

ОТЗЫВ ОФИЦИАЛЬНОГО ОППОНЕНТА  
на диссертацию Илькаевой Марины Викторовны  
«Пероксидный метод получения фотокатализаторов на основе наночастиц  $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$ »,  
представленную на соискание учёной степени кандидата химических наук  
по специальности 02.00.04 – «Физическая химия»

Диссертационная работа М.В. Илькаевой относится к области физической химии и посвящена синтезу и изучению структурных и функциональных свойств высокодисперсных порошков - фотокатализаторов на основе диоксида титана.

Объекты диссертации – это смешанные оксиды кремния и титана, полученные пероксидным и гидротермальным методами. Полученные системы изучены комплексом физических и физико-химических методов исследования. В модельной реакции разложения органического красителя метиленового синего в водной среде проведена оценка фотокаталитической активности синтезированных оксидов.

Диссертационная работа состоит из введения, трех глав, заключения и списка литературы, включающего 239 ссылок на работы зарубежных и отечественных авторов. Работа состоит из 144 страниц, 44 рисунков и 8 таблиц.

**Во Введении** автор описывает современное состояние дел в исследуемой области, определяет актуальность работы, формулирует основные научные положения и результаты, научную новизну, теоретическую и практическую значимость работы. Кратко описаны методология и методы диссертационного исследования, степень достоверности и апробации результатов, личный вклад автора.

**Актуальность работы** обусловлена необходимостью получения новых недорогих фотокатализаторов для очистки водных сред, не уступающих по эффективности существующим коммерческим аналогам. В приоритете ставится подход по получению водорастворимых пероксидных комплексов переходных металлов, чем обеспечивается низкая токсичность, биodeградируемость и экономическая целесообразность.

В качестве основных элементов **научной новизны** диссертации можно выделить следующее постулаты: Предложен новый единый прекурсор для получения наночастиц  $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$  на основе пероксокомплекса титана и кремниевой кислоты. Предложенный прекурсор образуется при растворении соосажденного гидрогеля  $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$  в перекиси водорода и состоит из пероксокомплекса титана и олигомерных фрагментов кремнезема. Пероксо-метод, в отличие от метода соосаждения, способствует образованию смешанных оксидов  $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$ , находящихся в сегрегированном состоянии (в контексте наличия связей Si–O–Ti). Диоксид кремния способствует росту кристаллов анатаза  $\text{TiO}_2$  в процессе гидротермальной обработки

предложенного прекурсора, что является следствием сегрегированного состояния  $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$  и процессов зародышеобразования и роста кристаллов. Высокая фотокаталитическая активность смешанного оксида является следствием низкой степени внедрения атомов титана в матрицу диоксида кремния, значительным размером кристаллов анатаза и наличием слабоконденсированных фрагментов кремнезёма на его поверхности, которые позволяют удерживать органический субстрат вблизи фотокаталитически активных частиц  $\text{TiO}_2$ .

**Практическая значимость** работы основана на разработке методики получения наночастиц смешанного оксида на основе  $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$ , которые обладают фотокаталитической активностью в 5 раз превосходящей активность фотокатализатора Evonik P25.

К **значимым и новым результатам** относятся следующие **положения, выносимые на защиту**: 1. Получение и исследование свойств нового прекурсора на основе пероксотитановой и кремниевой кислот для синтеза смешанных оксидов  $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$ . 2. Гидротермальный метод получения смешанных оксидов  $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$  из единого прекурсора на основе пероксотитановой и кремниевых кислот, обеспечивающий формирование фазы анатаза диоксида титана в присутствии  $\text{SiO}_2$ . 3. Исследование фотокаталитической активности, структурных и других физико-химических свойств смешанных оксидов  $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$ , полученных по разработанной методике, в реакции разложения органического красителя под действием УФ-излучения.

**Первая глава** представляет собой аналитический обзор литературы. Описаны и классифицированы методы получения смешанных оксидов кремния и титана. Разобраны приведенные в литературе основные стадии и процессы, протекающие в золь-гель, негидролитических и сольвотермальных методах.

Далее в обзоре рассмотрены варианты образования водорастворимых комплексов титана. Большой раздел литобзора посвящен современным методам исследования наносистем и материалов на их основе. Следует отметить, что в первой главе автор грамотно встраивает результаты, полученные в диссертации, в логическую цепочку литературных данных.

На основе проведенного обзора литературы диссертантка формулирует вполне актуальные цель и задачи диссертационной работы.

Во **второй главе** подробно рассмотрены применяемые автором экспериментальные методики и методы исследования. Получение оксидных образцов базируется на трех основных подходах: во-первых, получение совместных гидрогелей с последующим переводом в водорастворимые комплексы и инициированием золь-гель-ксерогель перехода; второй подход аналогичен, но включает стадию введения винной кислоты, которая вводилась в реакционную смесь для повышения стабильности и растворимости пероксотитановых фрагментов; в-третьих, растворы, содержащие пероксокомплексы титана и кремниевую кислоту помещали в

гидротермальные условия, в результате чего формировались высокодисперсные порошки оксидов кремния и титана.

Далее в главе приведен используемый в диссертации современный и достаточный комплекс методов исследования образцов, который включает в себя термоаналитические исследования, рентгенофазовый анализ, твердотельную  $^{29}\text{Si}$  MAS ЯМР и  $^1\text{H}$ - $^{29}\text{Si}$  кросс-поляризационную MAS ЯМР спектроскопии, рентгеновскую фотоэлектронную спектроскопию, CHNS элементный анализ, ИК и УФ спектроскопии, электронную микроскопию, физическую сорбцию азота, что гарантирует адекватность и достоверность полученных результатов.

Последний раздел главы посвящен методике по оценке фотокаталитической активности синтезированных оксидов в реакции разложения органического красителя метиленового синего в водной среде, что является стандартной процедурой, хорошо описанной в литературе.

В **третьей главе** рассматриваются процессы формирования оксидов кремния и титана, протекающих при их совместном присутствии и изучена их фотокаталитическая активность в процессе разложения метиленового синего.

В **п. 3.1** упор сделан на влияние диоксида кремния на структуру (формирование связи Si–O–Ti, формирование чистой фазы анатаза) и свойства (уменьшение размера частиц  $\text{TiO}_2$ , высокая удельная поверхность) композиционного материала. Отмечена роль прекурсора на основе пероксокомплекса титана и кремниевой кислоты, обладающего высокой стабильностью по отношению к гидролизу и конденсации в водной среде.

В **п. 3.2** рассмотрен механизм формирования прекурсора и образования оксидных фаз из раствора пероксотитановой кислоты и олигомерного диоксида кремния. Автор считает, что растворение совместного гидрогеля в перекиси водорода происходит по механизму формирования растворимых пероксокомплексов  $\text{Ti}^{4+}$  из гидрогеля с дальнейшим переходом в раствор, содержащий перекись водорода, при этом, происходит разрыв связи Si–O–Ti, что ведет к процессу образования олигомерных фрагментов кремниевой кислоты, не сопровождающемуся полимеризацией в условиях низких значений pH. Разрыв связей Si–O–Ti и формирование пероксокомплекса титана приводит к образованию аморфных частиц диоксида титана с адсорбированной на их поверхности кремниевой кислотой.

**Раздел 3.3** посвящен изучению смешанного оксида  $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$ , полученного пероксо-методом в гидротермальных условиях, данным путем автор добивается цели синтезировать  $\text{TiO}_2$  с адсорбированным на его поверхности  $\text{SiO}_2$ , который повышает адсорбционную способность материала и доставляет молекулы разлагаемого вещества к активным фотокаталитическим центрам диоксида титана. С помощью комплекса физико-химических методов анализа Марина Викторовна успешно доказывает решение поставленной цели. Из предложенного механизма вытекает, что диффузия растворенных аква-комплексов диоксида титана к зародышам  $\text{TiO}_2$

контролируется слоем частиц диоксида кремния на их поверхности, при этом слой не формирует жесткую матрицу, равномерно распределен в виде мезопористых структур.

Данные, полученные при изучении реакции разложения метиленового голубого, показали, что совместные образцы имеют высокие значения фотокаталитической активности. Был выделен лидер с мольным соотношением  $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$ , равным 0,4, представляющий собой самые однородные частицы. Повышенная фотокаталитическая активность смешанных оксидов по сравнению с чистым диоксидом титана объясняется увеличением адсорбции метиленового синего на тонкой пленке диоксида кремния, которая содержит большое количество доступных поверхностных гидроксильных групп, в непосредственной близости от активной фазы анатаза  $\text{TiO}_2$ .

Диссертация написана ясно, хорошо оформлена, иллюстративный материал информативен. Работа в целом является подготовленным, аккуратно проведенным научным исследованием.

По тексту возникают некоторые вопросы и замечания:

1. На фоне информативного обозначения серии образцов, полученных гидротермальным методом (серия HTS), соотношения для образцов в сериях TS и PTS приходится искать в тексте. Возможно, в начале диссертации, необходимо было сформировать список сокращений.

2. Автор использует различные способы выражения соотношения компонентов:  $\text{Si/Ti}$  и  $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$ , на мой взгляд, последний способ более удачен и информативен.

3. В экспериментальной части нет данных о воспроизводимости образцов, количестве повторов.

4. Образцы, полученные разными способами, подвергались различным режимам термической обработки, например, образцы серии HTS прокаливали до 400 °С, образцы из других серий до 250 или 470 °С, что затрудняет обработку и интерпретацию результатов, описывающих механизм формирования композитов. Влияет ли режим термообработки на фотокаталитические свойства материалов?

5. Большая часть результатов физико-химических методов исследования посвящена серии образцов HTS, аналогичный акцент сделан и при изучении фотокаталитических свойств, хотелось бы увидеть сравнительную составляющую в диссертации для образцов, полученных другими подходами.

6. Исходя из данных таблицы 5, не видна значительная разница (как указано в работе) в размерах кристаллов анатаза, синтезированного различными методами. Вопрос об исключении их из дальнейших исследований остается открытым.

7. В диссертации встречается информация о том, что часть образцов обладала микропористой структурой, однако доказательств предоставлено не было, по результатам низкотемпературной сорбции азота образцы имеют мезопористую структуру.

8. В главе обсуждения результатов не хватает общепринятой в мировой практике, иллюстрационной составляющей (схемы) объяснения механизма формирования водорастворимых комплексов и смешанных частиц оксидов кремния и титана.

Указанные вопросы и замечания не влияют на общую положительную оценку диссертационной работы.

Текст автореферата соответствует содержанию диссертации. Работа прошла качественную и достаточную апробацию – 4 доклада на российских и международных научных конференциях. По результатам работы опубликовано 10 печатных работ, из них 3 статьи в изданиях, рекомендованных ВАК РФ, получен патент РФ.

Таким образом, работа М.В. Илькаевой на тему «Пероксидный метод получения фотокатализаторов на основе наночастиц  $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$ » обладает всеми необходимыми элементами: актуальность, достоверность, новизна, научная и практическая значимость результатов, и отвечает всем квалификационным признакам ВАК РФ для кандидатских диссертаций. Выводы достаточно обоснованы. Реферат и публикации полно отражают содержание диссертации. Работа соответствует требованиям, предъявляемым к кандидатским диссертациям, изложенным в «Положении о порядке присуждения ученых степеней» (пп.9), утвержденным Постановлением Правительства Российской Федерации №842 от 24 сентября 2013 г., и ее автор, Илькаева Марина Викторовна, заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.04 – физическая химия.

Официальный оппонент –

Заведующий лабораторией ультрадисперсных систем

Федерального государственного бюджетного учреждения науки

Институт химии Коми научного центра

Уральского отделения Российской академии наук,

кандидат химических наук, доцент

16782 г. Сыктывкар,

ул. Первомайская д.48

телефон (8212)219916

e-mail: [chemicalpasha@mail.ru](mailto:chemicalpasha@mail.ru)



П.В. Кривошапкин

07.12.2015

