

ЗАКЛЮЧЕНИЕ ДИССЕРТАЦИОННОГО СОВЕТА 24.2.392.03,
СОЗДАННОГО НА БАЗЕ ФГБОУ ВО «САРАТОВСКИЙ НАЦИОНАЛЬНЫЙ
ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ ИМЕНИ
Н.Г. ЧЕРНЫШЕВСКОГО» МИНОБРНАУКИ РОССИИ ПО ДИССЕРТАЦИИ
НА СОИСКАНИЕ УЧЕНОЙ СТЕПЕНИ КАНДИДАТА НАУК

аттестационное дело № _____

решение диссертационного совета от 19.01.2023 г. № 1

О присуждении Шмелеву Александру Александровичу, гражданину РФ, ученой степени кандидата химических наук.

Диссертация «Адсорбционные и фотокаталитические свойства диоксида титана, допированного редкоземельными металлами» по специальности 1.4.4. Физическая химия принята к защите 07.11.2022 г. (протокол заседания № 28) диссертационным советом 24.2.392.03, созданным на базе ФГБОУ ВО «Саратовский национальный исследовательский государственный университет имени Н.Г. Чернышевского» Минобрнауки России, 410012, Россия, г. Саратов, ул. Астраханская, 83, утвержден приказом Минобрнауки РФ № 75-нк от 15.02.2013 г.

Соискатель Шмелев Александр Александрович, 12 мая 1995 года рождения.

В 2018 году соискатель окончил ФГАОУ ВО «Самарский национальный исследовательский университет имени академика С.П. Королева», в 2022 году окончил аспирантуру ФГАОУ ВО «Самарский национальный исследовательский университет имени академика С.П. Королева», работает учебным мастером кафедры физической химии и хроматографии ФГАОУ ВО «Самарский национальный исследовательский университет имени академика С.П. Королева» Минобрнауки России.

Диссертация выполнена на кафедре физической химии и хроматографии ФГАОУ ВО «Самарский национальный исследовательский университет имени академика С.П. Королева» Минобрнауки России.

Научный руководитель – доктор химических наук, профессор Буланова Анджела Владимировна, ФГАОУ ВО «Самарский национальный исследовательский университет имени академика С.П. Королева», профессор кафедры физической химии и хроматографии.

Официальные оппоненты:

Нестеренко Павел Николаевич, доктор химических наук, профессор, ФГБОУ ВО «Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова», ведущий научный сотрудник научно-исследовательской лаборатории адсорбции и катализа;

Яшкин Сергей Николаевич, доктор химических наук, доцент, ФГБОУ ВО «Самарский государственный технический университет», доцент кафедры аналитической и физической химии,

дали положительные отзывы на диссертацию.

Ведущая организация – ФГБОУ ВО «Уфимский университет науки и технологий», г. Уфа, в своем положительном отзыве, подписанном д.х.н., зав. кафедрой физической химии и химической экологии Мустафиным Ахатом Газизьяновичем, указала, что: «...В главе 1.4. выбор допанта ... основан на увеличении фотокаталитической активности полученных образцов TiO_2 . Учитывались ли при предварительном выборе допанта и дальнейшем допировании TiO_2 адсорбционные характеристики получаемых образцов TiO_2 ? ...Проводился ли сравнительный анализ полученных образцов ... с известными адсорбентами и фотокатализаторами? ... На чем основан выбор структурообразующего агента? ... Исследовались ли другие темплаты при получении мезопористых образцов TiO_2 ? ...Учитывались ли при исследовании адсорбционных свойств полученных образцов диоксида титана оптимальные условия сорбции органических веществ ...? ...С чем связана различная адсорбционная и фотокаталитическая активность допированных ... образцов TiO_2 в зависимости от природы, физико-химических свойств конкретных La(III), Dy(III), Tb(III) по отношению друг к другу? ...Казалось бы логичным завершить рассмотрение сорбционных процессов расчетом фундаментальных параметров адсорбции... Расчет данных величин ... мог бы дополнительно пролить свет на механизм адсорбционных процессов и более полно охарактеризовать синтезированные материалы... В табл. 9 и 10 не совсем ясно, что имелось в виду в названии под словом «адсорбция»... По какой формуле устанавливалась данная величина? ...Диссертационная работа Шмелева Александра Александровича ... представляет собой законченную научно-квалификационную работу по актуальной теме, выполнено на высоком теоретическом и практическом уровне с широким использованием современных физико-химических методов исследования, результаты которой имеют существенное

значение для физической химии. ...Диссертационная работа Шмелева А.А. соответствует требованиям ... «Положения о присуждении ученых степеней»...».

Соискатель имеет 26 опубликованных работ, в том числе по теме диссертации 12 работ, включая 3 статьи в журналах, входящих в перечень ВАК и библиографическую базу данных Scopus, 9 научных работ, опубликованных в трудах конференций, симпозиумов и других научных мероприятий. Во всех работах Шмелев А.А. участвовал в постановке задач, проведении эксперимента, обработке и интерпретации полученных результатов, и написании статей. Основные работы:

1. Shmelev A.A., Shafiguilin R.V., Bulanova A.V. Dysprosium-doped mesoporous TiO_2 as an effective photocatalyst for the oxidation of methyl orange, o- and m-xylenes // *React. Kinet., Mech. Catal.*, 2022, Vol. 135, P. 1047-1058.
2. Шмелев А.А., Шафигулин Р.В., Буланова А.В. Мезопористый диоксид титана, допированный диспрозием, как эффективный адсорбент некоторых органических поллютантов // *Сорбционные и хроматографические процессы*, 2021, Т. 21, №6, С. 833-840.
3. Шмелев А.А., Шафигулин Р.В., Буланова А.В. Адсорбция метилового оранжевого и ализаринового красного С на мезопористом диоксиде титана, допированном лантаном // *Сорбционные и хроматографические процессы*, 2022, Т. 22, С. 139-145.

На автореферат диссертации поступили 6 положительных отзывов из 5 организаций. Отзыв д.х.н., чл.- корр. РАН, директора Института физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН Буряка А.К.: «Недостатком автореферата является отсутствие описание методики проведения эксперимента по изучению адсорбционных и фотокаталитических свойств полученных материалов». Отзыв д.х.н., профессора кафедры общей и неорганической химии Самарского государственного технического университета Гаркушина И.К. – без замечаний. Отзыв д.х.н., доцента кафедры аналитической химии Воронежского государственного университета Карпова С.И.: «Почему в качестве загрязнителей использовались метиловый оранжевый, ализариновый красный С, бензол и ксилолы? В тексте автореферата не указано, использовались ли редкоземельные элементы другими исследователями в качестве допантов и в чем состоит достоинство этих систем?». Отзыв д.х.н., профессора кафедры физической химии МГУ имени М.В.

Ломоносова Ланина С.Н.: «...Было бы нелишним при изучении адсорбции оценить возможность применения классических моделей Ленгмюра и Фрейдлиха...». Отзыв д.х.н., профессора кафедры технологии органического и нефтехимического синтеза Самарского государственного технического университета Левановой С.В.: «...В автореферате отсутствуют данные по оценке точности первичных измерений (систематические погрешности; количество точечных измерений)...». Отзыв д.х.н., профессора кафедры органической химии Санкт-Петербургского государственного университета Карцовой Л.А.: «Как концентрация допанта влияет на адсорбционные и фотокаталитические характеристики диоксида титана? Отмечено, что все допированные образцы демонстрируют большую фотокаталитическую активность ... по сравнению с недопированным образцом. Исключением является образец Tb(17.9)/TiO₂... Чем объясняется этот факт? Тезис – Эффективность каталитической активности допированных редкоземельными металлами TiO₂ связана с природой и строением окисляемых соединений – требует пояснений...».

Выбор официальных оппонентов и ведущей организации обосновывается их компетенцией в области адсорбции и катализа, наличием публикаций по данной тематике.

Диссертационный совет отмечает, что на основании выполненных соискателем исследований:

разработаны методики синтеза мезопористого диоксида титана и допирования его ионами редкоземельных элементов – лантана, диспрозия и тербия;

исследованы текстурные, морфологические и оптические характеристики мезопористого недопированного и допированного ионами редкоземельных элементов TiO₂;

изучена адсорбция метилового оранжевого, ализаринового красного С, бензола, *m*- и *o*-ксилолов на мезопористом недопированном и допированном ионами редкоземельных элементов TiO₂;

исследованы фотокаталитические свойства образцов мезопористого диоксида титана, недопированного и допированного ионами лантана, диспрозия и тербия, в реакции фотоокисления метилового оранжевого, ализаринового красного С, *m*- и *o*-ксилолов;

показано влияние металла-допанта, содержащегося на поверхности катализатора, на эффективность процессов фотокатализа.

Теоретическая значимость исследования обоснована тем, что: исследовано влияние редкоземельных допантов на морфологические, текстурные, оптические характеристики мезопористого диоксида титана и эффективность процессов адсорбции и фотокатализа в реакциях окисления метилового оранжевого, ализаринового красного С, м- и о-ксилолов; применительно к проблематике диссертации результативно использован комплекс современных методов исследования (сканирующая электронная микроскопия, низкотемпературная адсорбция-десорбция азота, рентгенофлуоресцентный и рентгенофазовый анализ, спектроскопия диффузного отражения в УФ и видимой областях, спектрофотометрия и газовая хроматография).

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

предложена новая методика синтеза мезопористого TiO_2 , а также методика его допирования ионами лантана(III), диспрозия(III) и тербия(III);

установлена высокая адсорбционная способность TiO_2 , допированного La(III), Dy(III) и Tb(III) по отношению к метиловому оранжевому, ализариновому красному С, бензолу, м- и о-ксилолам;

установлена высокая фотокаталитическая активность диоксида титана, допированного ионами лантана, диспрозия и тербия, в видимой области спектра в реакциях фотоокисления метилового оранжевого, ализаринового красного С, м- и о-ксилолов.

Оценка достоверности результатов исследования выявила: для экспериментальных работ достоверность полученных результатов подтверждается применением комплекса современных методов исследования, использованием научного оборудования, верифицированного по международным стандартам обеспечения единства измерений, статистической обработкой результатов и высокой воспроизводимостью полученных экспериментальных данных.

Личный вклад соискателя состоит в выборе объектов исследования, постановке задач, выборе методов синтеза и исследования образцов диоксида титана, допированных ионами лантана, диспрозия и тербия, непосредственном проведе-

нии экспериментов, обработке и интерпретации экспериментальных данных, участии в формулировании выводов, написании научных статей.

В ходе защиты диссертации были озвучены следующие замечания и вопросы:

Официальный оппонент Нестеренко П.Н.: «...В работе отсутствует обоснование выбора диспрозия, тербия и лантана в качестве допантов. ...Также отсутствует обоснование выбора модельных соединений для проведения фотокаталитических экспериментов... В работе ... использовали «люминесцентные лампы...» с указанием диапазона длин волн ... 400-700 нм. Однако, спектр люминесцентной лампы не является сплошным... Далеко не факт, что длины волн этих линий испускания будут ... совпадать с узкими линиями в спектрах поглощения РЗЭ, использованных в работе в качестве допантов. ...Кинетика адсорбции и фотокаталитического окисления достаточно невысокие... С чем связано это и насколько такие медленные процессы могут ограничить широкое применение предлагаемых фотокатализаторов? Имеются ли возможности ускорения этих процессов? ...Таблица 5. Измеренные значения диаметра пор ... приведены с точностью до пикометров. Вряд ли такая точность возможна при использовании метода низкотемпературной адсорбции азота. ...Подпись к рисунку 38 совпадает с таковой для рисунка 37, хотя на рисунках представлены совершенно разные зависимости...».

Официальный оппонент Яшкин С.Н.: «...Чем обусловлен выбор в качестве РЗЭ-допантов для TiO_2 именно La, Dy и Tb? Можно ли перенести полученные в работе выводы ... на другие РЗЭ? Какова погрешность определения эффективного диаметра пор разными методами? Исследовалась ли зависимость между величинами радиусов ионов РЗЭ и параметрами решетки a и b...? Будет ли наблюдаться фотокаталитическая активность TiO_2 при допировании ... ионами тяжелых р-металлов...? ...Чем объяснить разный вид кинетических кривых окисления красителей на образцах TiO_2/La ...? ...на рис.12 (автореф.) не указано, какие кривые относятся к метиловому оранжевому? ...Какова энергия активации исследованных фотокаталитических реакций окисления? Что выполняет роль окислителя в рассмотренных реакциях...? Каково влияние температуры на эти процессы? Что может ингибировать фотокаталитическую активность рассмот-

ренных материалов? ...Каково «число оборотов» для предложенных катализаторов и каковы пути их рекомбинации?»).

Официальные оппоненты отметили, что высказанные замечания не снижают общего положительного впечатления о работе и имеют рекомендательный характер.

В процессе дискуссии выступили члены диссертационного совета: проф. Панкратов А.Н., проф. Казаринов И.А., проф. Штыков С.Н., проф. Горячева И.Ю. Членами диссертационного совета были отмечены положительные стороны работы, принципиальных замечаний высказано не было, проф. Штыков С.Н. высказал пожелание Шмелеву А.А. более четко обозначать научную новизну при представлении работ в будущем.

Соискатель Шмелев Александр Александрович ответил на все вопросы, задаваемые ему в ходе заседания, согласился с частью замечаний и привел собственную аргументацию относительно методик синтеза и свойств, представленных в работе материалов, а также соискатель обосновал преимущества и ограничения использования новых материалов для очистки водных сред от органических загрязнителей.

На заседании 19 января 2023 г. диссертационный совет принял решение присудить Шмелеву А.А. ученую степень кандидата химических наук за решение научной задачи, имеющей значение для развития физической химии поверхностных явлений и фотокатализа, а именно, разработку эффективных сорбентов и фотокатализаторов на основе диоксида титана, допированного редкоземельными элементами.

При проведении тайного голосования диссертационный совет в количестве 16 человек, из них 6 докторов наук по специальности 1.4.4. Физическая химия, участвовавших в заседании, из 16 человек, входящих в состав совета, проголосовали: за 16, против нет, недействительных бюллетеней нет.

Председатель диссертационного совета

Ученый секретарь диссертационного совета

19 января 2023 г.



Горячева Ирина Юрьевна

Русанова Татьяна Юрьевна