

«УТВЕРЖДАЮ»



Первый проректор ФГБОУ ВО
БГТУ им. В.Г. Шухова»,
д. техн. наук, проф.
Евтушенко Е.И.

« 16 » 12 2024 г.

ОТЗЫВ ВЕДУЩЕЙ ОРГАНИЗАЦИИ

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение
высшего образования «Белгородский государственный технологический
университет им. В.Г. Шухова» (БГТУ им. В.Г. Шухова)

на диссертационную работу

Цырьтьевой Анны Васильевны

на тему: «**Нанопористые титаносиликатные порошки
фотокаталитического и структурирующего действия
в составе цементных вяжущих**»,

представленную на соискание ученой степени кандидата технических наук
по специальности 2.6.7. Технология неорганических веществ

Актуальность темы исследования

В настоящее время в виду постоянно увеличивающегося загрязнения окружающей среды, вызываемого промышленными предприятиями и городскими факторами, остро встает проблема эстетического облика и долговечности городских объектов. Ликвидация последствий нарушения городской экосферы возможна путем использования фотокатализаторов для придания самоочищающейся способности различным строительными материалами. Наиболее распространенным фотокаталитическим материалом является диоксид титана, недостатком которого является склонность к агломерации наноразмерных частиц, возможность эффективной «работы» только в условиях ближнего ультрафиолетового света.

В последние годы интенсивно развиваются исследования в области получения и применения смешанных оксидов диоксидов титана и кремния, обладающих активностью не только в ультрафиолетовом, но и в видимом спектре света. При этом, помимо расширения спектра поглощения TiO_2 , в системе TiO_2-SiO_2 отмечается пуццолановая активность SiO_2 , что приводит к повышению прочностных свойств строительных материалов на их основе.

В связи с этим, диссертация Цырьтьевой А.В., посвященная разработке фотокаталитически активных строительных материалов с самоочищающейся

поверхностью и улучшенными технико-эксплуатационными свойствами с использованием недорогих нанодисперсных титаносиликатных добавок, полученных на основе доступного сырья, является, несомненно, актуальной.

Диссертационная работа выполнялась в рамках тематики НИР ИХТРЭМС КНЦ РАН по теме FMEZ-2022-0018 «Физико-химические основы получения композиционных строительно-технических материалов на основе техногенного и природного сырья для развития Арктической зоны Российской Федерации» и частичной финансовой поддержке в форме гранта Фонда содействия инновациям «УМНИК-19», проект 14999ГУ/2019.

Структура и содержание работы

Диссертационная работа Цырятьевой А.В. состоит из введения, семи глав, заключения, списка цитируемой литературы и 7 приложений. Работа изложена на 179 страницах текста, включающего 26 таблиц, 42 рисунка, список литературы из 317 источников.

Во **введении** обоснована актуальность, сформулирована цель, определена научная новизна и практическая значимость выполняемого исследования, основные положения, выносимые на защиту, показана степень достоверности полученных результатов, приведена информация по апробации.

В **первой главе** (литературный обзор) приведены сведения о структуре и свойствах диоксида титана, диоксида кремния, а также наночастиц $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$. Представлены данные о влиянии наночастиц TiO_2 , SiO_2 и $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ на гидратацию, реологические и механические свойства цементных композиций. Обобщена информация о фотокаталитической активности диоксида титана, наночастиц $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$, а также цементных композитов на их основе. В выводах к литературному обзору обоснован выбор направления исследований: показана перспективность использования наночастиц $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ в составе цементных композитов в качестве добавки структурирующего и фотокаталитического действия.

Во **второй главе** описаны характеристики применяемых материалов, а также комплекс методов, применяемых для исследования структуры и свойств, в частности фотокаталитической активности, нанокompозитов $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ и цементных систем с их использованием.

В **третьей главе** приведены сведения о составе и свойствах титаносиликатных порошков, используемых в работе. Показано, что исследуемые $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ порошки, полученные с использованием промышленных отходов, отличаются между собой площадью поверхности (от 14 до 553 $\text{m}^2/\text{г}$), объемом, размером и структурой пор, химическим и

фазовым составом, морфологией частиц, наличием связи Si-O-Ti, но при этом они все обладают фотокаталитической активностью под воздействием видимого света.

Четвертая глава посвящена изучению физико-механических свойств модифицированного цементного камня в зависимости от состава, свойств и способа введения порошков TiO_2-SiO_2 в цементную смесь. Выявлено, что все способствуют ускорению гидратации цемента и повышению прочности. На прочностные свойства оказывают влияние удельная поверхность, степень кристалличности, количество и способ введения нанопористых частиц TiO_2-SiO_2 . Показано, что оптимальное содержание добавки с удельной поверхностью до $300 \text{ м}^2/\text{г}$ должно составлять 0,5–2,0 мас. %, а с удельной поверхностью выше $300 \text{ м}^2/\text{г}$ – не более 0,5 мас. %. Наиболее эффективным способом введения добавки TiO_2-SiO_2 в объем цементной смеси является введение совместно с суперпластификатором при одновременном снижении водоцементного отношения. В данном случае отмечается наиболее равномерное распределение добавки.

Пятая глава содержит физико-химическое обоснование использования порошков TiO_2-SiO_2 в составе цементного камня. В ходе работы автором установлено, что все исследуемые титаносиликатные порошки играют роль модификатора, ускоряющего процессы фазо- и структурообразования цементного камня. Показано, что на свойства цементных композитов влияет химический и фазовый состав, удельная поверхность, степень кристалличности, количество вводимой добавки. Определено, что присутствие добавки TiO_2-SiO_2 в составе цементной матрицы способствует дополнительному образованию этtringита и низкоосновных гидросиликатов кальция, уменьшению количества портландита, что в совокупности приводит к снижению дефектности структуры, повышению плотности цементного камня, тем самым обеспечивая более высокие показатели прочности.

В главе шесть представлены результаты изучения фотокаталитической активности цементного камня и мелкозернистого бетона, модифицированного добавками TiO_2-SiO_2 . Установлено, что для придания цементному камню способности к самоочищению достаточно вводить TiO_2-SiO_2 в количестве не более 0,5 мас. % для проб с высокой удельной поверхностью ($183-553 \text{ м}^2/\text{г}$) и до 1,0 мас. % с удельной поверхностью $14-183 \text{ м}^2/\text{г}$. Показано, что модифицирование цементного камня исследуемыми добавками приводит к развитию фотоиндуцированной супергидрофильности поверхности и придает поверхности свойства самоочищения при облучении как ультрафиолетовым, так и видимым спектром света.

Седьмая глава посвящена разработке составов мелкозернистых бетонов с улучшенными технико-эксплуатационными свойствами и самоочищающейся поверхностью. Разработанные составы мелкозернистого бетона, содержащие 1,0 и 2,0 % фотокаталитической добавки, обладают улучшенными строительно-техническими и специальными свойствами: соответствуют по прочности при сжатии классам В45–В50, при изгибе – классу $V_{tb}6,0$, маркам по истираемости G1 (потери по массе), А1,5 (потери по высоте), по морозостойкости F₁400.

Работа завершается **заключением**, которое обобщает полученные результаты, а также содержит рекомендации для их практического использования.

Автореферат соответствует тексту диссертации, а публикации автора полно и всесторонне отражают содержание рецензируемой работы.

Степень обоснованности и достоверности научных положений, выводов и рекомендаций

Обоснованность и достоверность полученных результатов обеспечена теоретической и экспериментальной проработкой тематики. Для достижения поставленных целей был применен комплекс экспериментальных физико-механических и химических методов исследования: дифференциально-термического и рентгенофазового анализов, ИК-спектроскопии, оптической спектроскопии, цифровой сканирующей электронной микроскопии, а также применены математические функции для расчета интенсивности окраски с помощью аддитивных цветовых моделей RGB и CIE LAB.

Результаты работы апробированы на конференциях и основное содержание работ приводится в реферируемых изданиях (17 печатных работ, из них 3 статьи опубликованы в журналах, рекомендуемых ВАК РФ; 4 статьи, индексируемые в базах данных Web of Science и Scopus). По результатам исследований зарегистрировано 3 российских патента.

Научная новизна

Соискателем впервые на основе нанопористых частиц TiO_2-SiO_2 , полученных с использованием техногенного сырья, разработаны фотокаталитически активные цементные композиционные материалы с улучшенными технико-эксплуатационными свойствами и с самоочищающейся поверхностью не только под воздействием ультрафиолетового, но и видимого света.

Определено, что состав и свойства исследуемых нанопористых частиц TiO_2-SiO_2 изменяются в широких пределах. Несмотря на различия,

наблюдаемые в химическом и фазовом составе, удельной поверхности ($S_{уд.}$), морфологии и распределении частиц по размерам, все добавки проявляют ФКА в реакции разложения метиленового синего при облучении УФ и ВС.

Установлена зависимость между химическим, фазовым и дисперсионным составом исследуемых титаносиликатных порошков и физико-механическими, физико-химическими и самоочищающимися свойствами цементных композитов. Определено, что исследуемые TiO_2-SiO_2 порошки ускоряют гидратацию и повышают прочность цементного камня. Эффективность их применения зависит от состава, свойств, количества и способа введения нанопористых частиц TiO_2-SiO_2 в состав цементного композита.

Выявлены закономерности влияния нанопористых частиц TiO_2-SiO_2 на процессы фазо- и структурообразования цементного теста и МЗБ, в частности показано, что исследуемые TiO_2-SiO_2 порошки играют роль модификатора, способствуют дополнительному образованию преимущественно низкоосновных гидросиликатов кальция, уменьшению количества портландита, что приводит к снижению дефектности структуры и повышению плотности и прочности цементного камня.

Научная и практическая ценность диссертации

Доказана возможность получения композиционных строительных материалов с самоочищающейся поверхностью и улучшенными технико-эксплуатационными свойствами на основе нанопористых частиц TiO_2-SiO_2 , являющихся отходами производства или полученных с использованием техногенного сырья. Разработаны и запатентованы составы цементного композита и мелкозернистого бетона, обладающие повышенными прочностными свойствами, более высокими показателями долговечности, морозостойкости, меньшей истираемостью и водопоглощением, а также обладающие способностью к самоочищению при воздействии ультрафиолетового и видимого света, что позволяет использовать данную технологию в естественных уличных условиях.

Значимость полученных результатов для развития соответствующей отрасли науки

Автором выполнен значительный объем научно-практических исследований, позволивших дополнить теоретические представления о процессах структурообразования цементных систем при использовании нанопористых частиц TiO_2-SiO_2 , обеспечивающих самоочищение поверхности и улучшение технико-эксплуатационных свойств цементных

композитов с их применением. Реализация полученного результата в виде мелкозернистого бетона, составы которого обеспечивают прочность при сжатии классам В45–В50, при изгибе – классу В_{тб}6,0, маркам по истираемости G1 (потери по массе), А1,5 (потери по высоте), по морозостойкости F₁400.

Замечания и рекомендации по диссертации и автореферату

1. В составе нанопористых частиц TiO₂-SiO₂, являющихся отходами производства щелочного титаносиликатного сорбента (ТСС) – образцы ТСС-1 – ТСС-3, отмечается значительное содержание щелочных оксидов Na₂O и K₂O (таблица 2.1 текста диссертации). Не будет ли использование данных добавок в составе цементных систем приводить к высолообразованию при эксплуатации изделий?

2. Согласно информации, указанной во второй главе текста диссертации (п. 2.1.2, стр. 42), в работе использовано шесть видов портландцемента от разных производителей (три портландцемента марки ЦЕМ I 42.5 Н, три портландцемента марки ЦЕМ I 52.5 Н, из которых один белый). Чем обосновано использование в работе такого широкого диапазона аналогичных портландцементов?

3. Вероятно, в таблице 2.3 текста диссертации (стр. 43) имеют место опечатки. Вместо «Содержание оксидов», вероятно, имелось ввиду «Содержание клинкерных минералов», а вместо «SO₃» – «C₄AF».

4. Каковы характеристики видимого света, использованного при оценке фотокаталитической активности исследуемых материалов – длина волны, интенсивность излучения?

5. Автор говорит о пластифицирующем действии гексаметафосфата или триполифосфата натрия в составе мелкозернистых бетонов (стр. 78 текста диссертации, второй абзац). Опишите подробнее механизм их действия в составе бетонной смеси.

6. Каким образом производился выбор дозировок ПАВ, СП и воды для приготовления цементных композиций (таблица 4.1, стр. 79 текста диссертации) и мелкозернистого бетона (таблица 7.1, стр. 130 текста диссертации)?

7. Исходя из достигнутых физико-механических характеристик мелкозернистого бетона и способности к самоочищению, для каких материалов и изделий автор рекомендует применение изученных добавок в установленных оптимальных дозировках?

8. Чем автор объясняет различия прочности контрольного образца (без добавок, состав № 1, таблица 4.1, стр. 79 текста диссертации) в

экспериментах с различными добавками, например, в возрасте 1 или 180 суток на рисунках 4.1 и 4.3 (стр. 81 и 83 текста диссертации)?

**Заключение о соответствии диссертации критериям, установленным
Положением о порядке присуждения ученых степеней**

Диссертационная работа Цырятьевой Анны Васильевны представляет собой завершённое научное исследование, выполненное на высоком экспериментальном уровне, имеющее актуальность, научную новизну, научно-практическую значимость. Диссертация построена логично и изложена современным научным языком. Высказанные вопросы и замечания не снижают общего положительного впечатления от диссертационной работы. Автореферат полностью отражает содержание диссертации и сделанные в ней выводы. Работа оформлена в соответствии с требованиями ВАК и действующими нормативными документами.

Диссертационная работа соответствует пункту № 6 формулы специальности 2.6.7 Технология неорганических веществ – «Свойства сырья и материалов, закономерности технологических процессов для разработки, технологических расчетов, проектирования и управления химико-технологическими процессами и производствами», пункту № 8 области исследований – «Разработка теоретических основ и установление общих закономерностей проектирования и технологий изготовления неорганических материалов», пункту № 9 области исследований – «Разработка оптимальных структур и конструкций, а также инновационных технологий изготовления материалов с заданными потребительскими и технико-экономическими показателями для обеспечения снижения затрат на организацию их производства и повышение качества продукции».

Диссертационная работа **«Нанопористые титаносиликатные порошки фотокаталитического и структурирующего действия в составе цементных вяжущих»** соответствует требованиям пунктов 9–11, 13, 14 Постановления Правительства Российской Федерации от 24 сентября 2013 г. № 842 «О порядке присуждения ученых степеней» (в действующей редакции), предъявляемым к диссертациям на соискание ученой степени кандидата наук, а ее автор, **Цырятьева Анна Васильевна**, заслуживает присуждения ученой степени кандидата технических наук по специальности 2.6.7. Технология неорганических веществ.

Отзыв на диссертацию, диссертационная работа и автореферат рассмотрены и одобрены на заседании кафедры материаловедения и технологии материалов (МиТМ) ФГБОУ ВО «Белгородский

государственный технический университет им. В.Г. Шухова» (протокол № 14 от 16 декабря 2024 г.).

Отзыв составили:

Профессор РАН, советник РААСН,
д-р техн. наук (05.23.05 – Строительные
материалы и изделия),
заведующий кафедрой МиТМ,
директор Инновационного научно-
образовательного и опытно-
промышленного центра
наноструктурированных композиционных
материалов (ИНО и ОПЦ НКМ)
БГТУ им. В.Г. Шухова
Телефон: (4722) 54-90-41
E-mail: vvstrokova@gmail.com

Валерия Валерьевна
Строкова

Подпись Строковой В.В. заверяю

Ученый секретарь ученого совета



Т.А. Дююн

16 декабря 2024 г.

Сведения о ведущей организации:

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования

«Белгородский государственный технический университет им. В.Г. Шухова»
(БГТУ им. В.Г. Шухова)

Адрес: 308012, г. Белгород, ул. Костюкова, 46

Телефон: +7 (4722) 54-20-87

E-mail: rector@intbel.ru

Сайт: <https://www.bstu.ru/>

СВЕДЕНИЯ О ВЕДУЩЕЙ ОРГАНИЗАЦИИ

по диссертационной работе Цырятьевой Анны Васильевны
«Нанопористые титаносиликатные порошки фотокаталитического
и структурирующего действия в составе цементных вяжущих»,
представленную на соискание ученой степени кандидата технических наук
по специальности 2.6.7. Технология неорганических веществ

Полное наименование организации, сокращенное наименование организации	Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Белгородский государственный технологический университет им. В.Г. Шухова», БГТУ им. В.Г. Шухова
Организационно-правовая форма организации	Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования
Ведомственная принадлежность организации	Министерство науки и высшего образования Российской Федерации
Местонахождение (страна, город)	Российская Федерация, г. Белгород
Почтовый адрес (индекс, город, улица, дом), телефон; адрес электронной почты, адрес официального сайта в сети «Интернет»	308012, г. Белгород, ул. Костюкова 46, БГТУ им. В.Г. Шухова тел. (4722) 54-20-87, факс (4722) 55-71-39 E-mail: rector@intbel.ru , http://www.bstu.ru
Название структурного подразделения, составляющего отзыв	Кафедра материаловедения и технологии материалов (МиТМ)
ФИО, ученые степени, звания, должности лиц: утверждающего и подписывающих отзыв	Евтушенко Евгений Иванович, д.т.н., профессор, первый проректор БГТУ им. В.Г. Шухова; Строкова Валерия Валерьевна, д.т.н., профессор РАН, советник РААСН, заведующий кафедрой МиТМ БГТУ им. В.Г. Шухова

Список основных публикаций сотрудников ведущей организации по теме диссертации в рецензируемых научных изданиях за последние 5 лет

1. Строкова, В.В. Влияние активации фибры на свойства поверхности фотокаталитического композиционного материала на ее основе / В.В. Строкова, С.В. Неровная, Ю.Н. Огурцова, Е.Н. Губарева // Нанотехнологии в строительстве: научный интернет-журнал. – 2024. – Т. 16. – № 4. – С. 329-341. – DOI: <https://doi.org/10.15828/2075-8545-2024-16-4-329-341>.
2. Sirota, V.V. Effect of detonation spray regimes on photocatalytic activity of Ti-TiO₂ coatings / V.V. Sirota, S.E. Savotchenko, V.V. Strokovaya, V.S. Vashchilin, D.S. Podgorny, D.S. Prokhorenkov, S.V. Zaitsev, M.G. Kovaleva // Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry. – 2024. – Т. 452. – С. 115626. DOI: [10.1016/j.jphotochem.2024.115626](https://doi.org/10.1016/j.jphotochem.2024.115626).
3. Строкова, В.В. Технологии золь-гель синтеза нанокремнезема как модификатора материалов на основе цемента. Форсайт-анализ / В.В. Строкова, В.В. Нелюбова, Е.О. Кузьмин, И.Г. Рыльцова, Е.Н. Губарева, П.С. Баскаков // Строительные материалы. – 2023. – № 3. – С. 43-72. – DOI: [10.31659/0585-430X-2023-811-3-43-72](https://doi.org/10.31659/0585-430X-2023-811-3-43-72).
4. Огурцова, Ю.Н. Особенности подготовки природного и техногенного минерального сырья для получения фотокаталитических композиционных материалов / Ю.Н. Огурцова, В.В. Строкова, С.В. Неровная, Е.Н. Губарева // Обогащение руд. – 2023. – № 5. – С. 44-50. – DOI: [10.17580/or.2023.05.08](https://doi.org/10.17580/or.2023.05.08).
5. Нелюбова, В.В. Структура и свойства нанодисперсного кремнезема, синтезированного золь-гель методом / В.В. Нелюбова, Е.О. Кузьмин, В.В. Строкова // Строительные материалы. – 2022. – № 12. – С. 38-44. – DOI: <https://doi.org/10.31659/0585-430X-2022-809-12-38-44>.
6. Strokovaya, V. Multifunctional anatase-silica photocatalytic material for cements and concretes / V. Strokovaya, Yu. Ogurtsova, E. Gubareva, S. Nerovnaya, M., Antonenko // Journal of Composites Science. – 2024. – Т. 8. – № 6. – С. 207. – DOI: [10.3390/jcs8060207](https://doi.org/10.3390/jcs8060207).
7. Strokovaya, V. Obtaining and properties of a photocatalytic composite material of the «SiO₂ –TiO₂» system based on various types of silica raw materials / V. Strokovaya, E. Gubareva, Y. Ogurtsova, R. Fediuk, P. Zhao, N. Vatin, Y. Vasilev // Nanomaterials. – 2021. – Т. 11. – № 4. – DOI: [10.3390/nano11040866](https://doi.org/10.3390/nano11040866).
8. Markov, A.Y. Physico-chemical properties of fuel ashes as factor of interaction with cationic bitumen emulsion / A.Y. Markov, V.V. Strokovaya, I.Y. Markova, M.A. Stepanenko // Lecture Notes in Civil Engineering. – 2021. – Т. 95. – С. 294-300. – DOI: [10.1007/978-3-030-54652-6_44](https://doi.org/10.1007/978-3-030-54652-6_44).
9. Nelyubova, V.V. Specifics of structure formation of cement stone with silica raw material – a substrate of photocatalytic composite material / V.V. Nelyubova,

Y.N. Ogurtsova, M.N. Sivalneva, V.V. Strokova, P. Zhao // Materials Science Forum. – 2021. – Т. 1017. – С. 153-162. – DOI:10.4028/www.scientific.net/MSF.1017.153.

10. Antonenko, M.V. The effect of titanium dioxide sol stabilizer on the properties of photocatalytic composite material / M.V. Antonenko, Y.N. Ogurtsova, V.V. Strokova, E.N. Gubareva // Lecture Notes in Civil Engineering. – 2021. – Т. 95. – С. 16-22. – DOI:10.1007/978-3-030-54652-6_3.

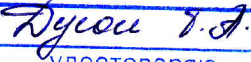
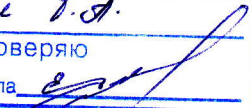
11. Строкова, В.В. Фотокаталитическая активность композиционного материала, полученного методом золь-гель осаждения TiO_2 на кремнеземный носитель / В.В. Строкова, Е.Н. Губарева, П.С. Баскаков, Ю.Н. Огурцова, М.В. Антоненко, А.В. Абзалилова // Вестник Технологического университета. – 2020. – Т. 23. – № 10. – С. 5-9.

12. Liu, L. Assessment of silica aerogel/nano- TiO_2 (AG/ TiO_2) composite material and its application in photocatalytic coating / L. Liu, P. Zhao, S. Wang, N. Xie, H. Wang, L. Lu, X. Cheng, V. Strokova // Composite Interfaces. – 2020. – С. 1-17. – DOI:10.1080/09276440.2020.1789932.

13. Gubareva, E.N. Composition and properties of TiO_2 sol to produce a photocatalytic composite material / E.N. Gubareva, V.V. Strokova, Y.N. Ogurtsova, P.S. Baskakov, L.P. Singh // Key Engineering Materials. – 2020. – Т. 854 KEM. – С. 45-50. – DOI:10.4028/www.scientific.net/KEM.854.45

Ученый секретарь ученого совета  Дююн Т. А.



Подпись 
удостоверяю
руководитель общего отдела 

«05» ноября 2024 г.