

ОТЗЫВ

официального оппонента на диссертацию Гайнановой Асии Анваровны «Наноразмерные низкотемпературные оксиды титана(IV) со структурами η -фазы и анатаза: состав, строение, фотокatalитические, адсорбционные и антимикробные свойства», представленную на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.04 – физическая химия.

Диссертация связана с важной проблемой создания новых материалов со специальными функциями, в качестве базового элемента которых предлагается использовать недавно открытую новую фазу на основе оксида титана(IV) – так называемую наноразмерную η -фазу. Диоксид титана в различных модификациях и материалы на его основе в настоящее время привлекают большое внимание научной общественности, так как получаемые материалы могут применяться как пигменты, эффективные фотокатализаторы, адсорбенты, антимикробные агенты, элементы фотовольтаики и микроэлектроники. η -фаза уже показала себя с положительной стороны – ее фотокatalитическая активность в ультрафиолетовом диапазоне, а также адсорбционная способность по отношению к соединениям некоторых элементов оказалась выше, чем у анатаза. Вместе с этим, состав и структура η -фазы пока еще достоверно не определены, а ее функциональные свойства исследованы фрагментарно. Поэтому настоящая работа, направленная на получение новых знаний об условиях образования и природе η -фазы и ее функциональных свойствах, является весьма **актуальной**.

В своей работе автор поставил и решил ряд логически согласованных задач, связанных с синтезом образцов, содержащих η -фазу, их идентификацией, всесторонней характеризацией и исследованием практически полезных функциональных свойств, таких как фотокаталитические, адсорбционные и антимикробные. В процессе выполнения исследования автор квалифицированно применял подходы и методологию, используемую в современной физической химии. Существенным фактором исследования было применение большого количества (более десятка) взаимодополняющих инструментальных физико-химических методов для характеристики образцов. Все это позволило автору разработать эффективные методы получения образцов с высоким содержанием η -

фазы, очертить область параметров эксперимента, в которых образуется эта фаза, определить состав η -фазы, синтезировать соответствующие наноматериалы и надежно провести сравнительную характеристику функциональных свойств материалов, содержащих η -фазу и анатаз.

Диссертация изложена на 129 страницах, включает введение, краткий литературный обзор, экспериментальную часть, три главы (с 3-й – 5-ю), посвященные результатам и их обсуждению, выводы и список литературы, насчитывающий 141 ссылку. Содержит 68 рисунков и 24 таблицы.

Во введении обоснована актуальность работы, сформулированы цель и задачи, отмечена новизна и практическая значимость, приведены положения, выносимые на защиту.

В литературном обзоре кратко рассмотрены известные полиморфные модификации диоксида титана, методы получения и свойства η -фазы. Сделаны выводы о наличии весьма скучной информации о составе и строении η -фазы и еще меньшего объема информации о материалах на ее основе.

В экспериментальной части описан синтез образцов с η -фазой и анатазом, подробно описаны методы диагностики образцов, которые включали динамическое светорассеяние, дифракцию рентгеновских лучей, рентгеновскую абсорбционную спектроскопию, метод дифференцирующего растворения, ИК, КР, рентгенофотоэлектронную и электронную спектроскопию, дифференциально-сканирующую калометрию, ЭПР, электронную микроскопию с рентгеноспектральным микроанализом, метод измерения удельной поверхности.

В главе 3 приведены результаты исследования области существования η -фазы, взаимосвязь микроструктуры получаемых образцов с условиями синтеза, фотокatalитические, абсорбционные и антибиотические свойства образцов. В главе 4 описаны результаты аттестации и изучения функциональных свойств образцов анатаза и η -фазы, допированных переходными металлами. В главе 5 собраны сведения о полученных нанокомпозитах, содержащих допированные переходным металлом наночастицы оксидов титана в матричных фазах цеолитов, полистирола, бутадиен-нитрильного каучука. В разделе «Выводы» представлены основные результаты и выводы по работе.

Работа имеет выраженные элементы **новизны**. Установлены границы параметров синтеза, в которых образуется η -фаза, а также ее термическая устойчивость. Определены составы формируемых многофазных частиц и состав самой η -фазы, высказана гипотеза о ее строении. Охарактеризованы антимикробные, фотокаталитические и адсорбционные свойства образцов, содержащих η -фазу, в сравнении с анатазом. Получены образцы, содержащие η -фазу, допированную переходными металлами, проявляющие фотокаталитические свойства при воздействии электромагнитного излучения видимого диапазона длин волн в реакции окисления фунгицида дифеноконазола. Синтезированы нанокомпозиты η -фазы и анатаза с цеолитами, которые обладают высокими функциональными параметрами. Особо следует отметить очень высокую фотокаталитическую активность в видимом свете, на порядок превышающую таковую в образцах, содержащих только наноразмерные оксиды титана.

Результаты работы имеют большое **научное и практическое значение**. Разработаны методики синтеза образцов с большим содержанием нелегированной и легированной η -фазы, защищенных патентами РФ. Разработаны методики синтеза нанокомпозитов, содержащих частицы η -фазы. Указанные материалы могут использоваться для разложения токсичных органических примесей в воде посредством фотокатализа на видимом излучении, в качестве адсорбентов соединений фосфора, мышьяка и селена, в качестве антимикробных препаратов, а композиты с бутадиен-нитрильным каучуком - как материалы с повышенной прочностью.

Вместе с тем, к работе имеются замечания, которые носят в основном дискуссионный или рекомендательный характер.

- 1). В диссертации детально обсуждаются и сравниваются свойства конкретных синтезированных материалов, однако не приведены точные условия синтеза этих материалов. Поэтому не всегда понятно, почему образцы одного типа отличаются от образцов другого типа.
- 2). На с. 29 в таблице 3 (сноска) утверждается, что размер областей когерентного рассеяния (ОКР) и величина микронапряжений частиц η -фазы определена по одному дифракционному отражению 001. Две величины из одной (ширины пика на полувысоте) определить не представляется возможным. Помимо этого,

величина ОКР по данному отражению соответствует размеру частицы только в одном направлении – это не обсуждается в тексте, поэтому непонятно, каковы размеры частицы в других направлениях. И в дополнение – величина ОКР почти совпадает с параметром кристаллической решетки в этом направлении. Из этого может следовать, что η -фаза – просто очень тонкая частица, а не слоистая структура, как предполагает автор.

3). С. 39. В обсуждении ИК-спектров указываются полосы при 1220 и 1385 cm^{-1} , как характеризующие физически и химически поверхностью адсорбированную воду. Но характерные колебания молекулы воды не должны присутствовать в этой области. Следовало бы указать, к каким модам относятся эти полосы. Более того, полоса при 1385 cm^{-1} отсутствует на всех приведенных спектрах.

4). С. 64, таблица 8. Не приведена погрешность определения параметров ячейки. Без этого трудно судить, действительно ли меняются эти параметры при додировании титансодержащих фаз переходными металлами.

5). Таблицы 8 и 9. По данным рентгенабсорбционной спектроскопии координационное число титана в η -фазе всегда близко к пяти, тогда как в анатазе близко к 6. Данное в тексте объяснение о наличии вакансий не кажется убедительным – слишком большой процент вакансий. Более вероятным выглядит предположение, что титан имеет пониженное координационное число в кристаллической решетке η -фазы.

6). С. 40. Не понятна фраза «... полосу... относят к группе SO_4^{2-} , бидентатно связанной с кислородом оксида титана(IV) через водородную связь». Где здесь сам атом водорода?

Высказанные замечания не снижают общей высокой оценки работы, представляющей собой законченное научное исследование. Сделанные выводы научно обоснованы и представляют собой обобщение многочисленных выполненных экспериментов с квалифицированным применением целого ряда современных инструментальных методов исследования. Результаты работы представлены в 12 статьях, опубликованных в международных и российских журналах, входящих в перечень ВАК. Работа прошла апробацию на всероссийских и международных конференциях. Автореферат диссертации вполне отражает ее содержание. Можно утверждать, что диссертационная работа

представляет собой законченную научно-квалификационную работу, в которой решена задача синтеза образцов с высоким содержанием нелегированной и легированной η -фазы и продемонстрированы перспективные свойства полученных материалов, которые могут быть использованы в качестве фотокатализаторов, адсорбентов и антибактериальных препаратов.

По своей научной новизне, актуальности и практической значимости диссертационная работа отвечает всем требованиям, установленным п. 9 «Положения о порядке присуждения ученых степеней», утвержденного постановлением Правительства Российской Федерации от 24 сентября 2013 г. № 842 (с изменениями постановления Правительства Российской Федерации от 21 апреля 2016 г. № 335 «О внесении изменений в Положение о присуждении ученых степеней»), а ее автор Гайнанова Асия Анваровна заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.04 – физическая химия.

17.12.2018

Официальный оппонент

Доктор химических наук, профессор кафедры неорганической химии

Химического факультета Московского государственного университета имени
М. В. Ломоносова

Казин Павел Евгеньевич

Почтовый адрес:

119991, Ленинские горы, д. 1, стр. 3, Химический факультет МГУ

Телефон: мобильный +7 915 252 85 15

Рабочий +7 495 939 34 40

Электронная почта: kazin@inorg.chem.msu.ru

Подпись Казина Павла Евгеньевича заверяю
и. о. декана Химического факультета МГУ,
профессор, чл.-корр. РАН



Калмыков С.Н.