



МИНИСТЕРСТВО НАУКИ И ВЫСШЕГО
ОБРАЗОВАНИЯ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ

Федеральное государственное
бюджетное учреждение науки
Федеральный исследовательский центр
«Ками научный центр Уральского отделения
Российской академии наук»
(ФИЦ Коми НЦ УрО РАН)

РОССИЯСА НАУКА ДА ВЫЛЫС ВЕЛӖДЧАН
МИНИСТЕРСТВО

«Россияса наукаяс академиялӧн
Урал юкӧнса Коми наука шӧрин»
туялан удж нуӧдысь федеральной шӧрин
Федеральной канму
сьӧмкуд наука учреждение
(ТФШ РНА УрЮ Коми НШ)

Коммунистическая ул., д. 24, Сыктывкар, ГСП-2, Республика Коми, 167982
Тел.: (8212) 24-10-26, факс: (8212) 24-22-64 E-mail: info@frc.komisc.ru <http://www.komisc.ru>
ОКПО 02700032, ОГРН 1021100511332, ИНН/КПП 1101481574/110101001



УТВЕРЖДАЮ

Директор ФИЦ Коми НЦ УрО РАН
чл.-корр. РАН

С.В. Дёгтева

«07» декабря 2023 г.

ОТЗЫВ ВЕДУЩЕЙ ОРГАНИЗАЦИИ

на диссертационную работу Горшкова Александра Андреевича «Физико-химические основы формирования легкоизвлекаемых фотокатализаторов на основе диоксида титана», представленную в диссертационный совет 24.2.437.03 на соискание учёной степени кандидата химических наук по специальности 1.4.4. - Физическая химия.

Актуальность работы. Проблема загрязнения окружающей среды трудноокисляемыми органическими соединениями, такими как продукты переработки угля и нефти, продукты тонкого органического синтеза, фармацевтических, текстильных производств и др. стоит очень остро в связи с тем, что самоочищающие природные механизмы против них практически бессильны. В результате происходит накопление в окружающей среде данных соединений, которые отрицательно влияют на экологические системы. Традиционные системы очистки предполагают их поглощение из окружающей среды, то есть концентрирование, но при этом происходит накопление отработанных сорбентов, загрязнённых вод и пр., переработка

или утилизация которых требует больших энергетических затрат. Перспективным путём является минерализация органических поллютантов при помощи окислителей, таких как пероксид водорода или кислород, а также разложение при помощи катализаторов. Применение окислителей небезопасно и довольно дорогостояще, использование катализаторов экономически невыгодно ввиду того, что эффективные коммерческие катализаторы относятся к наноматериалам и их извлечение из очищенных сред является трудоёмким процессом. Для решения данной задачи предлагаются методы иммобилизации наноразмерных частиц катализаторов на каких-либо носителях. Так, известны лакокрасочные и отделочные смеси, обладающие самоочищающейся способностью. Они представляют собой строительные материалы, наполненные частицами высокодисперсного катализатора. Данные материалы придают способность к самоочистке строительным конструкциям. Известны стёкла с самоочищающейся поверхностью, покрытые частицами катализатора, которые имеют нанометровые размеры, ввиду чего обладают высокой эффективностью и в то же время незаметностью.

Для исследования в данной диссертационной работе применены современные методы и оборудование – сканирующий и просвечивающий электронные микроскопы высокого разрешения, рентгеновский дифрактометр с высоким разрешением, дифференциальная сканирующая калориметрия, совмещённая с термогравиметрией и масс-спектрометрией газообразных продуктов термолитиза, УФ-видимая спектроскопия. Автор изучил фотокаталитические свойства полученных образцов в реакции деструкции двух красителей – метиленового голубого и метилового оранжевого.

Таким образом, тема представленной диссертационной работы представляется актуальной, выбор объектов и методов исследования – правильным, полученные результаты и выводы – обоснованными и достоверными.

Научная новизна результатов.

В диссертационной работе впервые установлены физико-химические закономерности формирования покрытий частицами наноразмерного анатаза боросиликатного стекла и гранул на основе магнетита. Получены опытные

образцы и найдены оптимальные условия формирования легкоизвлекаемых гранул, имеющих высокие механические и фотокаталитические свойства, что позволяет считать их перспективными для практического применения.

Практическая значимость.

Разработаны физико-химические основы технологии формирования эффективных фотокаталитических покрытий на основе анатаза на боросиликатных стёклах и гранулах на основе магнетита, получены соответствующие патенты.

Полученные результаты могут представлять интерес для организаций, занимающихся исследованием наноразмерных металлоксидных систем, например, таких как: Химический факультет Московского государственного университета им. М.В. Ломоносова, Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН, Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского, Институт химии твёрдого тела УрО РАН, Институт химии ФИЦ Коми НЦ УрО РАН, Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И.В.Тананаева и др.

Дополнительные комментарии. Рассматриваемая диссертация изложена на 186 страницах, включает введение с обоснованием актуальности, формулировкой научной новизны и практической значимости, основных положений, выносимых на защиту, степени достоверности, личного вклада автора и публикаций, трёх глав, в том числе литературного обзора, выводов и списка цитируемой литературы, содержащего 225 ссылок. В тексте содержится 35 рисунков и 13 таблиц.

Автореферат достаточно полно отражает основное содержание диссертации.

Количество публикаций в научных изданиях, рекомендованных ВАК – 4, в том числе 2 статьи в журнале, включённом в Перечень ВАК и 2 патента РФ. Работа хорошо апробирована на международных и всероссийских научных конференциях.

Во **введении** обоснована актуальность работы, сформулирована цель, определены задачи исследования, показана научная новизна, практическая значимость работы, описаны основные методы и подходы к проведению эксперимента, перечислены положения, выносимые на защиту, обоснована достоверность полученных результатов и сделанных выводов. Указаны

данные по апробации результатов диссертационной работы, публикациям, личному вкладу автора, финансированию и благодарности коллегам.

В первой главе представлен обзор литературных источников. Рассмотрены принципы и особенности гетерогенного катализа, особенности фотокатализаторов на основе анатаза, методы получения фотокаталитических тонких плёнок. Рассмотрены свойства материалов, используемых в качестве носителей катализаторов. Отдельно рассмотрена фотоактивность катализаторов на основе диоксида титана. Проанализированы методы получения материалов со структурой «ядро-оболочка», методы синтеза и стабилизации в наноразмерном состоянии магнетита.

Во второй главе представлены методики синтеза образцов покрытий и магнитноизвлекаемых материалов, в том числе оригинальные. Описаны условия применённых методов характеристики материалов: термический анализ (ТГ-ДСК), совмещённый с масс-спектроскопией газообразных продуктов термолитиза, порошковый рентгенофазовый анализ, УФ-видимая спектроскопия диффузного отражения, сканирующая и просвечивающая электронная микроскопия высокого разрешения, включая метод рентгенофлуоресцентного энергодисперсионного микроанализа, динамическое светорассеяние, методы определения пористых характеристик, а также методы определения фотокаталитической активности и магнитной извлекаемости разработанных материалов.

В третьей главе представлены полученные результаты и их обсуждение.

Раздел 3.1. посвящён фотокаталитически активным покрытиям. Проанализировано влияние условий осаждения, состава (чистый анатаз и композитный оксид $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$) и постсинтетической обработки покрытий на их удельную массу, механическую прочность, фазовый состав и фотокаталитическую активность. Изучены морфологические особенности покрытий, элементный и фазовый состав, термическое поведение. Найдены условия и состав покрытий, имеющих высокие механические свойства и фотокаталитическую активность, что делает их перспективными для практического применения.

В разделе 3.2. представлены данные о закономерностях формирования материалов на основе магнетита, покрытого фотокаталитически активным наноразмерным анатазом.

Проанализирован практический выход образцов, синтезированных по разработанному автором методикам получения. Определено влияние элементного состава и постсинтетической обработки образцов композитов на их фазовый состав. Сделан вывод о том, что в исходных образцах и образцах, прокалённых при температуре 350°C состав соответствует ожидаемому – магнетит, анатаз без примеси рутила и силикагель, а в образцах, прокалённых при 700°C магнетит окисляется в гематит и образцы теряют свои магнитные свойства. Проанализированы данные термического анализа, совмещённого с масс-спектрометрией газообразных продуктов термолиза. Показано, что в условиях термического воздействия наиболее стабильные образцы получаются после гидротермальной обработки, так как они не содержат остатков стабилизатора (поливинилового спирта), который, сгорая, способствует переходу анатаза в рутил и магнетита в гематит, что ухудшает фотокаталитическую активность образцов.

Обсуждены результаты электронно-микроскопических исследований, включая рентгеновский элементный микроанализ. Данные последнего сопоставлены с результатами исследования образцов методом индуктивно-связанной плазмы. Сделан вывод о соответствии в пределах ошибки найденного элементного состава расчётному и о занижении доли железа и титана в кремнийсодержащих образцах из-за экранирования электронного луча диоксидом кремния. Подтверждена гипотеза о формировании в ряде случаев системы «ядро–оболочка» с ядром из магнетита и равномерно распределённых в объёме образца частиц магнетита, силикагеля и анатаза («кекс с изюмом»). Найдены условия, при которых образцы обладают оптимальным сочетанием магнитной извлекаемости и фотокаталитической активности и имеют перспективы для практического использования.

В заключении сделаны основные выводы по результатам проведённых исследований. Полученные выводы полностью соответствуют сформулированным задачам и поставленной цели.

Текст диссертации написан ясным и чётким языком, читается легко. Все основные результаты получены различными физико-химическими методами, воспроизводимы и согласуются друг с другом и с литературными данными.

Замечания. В целом при прочтении диссертации не возникает серьёзных возражений ни по полученным результатам, ни по их трактовке, ни по

способам получения. Поэтому замечания имеют технический или рекомендательный характер.

1. Исследования изменения каталитической активности ограничены 3 циклами. Как оценивается перспектива рециклинга катализаторов?

2. Какие критерии использованы при выборе в качестве модельных загрязнителей метиленового голубого и метилового оранжевого? Как учтено, что метиленовый голубой является катионным красителем, а метиловый оранжевый – анионным красителем?

3. В чем заключалась стабилизация образцов ПВС?

4. Как определяли и в чем разница между прямой и непрямой запрещенными зонами (табл.3.12 диссертации)?

Сделанные замечания не ухудшают общего положительного впечатления о работе и не снижают её высокого научного и методического уровня.

Заключение. Диссертация Горшкова Александра Андреевича «Физико-химические основы формирования легкоизвлекаемых фотокатализаторов на основе диоксида титана» представляет собой законченную научно-исследовательскую работу. По актуальности решаемых задач, научной новизне и практической значимости основных результатов и выводов рассматриваемая диссертация полностью соответствует паспорту специальности 1.4.4. Физическая химия по п. 1. Экспериментально-теоретическое определение энергетических и структурно-динамических параметров строения молекул и молекулярных соединений, а также их спектральных характеристик, п. 3. Определение термодинамических характеристик процессов на поверхности, установление закономерностей адсорбции на границе раздела фаз и формирования активных центров на таких поверхностях, п. 5. Изучение физико-химических свойств изолированных молекул и молекулярных соединений при воздействии на них внешних электромагнитных полей, потока заряженных частиц, а также экстремально высоких/низких температурах и давлениях, п. 9. Связь реакционной способности реагентов с их строением и условиями протекания химической реакции и п. 12. Физико-химические основы процессов химической технологии и синтеза новых материалов.

Таким образом, диссертация Горшкова Александра Андреевича «Физико-химические основы формирования легкоизвлекаемых фотокатализаторов на основе диоксида титана», представленная на соискание учёной степени

кандидата химических наук, подготовлена на актуальную тему, содержит новые научные результаты и представляет собой законченную научно-квалификационную работу и полностью отвечает требованиям, предъявляемым ВАК при Минобрнауки России к кандидатским диссертациям, и соответствует п. 9–14 «Положения о присуждении учёных степеней», утверждённого Постановлением Правительства РФ от 24 сентября 2013 г. № 842 в редакции от 26 октября 2023 г, предъявляемым к кандидатским диссертациям, а её автор – Горшков Александр Андреевич – заслуживает присуждения учёной степени кандидата химических наук по специальности 1.4.4. - Физическая химия.

Отзыв рассмотрен и единогласно одобрен на Объединенном семинаре Отдела химии и физики материалов Института химии ФИЦ Коми НЦ УрО РАН (протокол № 5 от 21 ноября 2023 г.).

Заместитель директора по научной работе

Института химии ФИЦ

Коми НЦ УрО РАН

Доктор химических наук (1.4.4. (02.00.04)

Физическая химия), с.н.с.

ryab2012@gmail.com



Рябков Юрий Иванович

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Федеральный исследовательский центр «Коми научный центр Уральского отделения Российской академии наук» (ФИЦ Коми НЦ УрО РАН)
167982, Российская Федерация, Республика Коми, г. Сыктывкар, ГСП-2,
ул. Коммунистическая, д. 24, тел. 8 (8212) 24-53-78.

Институт химии ФИЦ Коми НЦ УрО РАН – обособленное подразделение
ФИЦ Коми НЦ УрО РАН.

e-mail: info@frc.komisc.ru

<http://www.komisc.ru>

Подпись Рябкова Ю.И. заверяю.

Ученый секретарь ФИЦ Коми НЦ УрО РАН



Д.В. Милохин