

УТВЕРЖДАЮ  
Проректор по науке и инновациям  
ННГУ им. Н.И. Лобачевского,  
кандидат физико-математических наук,  
Грязнов Михаил Юрьевич



\_\_\_\_\_» 2024 г.

### **Отзыв ведущей организации**

федерального государственного автономного образовательного учреждения высшего образования «Национальный исследовательский Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского» на диссертационную работу

### **Волковой Марии Геннадьевны**

на тему: «Синтез и свойства наноматериалов на основе  $\text{TiO}_2$ , модифицированного  $\text{Sn}^{4+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{F}^-$ », представленную на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.1. Неорганическая химия

**Актуальность темы исследования.** В современной химии одной из ключевых задач является разработка наноматериалов с заданными функциональными характеристиками, а среди неорганических материалов, которые широко используются в различных областях, особое внимание уделяется диоксиду титана. Этот материал нетоксичен и химически стабилен, что делает его привлекательным для применения, используется в качестве фотокатализатора для очистки воды и воздуха от органических соединений в мягких условиях. Также он применяется для дезинфекции и в качестве чувствительного материала для сенсоров. Для улучшения фотокаталитических и газочувствительных свойств диоксида титана его модифицируют различными добавками и создают композиты на его основе.

Тема диссертационной работы соответствует приоритетному направлению фундаментальных и поисковых научных исследований на 2021–

2030 годы (пункт 1.4.2 «Научные основы создания новых материалов с заданными свойствами и функциями, в том числе высокочистых и наноматериалов»), утверждённому Распоряжением Правительства РФ от 31.12.2020 №3684-р. Также она соответствует важнейшей наукоёмкой технологии (пункт 23 «Технологии создания новых материалов с заданными свойствами и эксплуатационными характеристиками»), утверждённой Указом Президента РФ от 18.06.2024 №529.

Таким образом, актуальна разработка методов синтеза и модификации наноструктурированных материалов на основе диоксида титана, таких как плёночные и порошковые материалы. Целью диссертационной работы Волковой М.Г. являлось исследование влияния концентрации вводимых добавок ( $\text{Sn}^{4+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{F}^-$ ), а также условий синтеза на фазовый состав, размер частиц и функциональные свойства наноматериалов на основе диоксида титана. Актуальность темы также подтверждена тем, что часть исследований выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект № 20-07-00653, 2020-2022 гг.) и РНФ (проект № 24-29-00203, 2024-2025 гг.).

#### **Общая характеристика работы**

Диссертационное исследование Волковой М.Г. состоит из введения, трех глав, заключения, списка литературы и двух приложений. Материал изложен на 157 страницах печатного текста, содержит 65 рисунков, 16 таблиц, список литературы из 201 наименования. Соискателем обобщены литературные данные по тематике исследования, выполнены экспериментальные исследования по изучению влияния условий синтеза на свойства материалов.

**Во введении** автором изложена актуальность темы исследования, определены цели и задачи работы, отражена научная новизна, представлена теоретическая и практическая значимость работы, приведены сведения о личном вкладе автора и достоверности полученных результатов, а также сформулированы основные положения, выносимые на защиту.

**В первой главе** приведен литературный обзор по тематике диссертационного исследования: проанализированы сведения о структуре и строении диоксида титана, описан механизм фотокаталитических реакций с применением наноматериалов на основе диоксида титана, представлен обзор методов синтеза наноматериалов в порошковом и пленочном исполнении. Поскольку эффективные материалы на основе  $\text{TiO}_2$ , обеспечивающие высокую степень очистки водных растворов от органических загрязнителей, до сих пор находятся в стадии разработки, сделан вывод о возможности синтеза наноструктурированных порошковых материалов с высокой фотокаталитической активностью золь-гель методом. Сделан обоснованный выбор в пользу синтеза наноструктурированных композитных пленочных

материалов  $\text{TiO}_2$  методом окислительного пиролиза. Оценена возможность настраивать газочувствительность пленок и повышать эффективность фотокаталитической активности (ФКА) различными способами, в том числе путем введения модифицирующих добавок в диоксид титана. Перспективными катионными добавками являются  $\text{Sn}^{4+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ , анионной –  $\text{F}^-$ , а также их комбинации ( $\text{Sn}^{4+}\text{-F}^-$ ,  $\text{Zn}^{2+}\text{-F}^-$ ).

**Во второй главе** описаны способы синтеза наноструктурированных композитных пленочных ( $\text{ZnO-TiO}_2$  и  $\text{SnO}_2\text{-TiO}_2$ ) и порошковых ( $\text{Zn-TiO}_2$ ,  $\text{Sn-TiO}_2$ ,  $\text{Zn-F-TiO}_2$  и  $\text{Sn-F-TiO}_2$ ) материалов методами окислительного пиролиза и золь-гель соответственно; представлены описания методов исследований, таких как ДСК-ТГА, РФА, АСМ, СЭМ, ПЭМ, РФЭС; приведены методики измерения электрофизических, газочувствительных, фотокаталитических, оптических и кислотно-основных свойств синтезированных наноматериалов.

**В третьей главе** описано влияние химической природы и концентрации модифицирующих добавок, а также параметров синтеза на физико-химические, газочувствительные и(или) фотокаталитические свойства наноматериалов на основе диоксида титана.

Диссертация и автореферат оформлены согласно требованиям, предъявляемым к диссертационным исследованиям на соискание ученой степени кандидата химических наук. Автореферат соответствует содержанию диссертации. Диссертационная работа Волковой Марии Геннадьевны представляет собой завершенное и логично выстроенное научное исследование, посвященное исследованию влияния концентрации вводимых добавок ( $\text{Sn}^{4+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{F}^-$ ), а также условий синтеза на фазовый состав, размер частиц и функциональные свойства наноматериалов на основе диоксида титана в виде наноструктурированных композитных пленочных и порошковых материалов.

### **Оценка новизны полученных результатов**

В результате проведенного диссертационного исследования были получены следующие результаты:

1. Впервые методом пиролиза абиеатов были синтезированы и охарактеризованы новые нанокристаллические пленки композитов  $\text{SnO}_2\text{-TiO}_2$  и  $\text{ZnO-TiO}_2$ , обладающие фотокаталитическими и газочувствительными свойствами.
2. Были установлены закономерности влияния химической природы и концентрации модифицирующих добавок, а также параметров синтеза на фазовый состав, размер частиц, электрофизические, оптические, газочувствительные и фотокаталитические свойства наноматериалов.

3. Было выявлено повышение газочувствительных и фотокаталитических свойств пленочных нанокристаллических композитов  $\text{SnO}_2\text{-TiO}_2$  и  $\text{ZnO-TiO}_2$  по сравнению с пленками  $\text{TiO}_2$ .
4. Были определены составы синтезированных наноматериалов на основе  $\text{TiO}_2$ , обладающие наиболее высокими газочувствительными и фотокаталитическими свойствами, которые не уступают мировым аналогам близкого состава.
5. Были определены условия синтеза золь-гель методом нанопорошков  $\text{TiO}_2$ , совместно допированного  $\text{Sn}^{4+}$  и  $\text{F}^-$ , которые позволяют получать эффективные фотокатализаторы, работающие под действием УФ- и видимого света.

### **Оценка достоверности полученных результатов**

Достоверность полученных результатов обусловлена грамотным и обоснованным применением комплекса современных физико-химических методов исследования наноматериалов на основе диоксида титана, а также фотокаталитических, газочувствительных исследований в соответствии с их функциональным применением. Все данные являются воспроизводимыми, получены с использованием комплексных физико-химических методов на высокотехнологическом оборудовании. Для изучения свойств получаемых наноматериалов и контроля промежуточных продуктов были выбраны следующие методы исследования: рентгенофазовый анализ (РФА), атомно-силовая микроскопия (АСМ), просвечивающая и сканирующая электронная микроскопия (ПЭМ и СЭМ), метод рентгеновской электронной спектроскопии (EDX), дифференциальная сканирующая калориметрия и термогравиметрический анализ (ДСК-ТГА), рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия (РФЭС), колориметрия и другие стандартные аналитические методики.

По материалам диссертационных исследований опубликовано 17 научных работ, в том числе 8 статей в рецензируемых научных журналах, включенных в базы данных Scopus, Web of Science, рекомендуемых ВАК РФ, 9 тезисов докладов международных и всероссийских конференций. Получен патент РФ на изобретение. Результаты диссертации также были представлены на международных и всероссийских научных конференциях.

### **Практическая значимость диссертации и рекомендации по ее использованию:**

1. Разработана методика синтеза окислительным пиролизом тонких прозрачных нанокристаллических пленок нанокompозитов  $\text{SnO}_2\text{-TiO}_2$  и  $\text{ZnO-TiO}_2$ , обладающих газочувствительными и фотокаталитическими свойствами (патент РФ на изобретение № 2807491).

2. Разработан способ синтеза по золь-гель технологии порошковых наноматериалов на основе  $\text{TiO}_2$ , совместно допированных металлом и неметаллом ( $\text{Sn}^{4+}\text{-F}^-\text{-TiO}_2$  и  $\text{Zn}^{2+}\text{-F}^-\text{-TiO}_2$ ), обладающих высокими фотокаталитическими свойствами.
3. На основе изученных закономерностей выбраны составы порошковых наноматериалов на основе модифицированного  $\text{TiO}_2$  с более высокими фотокаталитическими свойствами, чем у широко используемого коммерческого катализатора P25 (Evonik), обладающие также активностью под действием излучения видимого спектра, что позволяет использовать солнечную энергию для организации систем очистки воды.

Перспективность применения полученных газочувствительных материалов подтверждена НИР Института нанотехнологий, электроники и приборостроения ЮФУ, г. Таганрог. На основе композитных  $0,5\text{ZnO-}99,5\text{TiO}_2$  пленок, полученных методом окислительного пиролиза, изготовлены чувствительные элементы сенсоров, обладающие высокой селективностью к диоксиду азота: коэффициент чувствительности составляет 9,8 при воздействии 50 ppm диоксида азота. Результаты работы использованы при обучении студентов химического факультета ЮФУ.

#### **Общие замечания и вопросы по диссертационной работе**

**Волковой Марии Геннадьевны на тему:**

**«Синтез и свойства наноматериалов на основе  $\text{TiO}_2$ ,  
модифицированного  $\text{Sn}^{4+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{F}^-$ »:**

1. Желательно, чтобы в диссертации был проведен анализ процессов сорбции на поверхности катализаторов для понимания корректности применения модели при определении концентрации кислотно-основных центров.
2. Полученные данные о газочувствительных свойствах материалов были бы более представительными, если бы автор изучила их селективность по отношению к рассматриваемым газам.

#### **Заключение**

Диссертация Волковой Марии Геннадьевны на тему: «Синтез и свойства наноматериалов на основе  $\text{TiO}_2$ , модифицированного  $\text{Sn}^{4+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{F}^-$ » по своей актуальности, научной и практической значимости соответствует критериям, предъявляемым Положениям о присуждении ученых степеней, утвержденным Постановлением Правительства Российской Федерации от 24 сентября 2013 г. № 842 (в действующей редакции), а ее автор – Волкова

Мария Геннадьевна – заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.1. Неорганическая химия.

Диссертация и автореферат обсуждены, отзыв одобрен на заседании кафедры химии твердого тела химического факультета федерального государственного автономного образовательного учреждения высшего образования «Национальный исследовательский Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского» «20» декабря 2024 г., протокол № 4.

Директор научно-исследовательского  
института химии,  
зав. кафедрой ХТТ ХФ  
ННГУ им. Н.И. Лобачевского,  
доктор химических наук,  
профессор

  
Евгений Владимирович Сулейманов

Подпись директора НИИ химии Сулейманова Е.В.

ЗАВЕРЯЮ

Учёный секретарь НИИ химии



Федосеева Е.Н.

Федеральное государственное автономное  
образовательное учреждение высшего образования  
«Национальный исследовательский Нижегородский  
государственный университет  
им. Н.И. Лобачевского»  
603022, г. Нижний Новгород, пр. Гагарина, д. 23  
Телефон: +7(831) 462-30-03,  
e-mail: unn@unn.ru