

«УТВЕРЖДАЮ»

Ректор ФБГОУ ВО «Санкт-Петербургский государственный  
технологический институт (технический университет)

 Шевчик А.П.

«26» сентября 2016г.

### О Т З Ы В

ведущей организации – федерального государственного бюджетного  
образовательного учреждения высшего образования «Санкт-  
Петербургский государственный технологический институт  
(технический университет) СПбГТИ(ТУ)  
на диссертацию Ульяновой Наталии Юрьевны на тему  
«Синтез, исследование каталитической и биологической активности  
цеолитов со структурами Rho, Beta и паулингита, модифицированных  
наночастицами и кластерами серебра», представленную на соискание  
ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.04 -  
физическая химия.

Актуальность работы. Каталитические процессы доминируют в химической, нефтехимической, экологической, медицинской технологии, обеспечивая развитие и прогресс данных отраслей промышленности. Разработка новых пористых алюмосиликатных материалов, перспективных в адсорбции, катализе, медицине, обладающие улучшенными эксплуатационными свойствами: сроком службы, коэффициентом полезного действия, активностью, селективностью, является важной научной и практической задачей. В связи с этим тема поиска каталитически и биологически активных наноматериалов и разработка их технологии на основе гидротермального синтеза, представленная в диссертационной работе, является безусловно актуальной.

Степень обоснованности научных положений, выводов и рекомендаций, сформулированных в диссертации, их достоверность и новизна

Научная новизна работы заключена в оптимизации параметров кристаллизации цеолитов структурных типов Rho, Beta и Pau; в определении параметров пористой структуры цеолитов; в стабилизации кластеров и наночастиц серебра в полостях цеолита; в нахождении взаимосвязи между концентрациями кластеров и наночастиц серебра с антимикробной и каталитической активностью в реакциях окисления CO и H<sub>2</sub>.

В диссертационной работе для синтеза новых типов цеолитов Rho, Beta и Pau применялся гидротермальный синтез с использованием реакторной системы фирмы Premex, что позволило соискателю оптимизировать параметры (температуру, время, давления, перемешивания) и интенсифицировать процесс синтеза. Выбранное направление

модифицирования цеолитов путем декатионирования и последующего встраивания в структуру катионов серебра открыло возможности научно обоснованного управления дисперсностью и электронным состоянием серебра. Большое внимание в работе уделено физико-химическим методом анализа и идентификации структуры цеолитов и состоянию кластеров и высокодисперсных частиц серебра. Новые данные соискатель получил при изучении стабильности иммобилизованных в полости цеолитов серебряных частиц, в частности УФ-спектроскопией были идентифицированы структурные фрагменты серебра различного дисперсного состояния:  $Ag_4^+$ ,  $Ag_4^{2+}$ ,  $Ag_4^+$ ; квазиколлоидные и наночастицы. Впервые обоснована антибактериальная активность образцов цеолит-серебро.

Интерпретация полученных в диссертации результатов корректна, они являются новыми и оригинальными. Предложенные методики синтеза новых цеолитов Rho, Beta и Fau открывают широкие возможности получения пористых алюмосиликатных материалов.

Полученные результаты следует считать достоверными, т.к. при выполнении исследований использовано аттестованное оборудование и современные методы анализа структуры и свойств цеолитов. Необходимо отметить большой объем экспериментальных данных, проанализированных с точки зрения теоретических принципов физической и коллоидной химии.

Научные достижения диссертационного исследования, сформулированные выводы базируются на известных физико-химических закономерностях систем  $SiO_2-Al_2O_3-H_2O$  и основных материаловедческих положениях. Результаты диссертационного исследования опубликованы в 20 трудах, в том числе в 7 статьях в специализированных научных журналах, рекомендованных ВАК.

#### Практическая значимость диссертационной работы.

Автором разработаны новые типы цеолитов Rho, Beta и Fau с и оптимизированы параметры технологии (температуру и время). Синтезированные цеолиты, а также модифицированные серебром прошли успешные испытания и могут быть рекомендованы для широкого применения в катализе, медицине и фармакологии. По результатам работы получено 4 патента РФ, что подтверждает научный приоритет данной технологии.

#### Замечания по диссертационной работе.

Оценивая положительно как научное, так и практическое значение диссертационного исследования Ульяновой Н.Ю., необходимо сделать некоторые замечания, учет которых будет способствовать применению достигнутых в работе результатов на практике.

1. По оформлению диссертационной работы:

- а) повтор текста «о структуре цеолита Rho..» на стр. 6 и 7; «о каналах цеолита Fau» на стр. 15;
- б) неудачная редакция предложения «схематично получение геля можно представить схематически» на стр. 21; отсутствует расшифровка

сокращения названия стабилизатора АОТ (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 см<sup>3</sup>/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, так как должно быть все наоборот? Указанные в отзыве недостатки не снижают значимости и общей положительной оценки выполненной работы.

Анализ результатов, изложенных в диссертации и автореферате позволяет утверждать их важное научное и практическое значение.

Диссертационная работа Ульяновой Наталии Юрьевны характеризуется логичностью построения, обоснованностью полученных выводов.

#### Заключение

Диссертационная работа Ульяновой Наталии Юрьевны состоит из введения, 5 глав, заключения, списка литературы из 125 наименований. Работа изложена на 139 страницах машинописного текста, включающего 56 рисунков и 24 таблицы, оформлена в соответствии с действующими стандартами.

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.), ФГУП «Уральский электрохимический комбинат» (г. Екатеринбург), ОАО «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.

Диссертационная работа Ульяновой Наталии Юрьевны «Синтез, исследование каталитической и биологической активности цеолитов со структурами Rho, Beta и паулингита, модифицированных наночастицами и кластерами серебра» заслушана и обсуждена на заседании кафедры общей химической технологии и катализа ФБГОУ ВО «Санкт-Петербургский государственный технологический институт (технический университет)», протокол № 1 от 8 сентября 2016 года.

Заведующий кафедрой общей химической технологии и катализа химической ФБГОУ ВО «Санкт-Петербургский государственный технологический институт (технический университет)», доктор химических наук, профессор



Е.А.Власов

190013, Санкт-Петербург, Московский пр., 26

Тел. (812) 316-55-12

e-mail: ap1804@yandex.ru