

СВЕДЕНИЯ О РЕЗУЛЬТАТАХ ПУБЛИЧНОЙ ЗАЩИТЫ ДИССЕРТАЦИИ

Диссертационный совет Д 212.267.23, созданный на базе федерального государственного автономного образовательного учреждения высшего образования «Национальный исследовательский Томский государственный университет», извещает о результатах состоявшейся 06 апреля 2017 года публичной защиты диссертации Шамсутдиновой Анастасии Нафисовны «Получение и физико-химические свойства тонкопленочных и дисперсных материалов на основе оксидов титана, кремния и никеля» по специальности 02.00.01 – Неорганическая химия на соискание ученой степени кандидата химических наук.

На заседании присутствовали 19 из 25 членов диссертационного совета, из них 10 докторов наук по специальности 02.00.01 – Неорганическая химия:

1.	Мамаев Анатолий Иванович, председатель диссертационного совета	д-р хим. наук	02.00.04
2.	Борило Людмила Павловна, заместитель председателя диссертационного совета	д-р хим. наук	02.00.01
3.	Водянкина Ольга Владимировна, заместитель председателя диссертационного совета	д-р хим. наук	02.00.04
4.	Кузнецова Светлана Анатольевна, ученый секретарь диссертационного совета	канд. хим. наук	02.00.01
5.	Баранникова Светлана Александровна	д-р физ.-мат. наук	02.00.01
6.	Ивонин Иван Варфоломеевич	д-р физ.-мат. наук	02.00.01
7.	Коботаева Наталья Станиславовна	д-р хим. наук	02.00.04
8.	Козик Владимир Васильевич	д-р техн. наук	02.00.01
9.	Колпакова Нина Александровна	д-р хим. наук	02.00.01
10.	Коршунов Андрей Владимирович	д-р хим. наук	02.00.01
11.	Крайденко Роман Иванович	д-р хим. наук	02.00.01
12.	Курзина Ирина Александровна	д-р физ.-мат. наук	02.00.01
13.	Малиновская Татьяна Дмитриевна	д-р хим. наук	02.00.01
14.	Манжай Владимир Николаевич	д-р хим. наук	02.00.04
15.	Отмахов Владимир Ильич	д-р техн. наук	02.00.04
16.	Паукштис Евгений Александрович	д-р хим. наук	02.00.04
17.	Смагин Владимир Петрович	д-р хим. наук	02.00.04
18.	Соколова Ирина Владимировна	д-р физ.-мат. наук	02.00.04
19.	Черкасова Татьяна Григорьевна	д-р хим. наук	02.00.01

Заседание провёл председатель диссертационного совета доктор химических наук, профессор Мамаев Анатолий Иванович.

По результатам защиты диссертации тайным голосованием (результаты голосования: за присуждение ученой степени – 18, против – нет, недействительных бюллетеней – 1) диссертационный совет принял решение присудить А.Н. Шамсутдиновой учёную степень кандидата химических наук.

Заключение диссертационного совета Д 212.267.23
на базе федерального государственного автономного образовательного
учреждения высшего образования
«Национальный исследовательский Томский государственный университет»
Министерства образования и науки Российской Федерации
по диссертации на соискание ученой степени кандидата наук
аттестационное дело № _____
решение диссертационного совета от 06.04.2017, № 11

О присуждении **Шамсутдиновой Анастасии Нафисовне**, гражданину Российской Федерации, ученой степени кандидата химических наук.

Диссертация **«Получение и физико-химические свойства тонкопленочных и дисперсных материалов на основе оксидов титана, кремния и никеля»** по специальности **02.00.01 – Неорганическая химия** принята к защите 26.01.2017, протокол № 7, диссертационным советом Д 212.267.23 на базе федерального государственного автономного образовательного учреждения высшего образования «Национальный исследовательский Томский государственный университет» Министерства образования и науки Российской Федерации (634050, г. Томск, пр. Ленина, 36, приказ о создании диссертационного совета № 748/нк от 22.06.2016 г.).

Соискатель **Шамсутдинова Анастасия Нафисовна**, 1990 года рождения.

В 2013 году соискатель окончила федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего профессионального образования «Национальный исследовательский Томский государственный университет».

В 2016 году соискатель очно окончила аспирантуру федерального государственного автономного образовательного учреждения высшего образования «Национальный исследовательский Томский государственный университет».

Работает в должности инженера-исследователя отдела «Новые материалы для электротехнической и химической промышленности» в федеральном государственном автономном образовательном учреждении высшего образования «Национальный исследовательский Томский государственный университет» Министерства образования и науки Российской Федерации.

Диссертация выполнена на кафедре неорганической химии федерального государственного автономного образовательного учреждения высшего образования «Национальный исследовательский Томский государственный университет» Министерства образования и науки Российской Федерации.

Научный руководитель – доктор технических наук, **Козик Владимир Васильевич**, федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Национальный исследовательский Томский государственный университет», кафедра неорганической химии, заведующий кафедрой.

Официальные оппоненты:

Агафонов Александр Викторович, доктор химических наук, профессор, Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт химии растворов им. Г.А. Крестова РАН, лаборатория «Химия гибридных наноматериалов и супрамолекулярных систем», главный научный сотрудник

Апарнев Александр Иванович, кандидат химических наук, доцент, федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Новосибирский государственный технический университет», кафедра химии и химической технологии, доцент

дали положительные отзывы на диссертацию.

Ведущая организация – Федеральное государственное бюджетное учреждение науки **Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова Российской академии наук**, г. Москва, в своем положительном заключении, подписанном **Кецко Валерием Александровичем** (доктор химических наук, Центр коллективного пользования физическими методами исследования веществ и материалов, заведующий центром) и **Баранчиковым Александром Евгеньевичем** (кандидат химических наук, лаборатория синтеза функциональных материалов и переработки минерального сырья, заведующий лабораторией), указала, что актуальность диссертационного исследования А.Н. Шамсутдиновой определяется возможностью целенаправленного получения новых материалов на основе наноструктурированных оксидных соединений с набором физико-химических характеристик и функциональных

свойств, перспективных для использования в качестве катализаторов. Выбор в качестве объекта исследований диоксида титана в кристаллической модификации анатаза, которая характеризуется высокой каталитической активностью, а в качестве метода синтеза золь-технологии, также подтверждает актуальность работы. Соискателем разработаны составы и условия формирования агрегативно устойчивых золей для получения тонких пленок и дисперсных систем $a\text{TiO}_2-b\text{SiO}_2-c\text{NiO}$, впервые методом малоуглового рентгеновского рассеяния установлено, что частицы для стабильных титан-, кремний- и никельсодержащих золей могут быть описаны с использованием цилиндрического формфактора, когда в полученных золях формируются незаряженные частицы несферической формы; впервые предложены и получены наноструктурированные композиционные материалы на основе микропористых оксидов TiO_2 , $\text{TiO}_2\text{-NiO}$ и $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2\text{-NiO}$ на поверхности стекловолокнистого носителя с повышенным значением удельной поверхности; предложен способ получения оксидных систем на основе диоксида титана с добавками переходных элементов на поверхности стекловолокнистого носителя, что открывает возможности создания катализаторов нового поколения. Полученные композиционные материалы обладают активностью в глубоком и парциальном окислении *n*-гептана. Полученные диссертантом научно-практические результаты имеют важное значение для неорганической химии и расширяют представления о процессах и способах целенаправленного получения полифункциональных композиционных материалов.

Соискатель имеет 12 работ, в том числе по теме диссертации – 12 работ, опубликованных в рецензируемых научных изданиях – 2 (из них 1 статья в журнале, переводная версия которого индексируется Web of Science, 1 статья в журнале, индексируемом Chemical Abstracts), публикаций в сборниках материалов, Европейского конгресса по катализу, XX Менделеевского съезда по общей и прикладной химии, международных и всероссийских научных и научно-практических конференций – 10. Общий объем публикаций – 2,25 п.л., авторский вклад – 1,3 п.л.

Наиболее значительные научные работы по теме диссертации, опубликованные в журналах, включенных в Перечень рецензируемых научных изданий, в которых должны быть опубликованы основные научные результаты диссертаций на соискание ученой степени кандидата наук, на соискание ученой степени доктора наук, и в журнале, индексируемом Chemical Abstracts:

1. **Шамсутдинова А. Н.** Получение и свойства тонких пленок на основе оксидов титана, кремния и никеля / А. Н. Шамсутдинова, В. В. Козик // Химия в интересах устойчивого развития. – 2016. – Т. 24, № 5. – С. 699–704. – DOI: 10.15372/KhUR20160515 (*Chemical Abstracts*). – 0,4 / 0,2 п.л.

2. Козик В. В. Стабилизация тонких пленок $\text{TiO}_2\text{--Co}_3\text{O}_4$ на стекловолокнистом материале введением в матрицу оксида кремния / В. В. Козик, А. С. Бричков, **А. Н. Шамсутдинова**, Е. А. Паукштис, В. К. Иванов, В. Ю. Бричкова, В. Н. Пармон // Доклады Академии наук. – 2016. – Т. 470, № 5. – С. 545–549. – DOI: 10.7868/S0869565216290156. – 0,5 / 0,26 п.л.

в переводной версии журнала:

Kozik V. V. Stabilization of $\text{TiO}_2\text{--Co}_3\text{O}_4$ thin films on a glass fiber material by introduction of silica into the matrix / V. V. Kozik, A. S. Brichkov, **A. N. Shamsutdinova**, E. A. Paukshtis, V. K. Ivanov, V. Yu. Brichkova, V. N. Parmon // Doklady Physical Chemistry. – 2016. – Vol. 470, is. 2. – P. 154–157. – DOI: 10.1134/S0012501616100043

В диссертации отсутствуют достоверные сведения об опубликованных соискателем ученой степени работах, в которых изложены основные научные результаты диссертации.

На автореферат поступили 8 положительных отзывов. Отзывы представили:

1. **В.А. Новоженев**, д-р хим. наук, профессор кафедры физической и неорганической химии Алтайского государственного университета, г. Барнаул, *с замечаниями*: следовало привести сведения о подготовке поверхности стекловолокнистого носителя перед нанесением изучаемых композиция; неясно, почему не было подано заявки на патент, так как результаты явно этого требуют.

2. **С.Д. Кирик**, д-р хим. наук, профессор кафедры физической и неорганической химии Сибирского федерального университета, г. Красноярск, *с замечаниями*: употребление термина «наноструктурированные материалы» требует обоснования,

так как данный термин подразумевает периодичность в нанодиапазоне размеров; в тексте автореферата не получили описания результаты исследования формы частиц; утверждение о «микропористости оксидов» требует комментария, так как оксиды образующихся фаз не обладают микропористой структурой. 3. **С.И. Печенюк**, д-р хим. наук, проф., главный научный сотрудник лаборатории порошковой металлургии Института химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И.В. Тананаева Кольского научного центра РАН, г. Апатиты, *с замечанием* о несоответствии величин удельных поверхностей, приведенных в таблице 2 и в тексте на страницах 5 и 19, *и с вопросом*: как диссертационная работа связана с ООО «Золотарь», и при чем здесь всхожесть семян и кишечная палочка? 4. **О.А. Шилова**, д-р хим. наук, проф., заведующий лабораторией неорганического синтеза Ордена Трудового Красного Знамени Института химии силикатов им. И.В. Гребенщикова РАН, г. Санкт-Петербург, *с замечаниями*: в автореферате представлены данные об изменении размера частиц в золях разных составов по мере их созревания, и было бы интересно узнать мнение автора работы по поводу состава обнаруженных частиц для многокомпонентных составов 2, 3, 4: это частицы TiO_2 , SiO_2 или структуры типа «ядро-оболочка»? соискатель рассматривает химию и технологию зольей на основе ТБТ и ТЭОС только с добавками соли никеля, поэтому неясно, насколько правомерным является распространение вывода о практической значимости покрытий, полученных на стекловолокне золь-гель методом, на добавки всех переходных элементов; не ясно, на каком основании полученные оксиды TiO_2 , $\text{TiO}_2\text{-NiO}$, $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2\text{-NiO}$ названы микропористыми, если их удельная поверхность очень мала; видимо, ошибочно удельная поверхность выражена в $\text{см}^2/\text{г}$; на рисунке 15 отсутствует информация о масштабе; в подрисуночной подписи к рисунку 6 отсутствует расшифровка для кривой 4. 5. **И.Я. Митгова**, д-р хим. наук, проф., профессор кафедры материаловедения и индустрии наносистем Воронежского государственного университета, и **Е.В. Томина**, кандидат химических наук, доц., доцент кафедры материаловедения и индустрии наносистем Воронежского государственного университета, *с замечаниями*: из текста автореферата не совсем понятно, почему для формирования тройной оксидной системы оксид титана – оксид кремния – оксид

никеля выбран именно последний, каково влияние именно оксида никеля на физико-химические параметры формируемого наноструктурированного композиционного материала, и почему лучшими текстурными характеристиками на поверхности СВМ обладает материал на основе двойной оксидной системы $95\text{TiO}_2\text{-}5\text{NiO}$.

6. **Т.С. Петровская**, д-р техн. наук, доц., заместитель проректора Сколковского института науки и технологий, д. Сколково Московской обл., *с вопросами*: Каким образом обеспечивается эффективность нанослоя на поверхности стекловолоконного носителя – состав, толщина, другое? Чем обусловлено закрепление нанослоя диоксида титана на поверхности стекловолоконного носителя?

7. **Т.П. Минюкова**, д-р хим. наук, доц., ведущий научный сотрудник, руководитель группы каталитических превращений оксидов углерода Института катализа им. Г.К. Борескова СО РАН, г. Новосибирск, *с замечанием*: следовало сопоставить каталитические свойства в реакции окисления н-гептана композиционных материалов, полученных автором, с традиционными катализаторами; и *с вопросом*: рисунок 12 совпадает с рисунком 10.

8. **Н.А. Шабанова**, д-р хим. наук, проф., профессор кафедры коллоидной химии Российского химико-технологического университета имени Д.И. Менделеева, г. Москва, *с замечаниями*: правильнее говорить о вискозиметрических исследованиях, так как данные по реологии в автореферате не приведены; непонятно утверждение «на первой минуте приготовления золей происходит образование частиц несферической формы с радиусом до 15 \AA ».

Авторы отзывов на автореферат отмечают, что тонкопленочные и дисперсные материалы на основе оксидов титана, кремния и оксидов переходных элементов имеют разнообразные технологические применения и являются основой для создания наноструктурированных композиционных материалов, поэтому выполненная А.Н. Шамсутдиновой работа чрезвычайно актуальна и своевременна. Соискателем установлены условия повышения устойчивости титан-, кремний- и никельсодержащих золей, форма и размеры частиц исследуемых золей, установлены условия формирования оксидной $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2\text{-NiO}$ системы, впервые получены наноструктурированные композиционные материалы на основе микропористых оксидов титана, кремния, никеля на поверхности

стекловолоконистого носителя, что увеличило удельную поверхность и каталитическую активность изученных систем; полученные системы проверены в практических целях. В результате выполнения диссертационного исследования диссертант получила новые, значимые для науки и практики фундаментальные данные о процессах, лежащих в основе получения пленок на основе сложных оксидов титана, кремния и сложных оксидов на их основе. Полученные результаты открывают дополнительные возможности для создания катализаторов нового поколения. Несомненную практическую значимость имеет разработка достаточно простого и недорогого способа формирования каталитически активных покрытий для осуществления реакций парциального окисления алифатических углеводородов. Разработанные наноструктурированные композиционные материалы, представляющие собой оксидные системы на основе TiO_2 с добавками оксида никеля на поверхности стекловолоконистого носителя, могут применяться в качестве катализаторов в реакции парциального окисления алифатических предельных углеводородов с целью получения кетонов и α -олефинов.

Выбор официальных оппонентов и ведущей организации обосновывается тем, что **А. В. Агафонов** является ведущим специалистом в области научных исследований оксидных наноструктурированных веществ, мезопористых структур, материалов на основе диоксида титана с добавками d-элементов; **А. И. Апарнев** является высококвалифицированным специалистом в области синтеза и исследования физико-химических свойств веществ и материалов на основе оксидных систем; **Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН** известен научными достижениями в области исследования тонкопленочных и дисперсных оксидных веществ и композиционных материалов, получаемых методами «мягкой химии», в том числе золь-гель методом.

Диссертационный совет отмечает, что на основании выполненных соискателем исследований:

разработана научная идея синтеза наноструктурированных функциональных материалов на основе оксидов титана, кремния и никеля, закрепленных на поверхности стекловолоконистого носителя, обладающих каталитической активностью в реакциях глубокого и парциального окисления n-гептана;

предложены теоретические подходы к выбору оксидных систем, прекурсоров стабильных золей и стекловолокнистых подложек;

доказана зависимость изменения размера частиц, формирующихся в титан-, кремний- и никельсодержащих золях в процессе гидролиза и поликонденсации тетрабутоксититана от состава и времени созревания растворов;

введен новый термин: интервал реологической стабильности.

Теоретическая значимость исследования обоснована тем, что:

доказаны положения о временных интервалах реологической стабильности титан-, кремний- и никельсодержащих золей от времени смешения и концентрационных соотношений исходных компонентов и каталитической активности наноструктурированных оксидных композиций;

применительно к проблематике диссертации результативно использованы: ^1H ЯМР спектроскопия; методы потенциометрии, вискозиметрии, электрофореза, малоуглового рентгеновского рассеяния и эллипсометрии; электронная спектроскопия диффузного отражения; рентгеновское дифракционное исследование; метод Брунауэра–Эммета–Тейлора; растровая электронная микроскопия; 3 D компьютерная микрофотография; инфракрасная спектроскопия; термический анализ; исследование каталитической активности; биотестирование;

изложены доказательства процессов формирования из агрегативно устойчивых золей с последующей термообработкой, наноструктурированных оксидов титана, кремния и никеля;

раскрыты несоответствия свойств наноструктурированных веществ и материалов с их свойствами в объемном состоянии для систем на основе оксидов титана, кремния, никеля;

изучены причинно-следственные связи физико-химических свойств и размеров формируемых фаз от состава золей и условий синтеза, и толщины оксидного покрытия на стекловолокнистом носителе;

проведена модернизация алгоритма процессов синтеза оксидных систем и получения оксидных покрытий на стекловолокнистой подложке, с учетом результатов малоуглового рентгеновского рассеяния формирующихся в золе незаряженных частиц несферической формы.

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

разработаны и внедрены составы и условия формирования агрегативно устойчивых титан-, кремний- и никель содержащих зольей, для получения тонких пленок и дисперсных порошков на основе оксидов титана и композиционные материалы реакции парциального окисления алифатических предельных углеводородов с целью получения кетонов и α -олефинов, представленные в учебно-методическом практикуме по курсам кафедры неорганической химии: бакалавров «Химия твердых веществ и химическое материаловедение»; магистров «Актуальные задачи современной неорганической химии»;

определены перспективы практического использования полученных композиционных оксидных материалов, как катализаторов в реакции парциального окисления алифатических предельных углеводородов с целью получения кетонов и α -олефинов;

создана система практических рекомендаций по получению и использованию наноструктурированных композиционных материалов, на основе диоксида титана с добавками оксидов кремния и никеля на поверхности стекловолокнистого носителя, для создания перспективных катализаторов;

представлены методические рекомендации по совершенствованию способов получения наноструктурированных оксидных систем и рекомендации по улучшению каталитических свойств на стекловолокнистом носителе с целью замены существующих дорогостоящих зарубежных материалов катализаторов.

Рекомендации об использовании результатов диссертационного исследования. Результаты диссертационной работы могут быть использованы в научно-исследовательских институтах, занимающихся созданием оксидных материалов, таких как Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН (г. Новосибирск), Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН (г. Москва), Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева (г. Москва), Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова РАН (г. Москва).

Оценка достоверности результатов исследования выявила:

результаты получены на современном сертифицированном оборудовании, включая исследования на термоанализаторе «STA 449 C» Jupiter, совмещенном с масс-спектрометром «QMS 403 D» Aëolos, электронном микроскопе «Carl Zeiss» NVision 40, малоугловом дифрактометре «S3 MICRO» NECUS, ЯМР-фурье спектрометре «AVANCE AV 300» фирмы Bruker и др.;

достоверность результатов обусловлена их сопоставлением с данными других исследований в области создания наноструктурированных веществ и материалов на основе сложных оксидов;

теория согласуется с опубликованными экспериментальными данными известных российских и зарубежных ученых, *представлена научная концепция* создания и управления микро- и макроструктурой и свойствами получаемых наноструктурированных оксидных веществ и каталитических материалов;

идея базируется на анализе практических данных и обобщении передового опыта в области синтеза наноструктурированных оксидов золь-гель методом;

использована информация о современных проблемах и химических способах получения наноструктурированных оксидов и композиционных материалов, недостатков их функциональных свойств и возможностях их модифицирования с целью улучшения каталитических характеристик материалов, полученных ранее коллегами из Института катализа им. Г.К. Борескова РАН (г. Новосибирск) и отдела «Новые материалы для электротехнической и химической промышленности» Национального исследовательского Томского государственного университета;

установлено качественное совпадение двойных оксидов на основе оксидов титана и кремния полученных золь-гель методом на поверхности кремния и стекловолнистого носителя с имеющимися литературными данными;

использованы современные методики сбора и обработки исходной информации, включающие работу с крупными литературными базами, патентный поиск, интернет-ресурсы и методы статистической обработки экспериментальных данных.

Научная новизна работы заключается в следующем:

установлено, что для повышения агрегативной устойчивости титан-, кремний-, никельсодержащих зольей, введение смеси тетрабутоксититана

с тетраэтоксисиланом в солянокислый раствор хлорида никеля в бутиловом спирте необходимо производить после наступления в нем химического равновесия;

показано, что введение в состав зольей тетраэтоксисилана концентрацией от $1,5 \cdot 10^{-2}$ до $4,5 \cdot 10^{-2}$ моль/л сокращает временной интервал реологической стабильности титан-, никельсодержащих зольей до 50 ч;

впервые получены наноструктурированные композиционные материалы на основе микропористых оксидов TiO_2 , TiO_2-NiO и TiO_2-SiO_2-NiO на поверхности стекловолнистого носителя, которые обладают каталитической активностью в реакции окисления н-гептана.

Личный вклад соискателя состоит в: обосновании актуальных исследований, участии в постановке цели и задач исследований, постановке и организации эксперимента, проведении синтеза и физико-химических исследований, обработке и интерпретации полученных данных, подготовке к публикации статей и патентных заявок на изобретение.

Диссертация отвечает критериям, установленным Положением о присуждении ученых степеней для диссертаций на соискание ученой степени кандидата наук, и, в соответствии с пунктом 9 Положения, является научно-квалификационной работой, в которой содержится решение научной задачи синтеза функциональных оксидных, наноструктурированных веществ и материалов, имеющей значение для развития неорганической химии.

На заседании 06.04.2017 диссертационный совет принял решение присудить **Шамсутдиновой А.Н.** ученую степень кандидата химических наук.

При проведении тайного голосования диссертационный совет в количестве 19 человек, из них 10 докторов наук по специальности 02.00.01 – Неорганическая химия, участвовавших в заседании, из 25 человек, входящих в состав совета, проголосовал: за – 18, против – нет, недействительных бюллетеней – 1.

Председатель

диссертационного совета

Ученый секретарь

диссертационного совета

06.04.2017



Мамаев Анатолий Иванович

Кузнецова Светлана Анатольевна