

аттестационное дело № _____

дата защиты 11.10.2016 протокол № 137

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 **Ульяновой Наталии Юрьевне**, гражданке Российской Федерации, ученой степени **кандидата химических наук**.

Диссертация «Синтез, исследование каталитической и биологической активности цеолитов со структурами Rho, Beta и паулингита, модифицированных наночастицами и кластерами серебра» в виде рукописи **по специальности 02.00.04 - Физическая химия, химические науки, принята к защите** «15» июня 2016 года, **протокол № 132, 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 Ульянова Наталия Юрьевна, 25 сентября 1987 года рождения, в 2011 году окончила Государственное образовательное учреждение высшего профессионального образования «Санкт-Петербургский государственный технологический институт (технический университет)» Кафедру Общей химической технологии и катализа по специальности Инженер.

Ульянова Н.Ю. являлась соискателем ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.04 – «физическая химия» в Федеральном государственном бюджетном учреждении науки Ордена Трудового Красного Знамени Институте химии силикатов им. И.В. Гребенщикова Российской академии наук 2011–2015 гг. (приказ о соискательстве № 154к от 04.11.2011, срок соискательства 02.11.2011–01.11.2015).

Работает в Федеральном государственном бюджетном учреждении науки Ордена Трудового Красного Знамени Институте химии силикатов им. И.В. Гребенщикова Российской академии наук, в лаборатории исследования наноструктур младшим научным сотрудником.

Диссертация выполнена в Федеральном государственном бюджетном учреждении науки Ордена Трудового Красного Знамени Институте химии

силикатов им. И.В. Гребенщикова Российской академии наук, в лаборатории исследования наноструктур.

Научный руководитель – кандидат химических наук Голубева Ольга Юрьевна, Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Ордена Трудового Красного Знамени Институт химии силикатов им. И.В. Гребенщикова Российской академии наук, лаборатория исследования наноструктур, ведущий научный сотрудник.

Официальные оппоненты:

Бойцова Татьяна Борисовна, доктор хим. наук, профессор, ФГБОУ ВПО «Российский государственный педагогический университет им. А.И. Герцена»;
Липин Вадим Аполлонович, доктор тех. наук, заведующий кафедрой физической и коллоидной химии Высшей школы технологии и энергетики СПбГУПТД, профессор.

дали положительные отзывы о диссертации.

Ведущая организация ФГБОУ ВО Санкт-Петербургский государственный технологический институт (технический университет) дала **положительный отзыв** на диссертационную работу Ульяновой Н.Ю., подготовленный и подписанный заведующим кафедрой общей химической технологии и катализа ФБГОУ ВО «Санкт-Петербургский государственный технологический институт (технический университет)», доктором химических наук, профессором Евгением Александровичем Власовым и утвержденный ректором ФБГОУ ВО «Санкт-Петербургский государственный технологический институт (технический университет)», Шевчиком Андреем Павловичем. Выступление соискателя заслушано и обсуждено на заседании кафедры общей химической технологии и катализа ФБГОУ ВО «Санкт-Петербургский государственный технологический институт (технический университет)», протокол № 1 от 8 сентября 2016 года. В отзыве **отмечается следующее**. Автореферат, основные публикации и выводы по работе полностью соответствуют содержанию диссертации. Результаты диссертационной работы Ульяновой Н.Ю. хорошо апробированы - доложены на 9 международных и российских конференциях, всего по результатам исследований опубликовано 20 научных работ, в том числе 7 статей в журналах из списка ВАК РФ.

Диссертация Ульяновой Наталии Юрьевны является научно-квалификационной работой, в которой изложены новые научные и технологические решения актуальной задачи по разработке новых типов цеолитных материалов,

предназначенных для применения в катализе, медицине и фармакологии. Работа имеет существенное значение для развития ряда отраслей промышленности: технологии катализаторов и сорбентов, фармакопейных препаратов. Основные научные результаты исследования рекомендуется использовать в проектных, научно-исследовательских организациях и на промышленных предприятиях, занимающихся производством и использованием катализаторов. ЗАО «Редкинский катализаторный завод» (г. Редкино, Тверская обл.), «Уральский электрохимический комбинат» (г. Екатеринбург), «Ангарский завод катализаторов и органического синтеза» (г. Ангарск, Иркутская обл.), ОАО «Катализатор» (г. Новосибирск), «Объединенная катализаторная компания» (г. Москва), Щелковское производственное объединение, ООО «Гипрохим-технолог» (г. Санкт-Петербург) и др.

Инновация технологии гидротермального метода могут быть применены для совершенствования существующих или для разработки новых технологических систем производства гетерогенных катализаторов.

Диссертационная работа соответствует требованиям п. 9 «Положения о порядке присуждения ученых степеней» (Постановление Правительства РФ от 24 сентября 2013 г. № 842), предъявляемым к работам, представленным на соискание ученой степени кандидата химических наук, а ее автор **Ульянова Наталия Юрьевна заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.04 — Физическая химия.**

Замечания: 1. По оформлению диссертационной работы:

а) повтор текста «о структуре цеолита Rho..» на стр. 6 и 7; «о каналах цеолита Раи» на стр. 15; б) неудачная редакция предложения «схематично получение геля можно представить схематически» на стр. 21; отсутствует расшифровка сокращения названия стабилизатора ЛОТ (стр. 27); столбец в табл. 13 (стр. 88) назван почему-то «Давление паров воздуха»; в) в диссертационной работе говорится о наночастицах, кластерах, а параметры цеолитов приводятся в ангстремах; и т. д. 2. На стр. 88 указано, что «вид изотерм характерен для микропористых образцов цеолитов», что не согласуется с малыми значениями предельного объема сорбционного пространства (0,057-0,083 см³/г). Там же говорится об «удельной поверхности и порометрических исследований» синтезированных цеолитов, численные значения которых отсутствуют в тексте. 3. Чем объяснить снижение степени окисления СО с 91 до 67% при увеличении температуры с 365 до 520 С, так как должно быть все наоборот?

Выбор официальных оппонентов и ведущей организации обоснован тем, что ФГБОУ ВО Санкт-Петербургский государственный технологический институт (технический университет) является одним из ведущих институтов в области технологии катализаторов и каталитических процессов.

Оппоненты В.А. Липин и Т.Б. Бойцова являются ведущими специалистами в области синтеза неорганических соединений, а также в использовании спектрально-оптических методов исследования и катализа.

На диссертацию и автореферат поступило 8 отзывов, **все положительные.** В отзывах указывается, что представляемая диссертационная работа производит впечатление серьезного научного исследования, которая выполнена на высоком научном (теоретическом и экспериментальном) уровне, по актуальности, научной новизне и практической значимости работа соответствует требованиям пп. 9-14 (раздел II) «Положения о порядке присуждения ученых степеней» (утверждено постановлением Правительства РФ № 842 от 24.09.2013 г.), а ее автор, Ульянова Наталия Юрьевна, заслуживает присвоения ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.04 - Физическая химия.

1. Агафонов Александр Викторович, Заведующий лабораторией №3-6 Институт химии растворов им. Г.А. Крестова РАН, доктор химических наук и **Герасимова Татьяна Викторовна** младший научный сотрудник лаборатории №3-6 Институт химии растворов им. Г.А. Крестова РАН, кандидат химических наук. *Замечания:*

1) из текста автореферата не ясно как определялось содержание серебра в изучаемых образцах. 2) Из данных таблиц 3-5 сложно установить зависимость между типом цеолита, содержанием серебра и антибактериальными свойствами в связи с большими погрешностями результатов измерений.

2. Ястребов Сергей Гурьевич старший научный сотрудник ФГБУН Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН, доктор физико-математических наук. *Вопросы:* 1. На с.11 автореферата написано, что синтез цеолитов проводился из алюмосиликатных гелей в гидротермальных условиях. На мой взгляд, нагляднее написать из гелей какого состава. 2. На стр.19 в описании таблицы 4 не четко написано про то, какие атипичные клетки использовались.

3. Гордиенко Павел Сергеевич заслуженный деятель науки РФ, заведующий лабораторией защитных покрытий и морской коррозии Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института химии Дальневосточного отделения РАН, доктор технических наук, профессор. **Ярсова Софья Борисовна** научный сотрудник Федерального государственного

бюджетного учреждения науки Института химии Дальневосточного отделения РАН, кандидат химических наук. *Замечания:* 1. п. 5 научной новизны и положений, выносимых на защиту (стр. 7: «Разработанные материалы перспективны для решения задач катализа, медицины, и фармакологии и могут быть применены в качестве высокоэффективных катализаторов, антибактериальных препаратов, а также в качестве фильтров для очистки питьевой воды от патогенных микроорганизмов»), следовало бы переформулировать и конкретизировать, поскольку сама формулировка положения носит общий характер.

2. В автореферате указано, что синтез цеолитов проводился из алюмосиликатных гелей в гидротермальных условиях (стр. 11). В тексте автореферата не указано, при каких конкретных параметрах осуществлялся синтез (температурный диапазон, давление, временные интервалы).

4. **Погорельский Иван Петрович** профессор кафедры микробиологии ФГБОУ ВО «Вятский государственный университет», доктор медицинских наук и **Лундовских Ирина Александровна** доцент кафедры микробиологии ФГБОУ ВО «Вятский государственный университет», кандидат химических наук. *Вопросы:* В качестве недостатка следует отметить следующее: в названии таблицы 5 (с. 19) нет уточнения, какое присутствует в названии таблицы 4 (с. 18), на какие метки действуют цеолиты, содержащие наночастицы серебра; не указано (с с. 17, 20), к каким антибактериальным препаратам устойчив штамм золотистого стафилококка MRSA ATCC 33591; нет единообразия в написании названия журнала «Физика и Химия стекла»; некоторые опечатки (с.с. 18,19).

5. **Кривошапкин Павел Васильевич** доцент, заведующий лабораторией ультрадисперсных систем ФГБУН Институт химии Коми НЦ УрО РАН, кандидат химических наук. *Замечания:* 1. Из автореферата не понятно, в каком виде преимущественно находятся наночастицы на поверхности или внутри структуры цеолитов, и насколько прочно они закреплены? 2. При исследовании каталитических процессов не хватает данных по образцам сравнения: исходным и индивидуальным наночастицам серебра.

6. **Киршин Алексей Иванович**, кандидат технических наук, директор по развитию ООО «Научно-производственная фирма «Катализаторы, сорбенты и носители- технологии». *Замечание и вопросы:* 1. На стр. 15 автореферата в описании уф спектров перечислены кластеры различного состава, в том числе Ag₈, на стр.16 в описании каталитической активности образцов употребляется

другое обозначение кластеров Ag_8^+ . Это разные типы кластеров? 2. Для результатов по антимикробным свойствам на стр.19 нагляднее было бы составить ряды активности.

7. Киенская Карина Игоревна доцент кафедры коллоидной химии Российского химико-технологического университета имени Д.И. Менделеева, кандидат химических наук. *Вопросы:* 1. Контролировалась ли степень восстановления серебра из нитрата? Насколько полным было это восстановление до металлических частиц, т. е. Какая часть серебра оставалась в ионной форме? Наличие ионов серебра может существенным образом сказываться на дальнейших структурных переходах: наночастица- кластер и т. д. 2. На каком приборе и каким образом записывались УФ-спектры твердых цеолитов, модифицированных серебром? 3. Учитывалось ли явление поверхностно- плазмонного резонанса при интерпретации спектров поглощения дисперсий металлических частиц? Данное явление играет большую роль при изменении формы и размеров металлических частиц.

8. Киреева Галина Сергеевна научный сотрудник лаборатории канцерогенеза и старения ФГБУ «НИИ онкологии им. Н.Н. Петрова» Минздрава России, кандидат биологических наук. *Вопрос:* при обсуждении результатов из таблицы 4 на стр.20. нет конкретики, фразу «Цитотоксическое действие более выражено в отношении опухолевых клеток», по моему мнению, удобнее было бы представить в виде цифр.

Основные результаты диссертации опубликованы в 20 научных журналах и изданиях, из которых 7 входят в перечень рецензируемых научных журналов и изданий. Основные работы:

1. Голубева, О.Ю. Каталитическое окисление водорода с использованием цеолита Rho, модифицированного наночастицами серебра. / **Н.Ю. Ульянова (Терновая)**, О.Ю. Голубева, Н.В. Мальцева // Физ. и хим. стекла. -2012. -Т. 38. -№ 5. -С. 617-624.
2. Голубева, О.Ю. Синтез и исследование каталитической активности цеолита Rho с различным содержанием наночастиц серебра. / **Н.Ю. Ульянова**, О.Ю. Голубева, Л.Н. Куриленко // Физика и Химия Стекла. - 2013. -Т. 39. -№ 6. -С. 57-63.
3. Голубева, О.Ю. Синтетические наноглины систематически меняющегося состава: получение, структура и физико – химические свойства. / **Н.Ю. Ульянова (Терновая)**, О.Ю. Голубева, Т.Г. Костырева, И.А. Дроздова, М.В. Мокеев // Физ.

и хим. стекла. -2013. -Т. 39. -№ 5. -С. 753-763.

4. Голубева, О.Ю. Сорбционные свойства синтетических гидро- и алюмосиликатов со слоистой, каркасной и нанотрубчатой морфологией по отношению к ионам свинца (II) и парам воды. / О.Ю. Голубева, **Н.Ю. Ульянова**, Т.П. Масленникова, М.П. Дякина // Физ. и хим. стекла. -2014. -Т. 40. -№2. -С. 343-350.

5. Голубева, О.Ю. Синтез цеолита со структурой паулингита. / **Н.Ю. Ульянова**, О.Ю. Голубева, А.В. Яковлев // Физика и Химия Стекла. -2015. -Т.41. -№4. С. 552-557.

6. Голубева, О.Ю. Стабилизация наночастиц и кластеров серебра в пористых цеолитных матрицах различных структур. / О.Ю. Голубева, **Н.Ю. Ульянова** // Физика и Химия Стекла. - 2015. Т. 41. № 5. С. 726-736.

7. Голубева, О.Ю. Исследование текстурных и адсорбционных характеристик синтетического цеолита со структурой паулингита / О.Ю. Голубева, **Н.Ю. Ульянова**, А.В. Яковлев // Физика и Химия Стекла. -2015. Т. 41. № 6. С. 872-880.

Диссертационный совет отмечает, что на основании выполненных соискателем исследований:

Разработаны методы создания новых нанокompозитных материалов на основе цеолитных матриц Rho, Beta и Pau и наночастиц и кластеров серебра различной нуклеации Ag_2^+ , Ag_4^+ , Ag_4^{2+} , Ag_8 с применением способа химического восстановления предшественника-металлокомплексного соединения. Достоинства предложенного метода связаны с возможностью четкого контроля параметров наночастиц и кластеров на стадии их формирования;

предложены способы синтеза цеолитов со структурами Rho, Beta и Pau, позволяющие получать однофазные образцы с высокой степенью кристалличности, позволившие существенно упростить методику и сократить время синтеза;

доказано, что исследуемые синтетические цеолиты применимы в качестве матриц для стабилизации металлических наночастиц и кластеров различной нуклеации. Серебряные наночастицы и кластеры, иммобилизованные на поверхности цеолитов, стабильны на воздухе в течение длительного времени, до 12 месяцев.

Теоретическая значимость исследования обоснована тем, что:

выявлена корреляция между типом кластеров, структурой цеолитных матриц и

и их физико - химическими свойствами, что позволяет прогнозировать свойства новых материалов.

Применительно к проблематике диссертации результативно (эффективно, то есть с получением обладающих новизной результатов) использован

комплекс современных физико-химических методов исследования: химико-аналитические методы для определения химического состава исходных, синтезированных и модифицированных цеолитов, сканирующая электронная микроскопия и дифрактометрия для установления их фазового состава и оценки размера наночастиц, дифференциально-термический анализ, индикаторный метод для исследования свойств поверхности цеолитов, методы адсорбционной спектроскопии для исследования оптических свойств полученных материалов;

изучено влияние старения исходного геля, температуры, давления, перемешивания на ход процесса кристаллизации и фазовый состав цеолитов структурных типов Rho, Beta и паулингит;

доказано влияние содержания кластеров и наночастиц серебра на каталитическую активность модифицированных цеолитов в реакциях окисления (CO и H₂). Например, наличие наночастиц и кластеров на примере цеолита Rho, содержащего 17 масс. %, позволяет снизить температуру реакции окисления с 450 до 184 °C;

установлена зависимость между структурным типом цеолита, содержанием серебра и его антибактериальными свойствами, цитотоксичностью.

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

разработаны методики ускоренного синтеза монофазных цеолитов типа Rho, Beta и паулингит;

разработана методика модифицирования цеолитов наночастицами и кластерами серебра для каждого из синтезированных цеолитов;

созданы материалы на основе цеолитов типа Rho, Beta и паулингит с выраженной антибактериальной, антимикробной и каталитической активностью, о чем свидетельствует 4 патента на изобретение.

Оценка достоверности результатов исследования выявила:

результаты получены на сертифицированном научном оборудовании в Российском центре коллективного пользования по исследованию наночастиц, наноструктур, нанокомпозитов (РЦКП «ННН») ФГБУН Ордена Трудового Красного Знамени Института химии силикатов им. И.В. Гребенщикова

Российской академии наук (ИХС РАН, г. Санкт-Петербург), а также в "Научно-исследовательском институте экспериментальной медицины» и в ФГБОУ ВО Санкт-Петербургском государственном технологическом институте (технический университет);

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 осуществлении синтеза цеолитных матриц и их модифицировании; исследовании методами адсорбционной спектроскопии образцов; в непосредственном участии в обработке результатов и их интерпретации, подготовке основных публикаций по выполненной работе.

Работа поддержана грантами (гранты РФФИ (№14-03-00235 А и №12-03-33012 мол_а_вед), ОХНМ РАН (программой «Создание научных основ экологически безопасных и ресурсосберегающих химико-технологических процессов. Отработка процессов с получением опытных партий веществ и материалов» в 2012–2014 гг.) и Государственным контрактом от 30.09.09 № 02.740.11.0454; Программой Президиума РАН (программой «Разработка методов получения химических веществ и создание новых материалов»), грантом Правительства Санкт-Петербурга (персональные гранты Санкт-Петербурга для молодых ученых, молодых кандидатов наук от 19.08.2014 № 103, ПСП № 14526 2014); Патенты на изобретение РФ.

Содержание и название диссертации соответствует паспорту специальности 02.00.04 – физическая химия в части 3 - Определение термодинамических характеристик процессов на поверхности, установление закономерностей адсорбции на границе раздела фаз и формирования активных центров на таких поверхностях, 7- Макрокинетика, механизмы сложных химических процессов, физикохимическая гидродинамика, растворение и кристаллизация, 9 - Элементарные реакции с участием активных частиц и 11- Физико-химические основы процессов химической технологии.

Диссертация Ульяновой Наталии Юрьевны на тему «Синтез, исследование каталитической и биологической активности цеолитов со структурами Rho, Beta и паулингита, модифицированных наночастицами и кластерами серебра» является научно-квалификационной работой в области физической химии, в которой

решена фундаментальная задача создания новых дисперсных материалов на основе Rho, Beta и Pau, перспективных для фармакологии, медицины 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 11 октября 2016 года диссертационный совет принял решение присудить Ульяновой Наталии Юрьевне 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 14, против 1, недействительных бюллетеней 0.

Зам. председателя

диссертационного совета, д.х.н.

Лапшин Андрей Евгеньевич



Ученый секретарь

диссертационного совета, к.х.н.

Масленникова Татьяна Петровна

11.10.2016 г.