

## ОТЗЫВ

о кандидатской диссертации Шмелёва Александра Александровича

" *Адсорбционные и фотокаталитические свойства диоксида титана, допированного редкоземельными металлами*", представленной на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.4 – Физическая химия

Создание селективных и высокоэффективных каталитических систем является важнейшей задачей наук о материалах, выходящей за рамки отдельно взятого направления в химии. Новые катализаторы являются основным инструментом регулирования направления и глубины протекания химических процессов, существо улучшают экономические показатели промышленно важных процессов, позволяют селективно синтезировать вещества с заданным набором структурных и физико-химических показателей. Особый интерес представляют катализаторы, созданные на основе различных оксидных матриц, в частности, на основе оксида титана (IV) ( $\text{TiO}_2$ ). Важным достоинством этого адсорбента является возможность реализации фотокаталитических процессов на его поверхности, которые в совокупности с рядом других полезных свойств  $\text{TiO}_2$  (доступность, химическая и фотохимическая стойкость, развитая поверхность, возможность химического модифицирования и допирования и др.) позволяют получать современные фотокаталитические системы для решения большого числа экологических задач. Вместе с тем, существует ряд серьёзных ограничений, существенно снижающих интервал каталитической активности нативного  $\text{TiO}_2$ : узкий интервал спектра поглощения, ограниченный лишь УФ-областью, невысокая квантовая эффективность, низкая селективность в отношении представителей разных классов органических соединений и т.д. Допирование  $\text{TiO}_2$  различными редкоземельными элементами позволяет существенно расширить фотохимические возможности композитных катализаторов, повысить их эффективность и селективность. Решению этих и связанных с ними **актуальных** вопросов и посвящено диссертационное исследование А.А. Шмелёва.

Диссертация А.А. Шмелёва имеет традиционную структуру и включает введение, обзор литературы (глава 1), экспериментальную часть с подробным описанием использованных материалов, оборудования и методов исследования (глава 2), обсуждение результатов (главы 3-5), заключение, а также список использованной литературы (159 источников). Диссертация изложена на 121 стр., содержит 59 рисунков и 10 таблиц. Рукопись диссертационной работы **аккуратно оформлена**, пронумерована, написана с применением современной номенклатуры в области физической химии поверхностных явлений, адсорбции и катализа. Включает четкие и лаконичные формулировки основных полученных результатов и выводов; таблицы, графики и фотографии содержат исчерпывающую информацию по полученным новым данным.

В обзоре литературы (*глава 1*) подробно обсуждается применение различных фотокатализаторов для очистки водных сред от токсикантов. Отдельно рассматриваются известные данные о способах получения, очистки, поверхностных характеристиках и фотокаталитических свойствах  $\text{TiO}_2$ . При описании методов получения  $\text{TiO}_2$  выполнен сравнительный анализ различных способов синтеза. Сделан вывод о том, что среди методов золь-гель синтеза темплатный синтез является наиболее предпочтительным, т.к. характеризуется простотой и универсальностью. Отмечается, что наиболее часто в качестве темплатов используются молекулы ПАВ, белки, бактерии, вирусы, полимеры, микроэмульсии. Применение в качестве темплатов неионогенных ПАВ несет в себе ряд очевидных преимуществ, так как они являются безвредными и способны к биоразложению. При описании фотокаталитических свойств  $\text{TiO}_2$  особое место уделяется возможности его использования в биомедицинских и экологических целях. Уверен, что начатое А.А. Шмелёвым исследование фотокаталитических свойств  $\text{TiO}_2$  не ограничится лишь кругом затронутых в диссертации вопросов, а послужит отправной точкой в развитии нового большого научного направления. Также важно упомянуть и о приведённой в обзоре информации о допировании нативных образцов  $\text{TiO}_2$  различными до-

бавками, а также теми возможностями, которые открывают каталитические композиты на основе  $\text{TiO}_2$ . Таким образом, анализ литературных однозначно демонстрирует **актуальность** и **перспективность** сформулированной темы исследования, свидетельствует о её **научной важности** и **новизне**.

В диссертационной работе подробно изложены методы исследования и техника эксперимента (глава 2). Подробно описаны примененные автором исходные реактивы, материалы и их квалификация по степени чистоты и основные физико-химические параметры. Детально и грамотно описаны методики получения  $\text{TiO}_2$ , допированного редкоземельными металлами. На высоком методическом уровне описаны техника адсорбционного эксперимента и методика изучения фотокаталитических свойств синтезированных материалов. На каждом этапе указывается погрешность измерений и её возможный источник. Подробное описание экспериментальной части свидетельствует о воспроизводимости полученных результатов. Особо отмечу тот факт, что подавляющая часть экспериментальных данных в диссертации получена впервые.

*Третья глава* диссертации посвящена анализу данных по изучению текстурных и морфологических характеристик синтезированных образцов  $\text{TiO}_2/\text{Ln}$ . Определены значения удельной поверхности, диаметра и размера пор, форма первичных кристаллитов. Сделаны выводы о влиянии природы и количества различных металлов на перечисленные выше параметры нативного  $\text{TiO}_2$ . Определены места локализации ионов допированных металлов в структуре  $\text{TiO}_2$ . Показано, что при допировании наблюдается увеличение параметров решетки  $\text{TiO}_2$ , что указывает на локализацию ионов допантов в междоузлиях решетки  $\text{TiO}_2$ . Установлено, что наибольшее влияние на величину удельной поверхности  $\text{TiO}_2$  оказывают добавки Dy. Получен важный результат о том, что допирование  $\text{TiO}_2$  диспрозием позволяет уменьшить энергию запрещённой зоны и сместить спектр поглощения света катализатором в видимую область.

*Четвертая глава* диссертации посвящена изучению адсорбции красителей и ароматических углеводов на поверхности полученных катализаторов в темноте (без фотохимического эффекта). Наибольшее сродство к изученным адсорбатам проявляет образец  $\text{TiO}_2/\text{Dy}$ . Обнаружена взаимосвязь между пористостью допированных образцов и природой металла-допанта. Полученные кинетические кривые адсорбции заметно различаются для разных образцов  $\text{TiO}_2/\text{Ln}$ , что непосредственно указывает на очевидные различия в селективности полученных композиционных адсорбентов в отношении одних и тех же исследованных адсорбатов.

*Пятая глава* описывает фотокаталитические свойства полученных катализаторов. Все допированные образцы  $\text{TiO}_2$  обнаруживают большую активность в реакциях фотоокисления. Определены оптимальные концентрационные границы ионов-допантов, позволяющие добиваться максимальной фотоактивности в отношении представителей разных групп органических соединений. Сделаны количественные выводы о селективности и эффективности полученных фотокатализаторов. Последнее позволяет сделать вывод о высокой **практической значимости** выполненных исследований и полученных результатов.

При ознакомлении с материалами диссертации и авторефератом можно сделать однозначный вывод о том, что А.А. Шмелёв является **сложившимся специалистом** в области адсорбции, катализа и фотохимии, профессионально владеет техникой адсорбционных измерений, хорошо разбирается в методах синтеза сорбентов и катализаторов с заданным набором физико-химических и морфологических характеристик поверхности, владеет методами их модифицирования, глубоко понимает методологию физико-химических измерений. Высокий научный и методический уровень представленной диссертации, без сомнения, позволяет охарактеризовать диссертанта как самостоятельного и сложившегося специалиста в области физической химии, адсорбции и катализа.

**Достоверность** полученных в диссертации А.А. Шмелёва результатов и выводов не вызывает сомнений, поскольку они согласуются с данными литературы, получены на современном оборудовании, характеризуются высокой сходимостью с результатами альтернативных методов исследования, внутрен-

ней непротиворечивостью результатов эксперимента с известными теоретическими положениями, выраженным физическим смыслом использованных теоретических моделей и полученных закономерностей.

Работа прошла необходимую *апробацию*. Основные материалы диссертации изложены в 12 публикациях: из них 3 статьи в профильных изданиях, включая статью в авторитетном международном журнале по проблемам кинетики и катализа. Автор диссертации неоднократно докладывал о результатах диссертационной работы на конференциях различного уровня. Кроме того, диссертационное исследование выполнялось при финансовой поддержке гранта Министерства образования и науки РФ, что также свидетельствует об актуальности работы, а также дополнительной экспертизе и апробации результатов диссертации на стадии написания отчётов по гранту. Важно обратить внимание автора диссертации на то, что подробное изложение методик синтеза фотокатализаторов и достигаемых при этом целевых характеристик их поверхности, указывает на необходимость закрепления за авторами их приоритета по практическому применению полученных результатов. Поэтому считаю необходимым рекомендовать автору диссертации и его коллегам ряд предложенных оригинальных способов синтеза допированных фотокатализаторов в виду их высокой практической важности запатентовать. Автореферат и публикации *полностью отражают* содержание диссертационной работы, соответствующей паспорту научной специальности 1.4.4. – физическая химия (п.3, 5, 7-9).

Диссертационная работа А.А. Шмелёва не лишена *отдельных недостатков* и связанных с ними *вопросов*.

1. Чем обусловлен выбор в качестве РЗЭ-допантов для  $\text{TiO}_2$  именно La, Dy и Tb? Можно ли перенести полученные в работе выводы о влиянии Ln на фотокаталитическую активность на другие РЗЭ?

2. Какова погрешность определения эффективного диаметра пор разными методами? Исследовалась ли зависимость между величинами радиусов ионов РЗЭ и параметрами решетки a и b, допированных образцов  $\text{TiO}_2/\text{Ln}$ ? Будет ли наблюдаться фотокаталитическая активность  $\text{TiO}_2$  при допировании, например, ионами тяжелых p-металлов ( $\text{Tl}^+$ ,  $\text{Pb}^{2+}$ ,  $\text{Bi}^{3+}$ )?

3. Чем объяснить разный вид кинетических кривых окисления красителей на образцах  $\text{TiO}_2/\text{La}$  (рис.12, автореф.)? К сожалению, на рис.12 (автореф.) не указано, какие кривые относятся к метиловому оранжевому?

4. Какова энергия активации исследованных фотокаталитических реакций окисления? Что выполняет роль окислителя в рассмотренных реакциях окисления водных растворов? Каково влияние температуры на эти процессы? Что может ингибировать фотокаталитическую активность рассмотренных материалов?

5. Каково «число оборотов» для предложенных катализаторов и каковы пути их рекомбинации?

Важно подчеркнуть, что сделанные замечания и возникшие вопросы не снижают общей, безусловно, *положительной оценки* диссертационного исследования А.А. Шмелёва.

Результаты работы *могут быть использованы* в проведении научных исследований в Московском государственном университете им. М.В. Ломоносова (г. Москва), Санкт-Петербургском государственном университете (г. Санкт-Петербург), Воронежском государственном университете (г. Воронеж), Башкирском государственном университете (г. Уфа), Самарском государственном техническом университете (г. Самара), Институте физической химии и электрохимии РАН им. А.Н. Фрумкина (г. Москва), Институте катализа СО РАН (г. Новосибирск) и в других научно-образовательных центрах страны, а также в учебных курсах по адсорбции и физической химии поверхностных явлений, катализу и кинетике гетерогенных реакций, методам исследования поверхности твёрдого тела и установлению механизма реакций под действием внешних воздействий, фотохимии. Замечу, что предложенные новые эффективные методы фотоокисления разных органических токсикантов, а также методики синтеза допированных фотокатализаторов, без сомнения, будут полезны и востребованы специалистами в области химического мониторинга и очистки объектов окружающей среды.

Диссертационная работа А.А. Шмелёва "Адсорбционные и фотокаталитические свойства диоксида титана, допированного редкоземельными металлами" полностью соответствует требованиям пунктов 9-11, 13, 14 "Положения о порядке присуждения ученых степеней", утвержденного постановлением Правительства Российской Федерации от 24 сентября 2013 года №842, как научная квалификационная работа, в которой содержится решение важных задач, имеющих существенное значение для развития теории адсорбционных процессов на поверхности гетерогенных катализаторов, изучения механизма фотокаталитических процессов на границе поверхности раздела фаз, понимания роли наноразмерных кластеров и отдельных ионов редкоземельных металлов в формировании активных центров на поверхности и в объёме матричного катализатора, получения новых количественных закономерностей в кинетике реакций окисления органических соединений, оказывающих высокую экологическую нагрузку на объекты окружающей среды, совершенствования методов синтеза новых катализаторов с заданным набором физико-химических параметров, а также развития общей методологии адсорбционных методов исследования поверхности твёрдого тела.

Резюмируя всё вышеизложенное, можно заключить, что соискатель учёной степени Александр Александрович Шмелёв, безусловно, *заслуживает присуждения* ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.4 – Физическая химия.

Официальный оппонент:

доктор химических наук

(специальности 02.00.04 – физическая химия и 02.00.02 – аналитическая химия), член НСАХ РАН,

доцент кафедры аналитической и физической химии химико-технологического факультета Самарского

государственного технического университета

(443100, г. Самара, ул. Молодогвардейская, 244

Самарский государственный технический университет,

химико-технологический факультет, кафедра аналитической и физической химии

e-mail: snyashkin@mail.ru,

тел.: (846) 3222251

Яшкин Сергей Николаевич

23 декабря 2022 года

Подпись д.х.н., доцента Яшкина С.Н. заверяю:

Ученый секретарь СамГТУ, д.т.н.



Ю.А. Малиновская