

аттестационное дело № \_\_\_\_\_

дата защиты 16.10.2019 протокол № 164

## **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 доктора  
химических наук.**

О присуждении **Кривошапкину Павлу Васильевичу**, гражданину Российской Федерации, ученой степени **доктора химических наук**.

**Диссертация** “Физико-химические основы модификации поверхности целлюлозных, углеродных и керамических материалов наноразмерными оксидами металлов ” в виде рукописи по специальности 02.00.04 – “физическая химия”, химические науки, **принята к защите “26” июня 2019 года, протокол № 162, 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 (ИХС РАН) (199034, г. Санкт-Петербург, наб. Макарова, д.2, приказ о создании диссертационного совета от “19” июня 2014 года № 346/нк).

Соискатель Кривошапкин Павел Васильевич, **“02” февраля 1981 года рождения, в 2003** году с отличием окончил Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего профессионального образования Сыктывкарский государственный университет по специальности «Химия», в 2003-2006 обучался в очной аспирантуре Института химии Коми НЦ УрО РАН. В **2007 г.** защитил **диссертацию на соискание ученой степени кандидата химических наук** “Синтез нанокompозита и микроволокон гибридного состава в системе «хлорид алюминия - гидроксид аммония - формалин» по золь-гель способу”, по специальности 02.00.04 (диплом ДКН № 058443) в диссертационном совете Д 002.107.01 при ИХС РАН. В 2013 году Кривошапкину П.В. присвоено ученое звание «доцент» по специальности «Физическая химия» (диплом АДС №003125). В настоящее время работает директором научно-образовательного центра химического инжиниринга и биотехнологий Федерального государственного автономного образовательного учреждения высшего образования «Санкт-Петербургский национальный исследовательский университет информационных технологий, механики и оптики» (Университет ИТМО).

**Диссертация выполнена** в Химико-биологическом кластере федерального государственного автономного образовательного учреждения высшего образования «Санкт-Петербургский национальный исследовательский университет информационных технологий,

механики и оптики» (Университет ИТМО) и лаборатории ультрадисперсных систем Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института химии Коми научного центра Уральского отделения РАН.

**Официальные оппоненты:**

1. **Иевлев Валентин Михайлович**, гражданин РФ, академик РАН, доктор физико-математических наук, профессор, заведующий кафедрой междисциплинарного материаловедения, Факультет наук о материалах, Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова», г. Москва;
2. **Дмитриева Ирина Борисовна**, гражданин РФ, доктор химических наук, доцент, доцент кафедры физической и коллоидной химии, Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Санкт-Петербургский Государственный Химико-фармацевтический Университет Минздрава России», г. Санкт-Петербург;
3. **Симоненко Елизавета Петровна**, гражданин РФ, доктор химических наук, ведущий научный сотрудник лаборатории химии легких элементов и кластеров, Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова Российской академии наук, г. Москва

**дали положительные отзывы на диссертацию.**

Ведущая организация – Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Южно-Уральский государственный университет», г. Челябинск, в своем положительном заключении, подписанном доктором химических наук, доцентом Винником Денисом Александровичем, заведующим лабораторией роста кристаллов НОЦ «Нанотехнологии», указала, что диссертационная работа П.В. Кривошапкина представляет собой законченную научно-исследовательскую работу, в которой теоретически и практически разработаны основы модификации поверхности целлюлозных, углеродных и керамических материалов путём нанесения наноразмерных частиц оксигидроксидов переходных металлов. Диссертация посвящена вопросам влияния физико-химических свойств и характеристик поверхности частиц и материалов, и их взаимодействия в суспензиях и золях (друг с другом и с шаблонами) на структурные, текстурные, сорбционные и прочие свойства формируемых систем.

По работе можно высказать следующие *вопросы и замечания*: 1. Диоксид титана в фазе анатаза является известным широко применяемым фотокатализатором. К сожалению, в работе фотокаталитические свойства материалов, полученных на основе  $\text{TiO}_2$ , изучены довольно поверхностно. 2. Аналогичное замечание можно сделать по части, касающейся исследованию фильтрационных свойств полученных мембранных материалов. В работе представлены фото образцов мембран, но нет данных о ряде важнейших эксплуатационных характеристик. 3. Некоторые формулировки научной новизны сделаны неудачно. Например, «разработаны

физико-химические основы формирования углеродных наноструктур на поверхности углеродного или керамического субстрата за счёт осаждения из газовой фазы на никелевом катализаторе, образующегося в результате восстановления наноструктурированной никельоксидной поверхности» – не понятно, что осаждается, что формируется, что восстанавливается... Такие же размытые и непонятные формулировки есть и в выводах по работе. 4. По тексту встречаются опечатки и ошибки, неправильные формулировки некоторых терминов, например, «удельная площадь поверхности», «...не смотря на массив литературных данных...» и др. Сделанные замечания не ухудшают общего положительного впечатления о работе и не снижают её высокого уровня.

Диссертация П.В. Кривошапкина «Физико-химические основы модификации поверхности целлюлозных, углеродных и керамических материалов наноразмерными оксидами металлов» представляет собой законченную научно-исследовательскую работу, в которой теоретически и практически разработаны основы модификации поверхности целлюлозных, углеродных и керамических материалов путём нанесения наноразмерных частиц оксигидроксидов переходных металлов. По актуальности решаемых задач, научной новизне и практической значимости основных результатов и выводов рассматриваемая диссертация полностью соответствует паспорту специальности 02.00.04 – «Физическая химия» по области исследования – пункт 3: «Определение термодинамических характеристик процессов на поверхности, установление закономерностей адсорбции на границе раздела фаз и формирования активных центров на таких поверхностях». В соответствии с пунктом 9 « Положения о присуждении учёных степеней» (Постановление Правительства РФ от 24 сентября 2013 г. № 842) диссертационная работа Кривошапкина Павла Васильевича может быть охарактеризована как научно-квалификационная работа в области физической химии, в которой содержится решение важных задач для развития представлений о процессах, протекающих на поверхности целлюлозных, углеродных и керамических материалов при взаимодействии с наночастицами оксигидроксидов металлов для получения промышленно значимых функциональных материалов (мембран, сорбентов, (фото)катализаторов). По своему объёму, научной новизне и практической значимости диссертационная работа Кривошапкина Павла Васильевича «Физико-химические основы модификации поверхности целлюлозных, углеродных и керамических материалов наноразмерными оксидами металлов» полностью удовлетворяет требованиям ВАК Министерства науки и высшего образования Российской Федерации, предъявляемым к докторским диссертациям, а её автор – Кривошапкин Павел Васильевич – заслуживает присуждения учёной степени доктора химических наук по специальности 02.00.04 – «Физическая химия».

**Выбор официальных оппонентов и ведущей организации обоснован тем, что Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования**

«Южно-Уральский государственный университет» является одной из ведущих организаций в России, специализирующейся в технологии получения новых функциональных материалов, в частности наноразмерных оксидов металлов, а также материалов для каталитических и сорбционных процессов, огнеупорных и футеровочных компонентов, теплоизоляторов, наполнения и армирования полимерных и керамических матриц. Оппоненты являются ведущими учеными в области химии и технологии новых материалов. Академик РАН В.М. Иевлев является ведущим специалистом по химии пленочных наноструктур, композиционных покрытий с высокой открытой нанопористостью, высокопрочных наноструктурированных покрытий и пленочных мембран, И.Б. Дмитриева - ведущий специалист в области физико-химических процессов нанодисперсных систем и синтеза функциональных материалов, Е.П. Симоненко – ведущий специалист в области синтеза и исследования наноматериалов.

На диссертацию и автореферат **поступило 9 отзывов**, все положительные. В отзывах содержатся следующие утверждения и замечания:

1. **Ремпель Андрей Андреевич**, член-корреспондент РАН, профессор, доктор физико-математических наук, директор ФГБУН Института металлургии УрО РАН. Без замечаний.
2. **Володин Александр Михайлович**, доктор химических наук, ведущий научный сотрудник ФГБУН Института катализа им.Г.К. Борескова СО РАН. *Вопросы:* Следует отметить, что из текста автореферата непонятно, с чем связаны различия в экспериментально измеряемых параметрах межмолекулярных взаимодействий, отвечающих за существенные различия в характере кривых энергии парных взаимодействий приведенных, например, на рисунке 10. Не очень понятно утверждение в выводе 4 об увеличении в 2-10 раз площади поверхности алюмооксидных волокон при использовании «сформированных частиц  $Al_2O_3$ », происходящее при сохранении геометрических размеров. Связано ли это с появлением дополнительной шероховатости поверхности волокон за счет стабилизации на ней наночастиц либо с чем-то еще?
3. **Голикова Евгения Викторовна**, доктор химических наук, профессор кафедры коллоидной химии Института химии Санкт-Петербургского государственного университета и **Волкова Анна Валериевна**, кандидат химических наук, доцент кафедры коллоидной химии Института химии Санкт-Петербургского государственного университета. *Вопросы и замечания:* 1. В тексте автореферата указано, что в таблице 1 приведено значение потенциала поверхности, однако, в самой таблице указаны значения электрокинетического потенциала. Возникает закономерный вопрос - отождествляет ли автор эти два понятия? И что он имеет в виду под «электрокинетическим потенциалом поверхности (ЭКП)» (стр. 11)? 2. Каким образом рассчитывали значения электрокинетического потенциала, приведенные в таблице 1? Если расчет проводился по уравнению Смолуховского, то насколько правомерно его использование для исследуемых наносистем, а также использование найденных значений потенциала при расчетах в рамках теории ДЛФО? 3. Не совсем понятно, каким значениям pH и составу

дисперсионной среды соответствуют приведенные в таблице 1 характеристики. С чем автор связывает различие в величинах электрокинетического потенциала оксида алюминия, полученного из разных прекурсоров? 4. В тесте автореферата, по нашему мнению, следовало уточнить, какой органический краситель использовали при изучении фотокаталитической активности волокон диоксида титана (по меньшей мере, катионный или анионный). Определяли ли величину адсорбции красителя на поверхности оксида титана в отсутствие УФ-облучения при исследовании фотокаталитической активности волокон диоксида титана и коммерческого порошка P25 Degussa, проводили ли исследования при одинаковом массовом содержании различных образцов или учитывалось различие в величине их удельной поверхности? 5. В качестве замечания хотелось бы отметить излишнюю краткость в подписи к большинству рисунков, что мешает интерпретации представленных на них данных.

4. **Химич Николай Николаевич**, доктор химических наук, заведующий кафедрой химии Федерального государственного бюджетного учреждения высшего образования «Военно-медицинская академия имени С.М.Кирова» Министерства обороны Российской Федерации. *Вопросы:* 1. Микрофотографии многих синтезированных образцов наночастиц, волокон и др. структур сделаны с недостаточным разрешением. Не совсем корректно, оперируя снимками на микронном уровне, говорить о наноструктурах. 2. Как справедливо замечает автор, частицы оксидов металлов, формируемые золь-гель методом при низких температурах, являются аморфными. Тем не менее система оксид алюминия - целлюлоза была исследована методом малоуглового рассеяния рентгеновских лучей. Когда и за счёт чего сформировалась кристаллическая структура оксидов? 3. Не понятен рис. 17 - кривые термоанализа образцов целлюлозы и целлюлозы, модифицированной оксидными частицами. При образовании гибридных (композитных) структур, а в этом и состоит смысл модификации целлюлозы, их термодеструкция должна протекать при более высоких температурах, а здесь всё наоборот. Я что-то не понимаю?

5. **Васильева Инга Григорьевна**, доктор химических наук, ведущий научный сотрудник ФГБУН Института неорганической химии СО РАН им. А.В. Николаева. *Замечания:* Первое — это явление старения, отдавая внимание поведению жидкостной прослойки, которая всегда присутствует как компонент свободных агрегативно устойчивых систем. Речь идет о временной стабильности прикладных характеристик синтезированных гибридных систем. Второе - не обращено внимания на особенности наноустройств разных метастабильных полиморфов оксидов алюминия, и возможно, железа, и на вызываемые ими эффекты структурообразования, как при синтезе собственных волокнистых систем, так и при их взаимодействии с разными матрицами. Эти полиморфы, как известно, обладают разной реакционной способностью, формируя тем самым разные реологические, а значит, каталитические и сорбционные свойства?

6. **Захаров Анатолий Георгиевич**, доктор химических наук, главный научный сотрудник Института химии растворов им Г.А. Крестова РАН. Замечаний по автореферату нет.

7. **Агафонов Александр Викторович**, доктор химических наук, заведующий лабораторией «Химия гибридных наноматериалов и супрамолекулярных систем Института химии растворов им Г.А. Крестова РАН. *Вопрос*: Какие перспективы видит автор для применения собственно гибридных наноструктурных целлюлозных и углеродных материалов, модифицированных наноразмерными оксидами металлов.

8. **Мурин Игорь Васильевич**, доктор химических наук, профессор, зав. кафедрой химии твердого тела ФГБОУ ВО «Санкт-Петербургский университет» и **Гулина Лариса Борисовна**, кандидат химических наук, старший научный сотрудник кафедры химии твердого тела Института химии федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования Санкт-Петербургский государственный университет, кандидат химических наук. *Вопросы и замечания*: 1. На стр. 19-20 в абзаце, посвященном установлению природы связи между наночастицами целлюлозы и оксида металла утверждается, что «по данным ПК- и КР- спектроскопии, смешанные системы содержат все основные полосы, характерные колебаниям функциональных групп целлюлозных материалов, образования новых полос поглощения в системах не наблюдается». Хотелось бы обратить внимание, что полосы поглощения содержат не системы, а соответствующие им спектры; а в данном конкретном случае в спектрах должны появиться полосы поглощения, характерные для связи металл- кислород в неорганических оксидах. Таким образом, интерпретация спектров в указанном случае требует большего внимания. 2. На стр. 23 при обсуждении рис. 18 делается вывод, что текстурные характеристики зависят от состояния неорганического предшественника. На указанном рисунке приведен ряд фотографий, характеризующих морфологию керамических образцов, полученных с применением различных видов целлюлозы в качестве исходной матрицы, но не демонстрирующих зависимость от состояний неорганических прекурсоров. Отметим, что текст подписи к рис. 18 не отражает полной информации о составе и условиях получения материалов. Более того, представляется неоправданным утверждение, что текстурные характеристики определенных волокон более высокие (стр. 23). Вероятно, в этом случае следовало бы точнее указать, какой именно параметр подразумевался.

9. **Каманина Наталья Владимировна**, доктор физико-математических наук, начальник отдела «Фотофизика сред с нанообъектами», Акционерное общество "Государственный оптический институт имени С.И. Вавилова". В отзыве отмечено, что представленные результаты интересны для специалистов, работающих в областях физической и коллоидной химии, а также материаловедения. Замечаний нет.

По результатам представленной работы было опубликовано 156 публикаций, включая 40 статей в рецензируемых российских и международных научных журналах, рекомендованных перечнем

ВАК, 10 статей в сборниках и научных ежегодниках организаций, 106 тезисов докладов конференций и 2 патента РФ. Список основных публикаций соискателя ученой степени:

1. Кривошапкин, П. В. Оценка поверхностных сил и формирование структуры в водно-органических дисперсных системах оксида алюминия / П. В. Кривошапкин, Е. Ф. Кривошапкина, Б. Н. Дудкин // Физика и химия стекла. – 2012. – №5. – С. 609 – 616.
2. Кривошапкина, Е. Ф. Получение каталитических мембран с наноструктурированным слоем на основе оксида алюминия / Е. Ф. Кривошапкина, А. А. Ведягин, П. В. Кривошапкин // Российские нанотехнологии. – 2014. – №7–8. – С.59 – 64.
3. Martakov, I. S. Application of Chemically Modified Celluloses as Templates for Obtaining of Alumina Materials / I. S. Martakov, P. V. Krivoshapkin, M. A. Torloпов, E. F. Krivoshapkina // *Fibers and Polymers*. – 2015. – №5. – P.975 – 981.
4. 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. – №204. – P.276 – 281.
5. Михайлов, В. И. Влияние электрокинетических взаимодействий на морфологию оксида железа (III) при темплатном синтезе / В. И. Михайлов, Е. Ф. Кривошапкина, Ю. И. Рябков, П. В. Кривошапкин // Физика и химия стекла. – 2016. – №6. – С.752 – 763.
6. Krivoshapkin, P. V. Synthesis and characterization of carbon/ceramic composite materials for environmental applications / P. V. Krivoshapkin, I. V. Mishakov, A. A. Vedyagin, Y.I. Bauman, E.F. Krivoshapkina // *Composites Communications*. – 2017. – №6. – P.17 – 19.
7. Михайлов, В. И. Устойчивость нанокристаллической целлюлозы в водных растворах KCl / В. И. Михайлов, М. А. Торлопов, И. С. Мартаков, П. В. Кривошапкин // *Коллоидный журнал*. – 2017. – №.2. – С.174 – 181.
8. Mikhaylov, V. I. Heteroaggregation of cellulose nanocrystals with Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanoparticles / V. I. Mikhaylov, M. A. Torloпов, E. F. Krivoshapkina, I. S. Martakov, P. V. Krivoshapkin // *Journal of Sol-Gel Science and Technology*. – 2018. – №.88. – P.6 – 12.
9. Martakov, I. S. Interaction of cellulose nanocrystals with titanium dioxide and peculiarities of hybrid structures formation / I. S. Martakov, M. A. Torloпов, V. I. Mikhaylov, E. F. Krivoshapkina, V. E. Silant'ev, P. V. Krivoshapkin // *Journal of Sol-Gel Science and Technology*. – 2018. – V.88. – P.13 – 21.
10. Mikhaylov, V. I. Detection and adsorption of Cr(VI) ions by Mesoporous Fe-Alumina Films / V. I. Mikhaylov, E. F. Krivoshapkina, A. L. Trigub, V. V. Stalugin, P. V. Krivoshapkin // *ACS Sustainable Chemistry and Engineering*. – 2018. – №.6(7). – P.9283 – 9292.

Патенты:

1. Кривошапки, П. В. Макропористый керамический материал с углеродным нановолокнистым покрытием и способ его получения / П. В. Кривошапки, Е. Ф. Кривошапкина, И. В. Мишаков, А. А. Ведягин // Патент РФ №2620437 от 04.04.2016.
2. Кривошапки, П. В. Железооксидные и железные микроразмерные трубки и способ их получения / П. В. Кривошапки, В. И. Михайлов, Е. Ф. Кривошапкина, М. А. Торлопов // Патент РФ № 2669315 от 27.04.2017.

**Диссертационный совет отмечает, что на основании выполненных соискателем исследований:**

**разработаны** новые теоретические положения химии взаимодействия наноразмерных оксидов металлов с целлюлозными, углеродными и керамическими функциональными материалами, раскрывающие физико-химические основы модификации и процессов наноструктурирования поверхности различной природы, установлена взаимосвязь структуры материалов с сорбционными, каталитическими и мембранными свойствами;

**разработан** общий экспериментальный подход к нанесению и закреплению наночастиц оксидов металлов на поверхности функциональных материалов, позволяющий выявить процессы и закономерности взаимодействия нанообъектов на границе раздела фаз;

**предложена** физико-химическая модель межчастичных взаимодействий наноразмерных объектов в бинарных системах: наноцеллюлоза-оксид металла или углеродное нановолокно-оксид металла, позволяющая прогнозировать наличие или отсутствие процессов агрегации частиц друг с другом и/или на поверхности функциональных материалов;

**установлена** зависимость между реакционной способностью целлюлозных или углеродных материалов с пришитыми функциональными группами и механизмом взаимодействия наноразмерных частиц оксидов металлов в водных дисперсиях и свойствами получаемых материалов;

**доказан** механизм химических превращений (трансформаций) углеродных и целлюлозных материалов с модифицированной поверхностью в условиях высокотемпературной обработки, приводящий к формированию нано- и микроразмерных волокон или трубок из оксидов алюминия, титана или железа комбинацией золь-гель и темплатного методов;

**предложены** оригинальные научные подходы, заключающиеся в направленной модификации поверхности кордиерита, позволяющие получать новые мембранные и мембранно-каталитические системы на основе макропористой керамики и мезопористых наноструктурированных металлоксидных и углеродных селективных слоев.

**Теоретическая значимость исследования обоснована тем, что**



**разработаны** физико-химические основы формирования наноструктурированных слоев ряда оксидов металлов на твердой поверхности в растворе, что позволит получать материалы с заданной структурой, морфологией и свойствами;

**установлены** механизмы межчастичного взаимодействия и процессов адсорбции на границе гетерогенной поверхности и разработаны подходы формирования гибридных и композиционных материалов, отличающихся своей морфологией и структурой, в зависимости от природы поверхности компонентов, вида прекурсора и состава среды;

**предложена** физико-химическая модель, позволяющая прогнозировать образование наноструктурированных металлоксидных слоев на поверхности целлюлозных, углеродных или керамических материалов;

**выявлены** физико-химические закономерности поведения гибридных систем на основе целлюлозы и углерода в процессе высокотемпературной обработки.

**Применительно к проблематике диссертации результативно (эффективно, то есть с получением обладающих научной новизной результатов)** получен комплекс **новых данных** о физико-химических и коллоидных свойствах для бинарных дисперсных систем на основе наночастиц оксидов металлов и нанокристаллов целлюлозы или углеродных нановолокон. Установлен значительный вклад в энергетические параметры межчастичного взаимодействия таких факторов, как морфология частиц и наличие структурной составляющей сил отталкивания, обусловленной особыми свойствами молекул растворителя в приграничных слоях.

**Предложена концепция** формирования наноструктурированных слоев оксидов металлов за счет регулирования химической природы поверхности, морфологии и электроповерхностных характеристик как самих материалов, так и частиц оксидов металлов.

**Разработан новый подход** к синтезу керамических и композиционных волокон на основе оксидов алюминия, титана и железа (III), основанный на сочетании золь-гель и темплатного методов в условиях высоких температур. Предложен механизм, описывающий формирование волокнистых или трубчатых форм в зависимости от состава дисперсионной среды, природы прекурсора и химической модификации полимера.

**Выявлены** физико-химические закономерности при получении мезопористых композиционных пленок и мембран на основе оксидов алюминия и железа (III) с толщиной 7 - 10 мкм, мономодальным размером пор и равномерным распределением наночастиц  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  в алюмооксидной матрице. Показана возможность регулирования текстурных характеристик, каталитических и оптических свойств мембран в зависимости от условий высокотемпературной обработки и варьирования состава материалов.

**Разработаны** физико-химические основы формирования углеродных наноструктур на поверхности углеродного или керамического субстрата за счет осаждения из газовой фазы на никелевом катализаторе, образующегося в результате восстановления наноструктурированной

никельоксидной поверхности. Установлены кинетические и концентрационные закономерности каталитического разложения углеводородов, позволяющие создать гидрофобные углерод-керамические мембраны для эффективного извлечения органических загрязнителей и биологических объектов из жидких и газовых потоков.

**Значение полученных результатов исследования для практики подтверждается тем, что** синтезированные в работе материалы имеют высокую практическую направленность и могут быть использованы в ряде важных промышленных процессов.

Частицы, волокна, слои мембран и пленки могут использоваться в качестве каталитически активных и сорбционных материалов для очистки водных и газовых потоков и выбросов (каталитическое разложение пероксида водорода, органических загрязнителей, конверсия монооксида углерода, сорбция соединений тяжелых металлов).

Керамические волокна перспективны для применения в качестве огнеупорных и футеровочных компонентов, теплоизоляторов, наполнения и армирования полимерных и керамических матриц.

Наноструктурированные слои и пленки с контролируемыми оптическими свойствами и текстурными характеристиками используются в качестве основных компонентов оптических и сенсорных устройств, также применяются в производстве мембранно-каталитических систем. Все разработанные методики могут быть масштабированы и внедрены в производство.

#### **Оценка достоверности результатов исследования выявила, что**

Результаты физических, физико-химических и структурных методов исследования получены на современном оборудовании мирового уровня, проходящем необходимые процедуры поверки и калибровки по современным сертифицированным методикам.

Синтез исследуемых материалов выполнен с применением сертифицированного оборудования, по апробированным в научной литературе методикам, исключая влияние случайных факторов на результаты. Полученные результаты проверены на их воспроизводимость.

Данные экспериментов, полученные в диссертационной работе, проверены на согласованность при использовании различных методов исследования, когда это было возможно. Полученные результаты согласуются с литературными данными в тех случаях, когда такое сравнение допустимо.

Для теории:

1. Теоретическая основа работы опирается на общепризнанные фундаментальные подходы, что обеспечивает надежность трактовки полученных результатов.
2. Теоретическое моделирование процессов взаимодействия осуществлено с применением общепринятых теорий и самосогласованных алгоритмов расчета, зарекомендовавших себя в научном мире.

3. Данные, полученные в диссертационной работе, согласуются с литературными данными других исследователей в части, где это сравнение возможно. Научно обосновано и аргументировано обобщение полученной информации.

**Выводы диссертации** обоснованы и не вызывают сомнения.

**Личный вклад соискателя** заключается в выборе направления, постановке целей и задач, разработке и осуществлении экспериментальных подходов, непосредственном проведении экспериментов, обработке, анализе и обобщении полученных результатов, написании статей и заявок на патенты. Часть экспериментов выполнена в рамках работы над диссертациями на соискание ученой степени кандидата химических наук В.И. Михайлова (2016 г. ИХС РАН, Диссертационный совет Д 002.107.01) и И.С. Мартакова (2017 г. ИХС РАН, Диссертационный совет Д 002.107.01), научным руководителем которых являлся автор. Ряд работ выполнен совместно с сотрудниками Института катализа им. Г.К. Борескова СО РАН и Института химии силикатов им. И.В. Гребенщикова РАН.

Диссертация охватывает основные вопросы поставленной научной проблемы и соответствует критерию внутреннего единства, что подтверждается наличием последовательного плана исследования, а также концептуальностью и взаимосвязью выводов. В диссертации П.В. Кривошапкина **успешно решена крупная научно-техническая проблема**, связанная с разработкой физико-химических основ взаимодействия и модификации поверхности функциональных материалов различной природы наноразмерными частицами оксидов металлов, а также разработкой методических подходов к синтезу новых композиционных материалов на их основе для решения актуальных задач очистки и катализа для целей промышленности.

Содержание и название диссертации соответствует паспорту специальности 02.00.04 – физическая химия в части: 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; п.5 Изучение физико-химических свойств систем при воздействии внешних полей, а также в экстремальных условиях высоких температур и давлений; п.8 Связь реакционной способности реагентов с их строением и условиями осуществления химической реакции; п.9 Физико-химические основы процессов химической технологии.

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

На заседании 16 октября 2019 года диссертационный совет принял решение присудить Кривошапкину Павлу Васильевичу ученую степень доктора химических наук по специальности 02.00.04 – физическая химия, химические науки.

При проведении тайного голосования диссертационный совет в количестве 16 человек, из них 15 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 - нет, ~~недействительных бюллетеней - 2.~~

Председатель  
диссертационного совета, д.х.н.



Шевченко Владимир Ярославович

Ученый секретарь  
диссертационного совета, к.х.н.

Масленникова Татьяна Петровна

16.10.2019 г.