO₂_T120 (порядка 100 –

200 нм), однако в этом же образце осталась неперекристаллизованная фаза (шифр K_TiO₂_T120 означает: K – основание для создания щелочной среды (KOH), TiO₂ – титансодержащий прекурсор, T120 – температура автоклавирования).

При исследовании образцов методом РФА была обнаружено, что новая фаза представляет собой полтитанаты состава K₂Ti₆O₁₃ и K₂Ti₈O₁₇ с долей TiO₂, анатазной модификации. Наибольшее количество анатаза содержится в образце K_TiO₂_T120, однако, как видно из сопоставления данных РФА и ПЭМВР, высокое содержание анатаза в этом случае объясняется неполной перекристаллизацией исходного TiO₂.

Также для исследуемых катализаторов были сняты УФ-Вид спектры диффузного отражения (СДО), по данным которых видно смещение поглощения наноструктурированных образцов в коротковолновую область, что объясняется изменением ширины запрещенной зоны. Для чистого TiO₂ анатазной модификации E_g=3,2 эВ, для наноструктурированных образцов E_g меняется до 3,4 эВ. Модификация TiO₂ наноразмерным Ag приводит к появлению поглощению в области 400 – 500 нм, что соответствует плазмонному резонансу на частицах серебра.

Волюмометрическое измерение кинетики выделения H₂ показало, что гидролиз исходного NH₃BH₃ в отсутствие фотокатализатора при температуре 40 °С не протекает как в отсутствии освещения, так и при освещении видимым или УФ светом. Установлено, что гидролиз NH₃BH₃ при добавлении различных модификаций диоксида титана наблюдается только под действием УФ света, в то время как под видимым светом и в темноте не протекает (Рис. 1). В то же время наличие сферических частиц и наностержней приводит к существенному увеличению фотокаталитической активности образца K_TiO₂_T120. Что, по нашему мнению, связано с образованием омического контакта между частицами, имеющими различные положения энергетических уровней, и как следствие приводит к разделению электрон-дырочных пар. Увеличение времени жизни экситонных пар приводит к увеличению активности образца.

Также установлено влияние мощности падающего излучения (см. приложение (Рис. 2П)).

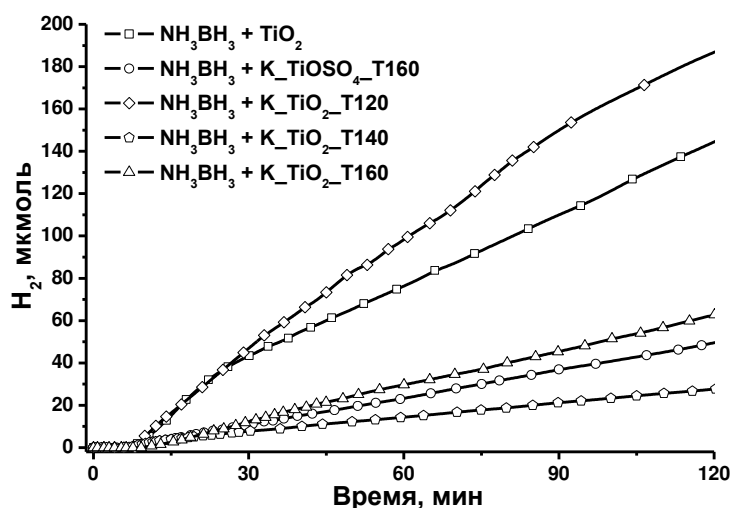


Рис. 1. Выделение H_2 в композициях NH_3BH_3 с TiO_2 и нанотрубками на его основе и $TiOSO_4$ (120, 140 и 160 – температуры перекристаллизации TiO_2 , °C). Электрическая мощность светодиода – 100 Вт, $\lambda = 365$ нм.

Для повышения активности фотокатализаторов (скорости выделения водорода и его выхода) и перехода в видимую часть спектра, образцы TiO_2 модифицировали CdS, Au, Ag.

Было установлено, что известный фотокатализатор – CdS/TiO_2 [3] не проявил активности в экспериментах по выделению водорода, как в видимой, так и в УФ области, несмотря на то, что в случае композиций NH_3BH_3 с TiO_2 под УФ выделяется водород. В то же время золотомодифицированный диоксид титана проявляет только фотокаталитическую активность (как под видимым, так и под УФ светом (Рис. 2)), темнового выделения H_2 из NH_3BH_3 не происходит.

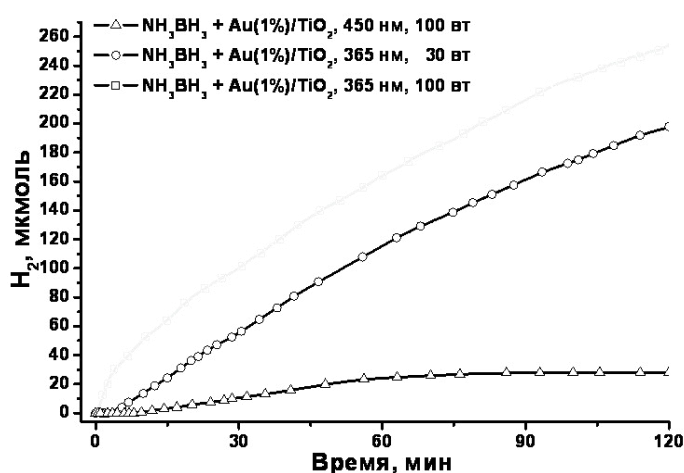


Рис. 2. Выделение H_2 при гидролизе NH_3BH_3 с Au/TiO_2 . Электрическая мощность светодиода – 30,100 Вт, $\lambda = 365, 450$ нм.

Наибольшую активность в гидролизе амминборана проявляет фотокатализатор Ag/TiO₂ (Рис. 3). Так, установлено, что гидролиз NH₃BH₃ контролируемо протекает под видимым и УФ светом.

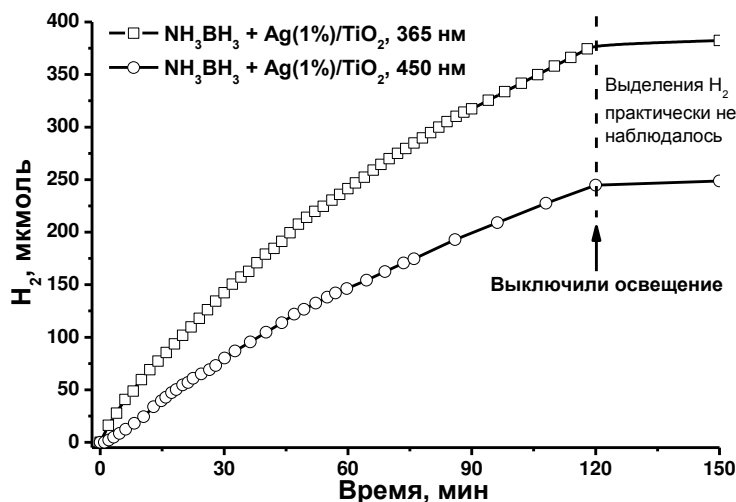


Рис. 3. Выделение H₂ в композициях NH₃BH₃ с Ag/TiO₂. Электрическая мощность светодиода – 100 Вт, λ = 365, 450 нм.

Степень выполнения поставленных задач

Синтезированы наноструктурированные образцы диоксида титана, как из TiO₂, так и из TiOSO₄. Проведен сравнительный анализ выделения H₂ из NH₃BH₃ при его контакте с различными наноструктурированными образцами диоксида титана и нанесенными фотокатализаторами на их основе под видимым и УФ светом. Образцы полученных катализаторов были исследованы различными физическими методами.

В ходе работы установлено, что активность в гидролизе NH₃BH₃, как в видимой области, так и в УФ, проявляют катализаторы Ag(1%)/TiO₂ и Au(1%)/TiO₂, причем выделение водорода происходит с наибольшей скоростью в случае Ag(1%)/TiO₂ и практически останавливается при выключении освещения.

Обнаружен синергетический эффект нанотрубки/анатаз, приводящий к увеличению скорости выделения водорода из амминборана.

Дальнейшая программа исследований

1) Подбор оптимальных условий синтеза наноструктурированных образцов TiO₂ и приготовления катализаторов для повышения их активности в гидролизе амминборана.

2) Изучение процесса гидротермолиза амминборана под видимым и УФ светом с наиболее активными катализаторами гидролиза NH₃BH₃.

Приложение

Экспериментальная часть

Оборудование:

Термостат Huber CC1; Магнитная мешалка IKA color squid; Источники излучения – светодиоды (с длиной волны 365, 450, 520 нм, электрическая мощность – 30,100 Вт); Спектрофотометр - Cary 100 Scan UV Visible Spectrophotometer.

Реагенты:

В работе использовали NH_3BH_3 с чистотой 86,2 % производства ОАО "Авиабор" (Россия), TiOSO_4 ("Shijiazhuang Yuanchem Imp. & Exp. Corp. Ltd.", Китай), TiO_2 (100 % анатаз, Sachtleben Chemie GmbH, Германия) марки Hombifine N, $S_{\text{ВЕТ}} = 347 \text{ м}^2/\text{г}$, средний диаметр пор 4,9 нм.

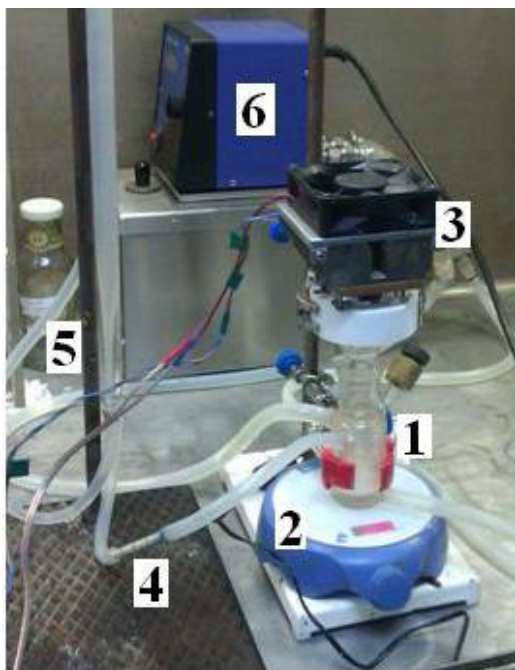
Катализаторы на основе наноструктурированного TiO_2 синтезировали методом гидротермальной обработки титансодержащих прекурсоров (TiO_2 , TiOSO_4). Для этого 10 г прекурсора добавляли к 60 мл 10 М раствора гидроксида калия. Полученную смесь помещали в тефлоновый автоклав и подвергали гидротермальной обработке. Температуру обработки варьировали от 120 до 160 °С, время обработки варьировали от 15 до 48 ч. Полученный после автоклавирования осадок отмывали 0,1 М раствором HCl и водой до нейтральной реакции на pH сливных вод. Отмытый осадок прокачивали при 300 °С в течение 3 часов. Приготовленные катализаторы были охарактеризованы методами РФА, ПЭМВР и УФ-Вид спектроскопии.

Катализаторы Ag/TiO_2 готовили методом пропитки по влагоемкости из раствора коллоидного серебра (размер частиц Ag 40-50 Å) и TiO_2 -Hombifine N с последующей сушкой в вакуумном шкафу. Au/TiO_2 готовили методом фотовосстановления [10]. Катализатор CdS/TiO_2 был приготовлен по методике, описанной в работе [11].

Все манипуляции, связанные с приготовлением и подготовкой образцов к исследованиям, проводили на воздухе в течение короткого стандартизированного временного интервала непосредственно перед исследованием.

Методика проведения экспериментов:

Для выполнения поставленных задач была собрана лабораторная установка (Рис.1П), которая состояла из стеклянного реактора (1) ($V=47$ мл) в термостатируемой масляной рубашке, системы газоотвода, включающую индикаторную трубку (4) для фиксации аммиака в полученном газе и газовую бюретку (5) объемом 100 мл с ценой деления 0,2 мл. Перемешивание осуществлялось при помощи магнитной мешалки IKA color squid (2) со скоростью 800 об/мин, а термостатирование при помощи термостата Huber CC1 (6). Для освещения использовали светодиод (3).



1. Реактор для проведения процесса.
2. Магнитная мешалка.
3. Светодиод.
4. Калиброванная индикаторная трубка на аммиак.
5. Газовая бюретка
6. Термостат
7. Источник тока (не присутствует на фото)

7

Рис. 1П. Лабораторная установка для проведения процесса гидролиза амминборана под видимым и УФ светом.

Для исследования кинетики выделения H_2 из амминборана его навеску массой 46 мг помещали в реактор, в котором предварительно термостатировали 5 мл воды, перемешивали до полного растворения амминборана и добавляли навеску катализатора массой 10 мг, после чего реактор герметизировали, устанавливали сверху светодиод с необходимой длиной волны и мощностью излучения и фиксировали объем полученного водорода и концентрацию побочного продукта – аммиака. Процесс проводили при внешнем нагреве $40 \pm 1^\circ C$. Объем выделенного водорода был пересчитан с учетом термического расширения воздуха, приведен к нормальным условиям и пересчитан в количество мкмоль H_2 , выделяющихся из NH_3BH_3 . Данные условия согласуются с представленными в литературе и являются оптимальными для проведения лабораторных измерений.

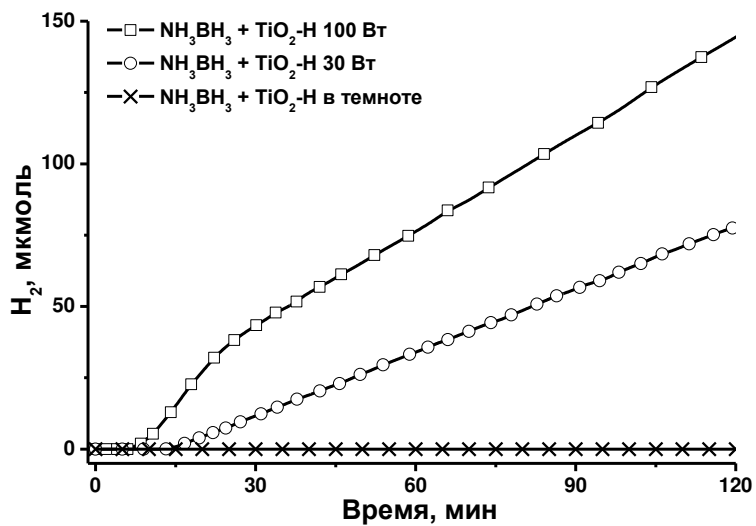
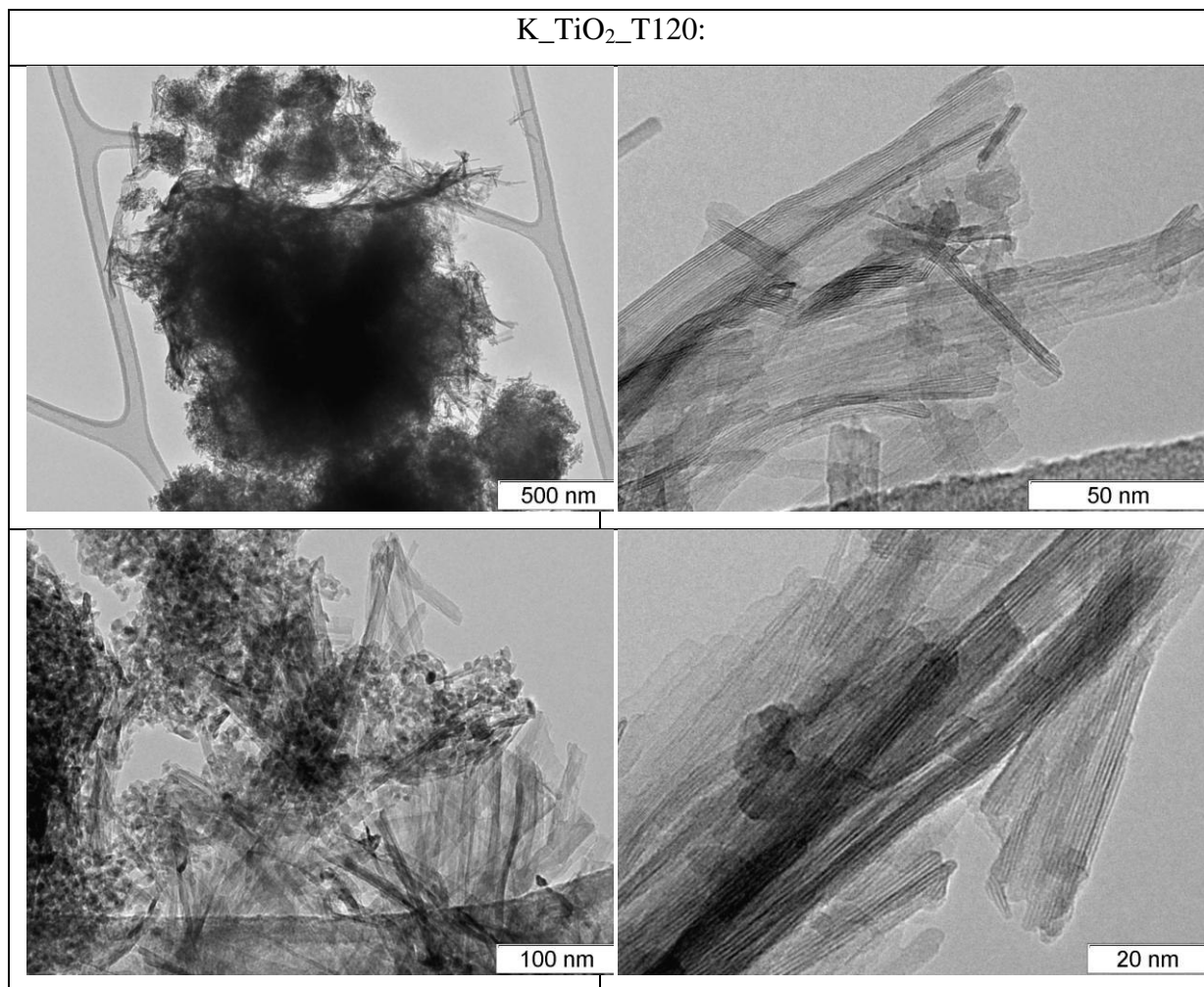
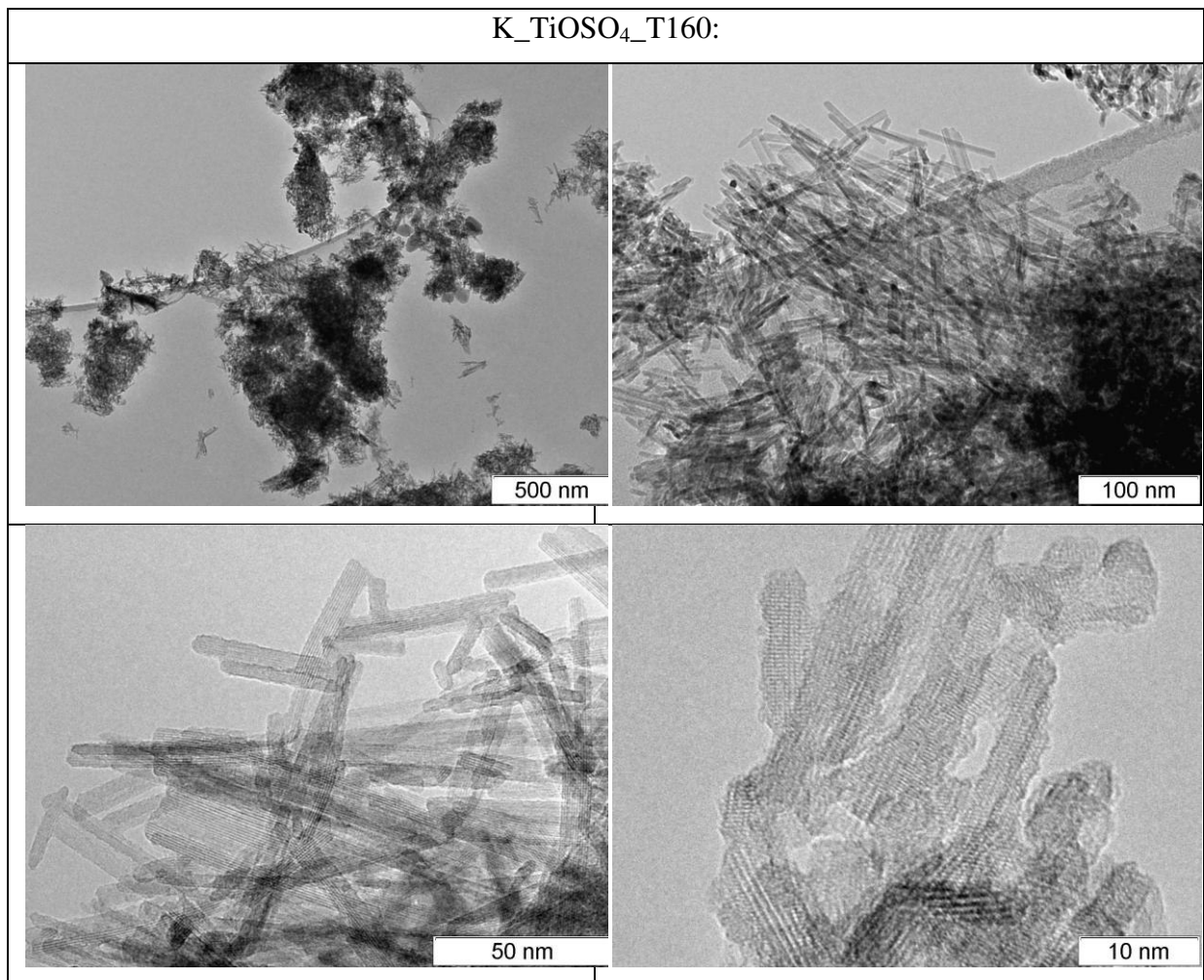


Рис. 2П. Влияние мощности падающего излучения на генерацию водорода из NH_3BH_3 .

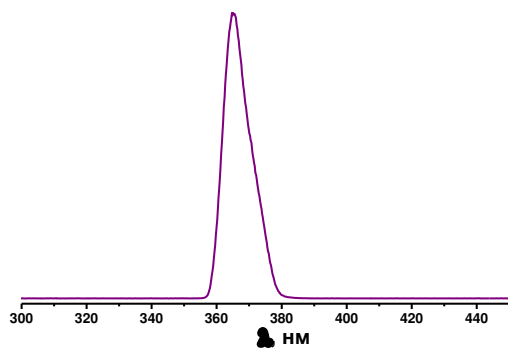
ПЭМВР

Таблица 1П. ПЭМВР снимки наноструктурированных образцов диоксида титана.





а)



б)

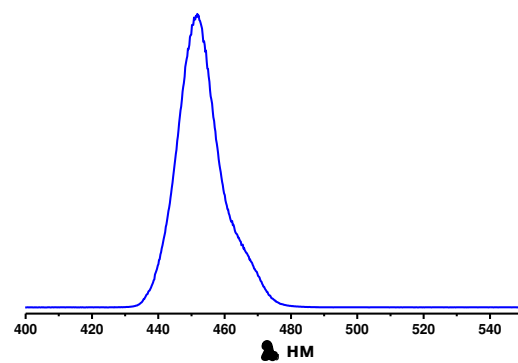


Рис. 3П. Спектры светодиодов: а) УФ светодиод; б) видимый светодиод. Интенсивность освещения составила для УФ 9,2 мВт/см², для видимого 46,8 мВт/см².

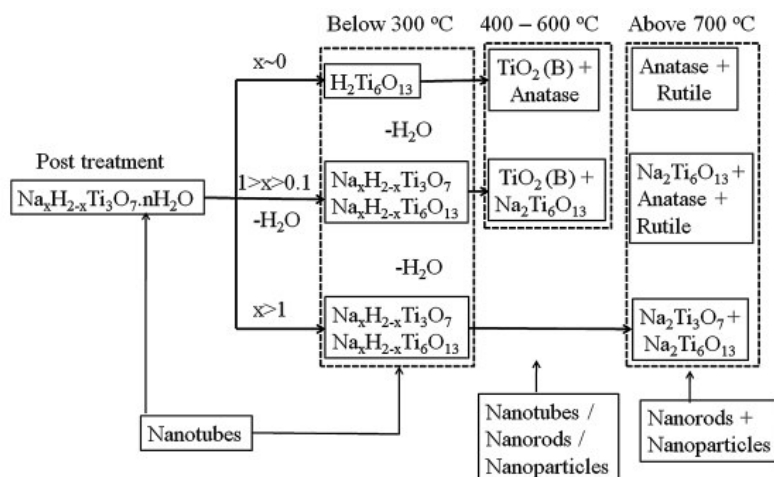


Рис. 4П. Схема синтеза наноструктурированных катализаторов на основе TiO_2 [12].

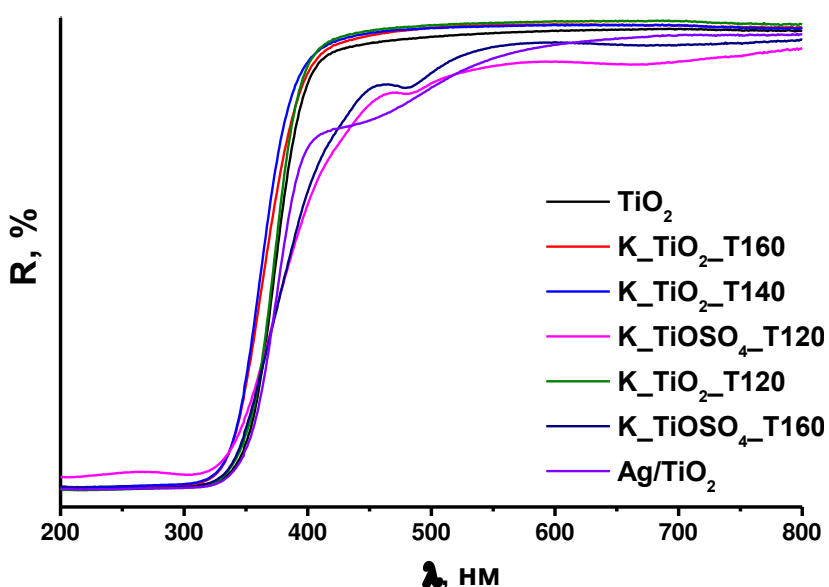


Рис. 5П. Спектры диффузного отражения изученных образцов наномодифицированного TiO_2 .

Анализ образцов методом РФА:

По данным РФА взаимодействие с КОН приводит к образованию новой фазы. Под новую фазу подходят два состава $\text{K}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$ и $\text{K}_2\text{Ti}_8\text{O}_{17}$. Структуры фаз $\text{K}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$ и $\text{K}_2\text{Ti}_8\text{O}_{17}$ очень похожи, состоят из слоистых пакетов октаэдрически-координированных Ti^{4+} разной длины (3 и 4) в направлении $[001]$. Наибольшее количество анатаза наблюдается в образце $\text{K}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$, по-видимому, в результате не полной перекристаллизации. В образцах полученных из TiOSO_4 наблюдаемая фаза анатаза, скорее всего, появляется при прокаливании. Такое предположение согласуется с литературными данными [12]

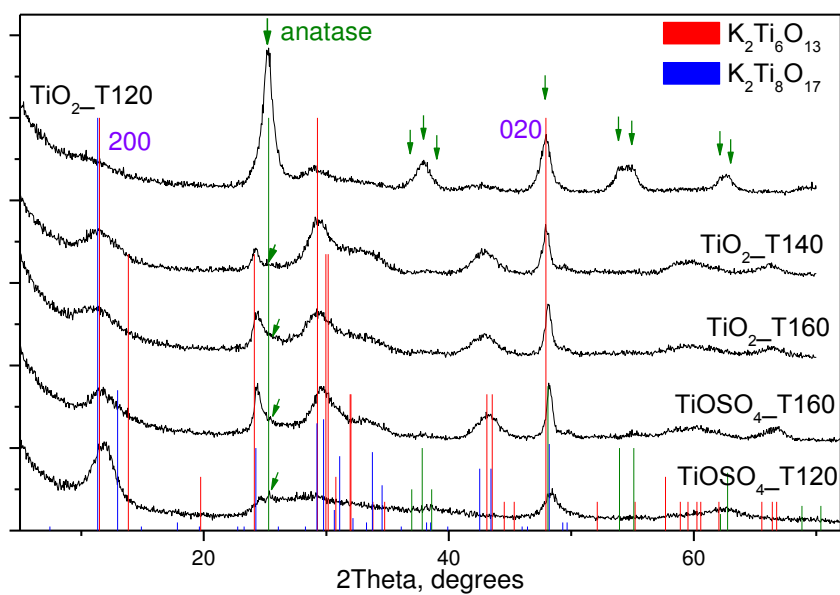
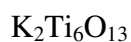
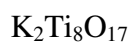
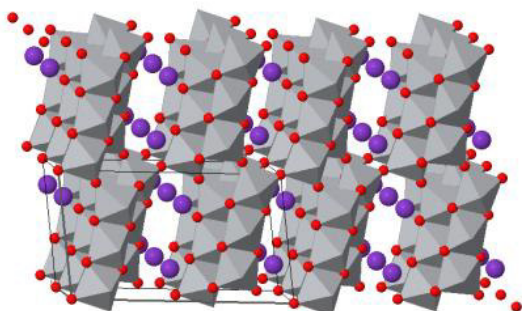


Рис. 6П. РФА исследуемых образцов TiO_2 .



$C 1 2/m 1$
 $a=16,123\text{\AA}$
 $b=3,780\text{\AA}$
 $c=9,339\text{\AA}$
 $\alpha=90,0^\circ$
 $\beta=101,2^\circ$
 $\gamma=90,0^\circ$



$a=11,951\text{\AA}$
 $\alpha=90,0^\circ$
 $\beta=95,7^\circ$
 $\gamma=90,0^\circ$

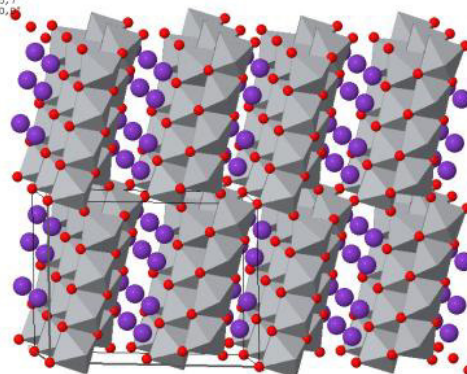


Рис. 7П. Структуры фаз $\text{K}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$ и $\text{K}_2\text{Ti}_8\text{O}_{17}$

Таблица 2П. Средние размеры ОКР, определенные по ширине пиков 200 (перпендикулярно слоям) и 020 (вдоль слоев, вглубь рисунка).

Образец	$\langle D_{200} \rangle$, nm	$\langle D_{020} \rangle$, nm
K_TiO ₂ _T120	2.6	?
K_TiO ₂ _T140	4.1	17
K_TiO ₂ _T160	3.7	20
K_TiOSO ₄ _T160	4.6	22
K_TiOSO ₄ _T120	5.6	10

Размеры ОКР хорошо соотносятся с данными ПЭМВР.

Используемая литература:

- 1 Y. Demirel. Energy. Green Energy and Technology. Springer-Verlag London Ltd. XX P. 27 – 70, 2012.
- 2 Z. Lou, Q. Gu, L. Xu, Y. Liao, C. Xue. Surfactant-free synthesis of plasmonic tungsten oxide nanowires with visible-light-enhanced hydrogen generation from ammonia borane // Chem. Asian J., V. 10, I. 6, P. 1291 – 1294, 2015.
- 3 B. Pant, H. R. Pant, M. Park, Y. Liu, J.-W. Choi, N. A. M. Barakat, H.-Y. Kim. Electrospun CdS–TiO₂ doped carbon nanofibers for visible-light-induced photocatalytic hydrolysis of ammonia borane // Catalysis Communications, V. 50, P. 63 – 68, 2014.
- 4 A. Yousef, N. A. M. Barakat, M. H. EL-Newehy, M. M. Ahmeda, H. Y. Kim. Catalytic hydrolysis of ammonia borane for hydrogen generation using Cu (0) nanoparticles supported on TiO₂ nanofibers // Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects, V. 470, P. 194 – 201, 2015.
- 5 K. Fuku, R. Hayashi, S. Takakura, T. Kamegawa, K. Mori, H. Yamashita. The synthesis of size- and color-controlled silver nanoparticles by using microwave heating and their enhanced catalytic activity by localized surface Plasmon resonance. Angew. Chem. V. 125, P. 7594 – 7598, 2013.
- 6 M. Kanehara, H. Koike, T. Yoshinaga, T. Teranishi. Indium tin oxide nanoparticles with compositionally tunable surface plasmon resonance frequencies in the near-IR region. J. Am. Chem. Soc. V. 131, P. 17736 – 17737, 2009.
- 7 I. Kriegel, C. Jiang, J. Rodriguez-Fernández, R. D. Schaller, D. V. Talapin, E. da Como, J. Feldmann. Tuning the excitonic and plasmonic properties of copper chalcogenide nanocrystals. J. Am. Chem. Soc., V. 134, P. 1583 – 1590, 2012.
- 8 H. Cheng, T. Kamegawa, K. Mori, H. Yamashita. Surfactant-free nonaqueous synthesis of plasmonic molybdenum oxide nanosheets with enhanced catalytic activity for hydrogen generation from ammonia borane under visible light. Angew. Chem. Int. Ed., V. 53, P. 2910 – 2914, 2014.
- 9 A. Yousef, N. A. M. Barakat, H. Y. Kim. Electrospun Cu-doped titania nanofibers for photocatalytic hydrolysis of ammonia borane. Applied Catalysis A: General, V. 467, P. 98-106, 2013.
- 10 P.A. Kolinko, D.V. Kozlov. Products distribution during the gas phase photocatalytic oxidation of ammonia over the various titania based photocatalysts Applied Catalysis B: Environmental V. 90 P. 126–131, 2009.
- 11 A.A. Rempel, E. A.Kozlova, T.I. Gorbunova, S.V. Cherepanova, E.Yu. Gerasimov, N.S. Kozhevnikova, A.A. Valeeva, E.Yu. Korovin, V.V. Kaichev, Yu.A. Shchipunov. Synthesis and solar light catalytic properties of titania–cadmium sulfide hybrid nanostructures. Catalysis Communications. V 68, P.61–66, 2015
- 12 E. Morgado Jr., M. A. S. de Abreu, O. R. C. Pravia, B. A. Marinkovic, P. M. Jardim, F.C. Rizzo, A.S. Araújo. A study on the structure and thermal stability of titanate nanotubes as a function of sodium content. Solid State Sci. V. 8, P. 888–900, 2006.

ОТЗЫВ

на промежуточный отчет «Поиск активных фотокатализаторов для процесса гидролиза и гидротермолиза NH_3BH_3 на основе наноструктурированного TiO_2 »
Кайля Николая Леонидовича, Филиппова Тихона Николаевича

Сначала хотелось бы отметить положительные стороны работы: соответствие полученных результатов объявленным в заявке целям и задачам; высокую степень выполнения объявленных в проекте задач; обоснованность программы исследований на срок до окончания проекта.

Однако, не менее важным для оценки пунктом является научная новизна исследования. В отчете данный пункт не затронут. Нет сравнения с существующими работами в области выделения водорода. Более того, авторы приводят лишь кинетические графики выделения водорода. Универсальные единицы активности, как количество (мкмоль) водорода на грамм катализатора или квантовая эффективность, которые обычно используются при описании в литературе процессов фотокаталитического выделения водорода, не рассчитаны. Настоятельно рекомендуется посчитать квантовую эффективность и сравнить с литературными данными на последнем этапе работ.

Также хотелось бы, чтобы авторы пояснили, почему выбран волюмометрический метод измерения количества выделившегося водорода, почему не использовался метод ГХ?

В целом, проделана большая работа, приведенные выше замечания являются теоретическими, надеюсь, авторы ответят на них в течение последующих 2-х месяцев. Рекомендуется продолжить финансирование.

Рецензия

на промежуточный отчет Кайль Н.Л., Филиппова Т.Н. «Поиск активных фотокатализаторов для процесса гидролиза и гидротермолиза NH_3BH_3 на основе наноструктурированного TiO_2 »

Работа посвящена поиску решению актуальной на сегодняшний день проблемы отсутствия компактной системы для хранения и генерации H_2 , поскольку используемые сейчас способы его хранения не удовлетворяют массогабаритным и эксплуатационным требованиям. Решением данной проблемы могут выступать неорганические гидриды, являющиеся лидерами по гравиметрическому содержанию H_2 . Среди таких гидридов амминборан (NH_3BH_3) является наиболее перспективным, поскольку содержит 19,6 мас. % H_2 , стабилен при стандартных условиях, как на воздухе, так и в водном растворе, и способен генерировать H_2 при сравнительно низкой температуре внешнего нагрева. Выделение H_2 из NH_3BH_3 можно осуществлять различными способами: термолиза и гидротермолиз. Авторы, опираясь на литературные данные, считают перспективным подход, в основе которого лежит осуществление процесса гидротермолиза в присутствии фотокатализаторов.

Основными задачами проекта являлись: 1) Синтез ряда фотокатализаторов на основе наноструктурированного диоксида титана (нанотрубки и наностержни) и их исследование различными физическими методами (УФ-Вид спектроскопия, РФЛА, БЭТ, ПЭМВР, РФА и др.) 2) Изучение активности полученных фотокатализаторов в кинетике выделения H_2 в ходе процессов гидролиза и гидротермолиза NH_3BH_3 при облучении светом с различной длиной волны.

Предполагаемые подходы к решению задач (этапы исследований)

- 1) Модернизация имеющейся лабораторной установки для проведения процесса под облучением в определенном диапазоне длин волн.
- 2) Исследование кинетики газовыделения H_2 в полученных композициях при варьировании концентрации NH_3BH_3 , состава и способа приготовления катализатора, длины волны подающего излучения и температуры проведения процесса.
- 3) Анализ полученных кинетических данных в соответствии с физико-химическими свойствами фотокатализаторов.
- 4) Подбор условий, приводящих к максимальному выходу и скорости выделения H_2 из композиций « $NH_3BH_3 + H_2O +$ фотокатализатор».

Анализ предоставленного отчета позволяет сделать вывод о том, что представленные результаты соответствуют по 1-2 этапу работы. Рецензентом были выявлены следующие недочеты:

1. Отчет составлен крайне не профессионально. Из 5 страниц промежуточного отчета 1,5 страницы дублируют текст заявки, в результате чего оставшаяся «осмысленная часть» по результатам работы сильно страдает недостатком информационных деталей. Приложение же по факту является расширенной версией отчета. Это затрудняет чтение отчета, так как приходится постоянно соотносить текст отчета и текст расширенного отчета. Рекомендую значительно сократить введение и выделить основные результаты по этапам работы в основном тексте.
2. В разделе, посвященном приготовлению катализаторов, авторы совершенно не правильно оперируют термином наноструктура. Здесь следует говорить об нанодисперсности. Тот факт, что у авторов в результате образовались частицы нанометрового размера отнюдь не говорит об образовании наноструктуры, которая характеризуется наличием дефектного срастания исходных частиц и протяженными межблочными границами. Рекомендую прочитать диссертационную работу сотрудника института Шутилова А.А., где детально рассматриваются вопросы формирования наноструктурированного диоксида титана.
3. Заявление , что цитата: «По данным ПЭМВР в результате гидротермальной обработки титаносодержащих прекурсоров во всех случаях **была образована новая фаза, представленная в виде наноструктур** (нанотрубки и наностержни)» не выдерживает никакой критики. Во-первых авторы при разрешении микрофотографии 50-500 нм. наблюдают не фазовое состояние вещества а морфологию частиц полититанатов. Во-вторых, в этом результате нет никакой научной новизны, так как TiO_2 в виде нанотрубок и наностержней давно получали в Институте катализа (см. работы д.х.н. Зенковец Г.А. и соавторов).
4. Отсутствует исчерпывающая физико-химическая характеристика и понимание структуры исходных образцов TiO_2
5. Синтез образцов проведен неудачно, т.к. не удалось добиться полного взаимодействия калия и диоксида титана с образованием хорошо окристаллизованных структур типа $K_2Ti_8O_{17}$. Во всех случаях наблюдается присутствие чистого анатаза.
6. Замечание 5 не позволяет однозначно утверждать, что только морфология частиц полититанатов оказывает влияние на увеличение выхода водорода в присутствии фотокатализатора, т.к. нельзя исключать синергетический эффект от присутствия второй фазы. Рекомендуется более тщательно подойти к процедуре синтеза образцов и к анализу кинетических данных эксперимента, а также добавить

результаты при варьировании концентрации NH_3BH_3 , как было заявлено на этапе №2.

Сделанные замечания рекомендуются для устранения на дальнейших этапах выполнения представленной работы, которая рекомендуется для продолжения дальнейшего финансирования.