ОТЗЫВ

официального оппонента Морозова Александра Николаевича на диссертационную работу Сафаряна Сергея Александровича «Разработка фотокатализаторов на основе диоксида титана, эффективных в процессе деструкции органических соединений и микрофлоры при облучении видимым светом», представленную на соискание учёной степени кандидата технических наук по специальности 2.6.7 Технология неорганических веществ.

Диссертационная работа Сафаряна С.А. посвящена разработке фотокаталитических материалов на основе диоксида титана, модифицированного переходными металлами (W, Mo, Mn, V), с возможностью их применения при очистке водных сред от различных органических веществ и микрофлоры при облучении светом видимого спектра.

Актуальность исследования. Загрязнение окружающей среды, обусловленное ростом промышленного производства и увеличением объёмов выбросов и сбросов, представляет серьёзную экологическую проблему. Одним из перспективных методов удаления органических загрязнителей из водных сред является фотокатализ с использованием солнечного излучения. Диоксид титана обладает рядом преимуществ по сравнению с другими фотокатализаторами, однако проявляет высокую активность преимущественно в ультрафиолетовой области спектра. Для расширения области его светопоглощения и повышения активности при облучении видимым светом в работе рассматривается модифицирование TiO_2 переходными металлами. Введение таких добавок может изменять электронную структуру и оптические свойства TiO_2, способствовать снижению ширины запрещённой зоны и расширению области его фоточувствительности в сторону видимого и ближнего инфракрасного излучения. В связи с этим исследование закономерностей формирования, состава, структуры и фотокаталитических свойств материалов на основе TiO_2, модифицированного различными переходными металлами, представляет значительный научный и практический интерес. Разработка подобных фотокатализаторов может способствовать созданию более эффективных технологий очистки воды от органических загрязнителей с использованием видимого и солнечного излучения. Таким образом, диссертационная работа С. А. Сафаряна, посвящённая синтезу и исследованию фотокатализаторов на основе диоксида титана, модифицированного переходными металлами, является актуальной, поскольку направлена на решение важной научно-практической задачи - повышение эффективности использования TiO_2 для фотокаталитической очистки воды при облучении светом видимого спектра.

Структура и содержание работы. Диссертационная работа состоит из введения, 5 глав, заключения, списка цитируемой литературы и 1 приложения. Работа изложена на 149

страницах, включая 54 рисунка, 20 таблиц, 218 литературных источников и 1 приложение, включающее 1 таблицу.

Во **введении** обоснована актуальность исследования, сформулирована цель, представлена научная новизна, теоретическая и практическая значимость, сформулированы основные положения, выносимые на защиту, представлена информация об апробации работы.

В **первой главе** приведён литературный обзор по основам и областям применения фотокатализа, описаны виды фотокатализаторов и способы их синтеза. Рассмотрен диоксид титана в качестве фотокатализатора, его сырьевые источники и способы увеличения фотокаталитической активности (ФКА).

Во **второй главе** приведена методика синтеза фотокатализаторов, характеристики используемых в работе реагентов и методы исследования свойств продуктов синтеза.

В **третьей главе** представлены физико-химические и оптические характеристики продуктов гидролиза. Оценено влияние различных модифицирующих добавок на фазовый состав и удельную поверхность TiO_2, представлены результаты термогравиметрии и ИК-спектрометрии. Изучены спектры диффузионного отражения образцов. Показано, что введение различных модификаторов в диоксид титана оказывает влияние на температуру кристаллизации фаз анатаза и рутила, а также позволяет снизить E_g TiO_2 с 3,2 до 2,4 эВ.

В **четвёртой главе** представлены результаты исследований фотокаталитических свойств фотокатализаторов по отношению к различным органическим веществам (ферроину, метиленовому синему, анилину) при облучении видимым светом. Показано, что модифицирование TiO_2 переходными металлами способствует появлению фотокаталитической активности при облучении светом видимого спектра. По отношению к ферроину и метиленовому синему наилучшую активность показали образцы TiO_2, модифицированного W и V, степень очистки достигала 96 %.

В **пятой главе** рассмотрены результаты исследования фотокаталитической инактивации грамотрицательных и грамположительных бактерий в присутствии ФК, модифицированных W или V, при облучении видимым светом. В качестве объектов инактивации выступали грамотрицательные, грамположительные и грамположительные спорообразующие бактерии родов *Pseudomonas, Micrococcus* и *Bacillus* соответственно. Было выявлено, что время инактивации, степень освещенности, концентрация ФК и исходная концентрация бактерий являются существенными факторами, оказывающими влияние на степень и скорость процесса. В большинстве случаев при использовании W- или V-модифицированных образцов при облучении видимым светом было достигнуто снижение исходной численности бактериальных клеток более чем на 99 %.

В **заключении** обобщены полученные в работе результаты, а также дана информация об акте лабораторных испытаний синтезированных ФК и о заявке на изобретение.

Научная новизна. Автором синтезированы ФК на основе диоксида титана, модифицированного иновалентными катионами W, Mo, Mn или V (при этом впервые диапазон модифицирования расширен до 30 мас. %), позволяющие осуществлять фотокаталитическую деструкцию органических соединений и микрофлоры в воде и воздухе при облучении видимым светом. Показано существенное снижение E_g (в диапазоне от 3,2 до 2,4 эВ) материалов в сравнении с немодифицированным диоксидом титана анатазной модификации (3,2 эВ), что приводит к их ФКА в видимой области спектра. Изучена ФКА полученных ФК при деструкции как органических веществ, так и различных групп бактерий (родов *Pseudomonas*, *Micrococcus* и *Bacillus*) при облучении светом видимого спектра. Показано, что на эффективность фотокаталитической инактивации бактериальной микрофлоры существенное влияние оказывают время, концентрация и дисперсность ФК, а также степень освещенности.

Теоретическая и практическая значимость. В работе доказано, что метод щелочного гидролиза является простым и эффективным при получении прекурсоров ФК с развитой поверхностью, а температурная обработка в интервале 400-800°С позволяет получать высокоактивные фотокатализаторы. Исследование физико-химических характеристик полученных материалов и их ФКА по отношению к различным органическим веществам показало перспективность их практического применения под действием света видимого спектра. Были определены оптимальные условия фотокаталитической инактивации бактерий в присутствии ФК, зависящей от природы модификатора, его содержания в ФК, времени контакта и степени освещенности. В рамках лабораторных испытаний была доказана фотокаталитическая деструкция загрязнителей и микрофлоры, в том числе патогенной. Разработан способ фотокаталитического обеззараживания воды, подана заявка на изобретение.

Степень достоверности и апробация материалов диссертации. Полученные данные воспроизводятся, ФКА синтезированных ФК проверена на различных органических соединениях и микрофлоре. Высокая активность синтезированных материалов подтверждается актом лабораторных испытаний в процессе фотокаталитической доочистки хозяйственно-бытовых стоков в МУП «Энергия». Работа содержит результаты исследований, проведённых с использованием комплекса физико-химических методов анализа. Результаты диссертационной работы представлены на 8 конференциях различного уровня, а также опубликованы в 13 научных статьях, 4 из которых в изданиях,

индексируемых в базах данных Web of Science и Scopus, а также рекомендованных ВАК для публикации основных результатов кандидатских и докторских диссертаций. Подана заявка на изобретение.

Во время ознакомления с диссертацией и авторефератом возникли следующие вопросы и замечания:

1. В заключении (п. 5) указано, что композиты на основе TiO_2, модифицированного W, Mo, Mn или V, перспективны для создания систем очистки воды. Однако разработанные материалы представляют собой высокодисперсные порошки, что требует дополнительного удаления фотокатализатора из очищенной воды. Кроме того, их регенерация после каждого цикла очистки предполагает энергоёмкую термическую обработку при 600°C. В связи с этим целесообразно было представить экономическое обоснование перспективности их применения, описать аппаратурное оформление процесса при использовании видимого света и сопоставить предлагаемую технологию с адсорбционными методами очистки. Просьба к диссертанту высказать обоснованное мнение по данным вопросам.

2. В литературном обзоре (раздел 1.8.2) показано, что даже небольшие количества металлов существенно изменяют свойства TiO_2. Вместе с тем в работе использованы относительно высокие концентрации допантов, варьируемые в широких диапазонах, без приведения данных об их растворимости в структуре TiO_2. Чем обусловлен выбор исследованных диапазонов концентраций модифицирующих добавок?

3. На стр. 39 указано, что свежеполученные и промытые водой осадки перед дальнейшей обработкой вымораживали в течение 12 часов. Однако на принципиальной схеме получения фотокатализаторов (рис. 2.1, стр. 38) эта стадия не отражена. Какова цель вымораживания осадков и почему данная операция отсутствует на схеме?

4. Автор использует вольную интерпретацию терминологии. Так, на стр. 39 величина d обозначена как средний размер частиц, в формуле (2.1) - как средний радиус, а на стр. 44 - как средняя крупность частиц. Стоит отметить, что все использованные варианты являются не верными. Правильно обозначить d как средний эквивалентный диаметр частиц. В формуле (2.1) предусмотрено использование понятия удельного веса материала, то есть автор смешивает понятия «вес» и «плотность». В данном случае корректно использовать термин «истинная плотность» с соответствующей единицей измерения - г/см^3. На с. 42 введено понятие «степень ФКА», рассчитываемое по формуле (2.6). Однако приведённая формула определяет степень обесцвечивания красителя (α). Этот показатель может характеризовать эффективность процесса удаления красителя при заданных условиях эксперимента, но не является фотокаталитической активностью самого образца.

5. Имеются замечания к описанию и интерпретации результатов инструментальных методов исследований:

- во второй главе для большинства методов приведены только сведения об использованном оборудовании, без описания условий анализа, пробоподготовки, погрешностей и пределов обнаружения, что затрудняет оценку достоверности результатов;

- не указано, какие компоненты определяли с помощью конкретных методов и оборудования. В частности, требует пояснения способ определения хлорид- и аммоний-ионов в твёрдых образцах методами атомной спектроскопии, указанной в диссертации как единственный метод определения химического состава образцов;

- результаты химического анализа практически не обсуждаются в тексте, а их представление не унифицировано. В табл. 3.2 концентрации ниже предела обнаружения обозначены как «не обнаружено», «ниже предела детектирования» или «0 мас.%». Следовало бы использовать единое обозначение «ниже предела обнаружения метода» либо указывать «не определяли», если анализ не проводился;

- аналогичная несогласованность наблюдается при представлении результатов рентгенофазового анализа: для одних образцов приведён только качественный, а для других частично количественный фазовый состав; оформление соответствующих таблиц также различается;

- рассчитанные по формуле (2.1) эквивалентные средние диаметры частиц, полученные с использованием удельной поверхности и справочных значений истинной плотности, вызывают сомнения в достоверности из-за многофазности образцов. Для подтверждения размеров частиц целесообразно было использовать современные методы - электронную микроскопию или лазерную дифракцию;

- увеличение представленных СЭМ-изображений недостаточно для вывода об агломерации полидисперсных частиц. Кроме того, некорректно сопоставлены изображения образцов, модифицированных ванадием (рис. 3.23): для их получения использован $TiOSO_4$, тогда как в качестве сравнения приведены микрофотографии образца TiO_2, синтезированного из $TiCl_4$;

- на стр. 48 утверждается, что дестабилизация решётки TiO_2 под действием W подтверждается рентгеноструктурным анализом, однако соответствующие данные в работе отсутствуют. Представленные дифрактограммы имеют низкое качество, затрудняющее их интерпретацию. На рис. 3.16 для ряда рентгеновских дифрактограмм в подписях указан диапазон температур. Автору следует уточнить, что именно имеется в виду.

6. На основании качественного анализа рентгеновских дифрактограмм, содержащих только рефлексы TiO_2, автор утверждает, что W, Mo, Mn и V включаются в его кристаллическую структуру. Почему при наличии дифрактограмм не был определён состав образовавшихся

твёрдых растворов с использованием эмпирических закономерностей изоморфизма, например закона Вегарда?

Перечисленные вопросы и замечания не влияют на общее положительное впечатление от работы, которая построена логично и изложена современным научным языком.

Автореферат диссертации в полной мере отражает содержание и выводы диссертационной работы

Заключение. Диссертационная работа Сафаряна Сергея Александровича является законченной научно-квалификационной работой, которая позволила разработать целый ряд фотокаталитических материалов на основе TiO_2, активных при облучении видимым светом, что имеет важное практическое значение для развития современных экологически чистых и безопасных технологий обеззараживания водной среды.

Рецензируемая диссертационная работа по тематике, содержанию, основным положениям, выносимым на защиту, и полученным результатам отвечает паспорту заявленной научной специальности 2.6.7 («Технология неорганических веществ»): п. 1. «Технологические процессы получения неорганических продуктов: соли, кислоты и щелочи, минеральные удобрения, изотопы и высокочистые неорганические продукты, катализаторы, сорбенты, неорганические препараты», п. 5. «Экологические проблемы создания неорганических материалов и изделий на их основе. Способы и последовательность технологических операций и процессов защиты окружающей среды от выбросов неорганических веществ», п. 8 «Разработка теоретических основ и установление общих закономерностей проектирования и технологий изготовления неорганических материалов», п. 9. «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»

Считаю, что диссертационная работа Сафаряна С.А. «Разработка фотокатализаторов на основе диоксида титана, эффективных в процессе деструкции органических соединений и микрофлоры при облучении видимым светом» по своей актуальности, научной новизне и практической значимости соответствует требованиям пунктов 9-11, 13, 14 «Положения о присуждении учёных степеней», утверждённого Постановлением Правительства РФ № 842 от 24.09.2013 (в редакции от 25.01.2024 г. № 62), предъявляемым ВАК РФ к диссертациям на соискание учёной степени кандидата наук. Автор работы Сафарян С.А. заслуживает присуждения учёной степени кандидата технических наук по специальности 2.6.7 Технология неорганических веществ.

Официальный оппонент:
кандидат химических наук, доцент кафедры технологии неорганических веществ и электрохимических процессов Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева (РХТУ им. Д.И. Менделеева), г. Москва

«11» сентября 2026 г. Морозов А.Н.

Адрес: 125047, город Москва, Миусская пл., д. 9
Телефон: +7 499 978-90-61
E-mail: morozov.a.n@muctr.ru

Я, Морозов Александр Николаевич, даю согласие на включение своих персональных данных в документы, связанные с работой диссертационного совета, и их дальнейшую обработку.

Морозов А.Н.

Подпись Морозова А.Н. заверяю:
Ученый секретарь
РХТУ им. Д.И. Менделеева ров Николай Александрович

«11» сентября 2026 г.