

ЗАКЛЮЧЕНИЕ ДИССЕРТАЦИОННОГО СОВЕТА 24.2.437.03, СОЗДАННОГО
НА БАЗЕ ФЕДЕРАЛЬНОГО ГОСУДАРСТВЕННОГО АВТОНОМНОГО
ОБРАЗОВАТЕЛЬНОГО УЧРЕЖДЕНИЯ ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ «ЮЖНО-
УРАЛЬСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ (НАЦИОНАЛЬНЫЙ
ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ)» МИНИСТЕРСТВА НАУКИ И
ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ, ПО ДИССЕРТАЦИИ
НА СОИСКАНИЕ УЧЁНОЙ СТЕПЕНИ КАНДИДАТА НАУК

аттестационное дело № _____

решение диссертационного совета от 14.12.2022 № 39

О присуждении Ершову Даниилу Сергеевичу, гражданину Российской Федерации, ученой степени кандидата химических наук.

Диссертация «Синтез и исследование физико-химических свойств материалов в системах MeO ($Me=Sr; Ca; Pb$) — Bi_2O_3 — $Me_2'O_3$ ($Me'=Fe; Cr$)» по специальности 1.4.4. «Физическая химия» принята к защите 29 сентября 2022 г., протокол заседания №39П, диссертационным советом 24.2.437.03, созданным на базе федерального государственного автономного образовательного учреждения высшего образования «Южно-Уральский государственный университет (национальный исследовательский университет)» Министерства науки и высшего образования Российской Федерации, 454080, г. Челябинск, пр. им. В.И. Ленина, 76, приказ № 105/нк от 11.04.2012.

Соискатель Ершов Даниил Сергеевич, «19» ноября 1992 года рождения, в 2017 г. окончил магистратуру федерального государственного автономного образовательного учреждения высшего образования «Санкт-Петербургский государственный электротехнический университет «ЛЭТИ» им. В.И. Ульянова (Ленина)» по специальности 11.04.03 «Конструирование и технология электронных средств». В период с 2017 по 2021 гг. обучался в очной аспирантуре федерального государственного бюджетного учреждения науки Ордена Трудового Красного Знамени Института химии силикатов им. И.В. Гребенщикова Российской академии наук (ИХС РАН) по направлению подготовки 04.06.01 – Химические науки, научной специальности 1.4.4 – Физическая химия.

В настоящее время работает младшим научным сотрудником в лаборатории физико-химического конструирования и синтеза функциональных материалов федерального государственного бюджетного учреждения науки Ордена Трудового Красного Знамени Института химии силикатов им. И.В. Гребенщикова Российской академии наук (ИХС РАН) Министерства науки и высшего образования Российской Федерации.

Диссертация выполнена в лаборатории физико-химического конструирования и синтеза функциональных материалов федерального государственного бюджетного учреждения науки Ордена Трудового Красного Знамени Института химии силикатов им. И.В. Гребенщикова Российской академии наук (ИХС РАН) Министерства науки и высшего образования Российской Федерации.

Научный руководитель – кандидат химических наук Синельщикова Ольга Юрьевна, старший научный сотрудник лаборатории физико-химического конструирования и синтеза функциональных материалов ФГБУН Ордена Трудового Красного Знамени Института химии силикатов им. И.В. Гребенщикова Российской академии наук (ИХС РАН).

Официальные оппоненты:

Чежина Наталья Владимировна, доктор химических наук, профессор, профессор кафедры общей и неорганической химии ФГБОУ ВО «Санкт-Петербургский государственный университет»,

Кузьмин Антон Валериевич, кандидат химических наук, доцент, и.о. зав. кафедрой технологии неорганических веществ и электрохимических производств ФГБОУ ВО «Вятский государственный университет»,

дали положительные отзывы на диссертацию.

Ведущая организация – федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Санкт-Петербургский политехнический университет Петра Великого», г. Санкт-Петербург, в своем положительном отзыве, подписанном Поляковой Верой Витальевной, кандидатом технических наук, доцентом, заместителем заведующего кафедрой прикладной химии ИММиТ СПбПУ и утвержденном проректором по научно-организационной деятельности, доктором технических наук, доцентом Клочковым Юрием Сергеевичем, указала, что диссертационная работа Ершова Д.С. является законченной научно-исследовательской работой. По содержанию, полученным результатам и оформлению удовлетворяет требованиям «Положения о присуждении учёных степеней» постановления Правительства РФ от 24.09.2013 № 842, предъявляемым к кандидатским диссертациям.

Соискатель имеет 22 опубликованные работы, в том числе по теме диссертации опубликовано 13 работ, из них в рецензируемых научных изданиях, рекомендованных ВАК для публикации результатов диссертационных исследований, опубликовано 4 работы:

1. Беспрозванных Н.В., **Ершов Д.С.**, Синельщикова О.Ю. Композиты на основе SrO–Bi₂O₃–Fe₂O₃: синтез и электрофизические свойства // Журнал общей химии. – 2019. – Т. 89. – № 12. – С. 1955-1960 (6 с. / 2 с.).

2. **Ершов Д.С., Беспрозванных Н.В., Синельщикова О.Ю.** Фотокаталитические свойства композитов на основе $\text{SrO-Bi}_2\text{O}_3\text{-Fe}_2\text{O}_3$, полученных различными методами // Физика и химия стекла. – 2020. – Т. 46. – № 4. – С. 416-426 (11 с. / 7 с.).

3. **Ершов Д.С., Беспрозванных Н.В., Синельщикова О.Ю.** Синтез и исследование фазообразования твердых растворов хроматов висмута в тройных системах $\text{MeO-Cr}_2\text{O}_3\text{-Bi}_2\text{O}_3$ ($\text{Me} = \text{Sr}, \text{Ca}$) // Физика и химия стекла. – 2021. – Т. 47. – № 6. – С. 696-705 (10 с. / 6 с.).

4. **Ершов Д.С., Беспрозванных Н.В., Синельщикова О.Ю.** Синтез, фотокаталитические и электрофизические свойства керамических материалов в системе $\text{PbO-Bi}_2\text{O}_3\text{-Fe}_2\text{O}_3$ // Журнал неорганической химии. – 2022. – Т.67. – №1. – С. 118-126 (9 с. / 6 с.).

На диссертацию и автореферат поступили отзывы:

1) **Зайцев Алексей Владимирович**, кандидат технических наук, старший научный сотрудник Института водных и экологических проблем Дальневосточного отделения Российской академии наук – обособленного подразделения ФГБУН ХФИЦ ДВО РАН. Замечания и вопросы: 1. (Рис. 3) и (Рис. 8) не содержат данных о саморазложении красителя (МО) без фотокатализатора, а также отсутствуют данные на (Рис. 3) о темновой стадии, на которой должны быть показаны: отсутствие/наличие химической или сорбционной активности синтезированных материалов. Отсутствие указанных данных не позволяет достоверно сравнивать фотокаталитическую активность разных материалов. 2. Из текста автореферата непонятно, что автор подразумевает под «механическими (эксплуатационными)» свойствами исследуемых материалов и какие механические свойства были исследованы? 3. Непонятно, для чего автор в тексте автореферата приводит сравнительные исследования по фотоокислению МО на TiO_2 P25, когда в следующем предложении сомневается в их достоверности? 4. К тексту автореферата имеются замечания по орфографическому оформлению и стилю подачи материала, которые сильно затрудняют понимание отдельных аспектов работы:

- Имеются ссылки на таблицу и гистограммы с пояснениями к ним, однако таблица и рисунок с гистограммами в автореферате отсутствуют: «Как видно из приведенных в таблице результатов изменение метода синтеза практически не оказывает влияния на размеры ОКР», «На приведенных гистограммах видно, что все составы показали достаточно низкие значения деградации красителя МГ ($\leq 30\%$)».

- Имеются не расшифрованные сокращения: ОКР, $S_{\text{уд}}$, МРСА.

- По некоторым позициям отсутствует единая терминология: «электропроводность», «общая электропроводность», «удельная электропроводность», «проводимость», «удельная проводимость», « $\Delta C/C_0$ » « C/C_0 », «1- C/C_0 ».

2) **Анимица Ирина Евгеньевна**, доктор химических наук, доцент, профессор кафедры физической и неорганической химии Института естественных наук и математики ФГАОУ ВО «Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина»; **Кочетова Надежда Александровна**, кандидат химических наук, доцент кафедры физической и неорганической химии Института естественных наук и математики ФГАОУ ВО «Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина». Замечания и вопросы: Общим замечанием к тексту автореферата является преимущественно констатационный характер изложения ряда результатов. Так, результаты по изучению электропроводности образцов приводятся либо совсем без объяснения причин выявленных закономерностей, либо с объяснениями очень общего характера. Отсюда возникают вопросы: 1. Чем можно объяснить рост ионной составляющей электропроводности для составов в разрезах $(SrO)_{0.2}(Bi_2O_3)_{0.8} - Fe_2O_3$ и $(SrO)_{0.2}(Bi_2O_3)_{0.8} - BiFeO_3$ при увеличении содержания железа? 2. Почему, по мнению автора, применение метода сжигания маннит-нитратных композиций приводит к получению материалов, обладающих более высокой электропроводностью по сравнению с образцами, синтезированными по твердофазной технологии? О какой поверхностной фазе, способной значительно влиять на свойства материалов, идет речь при объяснении увеличения электропроводности в системах $MeO - Cr_2O_3 - Bi_2O_3$ ($Me = Sr, Ca$)? При этом автор ссылается на работу [110] (стр. 15), которую не представляется возможным найти в тексте автореферата. Наиболее высокую электропроводность, а, следовательно, перспективность показал образец твердого раствора на основе фазы $Bi_{14}CrO_{24}$ (β_1), допированный 5% SrO (информация вынесена в выводы работы). Однако именно для данного состава не приведены результаты по разделению вкладов электропроводности на ионный и электронный. Каков тип проводимости образца, можно ли считать его электролитом?

3) **Пантелеев Игорь Борисович**, доктор технических наук, профессор, заведующий кафедрой химической технологии тугоплавких неметаллических и силикатных материалов ФГБОУ ВО «Санкт-Петербургский государственный технологический институт (технический университет)». Замечания и вопросы: 1. На стр. 9 автор ссылается на рис. 15 — такого в

автореферате нет. 2. Хотелось бы уточнить, как с использованием сканирующей электронной микроскопии автору удалось, как он утверждает на стр. 9, установить (подтвердить) фазовый состав образцов.

4) **Жук Надежда Алексеевна**, кандидат химических наук, доцент кафедры химии ИЕН, ФГБОУ ВО СГУ им. Питирима Сорокина. Замечания и вопросы: 1. Автор синтезирует композиты, состоящие из двух и более фаз. В работе не проанализирован количественный состав фаз в зависимости от условий и метода синтеза, состава прекурсоров. В связи с этим возникает вопрос о воспроизводимости качественного и количественного составов полученных препаратов. 2. Автор рассматривает зависимость ионного и электронного вкладов в электропроводность образцов от мольной доли оксида железа(III). Между тем, автор заявляет об отсутствии прекурсора в составе синтезированных композитов. Можно ли рассматривать влияние оксида железа(III) на транспортные свойства, если в образцах его нет? В таком случае чем обусловлена вариация вкладов ионной и электронной составляющей в образцах. 3. В работе исследованы оптические свойства композитов и установлено изменение ширины запрещенной зоны прямых разрешенных переходов в широком интервале значений 1.80-2.88 эВ. Как состав композита влияет на величину запрещенной зоны.

5) **Альмяшев Вячеслав Исхакович**, кандидат химических наук, начальник отдела исследований тяжелых аварий Федеральное государственное унитарное предприятие «Научно-исследовательский технологический институт имени А.П. Александрова». Замечания и вопросы: 1. С чем автор связывает на порядок худшую электропроводность образца, отвечающего составу $(\text{PbO})_{0.143}(\text{Bi}_2\text{O}_3)_{0.857}$? 2. В автореферате сказано, что полученные данные представляют ценность для построения диаграмм состояния исследованных систем. Однако в автореферате не приведено ни одной диаграммы состояния. Было бы очень полезно и наглядно показать, какие данные автора уточняют и/или расширяют известные до него сведения о фазовых равновесиях. Если не в виде фазовых диаграмм, то хотя бы в виде схем фазовых превращений. 3. В тексте автореферата много говорится о структуре полученных композиций, однако не приведено ни одной рентгеновской дифрактограммы, что сильно затрудняет восприятие анализ приведенной в нем информации.

6) **Тупик Виктор Анатольевич**, доктор технических наук, заведующий кафедрой микрорадиоэлектроники и технологии радиоаппаратуры федерального государственного автономного образовательного учреждения высшего образования «Санкт-Петербургский государственный

электротехнический университет «ЛЭТИ» им. В.И. Ульянова (Ленина)». Вопросы и замечаний нет.

Выбор официальных оппонентов обосновывается наличием у оппонентов публикаций по теме диссертационного исследования, высоким уровнем компетентности в данной области исследований и способностью определить научную новизну и практическую ценность диссертации.

Выбор ведущей организации обосновывается наличием компетентных специалистов, а также тем, что одно из основных направлений научно-исследовательской деятельности соответствует тематике диссертации Ершова Даниила Сергеевича, что подтверждается публикациями.

Диссертационный совет отмечает, что на основании выполненных соискателем исследований:

Экспериментально **доказана** фотокаталитическая активность полученных композитных материалов в системах MO ($M=Sr; Ca; Pb$) — Bi_2O_3 — $M_2'O_3$ ($M' = Fe; Cr$). **Установлена** взаимосвязь степени фотодегradации органических красителей (метиленового оранжевого, метиленового голубого) с фазовым и химическим составом, определяемыми методом получения рассмотренных материалов.

Впервые **предложена** методика получения материалов в рассматриваемых системах на основе метода пиролиза органо-солевых композиций с использованием маннита. **Показано**, что использование предложенного метода пиролиза позволяет снизить температуру окончательной термообработки на $100\text{ }^{\circ}C$ и значительно уменьшить ее длительность, при этом сохранив фазовый состав материалов. Впервые **синтезирован** ряд новых композитных материалов, формирующихся в тройных системах MO ($M=Sr; Ca; Pb$) — Bi_2O_3 — $M_2'O_3$ ($M' = Fe; Cr$).

Теоретическая значимость исследования обоснована тем, что: **получено** экспериментальное подтверждение кислород-электронной проводимости полученных композитов. **Установлено**, что изменение общей проводимости связано как с изменением электронной, так и с увеличением ионной составляющей. **Применительно к проблематике диссертации эффективно использованы** как известные ранее, так и разработанные в ходе работы методики синтеза, а также стандартные методы физико-химического анализа.

Значение полученных соискателем результатов исследования для практики подтверждается тем, что: **разработанный** метод синтеза висмутатов на основе реакций горения актуален при производстве фотокаталитических материалов, работающих в диапазоне видимого света. Материалы на основе сложных оксидов висмута, полученные в настоящей работе, могут найти применение в качестве активных кислород-проводящих

и смешанных твердых электролитов в электрохимических устройствах: датчиках кислорода и твердооксидных топливных элементах. **Установлены** наиболее перспективные материалы для дальнейших исследований. В качестве твердого электролита это твердый раствор на основе фазы $\text{V}_{14}\text{Cr}_2\text{O}_{24}$ (β_1), допированный 5 мол. % SrO и полученный пиролизом с маннитом. При 600 °С его электропроводность составила 1.0×10^{-2} См/см, что примерно на полтора порядка выше, чем у исходного состава. В качестве фотокатализатора – образец на основе фазы $\phi\text{-V}_8\text{Pb}_5\text{O}_{17}$. Показатель разложения красителя метиленового оранжевого при его использовании составил больше 90 %. Оценка достоверности результатов исследования выявила, что: **результаты** получены на высокотехнологичном современном сертифицированном научном оборудовании. **Показана** воспроизводимость результатов исследования. **Достоверность** полученных результатов основана на применении известных современных взаимодополняющих физико-химических методов исследования. **Выводы** экспериментально подтверждены в диссертационной работе; они согласуются с современными принципами и представлениями физической химии.

Личный вклад соискателя состоит в поиске и анализе литературных данных, синтезе большинства изучаемых образцов, исследовании электрофизических и фотокаталитических характеристик, обработке экспериментальных данных, непосредственном участии в постановке задачи, планировании экспериментов, обсуждении, интерпретации результатов и подготовке публикаций совместно с соавторами статей.

Диссертация охватывает основные вопросы поставленной научной задачи и соответствует критерию внутреннего единства, что подтверждается наличием последовательного плана исследования, основной идейной линии и взаимосвязи выводов с целью работы. По своему содержанию диссертация отвечает паспорту специальности 1.4.4. – Физическая химия:

п. 9. Связь реакционной способности реагентов с их строением и условиями протекания химической реакции;

п. 12. Физико-химические основы процессов химической технологии и синтеза новых материалов.

В ходе защиты диссертации были высказаны следующие критические замечания и вопросы:

1. Система, у которой запрещенная зона ниже имеет меньшую электропроводность, как такое можно объяснить?

2. Поясните, пожалуйста, из каких соображений Вы выбрали количество необходимых допирующих добавок. На данном плакате 8, 16 % Fe_2O_3 , а в других системах 10 % CaO, 5% CaO. Из каких соображений выбирались

именно эти количества? Что Вы хотели получить, прежде всего?

3. В результате работы Вы сформировали не электролит, а смешанный проводник, получается, задачу по получению электролита вы не решили?

4. Почему оксид железа, вообще присутствие железа увеличивает ионную проводимость? Могли бы вы закономерности какие-то физико-химические сформулировать?

5. Вы обозначаете, что вами разработана новая методика. Новизна, видимо, здесь базируется на использовании маннита. Можете очертить границы применимости этой методики?

6. Скажите все-таки практическую значимость более широко. Кому в промышленности интересны ваши эксперименты? Есть ли у Вас с ними какие-то контакты в этом направлении.

7. Вы фотокаталитическую активность образцов связываете только с шириной запрещенной зоны материалов или с какими-то другими параметрами?

Соискатель Ершов Д.С. ответил на задаваемые ему в ходе заседания вопросы и привел свою аргументацию:

1. Мы для себя это объясняем тем, что фаза силленита низкопроводящая и по всем литературным данным ее проводимость на два порядка ниже. В данном конкретном случае мы этот вопрос не рассматривали в плане корреляции с шириной запрещенной зоны.

2. Для того, чтобы увеличить проводящие свойства, нами вводилось некоторое количество допирующего элемента, чтобы изменить микроструктуру получаемого композита. Вводя эти добавки мы увеличиваем долю ионной проводимости и общая проводимость у нас также увеличивается. Мы брали многие числа до 18 и выбрали лучшие. Определяли, до какой области они будут давать увеличение проводимости, а после – нет.

3. Да, я принимаю данное замечание, в итоге мы получили смешанный проводник действительно, хотя цель была получить электролит.

4. Так как по рентгенограммам у нас получается ViFeO_3 , который имеет высокую ионную проводимость, поэтому с его формированием у нас увеличивалась и проводимость в общем. К сожалению, структуру мы еще не доизучили соединений, которые мы получили, поэтому по структуре я не могу сказать более конкретно, чем в докладе.

5. Мы определяли режим горения – это режим объемного горения для наших образцов, также выбирался температурный режим, длительность обжига. Для конкретных образцов в данной системе это новый метод, а про его лимиты я

сейчас, наверное, не отвечу, так как по температурам у нас все получается корректно

6. На данный момент основными результатами мы для себя определяем высокопроводящие хромовые соединения, которые достигли значений проводимости $1 \cdot 10^{-2}$ См/см, и, конечно же, одним из самых интересных результатов оказались фотокаталитические свойства фазы свинцовой. К сожалению, пока с предприятиями мы не работали, у нас еще исследования ведутся.

7. Также мы исследовали площадь удельной поверхности. Если сравнивать наш лучший образец с промышленным Aeroxide, который везде используется, то его площадь удельной поверхности в районе $30 \text{ м}^2/\text{г}$, а у нашего $1 \text{ м}^2/\text{г}$. Планируем в дальнейшем развивать это исследование, чтобы площадь увеличилась и посмотреть как это будет влиять на фотокатализ.

Диссертационный совет пришел к выводу о том, что диссертация представляет собой законченную научно-квалификационную работу, результаты которой направлены на решение фундаментальной проблемы установления связи физико-химических свойств новых функциональных материалов с условиями их получения, синтеза данных материалов, а также решения прикладных задач, связанных с получением новых эффективных фотокатализаторов и твердых электролитов со смешанной проводимостью перспективных для использования в различных электрохимических устройствах. В целом, диссертация отвечает квалификационным требованиям, установленным в п.9 «Положения о присуждении ученых степеней», утвержденного постановлением Правительства Российской Федерации от 24 сентября 2013 г. № 842, а ее автор, Ершов Даниил Сергеевич, заслуживает присуждения ему ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.4 Физическая химия.

На заседании 14 декабря 2022 г. диссертационный совет принял решение за разработку новых композиционных материалов, обладающих фотокаталитической активностью и высокой смешанной проводимостью, перспективных для использования в качестве твердых электролитов в топливных элементах, присудить Ершову Даниилу Сергеевичу ученую степень кандидата химических наук.

При проведении тайного голосования диссертационный совет в количестве 23 человек, из них 7 докторов наук по специальности рассматриваемой диссертации, участвовавших в заседании, из 34 человек, входящих в состав совета, дополнительно введены на разовую защиту 0 человек, проголосовали: за 23, против «нет», недействительных бюллетеней «нет».

Председатель диссертационного совета
24.2.437.03

Д.А. Винник

Ученый секретарь диссертационного совета
24.2.437.03



С.А. Созыкин

14.12.2022 г.