

## ОТЗЫВ

официального оппонента

на диссертацию Волковой Марии Геннадьевны

«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 диссертации.

Диссертационная работа Волковой М.Г. посвящена поиску новых материалов с улучшенными фотокаталитическими и хеморезистивными характеристиками для применения в газовой хемосенсорике и (или) фотокатализаторах видимого диапазона. В качестве объектов исследования были выбраны наноструктурированные пленочные и порошковые системы на основе  $\text{TiO}_2$  модифицированного в различных вариациях ионами  $\text{Sn}^{4+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{F}^-$ .

Применение  $\text{TiO}_2$ , равно как и других полупроводниковых оксидов металлов ( $\text{SnO}_2$ ,  $\text{ZnO}$ ,  $\text{WO}_3$ ,  $\text{CuO}$ ,  $\text{NiO}$ ,  $\text{Co}_3\text{O}_4$  и др.) в качестве сенсорных слоев газовых датчиков резистивного типа общеизвестно. Однако до настоящего времени актуальными в данной области являются вопросы улучшения ряда их основных характеристик (селективность, чувствительность, время отклика и релаксации, рабочие температуры, энергопотребление, миниатюрность).

Решение мировой проблемы эффективной очистки природных вод и воздуха под действием солнечного света также связывают с применением фотокатализаторов на основе полупроводниковых оксидов металлов. Однако эффективных решений пока не найдено.

Таким образом поиском эффективных, простых и недорогих методов синтеза наноразмерных материалов на основе  $\text{TiO}_2$ , пригодных для использования в качестве фотокатализаторов и газочувствительных слоев сенсоров активно занимаются как зарубежные ученые, так и исследователи России.

В связи с изложенным актуальность темы диссертационная работа М.Г. Волковой не вызывает сомнений. Необходимо также отметить, что тема диссертационной работы соответствует приоритетному направлению фундаментальных и поисковых научных исследований на 2021 - 2030 годы (п. 1.4.2. Научные основы создания новых материалов с заданными свойствами и функциями, в том числе высокочистых и наноматериалов), утвержденному Распоряжением Правительства РФ от 31.12.2020 г. №3684-р, важнейшей наукоемкой технологии (п. 23. Технологии создания новых материалов с

заданными свойствами и эксплуатационными характеристиками), утвержденной указом Президента РФ от 18.06.2024 г. №529 и была финансово поддержана грантами РФФИ и РНФ.

### **Общая характеристика работы.**

Диссертационная работа М.Г. Волоковой изложена на 157 страницах машинописного текста, состоит из введения, трех глав, заключения, списка литературы, включающего 201 литературную ссылку, 2-х приложений. Работа содержит 65 рисунков и 16 таблиц.

*Во введении* обоснована актуальность темы исследования, представлена степень ее разработанности, обозначены существующие в настоящее время проблемы, на основании которых определены цель и задачи работы, показана научная новизна, теоретическая и практическая значимость результатов работы, методология и методы диссертационного исследования, личный вклад автора и достоверность полученных результатов, апробация работы, а также сформулированы основные положения, выносимые на защиту.

*Первая глава* посвящена анализу литературных данных по тематике диссертационного исследования. В обзоре рассмотрены работы иностранных и отечественных авторов, опубликованные в период с 2000 по 2024 года. Основной упор в обзоре сделан на анализ особенностей строения разнообразных кристаллических структур  $\text{TiO}_2$  и связанных с ними практически важными свойствами, прежде всего фотокаталитическими и хеморезистивными, а также областей их применения. Кроме того, рассмотрены и проанализированы основные методы направленного синтеза нанопорошков и нанопленок  $\text{TiO}_2$  с заданным составом (видом и концентрацией примесей), кристаллическостью, размером структурных элементов и соответственно свойствами. На основании проведенного анализа определены основные объекты, направления и методология исследования.

*Во второй главе* описаны использованные в работе методы синтеза наноструктурированных 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; экспериментальные методики измерений характеристик исходных соединений и полученных материалов (электрофизических, газочувствительных, фотокаталитических, оптических, кислотно-основных и пр.) и их техническая реализация.

*В третьей главе* автором проведен анализ полученных экспериментальных данных. В результате анализа были выявлены взаимосвязи между условиями получения пленочных и порошковых

наноструктурированных систем  $\text{TiO}_2$ , с формируемым при этом составом и размером кристаллитов, а также их оптическими, фотокаталитическими и газочувствительными свойствами. Анализ полученных результатов позволил автору определить оптимальные составы (фазовый, вид и концентрация примесей, размер структурных элементов и пр.) пленочных ( $\text{ZnO-TiO}_2$  и  $\text{SnO}_2\text{-TiO}_2$ ) и допированных ( $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Sn}^{4+}$ ,  $\text{F}^-$ ) порошковых наноструктурированных систем  $\text{TiO}_2$  с наибольшими газочувствительными и фотокаталитическими свойствами, а также определить оптимальные условия их синтеза. Основные результаты анализа отражены в заключении в виде соответствующих выводов.

Диссертация и автореферат оформлены согласно требованиям, предъявляемым к ним, изложены хорошим научным языком. Автореферат диссертации соответствует содержанию диссертации.

#### **Оценка новизны полученных результатов.**

В результате выполнения диссертационной работы соискателем были получены новые результаты, наиболее значимые из которых:

1. Впервые методом окислительного разложения абиеатов получены и охарактеризованы новые наноструктурированные пленочные системы  $\text{SnO}_2\text{-TiO}_2$  и  $\text{ZnO-TiO}_2$  обладающие фотокаталитическими и газочувствительными свойствами.

2. Установлены основные закономерности (химическая природа и концентрация модифицирующих добавок, параметры синтеза) влияющие на фазовый состав, размер частиц, электрофизические, оптические, газочувствительные и фотокаталитические свойства пленочных и порошковых наносистем на основе  $\text{TiO}_2$  модифицированных оксидами  $\text{SnO}_2$ ,  $\text{ZnO}$ .

3. Выявлено повышение газочувствительных и фотокаталитических свойств наноструктурированных пленочных систем  $\text{SnO}_2\text{-TiO}_2$  и  $\text{ZnO-TiO}_2$ ,  $\text{SnO}_2\text{-TiO}_2$  и  $\text{ZnO-TiO}_2$  по сравнению с пленками  $\text{TiO}_2$ .

4. Определены диапазоны концентраций оксидов Sn и Zn в наноструктурированных пленочных системах  $\text{TiO}_2$  синтезированных, обладающие наиболее высокими газочувствительными и фотокаталитическими свойствами, не уступающими мировым аналогам близкого состава.

5. Определены условия синтеза золь-гель методом нанопорошков  $\text{TiO}_2$ , совместно допированного  $\text{Sn}^{4+}$  и  $\text{F}^-$ , позволяющие получать эффективные

фотокатализаторы, работающие под действием УФ- и видимого света.

### **Теоретическую и практическую значимость**

В результате выполнения работы получен ряд закономерностей, являющихся теоретической основой для проведения дальнейшего направленного поиска функциональных материалов для фотокатализа и газовой сенсорики с предсказуемыми физическими, морфологическими, газочувствительными, фотокаталитическими и пр. свойствами.

### **Практическая значимость** работы связана с:

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.

2. Разработан способ синтеза по золь-гель технологии порошковых наноматериалов на основе  $\text{TiO}_2$ , совместно допированных металлом и неметаллом ( $\text{Sn}^{4+}\text{-F-TiO}_2$  и  $\text{Zn}^{2+}\text{-F-TiO}_2$ ), обладающих высокими фотокаталитическими свойствами.

3. На основе изученных закономерностей определены перспективные для применения в фотокатализе и газовой сенсорики наноструктурированные пленочные и дисперсные системы на основе модифицированного  $\text{TiO}_2$ .

### **Степень обоснованности и достоверности научных положений, выводов и заключений соискателя, сформулированных в диссертации.**

Достоверность полученных результатов и обоснованность выводов автора обеспечена использованием современных теоретических представлений и методологических подходов исследований, примененных автором работы, согласованностью полученных результатов с достижениями передовых научных школ в области хемосенсорики, фотокатализа и материаловедения в целом. Для выполнения диссертационного исследования автор обоснованно и грамотно использовал современный перечень физических методов исследования (рентгенофазовый анализ (РФА), сканирующая и просвечивающая электронная микроскопия, атомно-силовая микроскопия, локальный энергодисперсионный микроанализ, рентгеновская электронная спектроскопия (EDX), дифференциальная сканирующая калориметрия и термогравиметрический анализ (ДСК-ТГА), рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия (РФЭС), колориметрия и пр.) повсеместно применяемых для изучения состава, структуры и свойств новых соединений и материалов. и другие стандартные аналитические методики.

Основные результаты диссертационного исследования отражены в 17 печатных работах, в том числе в восьми статьях, опубликованных в рецензируемых журналах, входящих в базы данных Scopus и Web of Science (включая  $Q_1$  и  $Q_2$ ) и рекомендуемых ВАК РФ, 9-ти тезисах докладов международных и всероссийских конференций. Результаты работы неоднократно обсуждались на Всероссийских и Международных конференциях.

Результаты исследований газочувствительных свойств тонких пленок на основе  $ZnO-TiO_2$  легли в основу патента РФ на изобретение №2807491, а также используются в учебной и научно-исследовательской работе ЮФУ.

Таким образом достоверность полученных результатов, обоснованность научных положений и сделанных выводов не вызывает сомнений.

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

Диссертационная работа Волковой М.Г. в целом производит благоприятное впечатление объемом экспериментальных данных, грамотным обсуждением и выводами по ним, однако следует обратить внимание на ряд замечаний, представленных ниже:

1. В аналитической части работы автор в большинстве случаев оценивает преимущества разнообразных методов синтеза наноструктур  $TiO_2$  по таким параметрам как экологичность и энергозатратность без приведения каких-либо известных или расчетных данных, при этом в обсуждении результатов сравнивались размер частиц, фазовый состав, площадь и пр. Думаю, что в данном случае обосновывать выбор методов синтеза нужно было в первую очередь отталкиваясь от интересующих параметров.

2. При детальном анализе практической части работы ее можно разделить на две части (пленочные и дисперсные (порошковые) материалы), при этом если вторая часть выглядит как полноценное законченное исследование, то по исследованию пленочных материалов имеются некоторые замечания:

– оценивается только наблюдаемая величина отклика на присутствие в контактирующей среде  $NO_2$  концентрацией 50 ppm (в экспериментальной части указан диапазон от 5 до 50 ppm), при этом из приведённых временных зависимостей (рисунок 10 и 24) можно было бы получить значения времени отклика и релаксации, а при варьировании концентрации  $NO_2$  – определить предел чувствительности сенсорной системы, кроме того сопоставление полученных результатов работы с параметрами серийно выпускаемых на сегодняшний день датчиков существенно украсило бы эту часть работы;

- диапазон варьирования концентраций, их шаг (промежуточные точки) в экспериментальных пленочных образцах, особенно для систем ZnO-TiO<sub>2</sub>, не позволяет полноценно оценить влияние добавок исследованных оксидов на электрофизические характеристики и отклик сенсорного слоя;
- для проведения измерений электрофизических и газочувствительных свойств пленочных покрытий на поверхность образцов подпылялись V-Ni контакты, но не указываются их основные параметры (толщина, площадь, общая конфигурация (просто контактные площадки или пленочные микроэлектродные структуры)), а также по сколькои электродной схеме проводились измерения;
- из текста диссертационной работы осталось не ясным значение рабочего (опорного) напряжения при определении отклика сенсорной системы, а также обоснование выбранной рабочей температуры сенсорного слоя, которая составляла 250°C для образцов ZnO-TiO<sub>2</sub> и 200°C – SnO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub> (при этом в экспериментальной части работы говорится, что измерения проводились в температурном диапазоне от 20 до 350°C, а на температурной зависимости сопротивления приведены экспериментальные значения до 500°C);
- при проведении измерений электрофизических, а также оптических характеристик тонких пленок важным параметром для сопоставления данных является толщина электропроводящего (поглощающего) слоя, однако в работе отсутствует как таковая привязка к конкретной толщине покрытия, кроме того из экспериментальной части не ясно каким методом осуществлялось нанесение раствора на подложку при получении прекурсора пленочного покрытия (распыление, центрифужный полив, окунание и пр.) и как при этом контролировалась его заданная толщина;
- при получении абиетинатов металлов (Zn, Sn и Ti) использовался 20% избыток кислоты, который далее согласно приведенной экспериментальной методике (подглава 2.1) не удалялся, что в конечном счете могло влиять на результаты по крайней мере термогравиметрического анализа, также в работе присутствуют данные об экспериментально подтвержденном составе пленок только для единичных образцов.

3. Согласно РФА (рисунок 5 и 15) в процессе окислительного отжига образуются две кристаллические фазы TiO<sub>2</sub> (анатаз и рутил), при этом видно, что их концентрация в зависимости от количества вводимого дополнительного иона металла и температуры окисления различается, но количественной оценки фазового состава автор не дает, хотя в обсуждении отмечает, что отличие исследуемых параметров связано в том числе с

превалированием одной из фаз.

4. При сопоставлении данных фотоокислительной способности образцов следовало бы также использовать данные холостого опыта, а также оценивать ее не только по изменению оптической плотности раствора, а с использованием дополнительного контроля концентраций продуктов предполагаемой реакции распада метиленового синего (2.18), что позволило бы дополнительно оценить доли химически и физически адсорбированных на поверхности дисперсной фазы молекул метиленового синего.

5. В экспериментальной части и обсуждении результатов отсутствует информация о площади образцов (подложек) используемых при определении фотоокислительной способности пленочных материалов.

В целом отмеченные выше замечания не влияют на общую оценку работы соискателя, представляющей собой актуальное научное исследование, в котором получен ряд важных теоретических и практических результатов. Полученные автором результаты, выводы и рекомендации в полной мере обоснованы.

#### **Заключение.**

Диссертационная работа Волковой Марии Геннадьевны представляет собой законченную научно-квалификационную работу, выполненную на высоком уровне, в которой содержится решение актуальных задачи в области поддержания и контроля состояния окружающей среды, имеющей существенное значение для развития теории и приложений направленного синтеза функциональных материалов с заданными свойствами для фотокатализа и хемосенсорики.

Учитывая высокий научный уровень, актуальность, новизну и практическую значимость полученных результатов, достоверность и обоснованность сделанных выводов, считаю, что данная работа соответствует критериям Положения о присуждении ученых степеней, утвержденного постановлением Правительства РФ от 24 сентября 2013 г. № 842 (в действующей редакции), в том числе п.п. 9-11, 13, 14, и паспорту специальности 1.4.1. Неорганическая химия:

п. 1. Фундаментальные основы получения объектов исследования неорганической химии и материалов на их основе;

п. 4. Реакционная способность неорганических соединений в различных агрегатных состояниях и экстремальных условиях;

п. 5. Взаимосвязь между составом, строением и свойствами неорганических соединений. Неорганические наноструктурированные

материалы;

а ее автор, Волкова Мария Геннадьевна, заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.1. Неорганическая химия.

Официальный оппонент:

кандидат химических наук (специальность 02.00.01 – неорганическая химия), доцент кафедры радиофизики и нанотехнологий физико-технического факультета ФГБОУ ВО «КубГУ»

Соколов Михаил Евгеньевич

13.01.2025

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Кубанский государственный университет» (ФГБОУ ВО «КубГУ»)

Адрес: 350040, Россия, г. Краснодар, ул. Ставропольская, д. 149  
тел.: 8 (861) 21-99-618; e-mail: sokolovme@mail.ru

Я, Соколов Михаил Евгеньевич, даю согласие на включение моих персональных данных в документы, связанные с работой диссертационного совета, и их дальнейшую обработку.

  
  
 Подпись Соколов  
 ЗАВЕРЯЮ  
 Специализированным кадрам  
  
 А.Д. Соколов