

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 27.12.2023 № 46

О присуждении Горшкову Александру Андреевичу, гражданину Российской Федерации, учёной степени кандидата химических наук.

Диссертация «Физико-химические основы формирования легкоизвлекаемых фотокатализаторов на основе диоксида титана» по специальности 1.4.4. Физическая химия принята к защите 25 октября 2023 г. (протокол заседания № 46П) 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. Ленина, 76, приказ № 105/нк от 11.04.2012.

Соискатель Горшков Александр Андреевич, «14» июля 1995 года рождения, в 2017 г. окончил федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Южно-Уральский государственный университет (национальный исследовательский университет)» по направлению подготовки 04.03.01 «Химия». В 2019 г. соискатель окончил федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Южно-Уральский государственный университет (национальный исследовательский университет)» по направлению подготовки 04.04.01 «Химия». В период с 2019 г. по 2023 г. соискатель обучался в очной аспирантуре на кафедре экологии и химической технологии федерального государственного автономного образовательного учреждения высшего образования «Южно-Уральский государственный университет (национальный исследовательский университет)» по направлению подготовки 04.06.01. Химические науки.

Соискатель работает в должности преподавателя кафедры «Современные образовательные технологии» федерального государственного автономного образовательного учреждения высшего

образования «Южно-Уральский государственный университет (национальный исследовательский университет)» Министерства науки и высшего образования Российской Федерации.

Диссертация выполнена на кафедре экологии и химической технологии и в научно-образовательном центре «Нанотехнологии» федерального государственного автономного образовательного учреждения высшего образования «Южно-Уральский государственный университет (национальный исследовательский университет)» Министерства науки и высшего образования Российской Федерации.

**Научный руководитель** – доктор химических наук, профессор Авдин Вячеслав Викторович, заведующий кафедрой экологии и химической технологии; директор научно-образовательного центра «Нанотехнологии» федерального государственного автономного образовательного учреждения высшего образования «Южно-Уральский государственный университет (национальный исследовательский университет)».

**Официальные оппоненты:**

**Тюменцев Василий Александрович**, доктор химических наук, профессор, профессор кафедры физики конденсированного состояния федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Челябинский государственный университет»;

**Семушин Василий Владимирович**, кандидат химических наук, ведущий научный сотрудник лаборатории физико-химических методов анализа Института химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И.В. Тананаева – обособленного подразделения федерального государственного бюджетного учреждения науки Федерального исследовательского центра «Кольский научный центр Российской академии наук»

дали положительные отзывы на диссертацию.

**Ведущая организация** – федеральное государственное бюджетное учреждение науки Федеральный исследовательский центр «Коми научный центр Уральского отделения Российской академии наук», г. Сыктывкар, в своем положительном отзыве, подписанном Рябковым Юрием Ивановичем, доктором химических наук, старшим научным сотрудником, заместителем директора по научной работе Института химии ФИЦ Коми НЦ УрО РАН, и утвержденном Дёгтевой Светланой Владимировной, доктором биологических наук, профессором, чл.-корр. РАН, директором, указала, что диссертационная работа Горшкова А.А. содержит впервые установленные физико-химические закономерности формирования покрытий наноразмерным анатазом боросиликатного стекла и гранул на основе

магнетита. Автором получены опытные образцы и найдены оптимальные условия формирования легкоизвлекаемых покрытий и гранул, имеющих высокие механические и фотокаталитические свойства, что позволяет считать их перспективными для практического применения. Разработаны физико-химические основы технологии формирования эффективных фотокаталитических покрытий на основе анатаза на боросиликатных стёклах и гранулах на основе магнетита, получены соответствующие патенты. Работа полностью отвечает требованиям, предъявляемым ВАК при Минобрнауки России к кандидатским диссертациям, и соответствует п. 9–14 «Положения о присуждении учёных степеней», утвержденного постановлением Правительства Российской Федерации № 842 от 24 сентября 2013 г. (в редакции от 26 октября 2023 г.), а её автор, Горшков Александр Андреевич, заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.4. Физическая химия.

Соискатель имеет 12 опубликованных работ, в том числе по теме диссертации опубликовано 9 работ, из них в рецензируемых научных изданиях опубликовано 2 работы. Кроме того, Горшковым А.А. был получен 1 патент на изобретение. В диссертацию включены результаты, полученные автором лично, авторский вклад в публикации составляет 35 стр. (1,93 п.л.). В диссертации отсутствуют недостоверные сведения об опубликованных соискателем ученой степени работах. Наиболее значимые научные работы соискателя по теме диссертации:

1. **Горшков, А.А.** Композитные магнитовосприимчивые фотокатализаторы на основе оксидов  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$  / А.А. Горшков, В.В. Авдин, Д.А. Жеребцов, Р.С. Морозов // Вестник Южно-Уральского государственного университета. Серия: Химия. – 2023. – Т. 15, № 1. – С. 138–148. (11 с. / 6 с.)

2. **Горшков, А.А.** Физико-химические характеристики нанокompозитов  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{TiO}_2$  и  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$ , синтезированных гидротермальным пероксидным методом / А.А. Горшков, В.В. Авдин, Д.А. Учаев, Р.С. Морозов, А.Г. Звонарев, Н.А. Плеханова // Вестник Южно-Уральского государственного университета. Серия: Химия. – 2023. – Т. 15, № 4. – С. 65–74. (10 с. / 5 с.)

3. Патент № 2733936/C1, **Горшков А.А.**, Авдин В.В., Морозов Р.С. Способ получения термостабильного микропористого покрытия на основе смешанного оксида титана-кремния // Изобретения. Полезные модели. Официальный бюллетень Федеральной службы по интеллектуальной собственности (Роспатент). – 2020. – Бюл. №28. (10 с. / 7 с.)

На диссертацию и автореферат поступили отзывы:

1) Левиной Серафимы Георгиевны, доктора биологических наук, кандидата химических наук, декана естественно-технологического факультета федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Южно-Уральский государственный гуманитарно-педагогический университет». Отзыв положительный, есть два замечания. 1. Недостаточно обоснован выбор модельных загрязнений. 2. Не описан предполагаемый механизм стабилизации ядер магнетита поливиниловым спиртом.

2) Вольхина Владимира Васильевича, доктора химических наук, профессора кафедры "Химия и биотехнология" федерального государственного автономного образовательного учреждения высшего образования «Пермский национальный исследовательский политехнический университет». Отзыв положительный, есть два замечания и один вопрос. 1. Для обозначения многочисленных синтезированных образцов разного состава и приготовленных при варьировании условий синтеза использована аббревиатура, которая сложна для расшифровки. Желательно было сформировать таблицу, включающую предложенную аббревиатуру с её расшифровкой. 2. В автореферате не приведены экспериментально определенные значения ширины запрещенной зоны для синтезированных образцов. Справочное значение ширины запрещенной зоны для чистой фазы анатаза 3,23 эВ, что делает энергию, необходимую для разделения пары электрон-дырка, достаточной только для ультрафиолета. Расширение ширины запрещенной зоны приводит к увеличению количества активных центров и следовательно к улучшению фотокаталитических характеристик. Поэтому желательно представить для обсуждения именно числовые значения ширины запрещенной зоны, определенные для систем композиционных образцов фотокатализаторов. 3. Интересно узнать мнение автора о перспективах возможности расширения фотокаталитических свойств композитов на основе  $TiO_2$  с целью использования для фотокатализа видимой области спектра, что привлекательно в экономическом аспекте.

Выбор официальных оппонентов обосновывается близостью области их исследований, что подтверждается публикациями, и их высоким профессиональным уровнем, что даёт им возможность дать корректную оценку диссертационному исследованию.

Выбор ведущей организации обосновывается тем, что тема диссертации соответствует одному из направлений исследований, что подтверждается публикациями, и наличием высококвалифицированных специалистов,

имеющих возможность проанализировать диссертационную работу на высоком профессиональном уровне.

**Диссертационный совет отмечает, что на основании выполненных соискателем исследований:**

**разработаны** методики получения композитных фотокаталитических покрытий с использованием водного раствора пероксотитановой кислоты в качестве прекурсора наноструктурированного диоксида титана;

**предложены** оптимальные режимы синтеза и постсинтетической обработки магнитовосприимчивых порошков со структурой «ядро-оболочка» с наилучшим сочетанием фотокаталитической активности и извлекаемости из водных суспензий;

**доказана** перспективность использования разработанных методик для получения композитных фотокаталитических систем с контролируемыми на стадиях синтеза и постсинтетической обработки физико-химическими параметрами.

**Теоретическая значимость исследования обоснована тем, что:**  
**доказаны** закономерности формирования наноструктурированных магнитовосприимчивых порошкообразных композитов на основе диоксида титана и смешанного оксида кремния-титана, синтезированных методами замены растворителя и гидротермального синтеза на магнитных ядрах, предварительно стабилизированных цитрат-анионами либо поливиниловым спиртом;

**изложены** результаты анализа физико-химических свойств образцов покрытий на основе диоксида титана и смешанного оксида кремния-титана, полученных методом замены растворителя на травленном щелочью пористом боросиликатном стекле;

**раскрыты** механизмы формирования покрытий и магнитовосприимчивых порошкообразных композитов на основе диоксида титана и смешанного оксида кремния-титана

физико-химические свойства и

**изучена** фотокаталитическая активность полученных композитных фотокаталитических систем в реакциях фотодеструкции фенола, метиленового голубого и метилового оранжевого в водных растворах при ультрафиолетовом облучении в различных режимах;

**проведена** модернизация методов получения покрытий на боросиликатном стекле и магнитовосприимчивых порошкообразных композитов на основе диоксида титана и смешанного оксида кремния-титана

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

**разработаны и внедрены** методики получения покрытий на боросиликатном стекле и магнитовосприимчивых порошкообразных композитов на основе диоксида титана и смешанного оксида кремния-титана, позволяющие формировать материалы, имеющие практическое применение; **определены** параметры синтеза покрытий и порошкообразных композитов со структурой «ядро-оболочка» с оптимальным сочетанием фотокаталитической активности и простоты извлечения для применения их в последовательных циклах фотокаталитической очистки воды от ряда трудноокисляемых органических загрязнений; **созданы** образцы фотокаталитически активных покрытий на боросиликатном стекле и магнитовосприимчивых порошкообразных композитов на основе диоксида титана и смешанного оксида кремния-титана подходящие по характеристикам для применения на практике; **представлены** условия и возможности контроля физико-химических и технических характеристик разработанных композитов на стадиях синтеза и постсинтетической обработки.

**Оценка достоверности результатов исследования выявила:**

**достоверность экспериментальной работы** обеспечивается применением современных физико-химических методов исследования структуры и свойств полученных материалов и использованием современного научного оборудования;

**теоретические положения** диссертации согласуются с имеющимися литературными данными;

**идея базируется** на обобщении современного теоретического и практического опыта ведущих российских и зарубежных исследований в области разработки новых композитных материалов и исследования их свойств;

**использованы** сравнения полученных в диссертационной работе и имеющихся в литературе данных о составе, структуре и свойствах оксидных материалов;

**установлено** соответствие результатов, полученных в данной диссертационной работе, представленным сведениям в известных работах других авторов;

**использованы** современные методы изучения физико-химических характеристик.

**Личный вклад соискателя** состоит в поиске и анализе данных, представленных в литературных источниках по теме диссертационного исследования, разработке плана экспериментальной работы, выполнении основной части экспериментальных работ, обработке экспериментальных

данных и их обобщении, формулировке выводов, выступлении с докладами на конференциях. Подготовка публикаций проведена совместно с научным руководителем.

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 следующим пунктам паспорта специальности 1.4.4. Физическая химия:

1. Экспериментально-теоретическое определение энергетических и структурно-динамических параметров строения молекул и молекулярных соединений, а также их спектральных характеристик.

3. Определение термодинамических характеристик процессов на поверхности, установление закономерностей адсорбции на границе раздела фаз и формирования активных центров на таких поверхностях.

5. Изучение физико-химических свойств изолированных молекул и молекулярных соединений при воздействии на них внешних электромагнитных полей, потока заряженных частиц, а также экстремально высоких/низких температурах и давлениях.

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

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

**В ходе защиты диссертации были высказаны следующие критические замечания и вопросы:** 1. В чём суть стабилизации при помощи цитрат-ионов и поливинилового спирта? 2. Как были определены и что характеризуют значения ширины прямой и непрямой запрещённой зоны? 3. Чем обоснован выбор модельных загрязнений?

**Соискатель Горшков А.А. ответил на задаваемые ему в ходе заседания вопросы и привел свою аргументацию:**

1. Исходя из литературных данных, цитрат-анионы адсорбируются на поверхности зародышевых наночастиц магнетита, образуя отрицательно заряженный слой, который из-за электростатического отталкивания препятствует дальнейшему слипанию зародышей и росту частиц, стабилизируя таким образом суспензию. В то же время, это же электростатическое отталкивание, по-видимому, препятствует слипанию ядер магнетита с гидроксिलированными частицами анатаза и в особенности с частицами кремнезёма в условиях синтеза методом замены растворителя. Стерическая стабилизация крупными молекулами ПВС, адсорбирующимися

на частицах магнетита, судя по полученным результатам, в меньшей степени препятствует осаждению на стабилизированные ядра магнетита оболочки анатаза и кремнезёма по использованным методикам, позволяя гораздо лучше контролировать состав образцов.

2. Ширину запрещённой зоны оценивали по методу Таука: строили кривые зависимости  $\alpha^{1/n}$  от  $h\nu$  (для прямого разрешённого перехода  $n=1/2$ , для непрямого разрешённого  $n=2$ ) и экстраполировали прямолинейные участки для пересечения с осью абсцисс. Ширина непрямо запрещённой зоны соответствует непрямому электронному переходу из валентной зоны в зону проводимости, сопровождающегося изменением кристаллического импульса (квазиимпульса). Поскольку анатаз является непрямозонным полупроводником, мы наблюдали наличие не прямых запрещённых зон для всех исследованных композитных образцов.

3. Метиленовый голубой является широко распространённым загрязнителем воды, при этом легко подвергается фотодеструкции и легко поддаётся спектрофотометрическому определению, поэтому существует очень много публикаций, в которых исследователи использовали в качестве модельного загрязнителя в фотокаталитических тестах именно его. Метиленовый оранжевый был выбран в качестве дополнительного модельного загрязнителя для того, чтобы сравнить фотокаталитическую активность образцов в отношении красителей разного типа. Судя по всему, значительно более высокая адсорбция метиленового голубого на гидроксильной поверхности композитных образцов связана с тем, что он является катионным красителем, и имеет место хемосорбция. Это положительно сказалось на степени его разложения в ходе первого цикла, но сильно снизило активность образцов во втором и последующем циклах.

Диссертационный совет пришел к выводу о том, что диссертация представляет собой завершённую научно-квалификационную работу, в которой содержится научно обоснованное решение научной задачи, имеющей значение для развития физической химии – определение закономерностей формирования композитов «носитель–фотокатализатор» в виде покрытий и магнитно-извлекаемых материалов на основе диоксида титана для применения в водоочистных технологиях.

На заседании 27.12.2023 г. диссертационный совет принял решение: за решение научной задачи, имеющей значение для развития физической химии в части получения новых знаний о структурообразовании композитных материалов на основе диоксида титана и смешанного оксида кремния-титана, а также управления фотокаталитическими, механическими и магнитными

свойствами данных материалов, присудить Горшкову А.А. ученую степень кандидата химических наук.

При проведении тайного голосования диссертационный совет в количестве «20» человек, из них «6» докторов наук по научной специальности рассматриваемой диссертации, участвовавших в заседании, из 28 человек, входящих в состав совета, дополнительно введены на разовую защиту 0 человек, проголосовали: за «20», против «0».

Председатель диссертационного  
совета 24.2.437.03



Винник Денис Александрович

Ученый секретарь диссертационного  
совета 24.2.437.03

Созыкин Сергей Анатольевич

Дата оформления заключения 27.12.2023 г.