

ЗАКЛЮЧЕНИЕ ДИССЕРТАЦИОННОГО СОВЕТА 24.2.320.04,
СОЗДАННОГО НА БАЗЕ ФЕДЕРАЛЬНОГО ГОСУДАРСТВЕННОГО
БЮДЖЕТНОГО ОБРАЗОВАТЕЛЬНОГО УЧРЕЖДЕНИЯ ВЫСШЕГО
ОБРАЗОВАНИЯ "КУБАНСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ"
МИНИСТЕРСТВА НАУКИ И ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ РОССИЙСКОЙ
ФЕДЕРАЦИИ, ПО ДИССЕРТАЦИИ НА СОИСКАНИЕ УЧЕНОЙ СТЕПЕНИ
КАНДИДАТА НАУК

аттестационное дело N _____
решение диссертационного совета от 30 января 2025 г. № 1

О присуждении Волковой Марии Геннадьевне, гражданке Российской Федерации, ученой степени кандидата химических наук.

Диссертация «Синтез и свойства наноматериалов на основе TiO_2 , модифицированного Sn^{4+} , Zn^{2+} , F^- », по специальности 1.4.1. Неорганическая химия (химические науки) принята к защите 18 ноября 2024 г., протокол № 13, диссертационным советом 24.2.320.04, созданным на базе федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Кубанский государственный университет» Министерства науки и высшего образования Российской Федерации, 350040, г. Краснодар, ул. Ставропольская, д. 149, приказы о создании № 352/нк от 19.06.2014 г., об установлении полномочий №561/нк от 03.06.2021.

Соискатель, Волкова Мария Геннадьевна, 20 сентября 1997 года рождения, окончила в 2020 году химический факультет ФГАОУ ВО «Южный федеральный университет» по специальности «Фундаментальная и прикладная химия» с присвоением квалификации «Химик. Преподаватель химии», в 2024 году – аспирантуру химического факультета ФГАОУ ВО «Южный федеральный университет» по направлению подготовки 04.06.01 Химические науки, научная специальность 1.4.1. Неорганическая химия. В настоящий момент работает в должности ассистента кафедры общей и неорганической химии химического факультета ФГАОУ ВО «Южный федеральный университет» Министерства науки и высшего образования Российской Федерации.

Диссертационная работа выполнена на кафедре общей и неорганической химии федерального государственного автономного образовательного учреждения высшего образования «Южный федеральный

университет» Министерства науки и высшего образования Российской Федерации.

Научный руководитель – Баян Екатерина Михайловна, федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Южный федеральный университет», химический факультет, кафедра общей и неорганической химии, доктор технических наук, доцент, доцент.

Официальные оппоненты:

Либерман Елена Юрьевна – доктор химических наук, доцент, профессор кафедры технологии неорганических веществ и электрохимических процессов федерального государственного бюджетного учреждения высшего образования «Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева»;

Соколов Михаил Евгеньевич – кандидат химических наук, доцент кафедры радиофизики и нанотехнологий федерального государственного бюджетного учреждения высшего образования «Кубанский государственный университет», дали положительные отзывы на диссертацию.

Ведущая организация – федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Национальный исследовательский Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского», в положительном отзыве, подписанном Сулеймановым Евгением Владимировичем, доктором химических наук, профессором, директором научно-исследовательского института химии, заведующим кафедрой ХТТ ХФ ННГУ им.Н.И. Лобачевского, указала, что диссертация Волковой М.Г. соответствует критериям, предъявляемым Положением о присуждении ученых степеней, утвержденным Постановлением Правительства РФ от 24 сентября 2013 г. № 842 (в действующей редакции), а ее автор – Волкова Мария Геннадьевна – заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук.

Соискатель имеет 17 опубликованных работ по теме диссертации, из них 8 статей в рецензируемых изданиях, рекомендованных ВАК РФ и индексируемых в базах данных Scopus и Web of Science, а также 9 тезисов докладов в материалах международных и всероссийских научных конференций. Недостоверные сведения об опубликованных соискателем ученой степени

работах в диссертации отсутствуют. В публикациях соискателя рассмотрено влияния концентрации вводимой добавки Zn^{2+} [Petrov V.V., Volkova M.G., Ivanishcheva A.P., Tolstyak, G. V., Bayan E.M. *Specificity of electrophysical and gas-sensitive properties of nanocomposite ZnO–TiO₂ films formed by solid-phase pyrolysis* // *ChemPhysMater*. 2024. V.3. №3. P.314-319], добавки Sn^{4+} [Volkova M.G., Storozhenko V.Y., Gulyaeva I.A., Starnikova A.P., Petrov V.V., Bayan E.M. *TiO₂-SnO₂ films: Synthesis by low-temperature pyrolysis and electrophysical properties* // *Materials Today: Proceedings*. 2022. V. 52. P. 187-190], а также условий синтеза пленок методом окислительного пиролиза [Volkova M.G., Bayan E.M., Petrov V.V., Gulyaeva, I.A., Chernyshev A.V. *Synthesis of TiO₂ thin films by a new low-temperature solid-phase pyrolysis technique* // *Functional Materials Letters*. 2022. V. 15. № 5. P. 2251041] на электрофизические и газочувствительные свойства нанокompозитных пленок ZnO–TiO₂ и SnO₂-TiO₂ [Gulyaeva I. A., Ivanishcheva A.P., Volkova M.G., Bayan E.M., Petrov V.V., *Surface and electrophysical properties study of thin TiO₂-SnO₂ nanocomposite films* // *St. Petersburg Polytechnic University Journal. Physics and Mathematics*. 2022. V. 15. № 3.3. P. 265-270]. Также приведены результаты исследования влияния условий синтеза [Bayan E.M., Lupeiko T.G., Pustovaya L.E., Volkova M.G., *Synthesis and photocatalytic properties of Sn–TiO₂ nanomaterials* // *Journal of advanced dielectrics*. 2020. V. 10. №.1&2. P. 2060018] и закономерности «структура-функциональные свойства» для синтезированных совместно допированных порошковых нанокристаллических материалов на основе TiO₂ [Volkova M. G., Bayan E.M. *Comparative Study of Photocatalytic Activities of Sn- or F-doped and Sn-F Co-doped TiO₂ Nanomaterials* // In: Parinov, I.A., Chang, SH., Putri, E.P. (eds) *Physics and Mechanics of New Materials and Their Applications. PHENMA 2023. Springer Proceedings in Materials*, V. 41. Springer, Cham. 2024. P. 48-55], выявлены составы и параметры синтеза наноматериалов на основе TiO₂, обладающих наиболее высокими фотокаталитическими свойствами [Bayan E.M., Lupeiko T.G. , Pustovaya L.E., Volkova M.G., Butova V.V., Guda A.A. *Zn–F co-doped TiO₂ nanomaterials: Synthesis, structure and photocatalytic activity* // *Journal of Alloys and Compounds*. 2020. V. 822. P. 153662], а также в обзорной статье обсуждена возможность применения наноматериалов на основе диоксида титана для фотокаталитической очистки сточных вод от антибиотиков [Bayan E.M., Pustovaya L.E., Volkova M.G. *Recent advances in*

TiO₂-based materials for photocatalytic degradation of antibiotics in aqueous systems // Environmental Technology & Innovation. 2021. V. 24. P. 101822]. Получен патент на изобретение: *патент РФ 2807491. Способ получения тонких прозрачных газочувствительных плёнок ZnO-TiO₂ / Баян Е.М., Волкова М.Г., Иванищева А.П., Петров В.В. Заявл. 30.05.2023. Оpubл. 15.11.2023.*

Основные результаты диссертационного исследования обсуждены на профильных конференциях международного и всероссийского уровней. Анализ литературных данных, экспериментальная часть выполнены соискателем самостоятельно, научная интерпретация результатов исследований проводилась совместно с научным руководителем. Все работы опубликованы в соавторстве.

На диссертацию и автореферат поступили отзывы, все положительные, в ряде из них имеются замечания и вопросы по литературному обзору (официальный оппонент канд. хим. наук Соколов М.Е.); методике получения пленок и кристаллических порошков методом окислительного пиролиза и золь-гель (д-р. техн. наук Лановецкий С.В.); выбору прекурсоров для синтеза абиеатов металлов (д-р. хим. наук Симоненко Е.П., канд. хим. наук Мокрушин А.С.) и использованию абиеиновой кислоты в процессе синтеза (официальный оппонент канд. хим. наук Соколов М.Е.); уточнению результатов рентгенофазового анализа (официальный оппонент канд. хим. наук Соколов М.Е., д-р. хим. наук Симоненко Е.П., канд. хим. наук Мокрушин А.С., канд. хим. наук Ульянкина А.А.); методике исследования и представлению результатов электрофизических (официальный оппонент канд. хим. наук Соколов М.Е.), фотокаталитических (официальный оппонент д-р. хим. наук Либерман Е.Ю., официальный оппонент канд. хим. наук Соколов М.Е., ведущая организация, д-р. техн. наук Лановецкий С.В., канд. хим. наук Семушина Ю.П., канд. хим. наук Ульянкина А.А.) и газочувствительных свойств (официальный оппонент д-р. хим. наук Либерман Е.Ю., официальный оппонент канд. хим. наук Соколов М.Е., ведущая организация, д-р. хим. наук Симоненко Е.П., канд. хим. наук Мокрушин А.С., канд. хим. наук Никанорова И.Е.); объяснению экзопика на кривой ДСК (официальный оппонент д-р. хим. наук Либерман Е.Ю.); определению состава синтезированных материалов методом EDX (д-р. техн. наук Шабельская Н.П.); уточнению доли анатаза/рутила в исследуемых

пленках полученных композитов (д-р. техн. наук Лановецкий С.В.); по методам исследования наличие кислородных вакансий (официальный оппонент д-р. хим. наук Либерман Е.Ю.); оформлению диссертационной работы (официальный оппонент д-р. хим. наук Либерман Е.Ю.).

Соискатель ответила на вопросы и замечания по диссертации и автореферату, сделанные ведущей организацией, официальными оппонентами и специалистами в данной области, привела собственную аргументацию полученных результатов, а также согласилась с рядом замечаний стилистического и оформительского характера.

Выбор официальных оппонентов и ведущей организации обоснован их высокой компетентностью в области синтеза наноматериалов и исследования структуры, морфологических, фотокаталитических, газочувствительных свойств, синтезированных наноматериалов, а также наличием профильных публикаций в высокорейтинговых научных изданиях. Ведущая организация удовлетворяет требованиям Положения о присуждении ученых степеней, а также широко известна своими достижениями в области неорганической химии, в ее состав входят ученые, являющиеся специалистами по теме защищаемой диссертации.

Диссертационный совет отмечает, что на основании выполненных соискателем исследований:

разработана методика синтеза окислительным пиролизом абиетатов тонких прозрачных в видимой области нанокристаллических пленок композитов $\text{SnO}_2\text{-TiO}_2$ и ZnO-TiO_2 , обладающих газочувствительными и фотокаталитическими свойствами;

предложен способ синтеза по золь-гель технологии порошковых наноматериалов на основе 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;

доказано, что совместно допированные ($\text{Sn}^{4+}\text{-F}^-$ или $\text{Zn}^{2+}\text{-F}^-$) наноматериалы на основе TiO_2 , синтезированные золь-гель методом, проявляют более высокую фотокаталитическую активность, чем допированные только металлом или неметаллом.

Теоретическая значимость исследования обоснована тем, что:

доказано влияние содержания добавок (Sn^{4+} , Zn^{2+} , F^-) и параметров синтеза на физические, морфологические, газочувствительные и фотокаталитические свойства наноматериалов на основе TiO_2 , полученных окислительным пиролизом или золь-гель методом;

применительно к проблематике диссертации результативно использован комплекс современных методов исследования: рентгенофазовый анализ, атомно-силовая микроскопия, просвечивающая и сканирующая электронная микроскопия, метод рентгеновской электронной спектроскопии, дифференциальная сканирующая калориметрия и термогравиметрический анализ, рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия, колориметрия и другие стандартные аналитические методики, обеспечившие детальное изучение морфологических, физико-химических, газочувствительных, фотокаталитических и некоторых других свойств синтезированных нанокристаллических пленок композитов $\text{SnO}_2\text{-TiO}_2$ и ZnO-TiO_2 и порошковых материалов на основе диоксида титана, допированных Sn^{4+} , Zn^{2+} , F^- ;

изложен комплексный подход к способу синтеза и изучению физико-химических и функциональных свойств синтезированных тонких прозрачных нанокристаллических пленок композитов $\text{SnO}_2\text{-TiO}_2$ и ZnO-TiO_2 , а также порошковых наноматериалов TiO_2 , допированных металлом и неметаллом (Sn^{4+} , Zn^{2+} , F^-);

раскрыты факторы, оказывающие ключевое влияние на газочувствительные, фотокаталитические и оптические свойства синтезированных наноматериалов на основе диоксида титана;

изучена связь между химической природой и концентрацией вводимых добавок (Sn^{4+} , Zn^{2+} , F^-), температурой синтеза, фазовым составом, размером частиц и функциональными свойствами наноматериалов на основе диоксида титана;

проведена модернизация представлений о влиянии совместного допирования на фотокаталитические свойства порошковых наноматериалов.

Значение полученных соискателем результатов исследования для практики подтверждается тем, что:

разработаны методика синтеза окислительным пиролизом тонких прозрачных нанокристаллических пленок композитов $\text{SnO}_2\text{-TiO}_2$ и ZnO-TiO_2 ,

обладающих газочувствительными и фотокаталитическими свойствами, а также способ синтеза по золь-гель технологии порошковых наноматериалов на основе 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;

определены составы порошковых наноматериалов на основе модифицированного 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;

создан систематический подход к исследованию функциональных свойств синтезированных пленочных и порошковых наноматериалов на основе диоксида титана;

представлены зависимости фотокаталитической активности нанопорошков TiO_2 , совместно допированных $\text{Sn}^{4+}\text{-F}^-$ или $\text{Zn}^{2+}\text{-F}^-$, от их состава и температуры синтеза.

Оценка достоверности результатов исследования выявила:

для экспериментальных работ результаты получены на сертифицированном и поверенном оборудовании, с применением статистической обработки данных, показана воспроизводимость результатов исследования;

теория построена на известных сведениях о влиянии модифицирующих добавок на свойства синтезированных пленочных и порошковых наноматериалов;

идея базируется на выявлении закономерности влияния условий синтеза наноматериалов, в том числе химической природы, концентрации вводимых добавок (Sn^{4+} , Zn^{2+} , F^-), температуры прокаливания, на состав, строение, физико-химические и функциональные свойства синтезированных наноматериалов;

использовано сравнение авторских данных с литературными, полученными ранее другими исследователями по рассматриваемой тематике;

установлено, что полученные в диссертационном исследовании результаты не противоречат данным, представленным в независимых

источниках по данной тематике, и согласуются с результатами, полученными другими авторами.

Личный вклад соискателя состоит в проведении анализа литературных источников по теме работы, выполнении широкому ряду экспериментальных исследований по изучению влияния условий синтеза (температура прокаливания, концентрация вводимой добавки) на газочувствительные и фотокаталитические свойства нанокристаллических пленок композитов $\text{SnO}_2\text{-TiO}_2$ и ZnO-TiO_2 и порошковых материалов на основе диоксида титана, допированных Sn^{4+} , Zn^{2+} , F^- . Формулировка цели и задач работы, основных положений и выводов, а также интерпретация полученных результатов диссертационного исследования выполнены совместно с научным руководителем. Подготовка статей выполнена в соавторстве.

В ходе защиты диссертации высказаны вопросы и критические замечания по интерпретации данных ТГА-ДСК анализа – объяснение наличия экзо- и эндопиков (д-р. хим. наук Доценко В.В.); выбора прекурсора для синтеза пленочных материалов (д-р. хим. наук Доценко В.В.); методики проведения экспериментов по определению газочувствительных (д-р. хим. наук Доценко В.В.), электрофизических (д-р. хим. наук Заболоцкий В.И.), фотокаталитических (д-р. хим. наук Буков Н.Н., д-р. хим. наук Заболоцкий В.И.) и кислотно-основных свойств поверхности (д-р. хим. наук Шельдешов Н.В.); синтезированных наноматериалов с точки зрения их структуры – кластеры, кристаллическая решетка или молекулы (д-р. хим. наук Буков Н.Н.); фазового состава, толщины пленок и функциональных свойств наноматериалов (д-р. хим. наук Буков Н.Н.), выбору метиленового синего в качестве модельного загрязнителя (д-р. хим. наук Лисневская И.В.) и расшифровка аббревиатуры МС (д-р. хим. наук Буков Н.Н.); данных ПЭМ ВР (д-р. хим. наук Буков Н.Н.); по стабильности катализатора (д-р. хим. наук Кононенко Н.А.); размерам частиц согласно результатам рентгенофазового анализа и данных по определению фазового состава (д-р. хим. наук Фалина И.В.), EDX-анализа – насколько метод точен по отношению к «легким» атомам (д-р. хим. наук Лисневская И.В.); возможности использования других модельных загрязнителей, кроме метиленового синего (д-р. хим. наук Заболоцкий В.И.).

Соискатель, Волкова Мария Геннадьевна, ответила на критические замечания: объяснила данные ТГА-ДСК анализа; обосновала выбор прекурсора для синтеза пленочных наноматериалов; прокомментировала методику измерения газочувствительных, электрофизических, фотокаталитических и кислотно-основных свойств поверхности синтезированных наноматериалов; уточнила природу синтезированных материалов; обосновала выбор метиленового синего в качестве модельного загрязнителя, а также возможность использования других загрязнителей; привела данные по стабильности синтезированных каталитически активных материалов; объяснила данные результатов ПЭМ ВР; прокомментировала результаты определения размеров частиц согласно результатам рентгенофазового анализа и фазового состава; уточнила погрешность результатов EDX-анализа, а также согласилась с рядом замечаний и рекомендаций.

На заседании 30 января 2025 г. диссертационный совет принял решение: за выполнение важной научной задачи в неорганической химии – синтез неорганических соединений с заданными свойствами и установление закономерностей между условиями синтеза, природой/концентрацией ряда допирующих компонентов (Sn^{4+} , Zn^{2+} , F^-) и физико-химическими и функциональными свойствами наноматериалов на основе диоксида титана, присудить Волковой Марии Геннадьевне ученую степень кандидата химических наук.

При проведении тайного голосования диссертационный совет в количестве 11 человек, из них 4 доктора наук по специальности 1.4.1. Неорганическая химия, участвовавших в заседании, из 15 человек, входящих в состав совета, проголосовал: за – 11, против – 0, недействительных бюллетеней – 0.

Председатель
диссертационного совета

Ученый секретарь
диссертационного совета



В.И. Заболоцкий

С.А. Шкирская
30.01.2025