ОТЗЫВ

официального оппонента на диссертацию Сафаряна Сергея Александровича «Разработка фотокатализаторов на основе диоксида титана, эффективных в процессе деструкции органических соединений и микрофлоры при облучении видимым светом», представленную на соискание ученой степени кандидата технических наук по специальности 2.6.7 – Технология неорганических веществ

Актуальность темы диссертационной работы

Активные исследования в области разработки новых эффективных фотокатализаторов (ФК) в настоящее время определяются возрастающими потребностями в очистке воздуха, воды, в усовершенствовании методов утилизации токсичных органических соединений и микрофлоры. Тема диссертационной работы несомненно актуальна и соответствует приоритетным направлениям Стратегии научно-технологического развития Российской Федерации (Указ Президента РФ от 28 февраля 2024 г. №145). Диссертационная работа соответствует научной специальности 2.6.7 – Технология неорганических веществ (№ 1,5,8,9 направлений исследований).

Целью данного диссертационного исследования являлись научное обоснование и разработка фотокатализаторов на основе диоксида титана, эффективных в процессе деструкции органических соединений и микрофлоры при облучении светом видимого спектра.

Для достижения поставленной цели были решены следующие задачи:

- Разработаны физико-химические основы синтеза ФК на основе диоксида титана, модифицированного обоснованно выбранными добавками.
- Исследованы физико-химические свойства полученных ФК.
- Изучены фотокаталитические свойства ФК в процессе деструкции различных органических соединений (ферроина, метиленового синего и анилина) и микрофлоры.

Экспериментальные результаты, положения, выносимые на защиту, и выводы **достоверны** и **обоснованы. Достоверность** и надежность полученных научных результатов обеспечена использованием современных методов исследования и физико-химического анализа с применением оборудования ИХТРЭМС ФИЦ КНЦ РАН, а также ЦКП «Химия» Института химии ФИЦ КомиНЦ УрО РАН, имеющих соответствующие аккредитации, получением значительного объема согласующихся и взаимодополняющих экспериментальных данных, независимой экспертизой результатов при

рецензировании опубликованных статей. Также достоверность результатов работы подтверждается актом лабораторных испытаний фотокаталитических материалов в процессе фотокаталитической доочистки хозяйственно-бытовых стоков в МУП «Энергия».

Научная новизна результатов исследования заключается в следующем:

- Впервые получены фотокатализаторы на основе диоксида титана, модифицированного иновалентными катионами металлов (W, Mo, Mn, V), позволяющие осуществлять фотокаталитическую деструкцию органических соединений и микрофлоры в воде и воздухе при облучении светом видимого спектра.
- Выявлено существенное уменьшение E_g для модифицированных материалов (полученных ФК) в сравнении с диоксидом титана (анатаз), обуславливающее их фотоактивность в видимой области спектра.
- Установлена фотокаталитическая активность всех полученных фотокатализаторов в процессе деструкции органических веществ и различных групп бактерий (родов *Pseudomonas*, *Micrococcus* и *Bacillus*) при облучении светом видимого спектра.
- Показано существенное влияние степени освещенности, времени, концентрации и дисперсности ФК на эффективность фотокаталитической инактивации микрофлоры.

Теоретическая и практическая значимость работы:

- Разработана методика получения фотокатализаторов на основе модифицированного гетеровалентными катионами d-элементов диоксида титана с высокой фотокаталитической активностью в диапазоне видимого спектра.
- В результате исследования строения, физико-химических характеристик полученных ФК показана их фотокаталитическая активность (ФКА) при воздействии света видимого спектра по отношению к органическим веществам (ферроин, метиленовый синий, анилин) и перспективность их практического применения.
- Доказана фотокаталитическая деструкция загрязнителей и микрофлоры, и определены оптимальные условия фотокаталитической инактивации бактерий в присутствии разработанных ФК, зависящей от природы и содержания модификатора, времени контакта и степени освещенности.

- Проведены испытания ФК при доочистке хозяйственно-бытовых сточных вод МУП «Энергия». Разработан способ фотокаталитического обеззараживания воды и подана заявка на изобретение.

Апробация результатов

Результаты, полученные в рамках диссертационного исследования, были представлены и обсуждены на 8 конференциях с международным участием.

Публикации по теме исследования

Результаты диссертационной работы отражены в 13 статьях, из которых 4 статьи опубликованы в рецензируемых российских и международных журналах, индексируемых в базах данных WoS, Scopus.

Структура и объем работы

Диссертация состоит из введения, 5 глав (обзора литературы, экспериментальной части, результатов и их обсуждения), заключения, списка литературы и 1 приложения. Работа изложена на 149 страницах, содержит 54 рисунка, 20 таблиц. Список цитируемой литературы состоит из 218 наименований. Приложение включает 1 таблицу.

Содержание работы

Во **введении** обоснована актуальность темы диссертационной работы, сформулированы цель и задачи, научная новизна, теоретическая и практическая значимость, а также положения, выносимые на защиту. Охарактеризованы степень достоверности и апробация результатов, обозначен личный вклад автора, а также обозначены структура и объем диссертационной работы.

В **главе 1** представлен обзор литературы, рассматривающий виды фотокатализаторов, методы их получения и области применения, способы увеличения фотокаталитической активности. Особое внимание уделяется диоксиду титана и его сырьевым источникам. Приведено обоснование выбора объектов, задач исследования.

Во **второй главе** описаны методика получения материалов, используемые физико-химические методы аттестации и исследования строения, свойств соединений и их фотокаталитической активности, использованное для исследований оборудование. Рассмотрены методики инструментальных исследований: атомно-эмиссионная спектрометрия, атомно-абсорбционная спектрометрия, рентгенофазовый анализ (РФА), метод низкотемпературной адсорбции азота (метод БЭТ), метод термогравиметрии (ТГА), метод инфракрасной адсорбции, масс-спектрометрия с индуктивно-связанной плазмой, сканирующая электронная микроскопия (СЭМ), метод рентгеноспектрального микроанализа (РСМА), спектроскопия диффузного отражения, метод ИК-спектрометрии.

В **третьей** главе представлены результаты исследования физико-химических и оптических характеристик синтезированных материалов. Изучены фазовый состав, условия фазового превращения «анатаз-рутил», величины удельной поверхности и адсорбции. Показано, что при модифицировании диоксида титана вольфрамом, молибденом и ванадием происходит снижение ширины запрещенной зоны непрямого разрешенного электронного перехода, что должно приводить к расширению спектральной восприимчивости полученных ФК и увеличению их фотокаталитической активности при облучении светом видимого спектра (λ = 407-520 нм).

Четвертая глава посвящена исследованию фотокаталитической активности модифицированного гетеровалентными катионами W, Mo, Mn, V диоксида титана как фотокатализатора по отношению к различным органическим веществам при облучении видимым светом. Показано, что все модифицированные образцы демонстрируют более высокую ФКА по сравнению с коммерческим фотокатализатором P25 фирмы Degussa и немодифицированным TiO_2. Установлено, что эффективность фотокатализаторов избирательна и зависит от типа загрязняющего вещества, условий термообработки, от природы загрязнителя и фазового состава ФК (анатаз, рутил, оксиды Me).

В пятой главе представлены результаты исследования фотокаталитической инактивации грамотрицательных и грамположительных бактерий в присутствии ФК, модифицированных W или V, при облучении видимым светом. Установлено, что полученные и изученные в рамках данной работы фотокатализаторы на основе диоксида титана, модифицированного гетеровалентными катионами металлов (W и V), проявляют высокую ФКА при облучении видимым светом не только в процессах деструкции органических соединений, но и при инактивации различной бактериальной микрофлоры.

Полученный в результате исследования материал изложен взаимосвязанно и логично, ощущается корректность в подходе и обеспечении условий экспериментов, в обсуждении полученных результатов и выводах. По совокупности приведенных в диссертации результатов исследования и выводов можно считать, что поставленные задачи решены и **поставленная в работе цель достигнута**. Содержание автореферата и опубликованных работ в полной мере соответствует содержанию диссертационной работы, ее идеям и выводам.

Замечания и вопросы по диссертационной работе

1. Как можно объяснить, что увеличение температуры фазового перехода анатаз-рутил в диапазоне температур выше 600°C увеличивает

фотокаталитическую активность материала, определяемую в области комнатной температуры (стр. 101, выводы к главе 4)?

2. Начало удаления воды при 60°С (стр.49, рис. 3.3.а) вызывает некоторое сомнение, поскольку заметная потеря массы на кривой ТГ начинается в области ≥100°С.
3. Как влияет модифицирование гетеровалентными катионами на стехиометрию матрицы – TiO_2, идеальность заполнения катионной и анионной подрешеток вероятного твердого раствора?
4. Чем обусловлен представленный диапазон фазового перехода анатаз-рутил 600-900°С. В табл. 3.1 для TiO_2 при 600°С рутил не указан, но присутствует на дифрактограмме рис.3.1а. Для модифицированного 30% состава фаза рутила преобладает уже при 800°С.
5. Почему для чистого TiO_2 на рис 3.20 и в табл. 3.4 фаза рутила отсутствует и при 600, и при 800 °С не обнаруживается вплоть до 900°С (стр. 73)?
6. Определялось ли содержание серы в образцах, поскольку она оказывает стабилизирующее действие на решетку диоксида титана (стр.74)?
7. Почему отличается температура кристаллизации чистого TiO_2 (410,5°С) для случая сравнения модифицированных ванадием составов (3.21а) по сравнению с другими сериями (412,2°С – рис. 3.3, 3.11, 3.18)?
8. Требует определенного анализа (пояснения) отсутствие корреляции между величинами удельной поверхности и адсорбции для исследуемых материалов, рассматриваемых в качестве перспективных фотокатализаторов.

Указанные замечания не умаляют значимости диссертационного исследования и общего хорошего впечатления от представленной работы. В работе решена важная научно-практическая задача – разработаны физико-химические основы получения эффективных фотокатализаторов с высокой фотокаталитической активностью в видимом диапазоне солнечного света с использованием оригинальных разработок методов получения нанодисперсного диоксида титана из региональных сырьевых источников.

Заключение

Диссертационная работа Сафаряна Сергея Александровича, выполненная по теме «Разработка фотокатализаторов на основе диоксида титана, эффективных в процессе деструкции органических соединений и микрофлоры про облучении видимым светом», по актуальности, научной новизне, объему выполненных исследований, теоретической и практической значимости полученных результатов соответствует требованиям раздела II п. 9-14 «Положения о присуждении ученых степеней», утвержденного Постановлением

Правительства Российской Федерации от 24.09.2013 г. № 842 (в действующей редакции). Содержание диссертации соответствует паспорту специальности 2.6.7. Технология неорганических веществ (технические науки), а соискатель Сафарян Сергей Александрович заслуживает присуждения ученой степени кандидата технических наук по специальности 2.6.7. Технология неорганических веществ.

Официальный оппонент:
доктор химических наук (02.00.21 – Химия твердого тела), доцент, главный научный сотрудник лаборатории керамического материаловедения Института химии – обособленного подразделения Федерального государственного бюджетного учреждения – Федеральный исследовательский центр «Коми научный центр Уральского отделения Российской академии наук»

7.09.2026

Пийр Ирина Вадимовна

167982, г. Сыктывкар, ул. Первомайская, 48
Институт химии ФИЦ Коми НЦ УрО РАН,
Тел.: (821-2)21-99-21; e-mail: piyr-iv@chemi.komisc.ru

Я, Пийр Ирина Вадимовна, даю согласие на включение своих персональных данных в документы, связанные с работой диссертационного совета, и их обработку.

И.В. Пийр

Подпись Пийр И.В.
заверяю.
Заведующая канцелярией
Института химии ФИЦ Коми НЦ УрО РАН
Дуцова
«07» 09 2026 г.