

Проректор по научной работе  
ФГБОУ ВО «Уфимский  
университет науки и технологий»,  
д.ф. - м.н., профессор  
С.А. Мустафина  
\_\_\_\_\_ 2022 г.



## ОТЗЫВ

### ведущей организации

Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Уфимский университет науки и технологий»

на диссертационную работу Александра Александровича Шмелева «Адсорбционные и фотокаталитические свойства диоксида титана, допированного редкоземельными металлами»,

представленную на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.4. Физическая химия

Рассмотрев и обсудив диссертационную работу А.А. Шмелева, «Адсорбционные и фотокаталитические свойства диоксида титана, допированного редкоземельными металлами», отмечаем следующее:

#### **Актуальность работы**

Диссертационная работа Шмелева А.А. посвящена синтезу материалов на основе мезопористого диоксида титана и диоксида титана, допированного ионами редкоземельных металлов, изучению их адсорбционных и фотокаталитических свойств, возможности применения их для проблем водоочистки.

Диоксид титана ( $\text{TiO}_2$ ) является одним из перспективных продуктов химической промышленности из-за низкой токсичности, фотокоррозионной устойчивости, невысокой стоимости и каталитической активности.

В настоящее время большое количество научных публикаций посвящено синтезу и изучению свойств материалов на основе диоксида титана (сорбентов, носителей, катализаторов), обладающих широким спектром свойств, необходимых для применения в различных областях науки и промышленности. Несмотря на это, современные темпы технологического развития, недостаточная эффективность применяемых в промышленности сорбентов и катализаторов, требуют поиска экономичных и экологически безопасных методов синтеза материалов на основе  $\text{TiO}_2$ , характеризующихся несложным масштабированием, позволяющими производить материалы с заданными

характеристиками.

Одним из способов увеличения поверхностной активности, изменения спектра поглощения диоксида титана (смещения его в область видимого излучения) является модифицирование (допирование) исходного  $\text{TiO}_2$  соединениями металлов, в частности, переходных.

Все вышеуказанное определяет **актуальность** проведенных исследований, направленных на получение материалов на основе мезопористого диоксида титана и  $\text{TiO}_2$ , допированного ионами редкоземельных металлов, и изучение сорбционных и фотокалитических свойств полученных материалов по отношению к ряду органических красителей, бензолу, м- и о-ксилолу.

### **Структура и содержание диссертационной работы и автореферата**

По структуре и содержанию диссертация и автореферат к диссертации характеризуются логической связностью и единством.

Диссертационная работа состоит из введения, обзора литературы, экспериментальной части, обсуждения результатов, выводов, списка цитируемой литературы, включающего 159 источников. Материал диссертации изложен на 121 странице машинописного текста, содержит 59 рисунков и 10 таблиц.

Во введении приведены актуальность работы, научная новизна и ее практическая и теоретическая значимость, методология и методы исследования, сформулированы цель и задачи исследования, а также выдвинуты положения, выносимые на защиту.

**В первой главе** приведен обзор литературных источников, представлена информация по основным фотокатализаторам, которые применяются для очистки водных объектов от наличия токсикантов, проанализированы основные способы получения диоксида титана, рассмотрены физико-химические свойства материалов на основе диоксида титана.

**Во второй главе** описаны объекты и методы исследования. Представлены методики синтеза мезопористого диоксида титана, а также  $\text{TiO}_2$ , допированного ионами редкоземельных металлов.

Синтез образцов мезопористого диоксида титана, в том числе, допированного ионами редкоземельных металлов, проведен вариантом золь-гель метода - темплатным синтезом. В качестве структурообразующего агента (темплата) использован цетилтриметиламмоний бромид (ЦТАБ).

**В третьей главе** приведены данные исследований текстурных и морфологических характеристик синтезированных образцов. Полученные образцы исследованы методами сканирующей электронной микроскопии (СЭМ), низкотемпературной адсорбции-десорбции азота, рентгенофлуоресцентного анализа (XRF), спектроскопии диффузного отражения в УФ и видимой областях и рентгенофазового анализа (XRD).

Выявлено, что синтезированные образцы диоксида титана представляют

собой мезопористые материалы, рассчитан размер кристаллитов, параметры элементарной ячейки, рассчитана удельная площадь поверхности образцов синтезированных материалов, а также объем и эффективный диаметр пор материалов.

Показано, что допирование ионами редкоземельных металлов полученного мезопористого  $\text{TiO}_2$  приводит к изменению структуры исходных образцов, уменьшению размера кристаллитов исходного образца диоксида титана.

Установлено, что в допирование образцов  $\text{TiO}_2$  ионами редкоземельных металлов, в частности, диспрозия (III) в определенном количестве, приводит к увеличению интенсивности поглощения в видимом диапазоне света по сравнению с недопированным образцом диоксида титана.

**В четвертой главе** приведены результаты исследования адсорбционных свойств полученных материалов на примере адсорбции метилового оранжевого, ализаринового красного С, бензола, м- и о-ксилолов.

Установлено, что  $\text{TiO}_2$ , допированный ионами редкоземельных металлов, обладает большей сорбционной эффективностью по сравнению с исходным полученным образцом диоксида титана. Показано влияние высокой удельной поверхности, большого объема пор диоксида титана, допированного ионами редкоземельных металлов, на сорбцию органических красителей, бензола, м- и о-ксилолов. Установлено, что сорбция указанных органических веществ частицами образцов  $\text{TiO}_2$  зависит от природы сорбатов.

**В пятой главе** изучены фотокаталитические свойства синтезированных материалов на примере реакций фотоокисления ализаринового красного С, метилового оранжевого, м- и о-ксилолов. Проведен сравнительный анализ фотокаталитической активности полученных катализаторов и обсуждено влияние на нее допанта.

Показано, что допированные ионами редкоземельных металлов образцы  $\text{TiO}_2$  характеризуются высокой фотокаталитической активностью по отношению к вышеуказанным органическим веществам, при этом фотокаталитическая активность образцов  $\text{TiO}_2$  зависит от природы, строения изученных органических веществ, природы и количества конкретного допанта – иона редкоземельного металла при допировании исходного диоксида титана.

Приведенные в работе **выводы аргументированы**, работа хорошо оформлена. Диссертационная работа Шмелева А.А. представляется законченным исследованием, выполненном на высоком научном уровне.

Автореферат по содержанию соответствует диссертации, и содержит все **основные положения и выводы**.

### **Новизна исследований и полученных результатов**

Диссертационная работа Шмелева А.А. отличается научной новизной и является научно-квалификационной работой, в которой содержится решение научной задачи, имеющей значение для физической химии и для

развития страны.

В диссертации получены следующие результаты, которые могут быть квалифицированы как обладающие научной новизной.

1. Разработана методика синтеза мезопористого  $\text{TiO}_2$ , а также методика его допирования лантаном(III), диспрозием(III) и тербием(III);

2. Исследованы морфологические и текстурные характеристики мезопористого  $\text{TiO}_2$  и  $\text{TiO}_2$ , допированного лантаном(III), диспрозием(III) и тербием(III);

3. Установлена высокая адсорбционная активность  $\text{TiO}_2$ , допированного  $\text{La(III)}$ ,  $\text{Dy(III)}$  и  $\text{Tb(III)}$  по отношению к метиловому оранжевому, ализариновому красному С, бензолу, м- и о-ксилолам.

4. Исследованы фотокаталитические свойства образцов мезопористого недопированного и допированного лантаном(III), диспрозием(III) и тербием(III) диоксида титана в реакции фотоокисления метилового оранжевого, ализаринового красного С, м- и о-ксилолов;

5. Определено влияние иона металла-допанта, содержащегося на поверхности катализатора, на эффективность процессов фотокатализа.

#### **Значимость для науки и практики**

Значимость результатов для науки определяется тем, что результаты исследований Шмелева А.А. могут быть полезными для исследователей в области разработки способов синтеза высокодисперсных частиц, обладающих высокой поверхностной активностью: автором разработана методика синтеза мезопористого  $\text{TiO}_2$ , а также методика его допирования лантаном(III), диспрозием(III) и тербием(III); изучены их текстурные и морфологические характеристики.

С практической точки зрения важно, что полученные образцы мезопористого  $\text{TiO}_2$ , допированные ионами редкоземельных металлов, обладают высокой сорбционной и фотокаталитической активностью по отношению к ряду загрязнителей промышленных сточных вод: бензолу, м- и о-ксилолам, метиловому оранжевому, ализариновому красному С. Разработанные сорбенты и фотокатализаторы на основе  $\text{TiO}_2$  могут быть рекомендованы для очистки водных объектов от ароматических углеводородов и красителей.

#### **Достоверность научных положений диссертации**

Достоверность научных положений диссертации обеспечена использованием комплекса обоснованных и широко используемых физико-химических методов (низкотемпературной адсорбции - десорбции азота, сканирующей электронной микроскопии, рентгенофазового анализа, рентгеноструктурного микроанализа, спектроскопии диффузного отражения, спектрофотометрии) на сертифицированном оборудовании, статистической обработкой и высокой воспроизводимостью полученных экспериментальных

данных.

### **Рекомендации по использованию результатов диссертации**

Результаты диссертационного исследования Шмелева А.А. представляют несомненный научный и практический интерес для ведущих институтов, занятых схожей проблематикой по созданию современных адсорбентов и фотокатализаторов, таких как: Институт физической химии и электрохимии имени А.Н. Фрумкина РАН, Институт органической и физической химии им. А.Е. Арбузова - обособленного структурного подразделения ФИЦ КазНЦ РАН, Ивановский государственный химико-технологический университет, Уфимский институт химии УФИЦ РАН, Курский государственный университет и др.

### **Соответствие паспорту специальности**

Содержание диссертации соответствует требованиям паспорта научной специальности 1.4.4. – Физическая химия. Область исследований соответствует следующим пунктам паспорта специальности:

3. Определение термодинамических характеристик процессов на поверхности, установление закономерностей адсорбции на границе раздела фаз и формирования активных центров на таких поверхностях.

9. Связь реакционной способности реагентов с их строением и условиями протекания химической реакции.

12. Физико-химические основы процессов химической технологии и синтеза новых материалов.

### **Замечания по диссертационной работе**

1. В главе 1.4. выбор допанта при допировании  $\text{TiO}_2$  основан на увеличении фотокаталитической активности полученных образцов  $\text{TiO}_2$ . Учитывались ли при предварительном выборе допанта и дальнейшем допировании  $\text{TiO}_2$  адсорбционные характеристики получаемых образцов  $\text{TiO}_2$ ?

2. Проводился ли сравнительный анализ полученных образцов (допированного и недопированного  $\text{TiO}_2$ ) с известными адсорбентами и фотокатализаторами?

3. На чем основан выбор структурообразующего агента – темплата (цетилтриметиламмония бромид) при синтезе образцов диоксида титана золь-гель методом (вариант темплатного синтеза). Исследовались ли другие темплаты при получении мезопористых образцов  $\text{TiO}_2$ ?

4. Учитывались ли при исследовании адсорбционных свойств полученных образцов диоксида титана оптимальные условия сорбции органических веществ (температура сорбции, pH, время установления сорбционного равновесия и другие), значительно влияющие на степень извлечения органических и неорганических веществ из водных объектов?

5. С чем связана различная адсорбционная и фотокаталитическая активность допированных ионами редкоземельных металлов образцов  $TiO_2$  в зависимости от природы, физико-химических свойств конкретных  $La(III)$ ,  $Dy(III)$ ,  $Tb(III)$  по отношению друг к другу?

6. В диссертации довольно хорошо описаны фотокаталитические свойства полученных материалов.

Для физико-химического описания адсорбции органических веществ на полученных образцах  $TiO_2$  приведены кинетические кривые адсорбции (глава 4). Казалось бы логичным завершить рассмотрение сорбционных процессов расчетом фундаментальных параметров адсорбции: констант сорбции, величин свободной энергии Гиббса, значений энтальпийного и энтропийного вклада. Расчет данных величин, на наш взгляд, не только соответствовал бы цели работы, где в качестве одной из основных задач ставится «исследовать также адсорбционные свойства полученных материалов по отношению к метиловому оранжевому, ализариновому красному С, бензолу, м- и о-ксилолам», но мог бы дополнительно пролить свет на механизм адсорбционных процессов и более полно охарактеризовать синтезированные материалы.

7. В табл. 9 и 10 не совсем ясно, что имелось в виду в названии под словом «адсорбция»: степень извлечения, величина адсорбции или что-то другое? По какой формуле устанавливалась данная величина?

Указанные замечания не затрагивают принципиальные положения и выводы диссертационной работы, ее новизну и значимость и не снижают общую положительную оценку диссертации.

Оценку влияния указанных замечаний на качество диссертации оставляем на усмотрение диссертационного совета.

### **Заключение**

Таким образом, диссертационная работа Шмелева Александра Александровича, представленная на соискание ученой степени кандидата химических наук, представляет собой законченную научно-квалификационную работу по актуальной теме, выполнено на высоком теоретическом и практическом уровне с широким использованием современных физико-химических методов исследования, результаты которой имеют существенное значение для физической химии.

Основные результаты диссертации опубликованы в 12 научных трудах, в том числе 3-х статьях в журналах, включенных в Перечень ВАК, и входящих в базы цитирования Scopus, а также в 9 тезисах докладов на конференциях различного уровня.

Автореферат полностью отражает содержание диссертации.

Подводя итог, можно констатировать, что диссертационная работа Шмелева А.А. соответствует требованиям пп. 9-14 «Положения о присуждении ученых степеней», утвержденного Постановлением

Правительства РФ № 842 от 24.09.2013 г., с изменениями, утвержденными Постановлением Правительства РФ № 426 от 20.03.2021 г., а ее автор Шмелев Александр Александрович заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.4. Физическая химия.

Диссертационная работа Шмелева Александра Александровича и отзыв на нее обсуждены на заседании кафедры физической химии и химической экологии ФГБОУ ВО «Уфимский университет науки и технологий» (протокол № 4 от 21 декабря 2022 года).

Заведующий кафедрой  
физической химии и  
химической экологии  
Доктор химических наук,  
профессор  
02.00.03 Органическая химия



Мустафин Ахат  
Газизьянович  
[agmustafin@gmail.com](mailto:agmustafin@gmail.com),  
+7(347)229-97-18

Личную подпись  
А.Г. Мустафина заверяю  
Начальник отдела кадров



Койда Ляйля  
Адильгереевна  
[kadry@bsu.bashedu.ru](mailto:kadry@bsu.bashedu.ru)  
(347) 273-26-70

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Уфимский университет науки и технологий»,  
450076, г. Уфа, ул. Заки Валиди, д. 32, +7-347-229-96-16,  
[rector@uust.ru](mailto:rector@uust.ru), <https://uust.ru/>