

«УТВЕРЖДАЮ»

Директор Федерального государственного
бюджетного учреждения науки

«Институт химии растворов

им. Г.А. Крестова»

Российской академии наук

Д.Х.Н., проф. А.Г. Захаров



2015 г.

Отзыв ведущей организации

о диссертационной работе Илькаевой Марины Викторовны
«Пероксидный метод получения фотокатализаторов на основе наночастиц
 $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$ », представленной на соискание учёной степени кандидата химиче-
ских наук по специальности 02.00.04 – «Физическая химия».

Актуальность исследования

Фотокатализаторы на основе диоксида титана известны в качестве промоторов значимых реакций органического синтеза и используются для фотодеструкции органических соединений. Вместе с тем, эффективность таких катализаторов невысока вследствие значительной ширины запрещённой зоны диоксида титана. В ряде работ теоретически было показано, что формирование слоя диоксида кремния на частицах диоксида титана приводит к формированию электронно-дырочных пар на границе $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$, что может способствовать улучшению фотокаталитической активности. Для синтеза смешанных оксидов на основе $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$ в настоящее время известен ряд подходов: золь-гель метод, гидротермальный синтез, негидролитические реакции. Эти подходы базируются на использовании традиционных прекурсо-

ров, химизм превращений которых в настоящее время хорошо изучен, так же как и свойства получаемых продуктов. Вместе с тем, накопленный в данной области опыт не позволил установить закономерности влияния условий синтеза и последующей термообработки на неоднородность фазового состава в системе $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$, установить взаимосвязь структуры формируемых материалов с их фотокаталитической активностью. Данная задача не решена и является актуальной. Целью диссертационной работы являлась разработка нового прекурсора для получения фотокатализаторов на основе наночастиц $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$, исследование процессов формирования оксидных фаз, структурных, физико-химических и фотокаталитических свойств полученных материалов. Автором диссертации в основу исследования положена идея использования не конвенционального прекурсора – пероксотитановой кислоты для синтеза смешанных оксидов в системе $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$ с целью контроля процессов гидролиза и конденсации в водной фазе и достижения молекулярной гомогенности смешанных оксидов для получения высококристаллических наноструктурированных фотокатализаторов на основе диоксида титана. Работа выполнена в рамках проектной части государственного задания Министерства образования и науки Российской Федерации вузам (проект № 16.2674.2014/К), а также при поддержке гранта для молодых ученых «УМНИК» (проект № 0000842). Тема работы соответствует паспорту специальности 02.00.04 – физическая химия в разделах «Связь реакционной способности реагентов с их строением и условиями осуществления химической реакции» и «Физико-химические основы процессов химической технологии».

Новизна исследования и полученных результатов, выводов и рекомендаций, сформулированных в диссертации, их значимость для науки и производства.

Научная новизна исследования, по мнению ведущей организации, заключается в том, что на базе закономерностей, связывающих условия золь-гель синтеза нанопорошков $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$ в среде перекиси водорода с их микроморфологией, физико-химическими свойствами и фотокаталитической ак-

тивностью. На этой основе разработан общий подход к использованию композиций пероксокомплекса титана и кремниевой кислоты для управления процессом синтеза при получении гомогенных и гетерогенных наноструктур в системе $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$.

Практическая значимость работы

В диссертации Илькаевой М.В. разработаны новые методики получения из недорогих экологически безопасных прекурсоров фотокатализаторов на основе диоксида титана, имеющих высокую каталитическую активность, в некоторых случаях значительно превосходящую активность широко распространённых коммерческих аналогов. Авторское право на полученные результаты закреплено Патентом № 2014137269/04, 15.09.2014. Кривцов И.В., Авдин В.В., Илькаева М.В. Способ получения термостабильного фотокатализатора на основе диоксида титана // Патент России № 2563239. 2014. Бюл. № 26.

Результаты работы можно рекомендовать для включения в лекционные и образовательные курсы студентов высших учебных заведений, специализирующихся в области материаловедения, а так же для практического использования в научных организациях и научно-производственных объединениях, занимающихся синтезом наноматериалов, неорганических оксидных систем и спецкерамики – в Южно-Уральском государственном университете, Южном федеральном университете, Сибирском федеральном университете, Уральском федеральном университете имени первого Президента России Б.Н. Ельцина, Санкт-Петербургском Государственном Университете, Институте общей и неорганической химии им. Н.С.Курнакова РАН, Институте химии силикатов им. И.В. Гребенщикова РАН, Институте химии растворов им. Г.А.Крестова РАН.

Обоснованность и достоверность основных результатов и выводов Обоснованность и достоверность полученных результатов не вызывает сомнения. М.В.Илькаевой развиты представления о последовательности и характере процессов взаимодействия в золь-гель системах, образованных пе-

роксотитановой кислотой и гидролизированным прекурсором диоксида кремния. На этой основе был разработан подход для управления свойствами материалов и спланирован эксперимент по синтезу гомогенных и гетерогенных наноструктур в системе $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$, позволивший подтвердить правомочность сделанных заключений. Эксперимент был проведен на современном научном оборудовании, его результаты позволили провести взаимодополняющий анализ данных, при этом сделанные в диссертации теоретические обобщения и выводы не противоречат современным представлениям о процессах в золь-гель системах.

Оценка содержания диссертации и автореферата

Диссертационная работа Илькаевой М.В. структурно построена в традиционном стиле и включает разделы: Введение, Литературный обзор, Экспериментальная часть, Результаты и их обсуждение, Заключение, а так же Список использованных источников. Она написана на 144 страницах, содержит 44 рисунка и 8 таблиц.

В главе 1 ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР (которую правильнее было бы назвать обзором научной литературы) (стр.10-57), занимающей 43% содержательной части диссертационной работы изучено состояние вопроса, дан критический анализ методов получения нанокompозитов в системе $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$, рассмотрены особенности современных экспериментальных методов исследования структурных свойств $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$, проведена систематизация данных о особенностях формирования фотокаталитических свойств материалов на основе диоксида титана. Необходимо отметить, что обзор научной литературы и источники, используемые при обсуждении результатов, в основном базируются на современных исследованиях. Из 239 цитируемых в диссертации работ 48 старше 15 лет, однако, их следует отнести к классическим, без использования которых было невозможно обойтись. Итогом анализа научной литературы по теме работы осуществлена постановка цели и задач исследования.

В главе 2 ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ содержатся данные о степени чистоты и паспортизации используемых прекурсоров и реагентов, приведено описание препаративных процессов при синтезе материалов, приведены сведения об используемых приборах и методах исследования структуры и физико-химических свойств материалов. Описание методик синтеза имеет ключевое значение для понимания особенностей применяемых процедур для получения материалов в исследуемых системах. В диссертации впервые было обнаружено, что соосажденные гидрогели на основе $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$ можно растворить в водном растворе перекиси водорода H_2O_2 (30%), что определило всю стратегию синтеза.

В главе РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ содержатся положения, составляющие научную новизну работы, ее практическую значимость. Остановимся на некоторых из них.

В рецензируемой диссертации – найдены условия получения гомогенных растворов, содержащих определённые соотношения оксидов титана и кремния, путём растворения в перекиси водорода композитного оксигидроксида на основе $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$ (с.68-74);

– обнаружены пути формирования гомогенных, содержащих связи Si–O–Ti, и негомогенных, склонных к сегрегации при термическом воздействии, ксерогелей на основе смешанных оксидов $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$ (с.74-90);

– гидротермальным методом синтезированы фотокатализаторы, состоящие из наночастиц кристаллического диоксида титана в фазе анатаза, покрытых аморфным кремнезёмом (с.91-111). Обнаружено, что фотокаталитическая активность синтезированных смешанных оксидов выше, чем у чистого диоксида титана и коммерческого катализатора Evonik P25 (с.111-116).

Оценивая уровень компетенции автора диссертации, необходимо сказать, что М.В.Илькаева показала высокую степень эрудиции при обсуждении экспериментальных данных и обобщении полученных результатов. Она освоила современные методы исследования структуры и свойств оксидных структур, показала хорошие знания последних достижений в разрабатываемой области.

мой области знаний. Автор владеет навыками самостоятельной научно-исследовательской деятельности, она способна к самостоятельной постановке научной задачи и ее квалифицированному решению.

Диссертационная работа Илькаевой М.В. является законченной научно-исследовательской работой. Основные положения достаточно полно изложены в трёх научных статьях, опубликованных в профильных зарубежных высокорейтинговых журналах, обсуждены на шести международных научных конференциях, проходивших как в России, так и за рубежом.

Диссертация и автореферат написаны грамотным научным языком, отличаются последовательным и аргументированным изложением текста с необходимым количеством ссылок на литературные источники.

Результаты выполненных экспериментов снабжены необходимыми комментариями, дающими возможность повторения и проверки каждого эксперимента.

Содержание автореферата соответствует содержанию диссертации.

Замечания

Замечаний и вопросов по диссертационной работе немного, но их следует озвучить.

1. При проведении синтеза ксерогелей на основе $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$, пероксо-методом мольные соотношения диоксида кремния и диоксида титана в реакционной среде и в продукте синтеза различаются в три раза, а для метода осаждения совпадают. Автор не проинтерпретировала указанные различия. В чем по ее мнению они могут заключаться?

2. При гидротермальном синтезе в реакционную систему не вводилась винная кислота для стабилизации пероксо-форм диоксида титана (во всяком случае в диссертации про ее введение не написано), в то время как при синтезе ксерогелей на основе $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$, пероксо-методом она вводилась. Автор не объяснила почему использовались различные условия при разных вариантах синтеза и как это могло повлиять на свойства конечного продукта.

3. При интерпретации данных по различной фотокаталитической активности полученных материалов автор не рассматривает роль заряда поверхности катализатора при его взаимодействии с молекулами красителя, хотя заряд поверхности будет зависеть от условий синтеза и соотношения $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$ в составе композита.

4. Может ли играть роль в формировании фотокаталитической активности материалов возможное присутствие в их составе примесных количеств ионов натрия из силиката натрия вследствие их неполной отмывки?

5. Известны работы, в которых диоксид титана наносился на поверхность аэрогеля диоксида кремния с целью увеличения дисперсности и фотокаталитической активности. В случае синтезированных в диссертации нанокompозитов наночастицы диоксида титана были покрыты наночастицами кремнезема или формировались гомогенные структуры. Почему при росте ширины запрещенной зоны в полученных композитах $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$ по сравнению с диоксидом титана их фотокаталитическая активность увеличивается?

Заданные вопросы не снижают общего хорошего впечатления от уровня работы.

Заключение о соответствии диссертации критериям, установленным Положением о порядке присуждения ученых степеней.

Диссертация Илькаевой Марины Викторовны «Пероксидный метод получения фотокатализаторов на основе наночастиц $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$ » является законченной научно-квалификационной работой, в которой автором на основании выполненных экспериментальных исследований решена важная научная задача-детализированы физико-химические процессы формирования пероксо-методом гетерогенных и гомогенных наноструктур в системе $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$, обладающей высокой фотокаталитической активностью, что имеет важное значение для развития физической химии. Диссертация соответствует требованиям п. 9 «Положения о порядке присуждения ученых степеней», утвержденного Постановлением Правительства РФ от 24 сентября 2013 г. № 842, предъявляемым к диссертациям на соискание ученой степени кандидата хи-

мических наук по специальности 02.00.04 – физическая химия, а её автор Илькаева Марина Викторовна заслуживает присуждения искомой учёной степени.

Основные положения диссертационной работы были доложены соискателем на научном семинаре Федерального государственного бюджетного учреждения науки «Институт химии растворов им. Г.А. Крестова» Российской академии наук «03» ноября 2015 года.

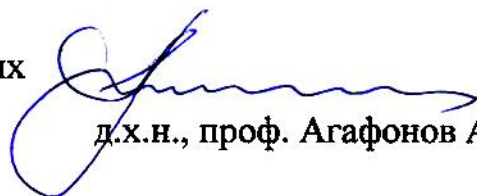
Отзыв составил

Зав. лаб. «Химия гибридных
наноматериалов и супрамолекулярных
систем ИХР РАН

г.Иваново, ул.Академическая, д.1

тел.+7(0932)351859

ava@isc-ras.ru



д.х.н., проф. Агафонов А.В.

Отзыв обсужден

на заседании научного семинара

ИХР РАН

03.11.2015 протокол № 15

Секретарь семинара



к.х.н. Давыдова О.И.