

Протокол № 418

заседания диссертационного совета 24.2.288.04

от 23.06.2022

Состав диссертационного совета утвержден в количестве 23 человек. Присутствовали на заседании 17 человек.

Председатель: д. хим. наук, профессор Введенский Александр Викторович

Присутствовали: д. хим. наук, профессор Введенский Александр Викторович, д. хим. наук, профессор Семенов Виктор Николаевич, к. хим. наук Сладкопепцев Борис Владимирович, д. хим. наук, профессор Бобрешова Ольга Владимировна, д. хим. наук, профессор Бутырская Елена Васильевна, д. хим. наук, профессор Калужина Светлана Анатольевна, д. хим. наук, профессор Кравченко Тамара Александровна, д. хим. наук, профессор Пономарева Наталия Ивановна, д. хим. наук, профессор Селеменев Владимир Федорович, д. хим. наук, профессор Семенова Галина Владимировна, д. хим. наук, профессор Шапошник Владимир Алексеевич, д. хим. наук, профессор Хохлов Владимир Юрьевич, д. хим. наук, доцент Васильева Вера Ивановна, д. хим. наук Завражнов Александр Юрьевич, д. хим. наук, доцент Козадеров Олег Александрович, д. хим. наук, доцент Кострюков Виктор Федорович, д. хим. наук, доцент Томина Елена Викторовна.

Официальные оппоненты:

Гамбург Юлий Давидович, доктор химических наук, профессор, Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт физической химии и электрохимии им. А. Н. Фрумкина Российской академии наук, лаборатория строения поверхностных слоев, ведущий научный сотрудник;

Гапанович Михаил Вячеславович, кандидат химических наук, Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт проблем химической физики Российской академии наук, руководитель группы полупроводниковых и композиционных материалов отдела нанофотоники, старший научный сотрудник.

Ведущая организация:

Федеральное государственное автономное учреждение высшего образования Южный Федеральный Университет

Слушали:

Защиту диссертационной работы Муртазина Максима Мансуровича «Анодное образование и фотоэлектрохимические характеристики оксидов серебра на гомогенных сплавах системы Zn-Ag» на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.6. Электрохимия.

В обсуждении диссертационной работы приняли участие: Калужина С.А., д. хим. наук; Завражнов А.Ю., д. хим. наук; Введенский А.В., д. хим. наук.

Вопросы задали: Кравченко Т.А., д. хим. наук; Калужина С.А., д. хим. наук; Завражнов А.Ю., д. хим. наук; Бутырская Е.В., д. хим. наук; Васильева В.И., д. хим. наук; Кострюков В.Ф., д. хим. наук; Шапошник В.А., д. хим. наук.

Постановили:

На основании протокола № 1 счетной комиссии считать, что диссертация Муртазина Максима Мансуровича отвечает всем требованиям, предъявляемым ВАК РФ к кандидатским диссертациям, а ее автор заслуживает присуждения степени кандидата химических наук по специальности 1.4.6. Электрохимия.

Результаты голосования: 16 – за; против – нет; недействительных бюллетеней – 1

По результатам обсуждения работы принято следующее **заключение:**

ЗАКЛЮЧЕНИЕ ДИССЕРТАЦИОННОГО СОВЕТА 24.2.288.04, СОЗДАННОГО НА БАЗЕ ФЕДЕРАЛЬНОГО ГОСУДАРСТВЕННОГО БЮДЖЕТНОГО ОБРАЗОВАТЕЛЬНОГО УЧРЕЖДЕНИЯ ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ «ВОРОНЕЖСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ», МИНОБРНАУКИ РОССИИ, ПО ДИССЕРТАЦИИ НА СОИСКАНИЕ УЧЕНОЙ СТЕПЕНИ КАНДИДАТА НАУК

аттестационное дело № _____
решение диссертационного совета от 23.06.2022 г., № 418

О присуждении Муртазину Максиму Мансуровичу, гражданину РФ, ученой степени кандидата химических наук.

Диссертация «Анодное образование и фотоэлектрохимические характеристики оксидов серебра на гомогенных сплавах системы Zn-Ag» по специальности 1.4.6. Электрохимия принята к защите 14.04.2022 г. (протокол заседания № 416) диссертационным советом 24.2.288.04, созданным на базе федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Воронежский государственный университет», Минобрнауки России, 394018, г. Воронеж, Университетская пл., 1, приказ Минобрнауки России № 105/нк от 11.04.2012 г.

Соискатель Муртазин Максим Мансурович, 19 мая 1992 года рождения, работает ведущим инженером-химиком на кафедре аналитической химии химического факультета федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Воронежский государственный университет».

В 2013 г. соискатель окончил бакалавриат химического факультета федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего профессионального образования «Воронежский государственный университет».

В 2015 г. окончил магистратуру химического факультета федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего профессионального образования «Воронежский государственный университет».

В 2019 г. соискатель окончил очную аспирантуру химического факультета Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Воронежский государственный университет» по направлению подготовки 04.06.01 «Химические науки».

Диссертация выполнена на кафедре физической химии химического факультета федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Воронежский государственный университет», Минобрнауки России.

Научный руководитель – кандидат химических наук, доцент Грушевская Светлана Николаевна, федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Воронежский государственный университет», химический факультет, кафедра физической химии, доцент.

Официальные оппоненты:

Гамбург Юлий Давидович, доктор химических наук, профессор, Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт физической химии и электрохимии им. А. Н. Фрумкина Российской академии наук, лаборатория строения поверхностных слоев, ведущий научный сотрудник;

Гапанович Михаил Вячеславович, кандидат химических наук, Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт проблем химической физики Российской академии наук, руководитель группы полупроводниковых и композиционных материалов отдела нанофотоники, старший научный сотрудник

дали положительные отзывы на диссертацию.

Ведущая организация – Федеральное государственное автономное учреждение высшего образования Южный Федеральный Университет, г. Ростов-на-Дону в своем положительном отзыве, подписанном Бережной Александрой Григорьевной, доктором химических наук, доцентом, заведующим кафедрой электрохимии, указала, что диссертационная работа Муртазина М.М. является законченной научно-квалификационной работой, в которой содержится решение научной задачи, имеющей существенное значение для электрохимии анодного оксидообразования на гомогенных сплавах.

Представленная диссертационная работа «Анодное образование и фотоэлектрохимические характеристики оксидов серебра на гомогенных сплавах системы Zn-Ag» по актуальности, научной новизне, практической значимости полученных результатов и уровню решения поставленных задач, полностью соответствует требованиям пп. 9-14 «Положения о порядке присуждения ученых степеней», утвержденного постановлением Правительства РФ № 842 от 24.09.2013 г., предъявляемым к кандидатским диссертациям, а ее автор, Муртазин Максим Мансурович, заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.6. Электрохимия. Автореферат отражает основное содержание диссертации.

Соискатель имеет 17 опубликованных работ, в том числе по теме диссертации опубликовано 17, из них в рецензируемых научных изданиях опубликовано 3 работы. Все работы по теме диссертации посвящены изучению электрохимического образования оксидов на гомогенных бинарных сплавах. В диссертации Муртазина М.М. отсутствуют недостоверные сведения об опубликованных соискателем работах, в которых изложены основные научные результаты диссертации. Авторский вклад составляет 90 %, общий объем научных изданий по теме диссертации – 5.1 п.л.

Наиболее значительные работы по теме диссертации:

1. Муртазин М. М. Оксид серебра(I) на сплавах серебра с цинком: анодное формирование и свойства / М. М. Муртазин, М. Ю. Нестерова, С. Н. Грушевская, А. В. Введенский // Электрохимия. – 2019. – Т. 55, № 7. – С. 873-884.

2. Муртазин М. М. Изменения в морфологии поверхности Ag,Zn-сплавов, обусловленные анодным селективным растворением и последующим оксидообразованием / М. М. Муртазин, И. В. Ерина, М. В. Гречкина, С. Н. Грушевская, А. В. Введенский // Вестник Воронежского государственного университета. Сер. Химия. Биология. Фармация. – Воронеж, 2018. – № 2. – С. 19-27.

На диссертацию и автореферат поступило 4 отзыва: 1) д.т.н., профессор, заведующий кафедрой «Механика и инженерная графика» Лазарев С. И. (ФГБОУ ВО Тамбовский государственный технический университет); 2) д.х.н., профессор, заведующий кафедрой химии и химической технологии материалов Рудаков О. Б. (ФГБОУ ВО «Воронежский государственный технический университет»); 3) д.х.н., профессор, Шеин А. Б. и к.х.н., доцент, Петухов И. В. (Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Пермский государственный национальный исследовательский университет»); 4) д.х.н., профессор Скундин А. М. и д.х.н., профессор Кулова Татьяна Львовна (Федеральное государственное бюджетное учреждения науки Института физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН).

Все отзывы положительные, в них отмечается актуальность работы, научная новизна, теоретическая и практическая значимость результатов. Замечания носят частный характер и определяют перспективу дальнейших исследований в предложенном диссертантом направлении.

Выбор официальных оппонентов и ведущей организации обосновывается наличием публикаций в соответствующей сфере исследования и способностью определить научную и практическую ценность диссертации.

Диссертационный совет отмечает, что на основании выполненных соискателем исследований:

- **разработана** физико-химическая модель анодного растворения гомогенных сплавов системы Zn-Ag в области потенциалов образования малорастворимых продуктов окисления, согласно которой при формировании оксида Ag(I) преобладает прямой маршрут электроокисления над двухстадийным маршрутом растворения с последующим осаждением, по крайней мере, на начальных стадиях оксидообразования, пока толщина оксидного слоя не превышает ширины области пространственного заряда полупроводника;

- **предложен** графо-топологический подход к оценке стабильности структурно-дефектных кристаллических решеток, по результатам которого прогнозируется формирование единого перколяционного кластера из вакансий при их концентрации 30 и 20 атомных процентов для кубической примитивной и кубической гранцентрированной кристаллических решеток соответственно;

- **доказано** наличие зависимости кинетических параметров процесса анодного оксидообразования, морфологических, структурных и оптических свойств анодно сформированного оксида Ag(I) от химического состава гомогенных сплавов системы цинк-серебро и степени структурно-вакансионной дефектности их поверхностного слоя;

- **введены** на основании анализа электрохимических измерений представления о том, что на сплавах системы цинк-серебро в щелочных растворах независимо от исходной концентрации цинка в объеме сплава и вакансий в его поверхностном слое реализуются твердофазно-диффузионные кинетические ограничения процесса анодного оксидообразования.

Теоретическая значимость исследования обоснована тем, что:

- **доказано** по результатам фотоэлектрохимических измерений, что повышение концентрации вакансий в поверхностном слое сплавов системы Zn-Ag приводит к росту концентрации донорных дефектов в структуре анодно сформированного оксида Ag(I), уменьшению максимального фототока и протяженности области пространственного заряда;

- **применительно к проблематике диссертации эффективно использован** комплекс современных физических и электрохимических методов исследования (атомно-силовая микроскопия, сканирующая электронная микроскопия, рентгеноструктурный анализ, энергодисперсионный анализ, циклическая вольтамперометрия, хроноамперометрия, кулонометрия, измерение фототока и фотопотенциала);

- **изложены** основные принципы получения сплавов системы цинк-серебро с определенным уровнем структурно-вакансионной дефектности поверхностного слоя, сформированным при помощи предварительной анодной модификации, контролируемой по потенциалу и заряду. С ростом потенциала анодного растворения цинка из сплава концентрация вакансий в его поверхностном слое увеличивается, но не превышает концентрационной границы устойчивости кристаллической решетки сплава;

- **раскрыты** кинетические закономерности электрохимического поведения гомогенных сплавов системы цинк-серебро не только в условиях анодного растворения, но и при образовании малорастворимых продуктов окисления;

- **изучены** процессы анодного оксидообразования в щелочных растворах на сплавах Zn-Ag с различной концентрацией структурно-вакансионных дефектов в поверхностном слое, а также с повышенной шероховатостью морфологически стабильной поверхности;

- **проведена модернизация** графо-топологического подхода к описанию химических структур применительно к сплавам с повышенной структурно-вакансионной дефектностью, в том числе с применением кластерного и перколяционного приближений.

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

- **разработан и предложен** электрохимический подход к получению наноразмерного оксида Ag(I) с контролируемыми структурными, оптическими и морфологическими параметрами путем анодного окисления сплавов системы Zn-Ag с концентрацией цинка, не превышающей 30 ат.% (альфа-фаза) и различным уровнем структурной дефектности поверхностного слоя;

- **определены** эффективные константы массопереноса в оксидных пленках, выход по току, коэффициент оптического поглощения и концентрация донорных дефектов в оксидах серебра, анодно сформированных на сплавах системы цинк-серебро с различной концентрацией цинка - в объеме сплава и вакансионных дефектов - в поверхностном слое;

- **представлены** экспериментальные данные о взаимосвязи между химическим составом гомогенного бинарного сплава, уровнем структурно-вакансионной дефектности его поверхностного слоя, а также кинетикой анодного оксидообразования и свойствами сформированной оксидной пленки.

Оценка достоверности результатов исследования выявила:

- работа выполнена на современном научном оборудовании с использованием комплекса физических и электрохимических методов исследования. Результаты получены на сертифицированном оборудовании;

- полученные автором с помощью независимых методов результаты согласуются между собой, а также с результатами аналогичных исследований, имеющих в литературе.

Личный вклад соискателя состоит в:

- получении экспериментальных данных, моделировании, обработке и анализе полученных результатов;

- постановке цели и задач, трактовке полученных результатов и формулировании выводов, формулировке положений, выносимых на защиту (совместно с научным руководителем);

- подготовке публикаций по выполненной работе (совместно с научным руководителем).

В ходе защиты диссертации были высказаны следующие критические замечания и заданы вопросы: 1) Во втором положении указано, что процесс лимитируется твердофазным массопереносом, эффективная константа которого увеличивается с ростом концентрации цинка в сплаве. О какой эффективной константе идет речь и как она связана с истинной константой скорости? 2) Где применяют сплавы Ag-Zn? Для практического применения обычно используют массивные полупроводниковые системы. Как можно аппроксимировать это на изучаемые в работе тонкопленочные системы? 3) Согласно первому положению, концентрация вакансий в поверхностном слое значительно превышает равновесную. Какова эта концентрация вакансий в процентах? Как она определена и доказана? 4) Исходя из актуальности решаемой задачи могли бы Вы из ряда исследуемых металл-оксидных систем выделить и порекомендовать какие-либо с оптимальными свойствами и характеристиками?

Соискатель Муртазин М.М. ответил на задаваемые ему в ходе заседания вопросы и привёл собственную аргументацию: 1) Константа зависит от коэффициента диффузии и увеличивается с ростом потенциала селективного растворения, что связано с увеличением коэффициента диффузии в сплаве. 2) Согласно данным литературы, сплавы Ag-Zn используются как фотокатализаторы для разложения органических загрязнителей, фоторазложения воды. В литературе есть много массивов данных и о компактных образцах, и о тонкопленочных напыленных, и электроосажденных системах. В работе рассматривается формирование тонких оксидных пленок на компактных образцах сплава. 3) По модели хроноамперометрии сплавов, имеющейся в литературе, рассчитано, что концентрация вакансий составляет сотые доли процентов. Прямых доказательств, к сожалению, нет, поскольку данные системы короткоживущие. Поэтому приходится использовать косвенные методы. 4) Например, для фотоэлектрохимической конверсии я

могу порекомендовать оксид серебра, сформированный на сплаве Ag_5Zn , так как он характеризуется достаточно высоким фототоком и малым количеством дефектов в структуре.

На заседании 23.06.2022 г. диссертационный совет принял решение за решение научной задачи по определению характера влияния химического состава и уровня структурно-вакансионной дефектности поверхностного слоя гомогенного бинарного сплава на кинетику анодного образования оксидов компонентов сплава и их параметры, имеющей существенное значение для электрохимии анодного оксидообразования на гомогенных сплавах присудить Муртазину М.М. ученую степень кандидата химических наук.

При проведении тайного голосования диссертационный совет в количестве 17 человек, из них 5 докторов наук по специальности рассматриваемой диссертации, участвовавших в заседании, из 23 человек, входящих в состав совета, проголосовали: за – 16, против – нет, недействительных бюллетеней – 1.

Председатель
диссертационного совета

Ученый секретарь
диссертационного совета

23.06.2022 г.



Введенский Александр Викторович

Сладкопевцев Борис Владимирович