

## ОТЗЫВ ОФИЦИАЛЬНОГО ОППОНЕНТА

на диссертационную работу Шмелева Александра Александровича  
«Адсорбционные и фотокаталитические свойства диоксида титана,  
допированного редкоземельными металлами», представленную на соискание  
ученой степени кандидата химических наук  
по специальности 1.4.4. Физическая химия.

Диссертация Шмелева Александра Александровича посвящена решению **актуальной задачи** - исследованию адсорбционных и фотокаталитических свойств диоксида титана, допированного редкоземельными металлами, в видимой области спектра с целью возможности их использования для окисления ароматических соединений и красителей. В настоящее время адсорбционные и фотокаталитические свойства диоксида титана находят все более широкое применение для очистки воды и воздуха от различных органических загрязнителей.

Фотокаталитические свойства обычного диоксида титана проявляются при воздействии ультрафиолетового излучения. Актуальной задачей является расширение области спектра поглощения диоксида титана с целью повышения его фотокаталитических свойств за счет использования энергии, поглощаемой в видимой области света. Перспективным методом увеличения области поглощения является допирование диоксида титана металлами, в частности редкоземельными, что позволяет увеличить его фотокаталитическую активность.

**Научная новизна** работы заключается в получении новых фотокатализаторов на основе мезопористого диоксида титана, допированного лантаном, тербием и диспрозием, и изучении их текстурных, морфологических и оптических свойств. В работе изучена адсорбция метилового оранжевого, ализаринового красного С, бензола, м- и о-ксилолов на полученных катализаторах и фотокаталитические свойства образцов мезопористого недопированного и допированного диоксида титана в реакции фотоокисления метилового оранжевого, ализаринового красного С, м- и о-

ксилолов. Изучено влияние природы и концентрации металла-допанта, на эффективность процессов фотокатализа.

**Практическая значимость работы** заключается в оценке фотокаталитической эффективности мезопористого диоксида титана, допированного диспрозием, лантаном и тербием, в процессе окисления метилового оранжевого, ализаринового красного С, и ароматических углеводородов.

Автором проделана большая экспериментальная работа с использованием современных физико-химических методов исследования. Достоверность полученных результатов связана с использованием комплекса современных сертифицированных физико-химических методов исследования, тщательной статистической обработкой и высокой воспроизводимостью полученных экспериментальных данных.

По теме диссертации Шмелевым А.А. опубликовано 12 научных работ, из них 3 статьи в изданиях, рекомендуемых ВАК РФ для публикации при защите диссертационных работ по специальности 1.4.4.

**Краткая характеристика основного содержания диссертации.** Диссертация Шмелева А.А. состоит из введения, обзора литературы, экспериментальной части, обсуждения результатов, заключения, списка используемых источников, включающего 159 наименований. Работа изложена на 121 странице машинописного текста, содержит 59 рисунков и 10 таблиц.

**Во введении** дается обоснование актуальности проведенного исследования, описаны научная новизна, практическая и теоретическая значимость полученных результатов, методология и методы исследования, сформулированы цель и задачи исследования, а также выдвинуты положения, выносимые на защиту.

**В первой главе** представлен аналитический обзор литературы по теме диссертации. В большом по объему обзоре, изложенном на 46 страницах текста и включающем 144 ссылки, рассмотрены основные виды

загрязнителей водных объектов и фотокатализаторы, применяемые для очистки водных сред от этих загрязнителей. Приведены основные методы получения диоксида титана и физико-химические методы, используемые для его характеристики. Рассмотрены материалы полученные допированием диоксида титана и проявляющие фотокаталитические свойства.

Автором проанализировано значительное количество литературных источников, в том числе тех, которые опубликованы в последние годы. Материал изложен логично и четко. На основании проведенного анализа литературных источников сформулирована цель диссертационной работы.

**Во второй главе** представлена информация по объектам исследования. Описаны методики синтеза мезопористого диоксида титана, а также диоксида титана, допированного различными количествами диспрозия, лантана и тербия. Приведены параметры исследования полученных образцов физико-химическими методами. Описаны методики изучения адсорбционных и фотокаталитических свойств синтезированных материалов.

**В третьей главе** приведены данные исследований текстурных и морфологических характеристик синтезированных образцов методами сканирующей электронной микроскопии, низкотемпературной адсорбции-десорбции азота, рентгенофлуоресцентного анализа, спектроскопии диффузного отражения в УФ и видимой областях и рентгенофазового анализа. Выявлено, что все синтезированные образцы состоят из агрегатов частиц неправильной формы. С увеличением количества допантов структура образцов становится более рыхлой и аморфной. Методом рентгенофазового анализа также показано, что образцы недопированного диоксида титана и диоксида титана, допированного различным количеством диспрозия и лантана, и содержащего 2,2 масс.% тербия, соответствуют структуре типа анатаза.

Методом низкотемпературной адсорбции-десорбции азота показано, что для всех синтезированных образцов диоксида титана на их изотермах характерно наличие петель гистерезиса, что свидетельствует о том, что все

образцы являются мезопористыми материалами. Установлено, что удельная площадь поверхности всех допированных образцов увеличивается по сравнению с недопированным диоксидом титана. При этом, образцы, допированные диспрозием обладают наибольшими удельными площадями поверхности, по сравнению с образцами, допированными аналогичными количествами лантана и тербия.

Наличие редкоземельных элементов в допированных образцах подтверждено методом рентгенофлуоресцентного анализа.

**В четвертой главе** изучены адсорбционные свойства полученных материалов на примере адсорбции метилового оранжевого, ализаринового красного С, бензола м- и о-ксилолов в темноте.

Установлено, что самые слабые адсорбционные свойства проявляет недопированный  $TiO_2$ . Для бензола, м- и о-ксилолов самую высокую адсорбционную активность проявляют образцы диоксида титана, допированные 2,2 и 9,5 масс.% диспрозия.

Показано, что метиловый оранжевый и ализариновый красный С лучше всего адсорбировались на образце диоксида титана, допированного лантаном в количестве 2,2 масс.%, в этом случае адсорбция метилового оранжевого через 3 часа составила 66%, ализариновый красный С полностью адсорбировался из его водного раствора через 2 часа.

**В пятой главе** изучены фотокаталитические свойства синтезированных материалов на примере реакций окисления ализаринового красного С, метилового оранжевого, м- и о-ксилолов. Проведен сравнительный анализ фотокаталитической активности полученных катализаторов и обсуждено влияние на нее допанта. Показано, что допирование структуры диоксида титана диспрозием, лантаном и тербием позволило увеличить фотокаталитическую активность образцов в исследованных реакциях по сравнению с недопированным.

Влияние допантов на фотокаталитическую активность полученных материалов было рассмотрено на примере реакций окисления метилового

оранжевого и ализаринового красного С на катализаторах, допированных лантаном, тербием и диспрозием в количестве 9,5 масс.%. Установлено, что ализариновый красный С окисляется полностью на всех рассмотренных образцах через 2 часа от начала реакции. Самую высокую эффективность при окислении метилового оранжевого показали образцы, допированные диспрозием и лантаном.

**Заключение** по диссертационной работе полностью отражает основные полученные результаты исследования. Диссертация написана четким и понятным языком. В автореферате достаточно полно отражено основное содержание диссертационной работы.

Тем не менее по существу работы имеются следующие замечания:

1. В работе отсутствует обоснование выбора диспрозия, тербия и лантана в качестве допантов. В частности, из литературного обзора (стр. 51, рисунок 19, ссылка [128] и соответствующий текст) следует, что диоксид титана, допированный лантаном, проявляет самую низкую фотокаталитическую активность по сравнению с образцами диоксида титана, допированными другими РЗЭ.
2. Также отсутствует обоснование выбора модельных соединений для проведения фотокаталитических экспериментов, например, изомеров ксилолов. Возможно, с целью полноценного сравнения полученных результатов с литературными данными следовало бы выбрать модельные соединения, аналогичные использованным в подобных исследованиях других авторов.
3. В работе в качестве источника излучения/света при проведении фотокаталитического окисления модельных соединений использовали “люминесцентные лампы белого света Camelion FT5 13W/33 Cool Light 4200K” с указанием диапазона длин волн спектра излучаемого света как 400 – 700 нм. Однако, спектр люминесцентной лампы не является сплошным, а скорее с определенным набором узких спектральных линий испускания. Далеко не факт, что длины волн этих линий испускания будут полностью или

частично совпадать с узкими линиями в спектрах поглощения РЗЭ, использованных в работе в качестве допантов. Следовало бы проверить соответствие спектров испускания и поглощения.

4. Кинетика адсорбции и фотокаталитического окисления достаточно невысокие – вплоть до 2-3 часов до достижения максимальных значений. С чем связано это и насколько такие медленные процессы могут ограничить широкое применение предлагаемых фотокатализаторов? Имеются ли возможности ускорения этих процессов?

5. Таблица 5. Измеренные значения диаметра пор различных образцов диоксида титана приведены с точностью до пикометров. Вряд ли такая точность возможна при использовании метода низкотемпературной адсорбции азота.

6. Подпись к рисунку 38 совпадает с таковой для рисунка 37, хотя на рисунках представлены совершенно разные зависимости.

Следует подчеркнуть, что приведенные выше замечания в основном носят дискуссионный или рекомендательный характер и не снижают общей положительной оценки выполненной диссертационной работы.

Диссертационная работа Шмелева Александра Александровича «Адсорбционные и фотокаталитические свойства диоксида титана, допированного редкоземельными металлами», представленная на соискание ученой степени кандидата химических наук, является законченным научным исследованием. Содержание диссертации соответствует содержанию опубликованных работ. Тема диссертации соответствует научной специальности 1.4.4 – Физическая химия.

На основании изложенного выше, считаю, что диссертационная работа Шмелева Александра Александровича «Адсорбционные и фотокаталитические свойства диоксида титана, допированного редкоземельными металлами» по своей актуальности, новизне, практической значимости, объему полученных результатов полностью соответствует пунктам 9-11, 13, 14 «Положения о порядке присуждении ученых степеней»,



утвержденного постановлением Правительства Российской Федерации от 24 сентября 2013 года № 842 предъявляемым ВАК к кандидатским диссертациям, а соискатель заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.4 - Физическая химия.

Официальный оппонент  
Нестеренко Павел Николаевич



«23» декабря 2022 г.

доктор химических наук (02.00.02 – Аналитическая химия), профессор (02.00.02 – Аналитическая химия), ведущий научный сотрудник, кафедра физической химии, химический факультет, Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Московский государственный университет имени М. В. Ломоносова» (МГУ)

E-mail: p.nesterenko@phys.chem.msu.ru,

тел.: +74959394357.

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Московский государственный университет имени М. В. Ломоносова»

119991, Россия, г. Москва, ГСП-1, Ленинские горы, д. 1, с. 3

E-mail: info@rector.msu.ru;

тел.: +74959391000

Сайт организации: <https://www.msu.ru>



Подпись Нестеренко Павла Николаевича

заверяю,

начальник отдела делопроизводства

химического факультета МГУ

М П \_\_\_\_\_ / Н.С. Ларионова

« \_\_\_\_ » \_\_\_\_\_ 2022 г.