

УТВЕРЖДАЮ:

Первый проректор
ФГБОУ ВО «МИРЭА – Российский
технологический университет»
Н.И. Прокопов



1 » октября 2018 г.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «МИРЭА – Российский технологический университет» по диссертации Гайнановой Асии Анваровны на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.04 – «Физическая химия» (химические науки)

Диссертация Гайнановой Асии Анваровны на тему **«Наноразмерные низкотемпературные оксиды титана(IV) со структурами η -фазы и анатаза: состав, строение, фотокаталитические, адсорбционные и антимикробные свойства»** выполнена на кафедре физики и химии материалов имени Б.А. Догадкина Физико-технологического института федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «МИРЭА – Российский технологический университет».

В период подготовки диссертации Гайнанова Асия Анваровна являлась очным аспирантом в федеральном государственном бюджетном образовательном учреждении высшего образования «МИРЭА – Российский технологический университет» на кафедре физики и химии материалов имени Б.А. Догадкина Физико-технологического института.

В 2013 году Гайнанова А.А. окончила федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Московский государственный университет тонких химических технологий имени М.В. Ломоносова» по направлению подготовки «Материаловедение и технология новых материалов».

Справка о сдаче кандидатских экзаменов выдана в 2018 году ФГБОУ ВО «МИРЭА – Российский технологический университет».

Научный руководитель – Кузьмичева Галина Михайловна, доктор химических наук, профессор кафедры физики и химии материалов имени Догадкина Б.А. Физико-технологического института ФГБОУ ВО «МИРЭА – Российский технологический университет».

Диссертационная работа Гайнановой А.А. была рассмотрена на совместном заседании кафедры физической химии им. Я.К. Сыркина Института тонких химических технологий имени М.В. Ломоносова и кафедры физики и химии материалов имени Догадкина Б.А. Физико-технологического института (выписка из протокола № 2 заседания кафедры физической химии им. Я.К. Сыркина от 05.09.2018 г.).

ПРИСУТСТВОВАЛИ: кафедра физической химии им. Я.К. Сыркина Института тонких химических технологий имени М.В. Ломоносова; доктор химических наук, профессор Флид В.Р.; доктор химических наук, профессор Шапиро Б.И.; доктор химических наук, профессор Пестов С.М.; доктор химических наук, профессор Бермешев М.В.; кандидат химических наук, доцент Зобнина А.Н.; кандидат химических наук, доцент Морозова Т.А.; кандидат химических наук, доцент Минина Н.Е.; кандидат физико-математических наук, доцент Мельников П.В.; кандидат химических наук, доцент Крылов А.В.; к.х.н., старший научный сотрудник Данюшевский В.Я.; кафедра физики и химии материалов имени Догадкина Б.А. Физико-технологического института: доктор химических наук, профессор Кузьмичева Г.М.; кандидат химических наук, главный специалист Хорт А.М.; кандидат химических наук, старший научный сотрудник Доморошина Е.Н.; младший научный сотрудник Тимаева О.И.; инженер Абрамова Е.Н.; инженер Сафьянова Л.В.; магистрант Мулаков С.П.; кандидат химических наук, старший научный сотрудник Чихачева И.П. (кафедра химии и технологии высокомолекулярных соединений имени С.С. Медведева Института тонких химических технологий имени М.В. Ломоносова); доцент Комова Н.Н. (кафедра физики Института тонких химических технологий имени М.В. Ломоносова); доктор химических наук, профессор Кацман Е.А. (кафедра общей химической технологии Института тонких химических технологий имени М.В. Ломоносова); доктор химических наук, профессор Брук Л.Г. (кафедра общей химической технологии Института тонких химических технологий имени М.В. Ломоносова); доктор химических наук, профессор Калия О.Л. (кафедра общей химической технологии Института тонких химических технологий имени М.В. Ломоносова); доктор химических наук, профессор Савинкина Е.В. (кафедра неорганической химии имени Реформатского А.Н. Института тонких химических технологий имени М.В. Ломоносова); кандидат химических наук, доцент Дорохов А.В (кафедра неорганической химии имени Реформатского А.Н. Института тонких химических технологий имени М.В. Ломоносова).

ПОВЕСТКА ДНЯ: доклад Гайнановой Асии Анваровны по диссертационной работе на тему «Наноразмерные низкотемпературные оксиды титана(IV) со структурами η -фазы и анатаза: состав, строение, фотокаталитические, адсорбционные и антимикробные свойства» на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.04 – Физическая химия (химические науки).

Слушали: доклад Гайнановой Асии Анваровны по диссертационной работе на тему «Наноразмерные низкотемпературные оксиды титана(IV) со структурами η -фазы и анатаза: состав, строение, фотокаталитические, адсорбционные и антимикробные свойства». В своем докладе она изложила основные результаты работы, подчеркнула актуальность исследуемых проблем и их значимость в современных условиях.

В процессе дискуссии были заданы следующие вопросы:

Проф. Брук Л.Г.:

Вопрос: Какие из представленных фаз (анатаз либо η -фаза) проявляют лучшие функциональные (фотокаталитические, адсорбционные и антимикробные) свойства и почему?

Ответ: По фотокаталитическим и адсорбционным свойствам среди номинально чистых образцов выделяются образцы с анатазом, потому что характеризуются большей удельной поверхностью, а среди допированных переходными металлами – образцы, содержащие η -фазу, которые имеют меньшую удельную поверхность, но содержат большее количество поверхностных групп OH. Что касается бактерицидных свойств, то тут выделяются только образцы с η -фазой из-за большего содержания групп OH, воды и ионов с разным формальным зарядом на поверхности наночастиц

Проф. Пестов С.М.:

Вопрос: Соответствует ли Ваша диссертационная работа паспорту специальности «Физическая химия»?

Ответ: Моя диссертация соответствует пунктам 1, 3, 9, 10 и 11 паспорта специальности «Физическая химия».

Проф. Калия О.Л.:

Вопрос: В докладе Вы говорили об адсорбции органического загрязнителя на поверхности фотокатализатора? Как связаны процессы адсорбции и фотокатализа?

Ответ: Адсорбция органического загрязнителя на поверхности наночастиц является первой и лимитирующей стадией фотокаталитического процесса. Сначала происходит адсорбция органической молекулы, а затем фотоокисление ее активными формами кислорода, которые образуются на поверхности фотокатализатора под действием излучения (УФ- либо видимого).

Вопрос: Уверены ли Вы, что выбранное Вами загрязнение разлагается в ходе фотокаталитической реакции? Возможно, что концентрация его уменьшается за счет адсорбции?

Ответ: Были проведены контрольные эксперименты: водный раствор дифеноконазола подвергался облучению УФ, но без добавления фотокатализатора, это первый эксперимент, а второй заключался в проведении фотокаталитической реакции с добавлением фотокатализатора, но без облучения (в темноте). В обоих случаях изменение концентрации дифеноконазола (по данным метода УФ-, видимой спектрофотометрии) не наблюдалось. Таким образом, в нашем случае протекает именно фотокаталитическое разложение дифеноконазола, а не фотохромный эффект. Адсорбция дифеноконазола на поверхности фотокатализатора действительно происходит (как уже было сказано ранее), но значительное уменьшение концентрации его обусловлено фотокаталитическим разложением.

Доцент Дорохов А.В.:

Вопрос: Полученные с разными кислотами образцы с η -фазой отличаются размерами наночастиц. Как Вы можете это объяснить?

Ответ: Вид стабилизирующей кислоты и сила кислоты определяют скорость гидролиза титансодержащих прекурсоров, которая, в свою очередь, оказывает влияние на морфологию и микроструктуру образцов с наноразмерными оксидами титана (IV). Именно поэтому замена серной кислоты на азотную приводит к получению образцов с η -фазой с меньшими размерами наночастиц и с узким распределением их по размерам.

Вопрос: Отличаются ли функциональные свойства этих образцов?

Ответ: Фотокаталитические свойства в реакции разложения дифеноконазола в присутствии монодисперсных образцов с η -фазой лучше, чем в присутствии полидисперсных образцов с η -фазой.

С.н.с. Данюшевский В.И.:

Вопрос: Сколько образца Вы брали для определения его удельной поверхности?

Ответ: Так как для корректного определения удельной поверхности сравнительным методом низкотемпературной сорбцией азота необходимо, чтобы общая площадь образца составляла 40 m^2 и более, мы использовали 8 грамм образца. Но мы также определяли удельную поверхность образцов экспрессным методом БЭТ, где достаточно 0.5 грамма образца.

Проф. Шапиро Б.И.:

Вопрос: Какие радикалы образуются на поверхности фотокатализатора в процессе фотокаталитического разложения органических загрязнителей? Каким методом Вы их определяли?

Ответ: Под действием излучения (УФ- либо видимого) генерируются носители заряда, которые при взаимодействии с водой и кислородом образуют на поверхности фотокатализатора активные формы кислорода (гидроксидные радикалы, пероксидные, надпероксидные и т.д.), способные разложить органическое соединение. Их образование мы подтверждали методом хемилюминесценции с применением люминола.

Доцент Крылов А.В.:

Вопрос: Как Вы объясните присутствие и в структурах, и на поверхности наночастиц η -фазы ионов с разным формальным зарядом? И почему их нет у анатаза?

Ответ: Различие связано с разным соотношением оборванных и замкнутых связей в структуре η -фазы и анатаза и с реакциями окисления-восстановления на поверхности наночастиц.

Вопрос: Каким методом было определено содержание групп OH на поверхности наночастиц?

Ответ: Методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии. Этот метод количественный и качественный.

При обсуждении с оценкой представленной работы выступили:

д.х.н., проф. Флид В.Р., д.х.н., проф. Шапиро Б.И., д.х.н., проф. Пестов С.М., д.х.н., проф. Калия О.Л., д.х.н., проф. Брук Л.Г.

Выступающие дали положительную оценку представленной диссертационной работе, но предложили представить фактический материал в виде таблиц или рисунков для большей наглядности, а также представить (если можно) связь физико-химических характеристик с параметрами свойств в виде зависимостей.

В заключении слово предоставлено руководителю диссертационной работы проф. Кузьмичевой Г.М., которая поблагодарила собравшихся за внимание к работе, вопросы и критические замечания, которые будут учтены как на слайдах презентации доклада Гайнановой А.А., так и в выводах, представленных в автореферате и диссертации.

По итогам обсуждения диссертации «Наноразмерные низкотемпературные оксиды титана(IV) со структурами η -фазы и анатаза: состав, строение, фотокаталитические, адсорбционные и антимикробные свойства» принято следующее заключение:

Диссертация Гайнановой Асии Анваровны является законченной самостоятельной научно-квалификационной работой, **целью** которой является определение специфики состава и строения низкотемпературной наноразмерной η -модификации оксида титана(IV) и установление их роли в реализации свойств как результат сравнения с низкотемпературным наноразмерным анатазом.

Актуальность работы

Уже на протяжении многих десятилетий к наноразмерным диоксидам титана обращено внимание в научных лабораториях мира и производственных структурах. Повышенный интерес к этим объектам стал появляться после обнаружения у них высокой фотокаталитической активности, позволяющей реализовать процессы, результатом которых являются нетоксичные продукты.

Как показали многочисленные исследования, наноразмерный TiO_2 со структурой анатаза с практической точки зрения более предпочтителен среди 12-ти его полиморфов из-за проявления более высоких параметров свойств по сравнению с другими широко известными модификациями со структурами рутила и брукита. Анатаз обладает фотокаталитической активностью в УФ-части солнечного света, характеризуется высокой химической стабильностью, низкой стоимостью, относительно нетоксичен и в связи с этим перспективен для создания солнечных фотоэлементов и фотокатализаторов, активных в видимой области спектра, и адсорбентов. Кроме того, он находит применение в микроэлектронике, фармакологии (создание лекарственных средств нового поколения, в частности, в области онкологии), антимикробной терапии и пр.

Синтезированная только в наноразмерном виде η -модификация оксида титана(IV) по адсорбционным свойствам значительно превосходит наноразмерный анатаз, который появляется на следующей стадии синтеза, и проявляет фотокаталитическую активность в широком интервале pH: при значениях pH>7 скорость реакции разложения органических красителей под действием УФ-облучения на порядок выше, по сравнению с фотокатализаторами на основе других полиморфов диоксида титана. Необходимо отметить, что « η - TiO_2 » лишь формула, реальный состав ее неизвестен, а строение лишь предполагается. В связи с тем, что функциональные характеристики любого вещества зависят от состава (в широком смысле) и структуры (кристаллической, микроструктуры, электронной), которые для нанокристаллических объектов в значительной степени определяются условиями синтеза, установление фундаментальной связи состав – строение – (размерность–самоорганизация) – условия получения – свойства с дальнейшим направленным созданием материала с требуемыми параметрами в настоящее время для η -модификации не представляется возможным.

Научная новизна работы состоит в следующем:

В результате проведенной работы впервые:

1. Установлены области существования наноразмерной η -фазы в зависимости от температуры и длительности гидролиза, вида стабилизирующей кислоты и мольного соотношения кислота:Ti^{IV} в реакционной смеси, а также пределы ее устойчивости в координатах температура отжига – продолжительность отжига.

2. Определены составы поверхности наночастиц, образцов с η -фазой и самой η -фазы, предложено ее строение, найдено «капсулирование» η -фазы в наночастицах анатаза, выявлено влияние температуры, длительности гидролиза и отжига на соотношение анатаз: η -фаза в образцах.

3. Показана возможность применения наноразмерной η -фазы в качестве антимикробного агента в отношении бактерий *Staphylococcus aureus*, *Staphylococcus epidermidis* и *Bacillus antracoides* (в темноте), как фотокатализатора для разложения реальных органических загрязнителей (*дифеноконазол, тиаметоксам*) под действием УФ-излучения и адсорбента для извлечения анионов P(V), As(V), Se(VI) из водных сред.

4. Получены образцы с dopированной переходными металлами (V⁴⁺, Ni²⁺, Fe³⁺, Ag⁺) η -фазой, проявляющие фотокаталитические свойства под действием видимого света в реакции фотоокисления фунгицида *дифеноконазола*.

5. Синтезированы нанокомпозиты на основе алюмосиликатных цеолитов (BETA, Y, MOR и ZSM-5 с разным цеолитным модулем) с dopированными переходными металлами (M=V⁴⁺, Ni²⁺, Ag⁺) анатазом и η -фазой с фотокаталитическими, адсорбционными и антимикробными синергетическими свойствами.

Практическая значимость работы. По результатам диссертационной работы получено 2 патента на изобретение по получению образцов с η -модификацией как номинально чистой, так и dopированной ванадием, и 3 свидетельства о государственной регистрации программ для ЭВМ. Синтезированные нанокомпозиты с оксидами титана(IV) могут служить основой для новых фотокатализаторов разложения реальных органических загрязнителей под действием УФ- и видимого излучения и адсорбентов для очистки водных систем ограниченного объема от ионов P(V), As(V), Se(VI) (матрица цеолиты), антимикробных препаратов (матрицы цеолиты и полистирольные микросфера) и новых материалов с улучшенными деформационно-прочностными характеристиками (матрица бутадиен-нитрильный каучук). Отдельные главы диссертационной работы используются в курсах лекций «Дифракционные методы исследования» и «Кристаллохимия», а результаты изучения η -фазы могут рассматриваться как справочные.

Соответствие диссертации требованиям, установленным п. 14 Положения о присуждении ученых степеней

Диссертация и автореферат прошли на наличие неправомерных заимствований в системе «Руконтекст».

Оценка оригинальности:

Диссертация – 93.1 %

Автореферат – 94.4 %

Личное участие соискателя

Вклад автора в диссертационную работу состоит в непосредственном участии в постановке целей и задач исследования, проведении синтеза и характеризации всех образцов, обобщении результатов исследований, в написании статей и представлении докладов на конференциях.

Степень достоверности результатов проведенных исследований

Достоверность результатов обеспечена получением более 300 образцов, использованием комплекса современных методов диагностики, оценкой погрешности измерений и расчетов, воспроизводимостью и самосогласованностью результатов экспериментов.

Полнота изложения материалов диссертации

Основные научные результаты, полученные по итогам выполнения диссертационной работы, отражены в 13 статьях в международных и российских журналах, из них 12 входят в перечень ВАК, 10 статей – в базу Scopus и 7 – в Web of Science. Результаты работы прошли апробацию на всероссийских и международных конференциях, опубликовано 7 докладов в виде тезисов.

Работа выполнена при поддержке грантов РФФИ (проекты №10-03-00160а, № 13-03-00367 и № 15-03-01289), ФЦП (гос. контракты № 14.B37.21.1621, №12208.1007999.13.005) и госконтрактами Министерства образования и науки Российской Федерации (Соглашение № 4.745.2014/К и № 4.1069.2017/ПЧ).

Получена медаль Российской академии наук за работу «Разработка универсального материала с фотокаталитическими и адсорбционными свойствами на основе наноразмерных модификаций диоксида титана» (2015 г.) и золотая медаль XIX Московского международного салона изобретений и инновационных технологий «Архимед-2016» за разработку «Материалы на основе цеолитов с функциональными наночастицами оксидов титана(IV) с фотокаталитическими, адсорбционными и бактерицидными свойствами» (2016 г.).

Научная специальность

Диссертационная работа Гайнановой А.А. соответствует паспорту специальности 02.00.04 – Физическая химия в соответствии с формуляром специальности в области исследований по **п. 1** (Экспериментальное определение и расчет параметров строения молекул и пространственной структуры веществ), **п. 3** (Определение термодинамических характеристик процессов на поверхности, установление закономерностей адсорбции на границе раздела фаз и формирования активных центров на таких поверхностях), **п. 9** (Элементарные реакции с участием активных частиц), **п. 10** (Связь реакционной способности реагентов с их строением и условиями осуществления химической реакции) и **п. 11** (Физико-химические основы процессов химической технологии).

Оценка диссертационной работы

Диссертационная работа соответствует требованиям п.п. 9, 14 Положения о присуждении ученых степеней Правительства Российской Федерации и является научно-квалификационной работой, в которой представлены результаты синтеза, диагностики состава, строения (объема и поверхности) и изучения свойств номинально чистой и допированной переходными металлами η -модификации, а также композитов с ее

участием на основе неорганических цеолитов и органических полимеров (полистирол и бутадиен-нитрильный каучук), имеющих важное научное и прикладное значение для физической химии и материаловедения нанообъектов.

Постановили:

Диссертация «Наноразмерные низкотемпературные оксиды титана(IV) со структурами η -фазы и анатаза: состав, строение, фотокаталитические, адсорбционные и антимикробные свойства» Гайнановой А.А. рекомендуется к защите на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.04 – Физическая химия (химические науки).

Заключение принято на совместном заседании кафедры физической химии им. Я.К. Сыркина Института тонких химических технологий имени М.В. Ломоносова и кафедры физики и химии материалов имени Догадкина Б.А. Физико-технологического института (МИРЭА – Российский технологический университет)

Присутствовало на заседании 24 чел. Результаты голосования: «за» - 24 чел., «против» - нет, «воздержалось» - нет, протокол № 2 от **«5» сентября 2018 г.**

Заведующий кафедрой физической химии
им. Я.К. Сыркина,
доктор химических наук, профессор

В.Р. Флид

Заведующий кафедрой физики и химии
материалов имени Догадкина Б.А.,
доктор технических наук, доцент

С.В. Резниченко