“УТВЕРЖДАЮ”
Проректор по науке и инновациям федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования "Ивановский государственный химико-технологический университет"
доктор химических наук, доцент
Гущин Андрей Андреевич

“11” сентября 2026 г.

ОТЗЫВ ВЕДУЩЕЙ ОРГАНИЗАЦИИ

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 ученой степени кандидата технических наук по специальности 2.6.7 Технология неорганических веществ

Научный руководитель: кандидат технических наук, старший научный сотрудник лаборатории химии и технологии сырья тугоплавких редких элементов ИХТРЭМС КНЦ РАН Беликов Максим Леонидович

1. Общая характеристика работы:

Диссертация С.А. Сафаряна посвящена созданию фотокаталитических композиционных материалов на основе диоксида титана, легированного ионами переходных металлов (W, Mo, Mn, V)., которые предназначены для очистки воды от органических загрязнителей и микрофлоры под действием излучения видимой области спектра. Целью работы является научное обоснование и разработка фотокатализаторов на основе диоксида титана, эффективных в процессе деструкции органических соединений и микрофлоры при облучении светом видимого спектра. Работа выполнена на достаточно высоком научном уровне и

содержит актуальные результаты, которые могут быть полезны при проведении с использованием разработанных фотокатализаторов на основе диоксида титана доочистки хозяйственно-бытовых стоков от микробиологического загрязнения и органических веществ при облучении видимым светом. Полученные в работе результаты вносят вклад в разработку эффективных фотокатализаторов на основе диоксида титана, активных при облучении светом видимого спектра.

Актуальность работы обусловлена использованием фотокатализа в видимом свете как перспективного метода очистки водной среды от органических загрязнителей. В этой сфере применения в качестве фотокатализатора наибольшее распространение получил диоксид титана за счет высокой активности под действием УФ-излучения ближнего диапазона, химической стабильности и нетоксичности. Для расширения спектрального рабочего диапазона TiO_2 в видимую область спектра и повышения его фотокаталитической активности разработаны многочисленные стратегии синтеза, направленные на изменение морфологии поверхности, фазового состава, дефектной структуры, размера и формы нанокристаллитов TiO_2. Среди наиболее перспективных направлений повышения фотокаталитической активности TiO_2 под действием света видимого и ближнего инфракрасного (ИК) диапазонов являются его допирование ионами переходных металлов, сужающих ширину запрещенной зоны TiO_2 и снижающих скорость рекомбинации зарядов. Такое расширение функциональных возможностей созданных фотокатализаторов, позволяющее решать широкий круг прикладных задач, делает диссертационное исследование Сафаряна С.А. несомненно актуальным.

2. Научная новизна

В диссертационной работе представлены результаты экспериментальной работы, направленные на решение нескольких научных задач. Во-первых, синтезированные фотокаталитические системы на основе диоксида титана, впервые допированного в широком концентрационном диапазоне (0-30 мас. %) гетеровалентными катионами металлов (W, Mo, Mn, V), позволяют осуществить фотокаталитическое разложение органических загрязнителей и подавление жизнедеятельности микроорганизмов как в водной, так и в воздушной среде под действием света видимого излучения. Во-вторых, установлено, существенное

сужение ширины запрещённой зоны с 3,2 эВ у немодифицированного диоксида титана (фаза чистого анатаза) до 2,4 эВ у модифицированного допантами TiO_2, благодаря чему образцы приобретают фотокаталитическую активность в видимой области. В-третьих, изучена эффективность полученных материалов в реакциях фотодеструкции под действием видимого света целевых органических соединений и инактивации бактериальных культур, включая представителей родов *Pseudomonas*, *Micrococcus* и *Bacillus*. Выявлено существенное влияние комплекса факторов: длительности облучения, интенсивности светового потока концентрации и дисперсности фотокатализатора на эффективность фотокаталитической инактивации микрофлоры.

3. Практическая значимость:

Полученные в работе результаты, разработанные материалы и методики синтеза могут быть использованы при получении новых фотокатализаторов с повышенной фотоактивностью, оптимизированных для деструкции органических поллютантов под действием света видимого спектра. Результаты исследования имеют практическое значение для организаций, планирующих и осуществляющих очистку/доочистку хозяйственно-бытовых сточных вод от микробиологического загрязнения и органических веществ. Полученные результаты позволяют рекомендовать использование синтезированных материалов для фотокаталитической очистки воды от химических загрязнителей и микроорганизмов, включая патогенные формы.

4. Структура и содержание:

Диссертация изложена на 149 страницах машинописного текста, состоит из введения, 5 глав, заключения, списка сокращений, списка цитируемой литературы. Список литературы включает 218 источников. Диссертация содержит 20 таблиц, иллюстрирована 54 рисунками, включает 1 приложение.

Во введении обоснована актуальность темы исследования, обозначена цель и задачи работы, показана научная новизна и практическая значимость работы, представлены положения, выносимые на защиту и информация об апробации работы.

В главе 1 приведен обзор литературы, охватывающий теоретические основы фотокатализа и сферы его практического использования. В ней систематизированы

сведения о типах фотокатализаторов и методах их получения. Особое внимание уделено диоксиду титана как фотокатализатору: рассмотрены его сырьевые источники, а также подходы к повышению его фотокаталитической активности (ФКА).

Глава 2 посвящена описанию реагентов, объектов, методик синтеза фотокатализаторов и методов исследования свойств продуктов синтеза и позволяет судить о правильности выбранных подходов к решению поставленных задач. В качестве объектов исследования фотокаталитической инактивации микрофлоры в присутствии фотокатализаторов выбраны грамотрицательные бактерии *Pseudomonas fluorescens*, грамположительные бактерии *Micrococcus sp.* и грамположительные спорообразующие бактерии рода *Bacillus,* Для оценки ФКА образцов использовались растворы органических красителей: метиленового синего $C_{16}H_{18}N_3SCl{\cdot}H_2O$, ферроина, $(C_{12}H_8N_2)_3{\cdot}FeSO_4$ и анилина $C_6H_5NH_{2..}$ Подробно описано получение фотокатализаторов на основе диоксида титана, модифицированного катионами различных переходных металлов, посредством совместного щелочного гидролиза хлорида либо сульфата титанила и солей модифицирующих металлов в аммиачной воде. Химический состав синтезированных порошков охарактеризован методами атомно-эмиссионной (спектрометр эмиссионный с индуктивно-связанной плазмой OPTIMA 8300)), атомно-абсорбционной (атомно-абсорбционный спектрометр AAnalyst 400) спектрометрии), Состав фаз полученных частиц фотокатализаторов определен методом рентгенофазового анализа с использованием дифрактометра Shimadzu XRD-6000. Полученные с помощью прибора NETZSCH STA 409 PC / PG данные термического анализа (ТГ/ДСК) для образцов не допированоого и допированного ионами переходных металлов диоксида титана, позволили установить физико-химические параметры, связанные с термической стабильностью, фазовыми превращениями и механизмами формирования кристаллической структуры материала. Для оценки химической структуры, успешности модификации матрицы и состояния поверхности синтезированных материалов получены данные ИК-спектроскопи на ИК-Фурье спектрометре Nicolet 6700. Приведены микрофотографии, полученные на сканирующем электронном микроскопе TESCAN VEGA 3 SBU, которые позволяли исследовать морфологию поверхности

частиц фотокатализаторов. Элементный состав фаз и элементные карты определяли на порошках, покрытых золотом, методом рентгеноспектрального микроанализа с помощью микроанализатора X-act. На основании определения удельной поверхности порошков материалов методом низкотемпературной адсорбции азота на анализаторах FlowSorb II 2300, TriStar 3020 V1 рассчитали средний размер (d, нм) частиц осадка. На основании значений диаметра пор отнесли полученные фотокатализаторы к мезопористым материалам. Посредством пересчета экспериментальных спектров диффузного отражения, полученных на спектрофотометре Shimadzu UV-2450, в координаты метода Тауца с использованием теории Кубелки — Мунка определяли ширину запрещенной зоны (E_g) полученных фотокатализаторов на основе оксида титанаTiO_2

Приведено подробное описание сорбционных и фотокаталитических экспериментов. Определение величин адсорбции (А, мг/г) и степени ФКА (Е, %) является общепринятым для подобных экспериментов и позволяет судить об эффективности и практической применимости изучаемых фотокатализатора при очистке воды от целевых загрязнителей.

Подробно описано исследование фотокаталитической инактивации грамотрицательных и грамположительных бактерий в присутствии фотокатализаторов, модифицированных W или V, при облучении видимым светом. На основании проведенных исследований можно судить о высокой эффективности синтезированных фотокатализаторов в процессе фотокаталитической инактивации бактерий в видимом свете.

В **главе** 3 представлены данные исследования физико-химических и оптических характеристик синтезированных фотокаталитических материалов на основе TiO_2, модифицированного иновалентными катионами (W, Mo, Mn, V)**.** Проанализировано, каким образом варьирование допирующих добавок сказывается на кристаллической структуре и величине удельной поверхности диоксида титана; дополнительно представлены данные термогравиметрических измерений и инфракрасных спектров. Показано, что присутствие модификаторов влияет на температурные пороги фазовых переходов анатаза в рутил. В частности, введение модифицирующих добавок W, Mo, V в диоксид титана стабилизирует фазу анатаза Для полученных материалов определена оптимальная температура прокалки 600

^{o}C.. При этой температуре происходит образование стабильных кристаллических фаз с преобладанием фазы анатаза, а отдельные фазы модификаторов еще не обособляются, при этом сохраняется высокая дисперсность порошков. По результатам спектроскопии диффузного отражения установлено, что введение переходных металлов W, Mo и V в структуру диоксида титана обеспечивает снижение энергии запрещенной зоны TiO_2 с 3,2 до 2,4 эВ.

Глава 4 посвящена результатам исследований фотокаталитического разложения на полученных материалах ряда органических соединений (ферроина, метиленового синего и анилина) под действием видимого облучения. Показано, что модифицирование диоксида титана приводит к расширению его спектральной фотовосприимчивости и повышению его фотокаталитических свойств. Показано, что по эффективности обесцвечивания все модифицированные катализаторы существенно превосходят как не допированный TiO_2, так и коммерческий фотокатализатор P25 Degussa. При этом в фотокаталитических тестах с ферроином и метиленовым синим наибольшая степень обесцвечивания от 86 до 96 %. зафиксирована для образцов TiO_2, модифицированных вольфрамом и ванадием в пределах 5-30 мас.%

Глава 5 посвящена обсуждению результатов исследования фотокаталитической инактивации грамотрицательных (*Pseudomonas fluorescens*), грамположительных (*Micrococcus*) и грамположительных спорообразующих (*Bacillu brevis s*) бактерий в присутствии W- и V-модифицированных фотокатализаторов под действием видимого света. Максимальной эффективностью в процессе инактивации бактерий обладают образцы, прокалённые при 600 ^{o}C и модифицированные 20 мас. % вольфрама или 5 мас. % ванадия. Степень инактивации и деструкции в ряде случаев составляет 100 %. В ходе исследований установлено, что ключевыми параметрами, контролирующими скорость инактивации, служат степень освещённости, концентрация фотокатализатора, ультразвуковое диспергирование и время экспозиции.

В **разделе «Заключение»** представлены основные выводы, сформулированные автором по результатам выполненной диссертационной работы, соответствующие ее цели и задачам.

Автореферат диссертации полностью отражает содержание проделанной работы.

По результатам работы **опубликовано** 13 научных работ, из которых 4 статьи – в журналах из Перечня рецензируемых научных изданий и входящих в международные базы Web of Science и Scopus, 9 в других изданиях, индексируемых в РИНЦ и 1 патентная заявка на изобретение.

5. Замечания и вопросы:

1. Как меняется величина pH среды на стадии щелочного гидролиза при синтезе фотокатализаторов на основе диоксида титана, поскольку она определяет скорость зародышеобразования, кристалличность, размер частиц, удельную площадь поверхности и кислотно-основные характеристики получаемых материалов.

2. В дополнение к проведенным исследованиям оценка энтальпии перехода анатаз → рутил (на основе термического анализ) позволила бы автору расшифровать атомарный механизм действия допантов переходных металлов (W, Mn, Mo, V) и более обоснованно разделить влияние катионов переходных металлов на промотор фазового перехода и ингибитор (стабилизатор анатаза).

3. В работе не приведено обоснования использования так называемого «совмещенного» режима» при обесцвечивании растворов красителей, когда в раствор загрязнителя вводили фотокатализатор и включали источник излучения, т.е. процесс обесцвечивания красителя протекает как за счет адсорбции, так и фотокатализа. Однако, известно, что проведение фотокатализа без достижения адсорбционно-десорбционного равновесия между загрязнителем и поверхностью фотокатализатора не позволяет разделить вклады адсорбции и чистого фотохимического окисления в процесс обесцвечивания. Кроме того, в случае использования «совмещенного» режима» эффективность системы может снижаться за счет: а) дефицита генерируемых радикалов ($^{\bullet}HO$, $O_2^{\bullet-}$) на поверхности катализатора; б) нецелевого поглощения квантов света (эффект «экранирования»).

4. Почему эффективность работы фотокатализаторов оценивалась только по степени фотокаталитической активности (в процентах), а не по константам скорости фотокаталитической реакции (например, псевдо-первого порядка, k_{app}) в

рамках общепринятого похода в современном фотокатализе, особенно когда речь идет о деградации органических загрязнителей в водных растворах.

5. Почему при изучении адсорбции метиленового синего (МС) на изучаемых фотокатализаторах не была измерена pH-зависимость? Поскольку МС — это катионный краситель, а ионы переходных металлов (особенно W, Mo, V) меняют изоэлектрическую точку поверхности TiO_2 и локальный (приповерхностный) pH, что резко сдвигает адсорбционное равновесие. Кроме того, выбор МС в качестве тест-объекта в видимом свете не позволяет корректно оценить истинную активность самого полупроводникового фотокатализатора вследствие побочных физико-химических процессов, например, эффекта сенсибилизации красителя.

6. С чем связан экстремальный характер зависимости адсорбции красителей (рис. 4.1, 4.8(кр.2)) от температуры обработки образцов диоксида титана при разной степени модифицирования переходными металлами (W, V), тем более, что увеличение температуры обработки порошков фотокатализаторов приводит к закономерному снижению их удельной поверхности (рис.3.2, 3.22)?

7. Возникает вопрос о корректности сравнения фотоактивности синтезированных в работе фотокатализаторов, оптимизированных под видимый свет, с коммерческим препаратом Degussa P25. При этом необходимо учитывать, что P25, поглощающий практически только ультрафиолетовое излучение (~5% солнечного спектра) и активный лишь в УФ-свете, всегда покажет более низкую фотоактивность по сравнению с рассматриваемыми материалами, что не доказывает превосходство полученных катализаторов в целом — лишь только то, что они лучше поглощают видимый свет.

8. К сожалению, в работе отсутствует раздел, посвященный кинетике фотокаталитических процессов и обсуждению механизмов разложения целевых соединений (хотя бы в форме предложения гипотетического механизма для рассматриваемых катализаторов и красителей).

9. Чем обоснован выбор *Pseudomonas fluorescens*, *Micrococcus sp*. и *Bacillus brevis* в качестве модельных объектов для тестирования антибактериальной фотокаталитической активности допированного ионами переходных металлов W и V оксида титана?

10. Почему изучение антибактериальной активности полученных фотокатализаторов проводили в видимом свете при очень высокой степени освещенности (более 4000 лк), хотя такую оценку антибактериальной активности в условиях комнатного/внутреннего освещения принято проводить при степени освещенности 200 - 1000 люкс. Кроме того, желательно в работе было привести спектры источников освещения (ламп накаливания и светодиодной), чтобы оценивать работу фотокатализатора именно в видимой области спектра.

11. Почему при оценке и сравнении антибактериальной фотокаталитической активности полученных катализаторов для разных видов бактерий степень освещенности (е) различалась (для грамотрицательных е = 4300 лк, грамоположительных (*Micrococcus sp*) е = 14000 лк и (*Bacillus brevis*) е = 2800 лк), хотя логично было ее фиксировать на определенном уровне с целью корректного сопоставления устойчивости бактерий или эффективности самого рассматриваемого материала? Дело в том, при изменении освещенности тем самым изменяется скорость генерации активных форм кислорода (количество которых напрямую зависит от интенсивности света), что сделает результаты не вполне контролируемыми.

6. Рекомендации по использованию результатов и выводов.

Результаты диссертационной работы могут быть использованы в учреждениях, занимающихся научными исследованиями в области экологического мониторинга, лабораториям очистки сточных вод, центрам стандартизации и сертификации катализаторов. Результаты, полученные в диссертационном исследовании могут быть рекомендованы к дальнейшему использованию в работе научных коллективов, чья деятельность связана с синтезом и исследованиями новых наноматериалов, мезопористых структур и композитных фотокатализаторов с контролируемой шириной запрещенной зоны (ИФХЭ РАН, ИОНХ РАН, ИОХ РАН, ИФАВ РАН, МИРЭА, ИНХ СО РАН и др.)., а также в педагогической практике при ведении современных курсов неорганической и физической химии, экологии, технологии неорганических веществ и наноматериалов.

7. Заключение о соответствии диссертации критериям, установленным Положением о присуждении ученых степеней.

Актуальность темы, степень обоснованности выводов и научных положений работы, достоверность и новизна результатов позволяет заключить, что диссертация Сафаряна Сергея Александровича представляет собой завершенную научно-квалификационную работу, в которой решена научная задача по разработке фотокатализаторов на основе диоксида титана, эффективных в процессе деструкции органических соединений и микрофлоры при облучении видимым светом. Результаты работы являются решением проблемы, имеющей существенное значение для развития способа фотокаталитического обеззараживания сточных вод.

Высказанные замечания не снижают научной ценности выполненной работы. Опубликованные статьи в полной мере отражают ее основное содержание. Содержание работы соответствует направлениям исследований паспорта заявленной специальности 2.6.7 Технология неорганических веществ в п.п.1,5,8,9: 1. Технологические процессы получения неорганических продуктов: соли, кислоты и щелочи, минеральные удобрения, изотопы и высокочистые неорганические продукты, катализаторы, сорбенты, неорганические препараты. 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. 8. Разработка теоретических основ и установление общих закономерностей проектирования и технологий изготовления неорганических материалов. 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.

Таким образом, диссертационная работа соответствует требованиям пп. 9-11, 13, 14 «Положения о присуждении ученых степеней», утвержденного Постановлением Правительства Российской Федерации от 24.09.2013 г. №842 (в действующей редакции), предъявляемым к диссертациям на соискание ученой степени кандидата наук, а ее автор – Сафарян Сергей Александрович **заслуживает присуждения ученой степени кандидата технических наук** по специальности 2.6.7. Технология неорганических веществ.

Отзыв обсужден и утвержден на заседании расширенного семинара научно-исследовательской лаборатории синтеза, исследований и испытания каталитических и адсорбционных систем для процессов переработки углеводородного сырья, кафедры технологии неорганических веществ и кафедры технологии керамики и электрохимических производств (протокол № 8 от 03.09.2026 г.)

Составитель отзыва:
кандидат химических наук (02.00.04 –
Физическая химия), доцент кафедры
технологии керамики и электрохимических
производств ФГБОУ ВО "Ивановский государственный
химико-технологический университет"
e-mail: ovchinnikovnl_1972@mail.ru
тел. +7(4932) 30-73-46

Овчинников
Николай
Львович

Подпись заверяю
Хомякова Анна Александровна
Секретарь Ученого совета ФГБОУ ВО
"Ивановский государственный
химико-технологический университет"
Кандидат экономических наук

Хомякова Анна
Александровна

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования "Ивановский государственный химико-технологический университет" (ФГБОУ ВО "ИГХТУ")
153000, Центральный федеральный округ, Ивановская область, г. Иваново, пр. Шереметевский, 7
тел. +7 (4932) 30-73-46 rector@isuct.ru https://www.isuct.ru/