

“УТВЕРЖДАЮ”

Директор Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института химической физики им. Н.Н.Семенова



Российской академии наук

Профессор, д.х.н. В. А. Надточенко

2018 г.

ОТЗЫВ ВЕДУЩЕЙ ОРГАНИЗАЦИИ

на диссертационную работу 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

Рассмотрев и обсудив диссертационную работу 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 в соответствии с п. 9 «Положения о порядке присуждения ученых степеней и званий», отмечаем следующее:

Актуальность темы диссертационной работы

Диоксид титана и композитные материалы на его основе представляют большой научный и практический интерес с точки зрения их уникальных свойств и, соответственно, с точки зрения возможности их применения в различных областях, в частности, в качестве носителей для катализаторов, фотокатализаторов, адсорбентов, а также в качестве препаратов, обладающих антимикробными свойствами. В последнее время особый

интерес исследователей представляют наноразмерные оксиды титана, использование которых для синтеза новых перспективных композитных материалов, обладающих уникальными свойствами, несомненно, является актуальной задачей.

Решению этой задачи и посвящена диссертационная работа А.А. Гайнановой, в которой автором синтезирован и исследован широкий круг соединений на основе наноразмерных низкотемпературных оксидов титана (IV) со структурами η -фазы и анатаза.

Структура и содержание работы

Диссертационная работа А. А. Гайнановой изложена на 129 листах машинописного текста, содержит 68 рисунков, 24 таблицы и состоит из введения, 5 глав, включая литературный обзор, экспериментальной части, глав с описанием и обсуждением результатов собственных исследований, выводов, приложения и списка цитируемой литературы, насчитывающего 141 ссылку. Представленный текст диссертации логично структурирован и содержит большой и удобный для анализа иллюстрационный материал в виде таблиц, схем, рисунков.

Литературный обзор имеет самостоятельное значение. Он, несмотря на небольшой объем, содержит анализ основных литературных данных по методам получения, физико-химическим и функциональным свойствам η -модификации оксида титана (IV). Последняя часть обзора охватывает данные по фотокatalитической активности соединений на основе η -модификации, в частности, допированных марганцем. Следует отметить, что в разделах диссертационной работы, посвященных обсуждению результатов исследования фотокатализических, адсорбционных и антимикробных свойств η -фазы и анатаза, в том числе модифицированных ионами переходных металлов, а также композитных материалов на их основе, приводятся литературные данные, имеющие отношение к проведенным диссидентом исследованиям. Таким образом, представленный литературный

обзор с учетом цитированных литературных данных в других разделах диссертационной работы можно считать достаточно подробным и позволяющим адекватно оценить степень развития области, к которой относится диссертационная работа, а также сделать вывод о новизне и значимости полученных в ней результатов.

В экспериментальной части автором подробно описаны все методики получения образцов, представлена схема синтеза наноразмерных порошкообразных оксидов титана (IV), четко прописаны методы характеризации синтезированных образцов, условия исследования их фотокаталитических, адсорбционных и антимикробных свойств. Важно отметить высокий уровень постановки экспериментальной части и предложенных подходов к исследованию физико-химических свойств образцов, что обеспечивает достоверность полученных результатов.

В главах 3-5 приведены результаты исследования физико-химических и функциональных свойств наноразмерных низкотемпературных оксидов титана (IV), допированных переходными металлами наноразмерных низкотемпературных оксидов титана (IV) и нанокомпозитов с наноразмерными модификациями оксида титана (IV), соответственно.

В частности, в главе 3 приведены данные исследования более 100 синтезированных образцов, которые по данным рентгенофазового анализа представляли собой как индивидуальные η -фазу и фазу анатаза, так и их смеси различного состава. Было показано, что с повышением температуры отжига, наблюдается последовательное превращение η -фазы в аморфный диоксид титана структуры анатаза, а при температурах выше 800 ° С наблюдается образование фазы со структурой рутила. При исследовании фотокаталитической активности образцов было установлено, что скорость фотодеградации дифеноконазола в общем случае пропорциональна содержанию η -фазы в образцах, содержащих также фазу анатаза, хотя образец, содержащий только η -фазу, обладает несколько меньшей активностью по сравнению с образцом, содержащим 72 % η -фазы и 28%

антаза. Показано также, что антимикробная активность синтезированных образцов определяется составом поверхности наночастиц, размером кристаллитов и типом бактерий и не зависит от удельной поверхности образцов.

Глава 4 содержит результаты исследования образцов η -фазы и антаза, модифицированных добавками переходных металлов. Было установлено, что наибольшей активностью обладает образец, содержащий η -фазу и антаз, допированный ионами ванадия (4+).

В главе 5 изложены результаты исследования функциональных свойств нанокомпозитов с наноразмерными модификациями оксидов титана (IV). В частности, было показано, что наибольшую фотокаталитическую активность проявляют нанокомпозиты на основе наноразмерного оксида титана, допированного никелем и цеолита ВЕТА. Получен также ряд интересных данных по антимикробной активности синтезированных композитов.

В целом можно отметить, что выводы по работе четко сформулированы, хорошо обоснованы и отражают большой объем проведенной диссертантом работы.

По теме диссертации автором опубликовано 13 статей в отечественных и зарубежных журналах, получено 5 патентов и свидетельств о государственной регистрации. Основные результаты диссертационной работы были доложены на 7 российских и международных научных конференциях. Содержание публикаций в полной мере соответствует содержанию диссертационной работы.

Автореферат представляет собой сжатое изложение результатов диссертационной работы Гайнановой А.А. и полностью соответствует содержанию диссертации.

Научная новизна, теоретическая и практическая значимость

Новизна работы заключается в разработке новых и универсальных методик получения наноразмерных низкотемпературных оксидов титана (IV) со структурами η -фазы и антаза, а также композитных материалов на их

основе с использованием в качестве матриц цеолитов и полимеров. Определены условия существования η -фазы в зависимости от температуры и продолжительности процесса гидролиза, типа стабилизирующей кислоты и состава реакционной смеси. Определены пределы устойчивости η -фазы в координатах температура – продолжительность отжига. Определен состав и строение образцов с η -фазой, а также обнаружен эффект «инкапсулирования» η -фазы в наночастицы анатаза. Синтезированы образцы с dopированной переходными металлами η -фазой, а также нанокомпозиты на основе алюмосиликатных цеолитов различной пористости, dopированных ванадием, никелем и серебром. Показана возможность использования η -фазы и соединений на ее основе в качестве эффективных катализаторов деградации ряда органических соединений при облучении УФ и видимым светом. Показана эффективность данных композиционных материалов в качестве бактерицидных препаратов.

Практическая ценность диссертационной работы А.А. Гайнановой подтверждена получением 2 патентов по синтезу образцов η -фазы и η -фазы, dopированной ванадием, и 3 свидетельств о государственной регистрации. Кроме этого, синтезированные нанокомпозитные материалы могут служить основой для фотокатализаторов очистки водных сред от органических загрязнителей, antimикробных препаратов.

Обоснованность и достоверность выводов

Выводы из диссертационной работы, приведенные в заключении, полностью соответствуют полученным результатам, являются обоснованными и отражают основные результаты проведенного исследования. Состав и характеристики более 300 синтезированных образцов подтверждены использованием комплекса физико-химических методов исследования (РФА, РФЭС, ИК, РСМА, СЭМ, ЭПР, ПТЭМ ВР и др.).

Замечания по работе

В качестве замечаний можно отметить ряд неудачных выражений.

1. Например, на стр.6 во Введении выражение: - «...наноразмерный TiO₂ со структурой анатаза с практической точки зрения более предпочтителен среди 12-ти его полиморфов из-за проявления более высоких параметров свойств по сравнению.....».

2. Например, на стр. 6 в том же самом разделе - фраза, касающееся цели работы: - «..определение специфики состава и строения наноразмерной низкотемпературной η -модификации оксида титана (IV) и установлении их роли в реализации свойств как результат сравнения с низкотемпературным наноразмерным анатазом...»

3. На стр.36 указано, что «в образце 1, согласно данным рентгеноспектрального микроанализа, примерно равное содержание атомов кислорода и титана (табл.5)». Однако в таблице указаны не атомные, а массовые доли титана и кислорода в диокside титана, что в большей степени соответствует стехиометрии диоксида титана.

4. В таблице 8, стр. 64 в последней строке, где приведены данные о составе поверхности наночастиц, не указаны единицы измерения.

5. На стр.71 утверждается, что на поверхности наночастиц присутствуют ионы титана с разными формальными зарядами Ti (4+) и Ti (3+) в соотношении 3:2, что кажется странным, если учесть, что автору не удалось зарегистрировать методом ЭПР парамагнитные центры Ti (3+) и V (4+), ссылаясь на малую чувствительность метода ЭПР, хотя при таких высоких концентрациях ионов Ti (3+) и V (4+) чувствительности метода ЭПР вполне достаточно. Там же в качестве парамагнитных ионов почему-то указаны диамагнитные ионы V (5+).

6. Представленные на рис.52 зависимости константы скорости реакции фотоокисления дифеноконазола от фазового состава, размера частиц и т.д. следовало бы, по нашему мнению, представить в виде таблицы, учитывая сильный разброс данных.

7. На стр. 74 не указана методика приготовления нанокомпозитов НОТ: М/цеолит, а указана только методика их допирования ионами ванадия, никеля и серебра.

В целом, однако, указанные замечания относятся скорее к оформлению и не затрагивают существа диссертационной работы Гайнановой А.А. и не снижают ее общую высокую положительную оценку.

Автор выполнил значительное по объему оригинальное исследование. Полученные результаты детально проанализированы и обобщены.

Заключение по работе

Таким образом, диссертационная работа А.А. Гайнановой по поставленным задачам, уровню их решения и научной новизне полученных результатов полностью соответствует требованиям ВАК РФ, предъявляемым к кандидатским диссертациям (п. 9 "Положения о порядке присуждения ученых степеней", утвержденного постановлением Правительства РФ от 24 сентября 2013 г. № 842), а ее автор, Гайнанова Асия Анваровна, заслуживает присуждения ей ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.04 — Физическая химия.

Ф.И.О. составителя:

 д.х.н., профессор, Корчак В.Н.

Почтовый адрес:

119991, г. Москва, ул. Косыгина, 4

Телефон:

+7 910 402 51 40

Адрес электронной почты:

korchak@chph.ras.ru

Наименование организации:

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт химической физики им. Н. Н. Семенова Российской академии наук

Должность:

Зав. лабораторией гетерогенного катализа

Подпись Корчака В.Н. заверяю

Ученый секретарь
ИХФ РАН

14.12.2018 г.

 к.х.н. Стрекова Л.Н.



/