

аттестационное дело № _____

дата защиты 06.12.2016 протокол № 143

ЗАКЛЮЧЕНИЕ ДИССЕРТАЦИОННОГО СОВЕТА

Д 002.107.01 на базе Федерального государственного бюджетного учреждения науки Ордена Трудового Красного Знамени Института химии силикатов им. И.В. Гребенщикова Российской академии наук по диссертации на соискание ученой степени кандидата химических наук.

О присуждении **Михайлову Василию Игоревичу**, гражданину Российской Федерации, ученой степени **кандидата химических наук**.

Диссертация «Получение и физико-химические свойства материалов на основе нанодисперсных оксидов алюминия и железа (III)» в виде рукописи **по специальности 02.00.04 – физическая химия, химические науки, принята к защите** «22» сентября 2016 года, **протокол № 136, диссертационным советом Д 002.107.01 на базе** Федерального государственного бюджетного учреждения науки Ордена Трудового Красного Знамени Института химии силикатов им. И.В. Гребенщикова Российской академии наук (199034, г. Санкт-Петербург, наб. Адм. Макарова, д. 2, приказ о создании диссертационного совета от «19» июня 2014 года № 346/нк).

Соискатель Михайлов Василий Игоревич, 23 октября 1990 года рождения, в 2012 году окончил Федеральное государственное образовательное учреждение высшего профессионального образования «Сыктывкарский государственный университет», Институт естественных наук, кафедра химии, по специальности Химия.

Михайлов В.И. является соискателем ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.04 – «физическая химия» в Федеральном государственном бюджетном учреждении науки Институте химии Коми научного центра Уральского отделения Российской академии наук (приказ № 21д/а от 31.10.2012, срок соискательства 01.11.2012–31.10.2016).

Работает в Федеральном государственном бюджетном учреждении науки Институте химии Коми научного центра Уральского отделения Российской академии наук, в лаборатории ультрадисперсных систем младшим научным сотрудником.

Диссертация выполнена в Федеральном государственном бюджетном учреждении науки Институте химии Коми научного центра Уральского отделения Российской академии наук, в лаборатории ультрадисперсных систем.

Научный руководитель – кандидат химических наук Кривошапкин Павел Васильевич, Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт химии Коми научного центра Уральского отделения Российской академии наук, лаборатория ультрадисперсных систем, заведующий лабораторией.

Официальные оппоненты:

Авдин Вячеслав Викторович, доктор химических наук, профессор, декан химического факультета Южно-Уральского государственного университета;

Голубева Ольга Юрьевна, кандидат химических наук, ведущий научный сотрудник, лаборатория исследования наноструктур Федерального государственного бюджетного учреждения науки Ордена Трудового Красного Знамени Института химии силикатов им. И.В. Гребенщикова РАН

дали положительные отзывы о диссертации.

Ведущая организация ФГАОУ ВО «Санкт-Петербургский национальный исследовательский университет информационных технологий, механики и оптики» (Университет ИТМО) дала **положительный отзыв** на диссертационную работу Михайлова В.И., подготовленный и подписанный заведующим кафедрой химии и молекулярной биологии ФГАОУ ВО «Санкт-Петербургский национальный исследовательский университет информационных технологий, механики и оптики» (Университет ИТМО), доктором медицинских наук Александром Герасимовичем Шлейкиным и доцентом кафедры химии и молекулярной биологии ФГАОУ ВО «Санкт-Петербургский национальный исследовательский университет информационных технологий, механики и оптики» (Университет ИТМО), кандидатом химических наук Владимиром Валентиновичем Виноградовым и утвержденный проректором по научной работе ФГАОУ ВО «Санкт-Петербургский национальный исследовательский университет информационных технологий, механики и оптики» (Университет ИТМО), доктором технических наук, профессором Владимиром Олеговичем Никифоровым. Отзыв ведущей организации обсужден на научном заседании кафедры химии и молекулярной биологии ФГАОУ ВО «Санкт-Петербургский национальный исследовательский университет информационных технологий, механики и оптики» (Университет ИТМО), протокол № 6 от 01 октября 2016 года. В отзыве **отмечается следующее**. Диссертационная работа Михайлова В.И. представляет собой полноценную законченную научную квалификационную работу, выполненную на актуальную тему. Диссертация оформлена в

соответствии с действующими стандартами и соответствует паспорту специальности 02.00.04 – физическая химия. Поставленная цель, заключающаяся в исследовании физико-химических свойств композиционных материалов (порошков, волокон, пленок) на основе нанодисперсных оксидов алюминия и железа, достигнута. Полученные результаты имеют важное фундаментальное и прикладное значение для целенаправленного создания наноструктурированных композиционных материалов различного назначения с заданными свойствами. Содержание автореферата полностью соответствует основным положениям диссертации. Результаты диссертационной работы хорошо апробированы – представлены на 3 международных, 16 всероссийских и 4 региональных конференциях. Всего по результатам исследований опубликована 41 научная работа, в том числе 4 статьи в рецензируемых журналах из списка ВАК.

Полученные результаты могут и должны быть использованы при подготовке магистров по специальности «материаловедение», а также при разработке образовательных программ Ивановского государственного химико-технологического профиля, Российского химико-технологического университета им. Д.А.Менделеева, Высшего химического колледжа и других организаций смежного химического профиля.

Диссертационная работа соответствует требованиям пп. 9-14 (Раздел II) «Положения о присуждении учёных степеней» (Утверждено постановлением Правительства Российской Федерации N 842 от 24 сентября 2013 г.), а ее автор, **Михайлов Василий Игоревич, заслуживает присвоения ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.04- физическая химия.**

Замечания: 1. Сформулированные автором работы выводы представляются несколько аморфными, так как на их основании очень трудно судить, насколько высокое значение имеет выполненное исследование для развития науки и техники. Так, среди основных результатов фигурирует: «Разработаны методики синтеза порошкообразных, волокнистых и пленочных композиционных материалов на основе оксидов алюминия и железа (III) комбинацией золь-гель, темплатного и гидротермального методов», при этом говорить о какой-то новизне в этом тезисе вряд ли приходится, в связи с чем выносить его в качестве основного выглядит нецелесообразно.

2. Соискатель в качестве одного из разделов исследования рассматривает пористые железоалюмооксидные каталитические системы в реакции разложения перекиси водорода. При этом сложно судить об объективности полученных

результатов, в связи с недостаточной репрезентативностью условий постановки эксперимента. В частности непонятно, какая лимитирующая стадия осуществлялась, каким образом это определялось и достигалось.

Выбор официальных оппонентов и ведущей организации обоснован тем, что ФГАОУ ВО «Санкт-Петербургский национальный исследовательский университет информационных технологий, механики и оптики» (Университет ИТМО) является одним из ведущих университетов в области золь-гель химии передовых материалов и технологий.

Оппоненты В.В. Авдин и О.Ю. Голубева являются ведущими специалистами в области синтеза и исследования оксидных неорганических соединений.

На диссертацию и автореферат поступило 7 отзывов, **все положительные.** В отзывах указывается, что представляемая диссертационная работа является законченным научным исследованием на актуальную тему, выполненную с привлечением современных методов и оборудования мирового уровня. По объему, содержанию и научной значимости научно-квалификационная работа соответствует требованиям п.9 «Положения о присуждении ученых степеней», утвержденного постановлением Правительства Российской Федерации от 24 сентября 2013 г. N 842, а ее автор, Михайлов Василий Игоревич, заслуживает присвоения ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.04 – физическая химия.

1. Жеребцов Дмитрий Анатольевич, старший научный сотрудник кафедры Материаловедения и физикохимии материалов, инженер-исследователь Научно-образовательного центра «Нанотехнологии» Федерального государственного автономного образовательного учреждения высшего образования «Южно-Уральский государственный университет (научно-исследовательский университет)», кандидат химических наук. Отзыв без замечаний.

2. Курлов Алексей Семенович, ведущий научный сотрудник лаборатории нестехиометрических соединений Института химии твердого тела УрО РАН, кандидат физико-математических наук. *Замечания и вопросы:* К сожалению, каталитическая и сорбционная активность в автореферате сравнивается только для синтезируемых в данной работе материалов и не приводятся для сравнения каталитические и адсорбционные свойства других материалов, уже используемых в подобных реакциях. Существуют ли материалы с подобными функциональными свойствами и насколько они превосходят или уступают материалам, рассматриваемым в данной работе?

3. Иванец Андрей Иванович, заведующий лабораторией адсорбентов и адсорбционных процессов Государственного научного учреждения «Институт общей и неорганической химии Национальной академии наук Беларуси», кандидат химических наук. *Замечания:* 1. На стр. 15 отмечается, что изотермы сорбции Cr(IV) материалами на основе оксидов Al и Fe (III) описываются уравнением Ленгмюра. Данное утверждение должно основываться на результатах математической обработки экспериментальных данных, которые в тексте автореферата не представлены. 2. В автореферате (стр. 16) приводятся данные по оценки каталитической активности различных форм полученных оксидных материалов в реакции каталитического разложения пероксида водорода. При этом важно сравнить активность композитов на основе оксидов Al и Fe (III) с другими оксидными системами (например, оксидами марганца), которые широко применяются в данной реакции.

4. Ведягин Алексей Анатольевич, заместитель директора по научной работе, заведующий лабораторией исследования наноструктурированных катализаторов и сорбентов ФГБУН Института катализа им. Г.К. Борескова СО РАН, кандидат химических наук. *Вопросы:* 1. На стр. 15 автор пишет, что наибольшей сорбционной емкостью обладает композиционный продукт, полученный с использованием раствора с $[Al^{3+}]:[Fe^{3+}] = 6:1$. При этом, судя по данным, представленным в таблице 3, сорбционные характеристики максимальны в случае образца $\gamma-Al_2O_3$ (необожженного и обожженного), полученного из золя. Что имеется ввиду? 2. При сопоставлении оксидных образцов, синтезированных в форме порошков, пленок и волокон, последние показали наименьшую сорбционную емкость. Автор объясняет данный результат небольшой доступностью активных центров внутри волокна для адсорбтива. Что подразумевается под термином «активный центр»? Какова его предполагаемая структура?

5. Машковский Игорь Сергеевич, старший научный сотрудник лаборатории катализа нанесенными металлами и их оксидами Института органической химии им Н.Д. Зелинского РАН, кандидат химических наук. *Замечания:* 1. На стр. 3 (3 абзац) автор отмечает, что методы «мягкой» химии позволяют контролировать, в том числе, дисперсность и размер частиц. На мой взгляд, речь идет об одной и той же характеристике. 2. В работе отсутствует сравнение характеристик и свойств синтезированных автором материалов со свойствами возможных известных аналогов.

6. Васильева Инга Григорьевна, ведущий научный сотрудник ФГБУН Института неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН, доктор химических наук. *Замечания:* 1. Все выводы носят констатирующий или описательный характер, не отражая реально достигнутых в исследованиях элементов новизны; 2. Не дано ясного ответа, образуются ли смешанные оксиды, и если да, то на какой стадии синтеза; в случае пленок непонятна природа равномерного распределения наночастиц Fe_2O_3 в алюмооксидной матрице: это твердый раствор или же механическая смесь частиц с размерами практически на атомарном уровне; 3. Хотелось бы знать размер и форму первичных частиц порошков, и способ их упаковки в 10 мкм зерна, что определяет величину поверхности, тем более что методы измерения таких характеристик имеются в распоряжении автора; мне кажется это важным, потому что морфологическая неоднородность наночастиц может стать причиной смещения термоэффектов; 4. Не показана роль хлорид-анионов, влияющих на морфологию формирующихся частиц за счет растворения в решетке матрицы и модификации ее поверхностного состояния; не с этим ли связан эффект увеличения дисперсности продукта (стр. 10, рис.4). 5. Мало данных и аргументов, чтоб принять изображение рис. 9 за механизм формирования композиционных волокон, где процесс сорбции рассмотрен при комнатной температуре, а обсуждаются состояния объектов на рис. 8 после отжига; температура есть значимый фактор, модифицирующий поверхностное состояние геля гематита и целлюлозы (да и строения, следуя рис.7 а, г); я бы здесь говорила лишь о схематической модели процесса сорбции волокном разных адсорбтивов, и то с некоторыми допущениями.

7. Голикова Евгения Викторовна, профессор кафедры коллоидной химии ФГБОУ ВПО «Санкт-Петербургский государственный университет», доктор химических наук. Отзыв без замечаний.

Основные результаты диссертации опубликованы в 20 научных журналах и изданиях, из которых 4 входят в перечень рецензируемых научных журналов и изданий. Основные работы:

1. Михайлов, В.И. Материалы на основе оксидов алюминия и железа, полученные гидротермальным методом / В.И. Михайлов, Т.П. Масленникова, П.В. Кривошапкин // Физика и химия стекла. – 2014. – Т. 40. – № 6. – С. 846-853.

2. Krivoshapkin, P.V. Mesoporous Fe-Alumina Films Prepared via Sol-gel Route / P.V. Krivoshapkin, V.I. Mikhaylov, E.F. Krivoshapkina, V.I. Zaikovskii, M.S.

Melgunov, V.V. Stalugin // Microporous and Mesoporous Materials. – 2015. – V. 204. – P. 276-281.

3. Михайлов, В.И. Влияние нанодисперсного оксида железа(III) на морфологию микроразмерных волокон оксида алюминия / В.И. Михайлов, Е.Ф. Кривошапкина, В.А. Демин, Е.М. Тропников, П.В. Кривошапкин // Журнал общей химии. – 2016. – Т. 86. – № 2. – С. 185-190.

4. Mikhaylov, V.I. Hydrothermal synthesis, characterization and sorption properties of Al/Fe oxide–oxyhydroxide composite powders / V.I. Mikhaylov, T.P. Maslennikova, V.L. Ugolkov, P.V. Krivoschapkin // Advanced Powder Technology. – 2016. – V. 27. – P. 756-764.

Диссертационный совет отмечает, что на основании выполненных соискателем исследований:

разработаны методики синтеза порошкообразных, волокнистых и пленочных композиционных материалов на основе оксидов алюминия и железа (III) золь-гель, темплатным и гидротермальным методами;

предложен механизм формирования железоксидных материалов в форме волокон и трубок на основе электростатических взаимодействий;

установлено, что наибольшую каталитическую и сорбционную активность среди продуктов различной формы проявляют пленки состава $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Fe}_2\text{O}_3$;

доказана перспективность использования порошков, волокон и пленок на основе оксидов алюминия и железа (III) в качестве каталитически и сорбционно-активных материалов для водоочистки (на примере каталитического разложения пероксида водорода и сорбции соединений Cr (VI)). Наноструктурированные алюмооксидные пленки с варьируемыми в зависимости от содержания Fe_2O_3 спектральными и текстурными характеристиками могут быть использованы как составляющие оптических устройств и в качестве селективных мембранно-каталитических систем.

Теоретическая значимость исследования обоснована тем, что:

выявлены механизмы формирования композиционных материалов с различной морфологией в зависимости от вида прекурсора и природы поверхности компонентов. Описанные механизмы позволяют адаптировать используемые подходы для получения материалов подобной морфологии на основе других оксидов, способных образовывать устойчивые золи в нейтральной и сильноокислой дисперсионной среде.

Применительно к проблематике диссертации результативно (эффективно, то есть с получением обладающих новизной результатов) использован комплекс современных физико-химических методов исследования: динамическое рассеяние света для определения гидродинамического диаметра частиц; микроэлектрофорез для определения электрокинетического потенциала; рентгеновская дифрактометрия для исследования фазового состава; энергодисперсионный микроанализ для исследования элементного состава образцов; сканирующая электронная, просвечивающая электронная и атомно-силовая микроскопия для исследования микроструктуры; дифференциальная сканирующая калориметрия для изучения термических характеристик продуктов; низкотемпературная физическая адсорбция азота и ртутная порометрия для изучения текстурных характеристик; рентгеновская спектроскопия поглощения для анализа степени окисления и локальной атомной структуры; оптическая спектроскопия для изучения каталитических, сорбционных и спектральных свойств продуктов;

изучено влияние вида прекурсора и соотношения компонентов в исходном растворе на состав, морфологию, структуру и термические свойства формирующихся продуктов;

доказано, что использование поливинилового спирта приводит к формированию пленок $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Fe}_2\text{O}_3$, обладающих узким и мономодальным распределением мезопор по размеру, а также способствует равномерному распределению наночастиц оксида железа (III) в алюмооксидной матрице, что препятствует их агломерации, росту и спеканию.

установлена зависимость текстурных характеристик, каталитических, адсорбционных и спектральных свойств алюмооксидных пленок от содержания наночастиц Fe_2O_3 .

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

разработаны методики синтеза порошкообразных, волокнистых и пленочных композиционных материалов на основе оксидов алюминия и железа (III) сочетанием золь-гель, темплатного и гидротермального методов;

созданы материалы на основе оксидов алюминия и железа (III), обладающие каталитической (на примере реакции разложения пероксида водорода) и адсорбционной (на примере извлечения Cr (VI)) активностью.

Оценка достоверности результатов исследования выявила:

результаты получены на сертифицированном научном оборудовании в Центре коллективного пользования «Химия» ФГБУН Института химии Коми НЦ УрО РАН, а также в ФГБУН Ордена Трудового Красного Знамени Института химии силикатов им. И.В. Гребенщикова Российской академии наук (ИХС РАН, г. Санкт-Петербург), на станции «Структурное материаловедение» Курчатовского источника синхротронного излучения (г. Москва), в ФГБУН Институте катализа СО РАН, ФГБОУ ВО Санкт-Петербургском государственном технологическом институте (техническом университете);

показана воспроизводимость результатов исследования;

достоверность полученных результатов основана на применении известных современных взаимодополняющих физико-химических методов исследования;

выводы обоснованы и экспериментально подтверждены в диссертационной работе; они согласуются с существующими представлениями физической химии.

Личный вклад автора состоит в синтезе всех образцов, изучении характеристик и свойств полученных материалов комплексом физико-химических методов исследования; в непосредственном участии в обработке результатов и их интерпретации, подготовке основных публикаций по выполненной работе.

Работа поддержана грантами РФФИ (проекты № 12-03-31272 мол_а, № 13-03-90732 мол_рф_нр, № 14-33-50702 мол_рф_нр, № 16-33-00066), программой У.М.Н.И.К. Фонда содействия развитию малых форм предприятий в научно-технической сфере, договор № 3597ГУ2/2014, программой инициативных проектов фундаментальных исследований, выполняемых в Учреждении Российской академии наук Уральском отделении РАН № 12-У-3-1014, программой фундаментальных исследований, выполняемых совместно с организациями СО и ДВО РАН, государственных академий наук России, национальных академий наук стран СНГ и отраслевых академий и финансируемых из средств Уральского отделения РАН № 12-С-3-1019, а также грантами поддержки поездок аспирантов и молодых ученых УрО РАН для участия в научных конференциях (13-3-ТГ-288 и 14-3-ТГ-384).

Содержание и название диссертации соответствует паспорту специальности 02.00.04 – физическая химия в п. 3 (определение термодинамических характеристик процессов на поверхности, установление закономерностей адсорбции на границе раздела фаз и формирования активных центров на таких поверхностях), п. 4 (теория растворов, межмолекулярные и межчастичные

взаимодействия) и п. 7 (макрокинетика, механизмы сложных химических процессов, физико-химическая гидродинамика, растворение и кристаллизация).

Диссертация Михайлова Василия Игоревича на тему «Получение и физико-химические свойства материалов на основе нанодисперсных оксидов алюминия и железа (III)» является научно-квалификационной работой в области физической химии, в которой решена фундаментальная задача создания композиционных материалов на основе оксидов алюминия и железа, перспективных для решения задач экологии и катализа.

Диссертационным советом сделан вывод о том, что по актуальности, новизне, практической значимости диссертация соответствует критериям, установленным Положением о порядке присуждения ученых степеней, утвержденных постановлением Правительства Российской Федерации от 24 сентября 2013 г. № 842 (пункт 9).

На заседании 06 декабря 2016 года диссертационный совет принял решение присудить Михайлову Василию Игоревичу ученую степень кандидата химических наук по специальности 02.00.04 – физическая химия, химические науки.

При проведении тайного голосования диссертационный совет в количестве 15 человека, из них 14 докторов наук (отдельно по каждой специальности рассматриваемой диссертации), участвовавших в заседании, из 21 человека, входящих в состав совета (из них 0 человек дополнительно введены на разовую защиту), проголосовали: за - 15, против - нет, недействительных бюллетеней - нет.

Зам. председателя
диссертационного совета, д.х.н.



Лапшин Андрей Евгеньевич

Ученый секретарь
диссертационного совета, к.х.н.

Масленникова Татьяна Петровна

06.12.2016 г.