

Протокол № 438
заседания диссертационного совета 24.2.288.04
от 21.09.2023

Состав диссертационного совета утвержден в количестве 17 человек. Присутствовали на заседании 16 человек.

Председатель: д. хим. наук, профессор Введенский Александр Викторович

Присутствовали: д. хим. наук, профессор Введенский Александр Викторович, д. хим. наук, доцент Козадеров Олег Александрович, д. хим. наук, профессор Семенов Виктор Николаевич, к. хим. наук, доцент Хохлова Оксана Николаевна, д. хим. наук, профессор Бобрешова Ольга Владимировна, д. хим. наук, профессор Бутырская Елена Васильевна, д. хим. наук, профессор Селеменев Владимир Федорович, д. хим. наук, профессор Семенова Галина Владимировна, д. хим. наук, профессор Шапошник Владимир Алексеевич, д. хим. наук, профессор Хохлов Владимир Юрьевич, д. хим. наук, доцент Кострюков Виктор Федорович, д. хим. наук, доцент Томина Елена Викторовна, д. хим. наук, доцент Козадерова Ольга Анатольевна, д. хим. наук, профессор Зарцын Илья Давидович, д. хим. наук, доцент Васильева Вера Ивановна, д. хим. наук, доцент Завражнов Александр Юрьевич.

Официальные оппоненты по диссертации:

Агафонов Александр Викторович, доктор химических наук, профессор, федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт химии растворов им. Г.А. Крестова РАН, научно-исследовательский отдел «Научные и технологические основы получения функциональных материалов и нанокompозитов», заведующий научно-исследовательским отделом – отсутствует по уважительной причине, положительный отзыв получен.

Баранчиков Александр Евгеньевич, кандидат химических наук, федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН (ИОНХ РАН), лаборатория синтеза функциональных материалов и переработки минерального сырья, ведущий научный сотрудник – присутствует.

Ведущая организация:

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Ивановский государственный химико-технологический университет», г. Иваново – положительный отзыв получен.

Слушали:

Защиту диссертационной работы Нестройной Ольги Владимировны «Синтез и свойства слоистых двойных гидроксидов, содержащих в структуре элементы триады железа» на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.1. Неорганическая химия.

Вопросы задали: д. хим. наук, доцент Завражнов А.Ю., д. хим. наук, профессор Шапошник В.А., д. хим. наук, профессор Бутырская Е.В., д. хим. наук, профессор Зарцын И.Д., д. хим. наук, профессор Кострюков В.Ф., д. хим. наук, профессор Введенский А.В.

В обсуждении диссертационной работы принял участие: д. хим. наук, доцент Завражнов А.Ю.

Постановили:

На основании протокола № 1 счетной комиссии считать, что диссертация Нестройной Ольги Владимировны отвечает всем требованиям, предъявляемым ВАК РФ к кандидатским диссертациям, а ее автор заслуживает присуждения степени кандидата химических наук по специальности 1.4.1. Неорганическая химия.

Результаты голосования: 16 – «за»; «против» – нет; недействительных бюллетеней – нет.

По результатам обсуждения работы принято следующее **заключение:**

ЗАКЛЮЧЕНИЕ ДИССЕРТАЦИОННОГО СОВЕТА 24.2.288.04, СОЗДАННОГО НА БАЗЕ ФЕДЕРАЛЬНОГО ГОСУДАРСТВЕННОГО БЮДЖЕТНОГО ОБРАЗОВАТЕЛЬНОГО УЧРЕЖДЕНИЯ ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ «ВОРОНЕЖСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ», МИНОБРНАУКИ РОССИИ, ПО ДИССЕРТАЦИИ НА СОИСКАНИЕ УЧЕНОЙ СТЕПЕНИ КАНДИДАТА НАУК

аттестационное дело № _____
решение диссертационного совета от 21.09.2023 г., № 438

О присуждении Нестройной Ольге Владимировне, гражданке Российской Федерации, ученой степени кандидата химических наук.

Диссертация «Синтез и свойства слоистых двойных гидроксидов, содержащих в структуре элементы триады железа» по специальности 1.4.1. Неорганическая химия принята к защите 04.07.2023 г. (протокол заседания № 433) диссертационным советом 24.2.288.04, созданным на базе федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Воронежский государственный университет», Минобрнауки России, 394018, г. Воронеж, Университетская пл., 1, приказ Минобрнауки России № 105/нк от 11.04.2012 г.

Соискатель Нестройная Ольга Владимировна, 26.06.1991 года рождения.

Работает ассистентом кафедры общей химии института фармации, химии и биологии федерального государственного автономного образовательного учреждения высшего образования «Белгородский государственный национальный исследовательский университет», Министерства науки и высшего образования Российской Федерации.

В 2016 г. окончила магистратуру федерального автономного образовательного учреждения высшего образования «Белгородский государственный национальный исследовательский университет».

В 2020 г. соискатель окончила очную аспирантуру федерального автономного образовательного учреждения высшего образования «Белгородский государственный национальный исследовательский университет».

Диссертация выполнена на кафедре общей химии института фармации, химии и биологии федерального государственного автономного образовательного учреждения высшего образования «Белгородский государственный национальный исследовательский университет» Министерства науки и высшего образования Российской Федерации.

Научный руководитель – доктор химических наук, профессор, Лебедева Ольга Евгеньевна, федеральное государственное автономное образовательное учреждение

высшего образования «Белгородский государственный национальный исследовательский университет», институт фармации, химии и биологии, кафедра общей химии, профессор.

Официальные оппоненты:

Агафонов Александр Викторович, доктор химических наук, профессор, федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт химии растворов им. Г.А. Крестова РАН, научно-исследовательский отдел «Научные и технологические основы получения функциональных материалов и нанокompозитов», заведующий научно-исследовательским отделом.

Баранчиков Александр Евгеньевич, кандидат химических наук, федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН (ИОНХ РАН), лаборатория синтеза функциональных материалов и переработки минерального сырья, ведущий научный сотрудник.

дали положительные отзывы на диссертацию.

Ведущая организация федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Ивановский государственный химико-технологический университет», г. Иваново, в своем положительном отзыве, подписанном Макаровым Сергеем Васильевичем, доктором химических наук, профессором, кафедра технологии пищевых продуктов и биотехнологии, заведующий, указала, что по тематике, предмету и методам исследования диссертационная работа О.В. Нестройной соответствует паспорту специальности 1.4.1. Неорганическая химия по направлениям исследования п.2 «Дизайн и синтез новых неорганических соединений и особо чистых веществ с заданными свойствами» и п.5 «Взаимосвязь между составом, строением и свойствами неорганических соединений, Неорганические наноструктурированные материалы». В работе решена важная научная задача – получены новые неорганические материалы, обладающие ценными свойствами, и сделаны обоснованные выводы о влиянии структуры этих материалов на их свойства. Диссертационная работа полностью соответствует требованиям п. 9-11, 13, 14 «Положения о порядке присуждения ученых степеней», утвержденного Постановлением Правительства РФ № 842 от 24.09.2013 г. «О порядке присуждения ученых степеней», а О.В. Нестройная заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.1. Неорганическая химия.

Соискатель имеет 18 опубликованных работ, в том числе по теме диссертации опубликовано 18 работ, из них в рецензируемых научных изданиях опубликовано 8 работ. Работы посвящены изучению условий синтеза, свойств и применения слоистых двойных гидроксидов, содержащих в структуре элементы триады железа. Основные результаты работы доложены на 10 Международных и Всероссийских конференциях. В диссертации Нестройной О.В. отсутствуют недостоверные сведения об опубликованных соискателем работах, в которых изложены основные научные результаты диссертации. Авторский вклад составляет 95 %, общий объем научных изданий по теме диссертации – 5,50 п.л.

Наиболее значительные работы по теме диссертации:

1. Ryltsova I.G. Synthesis and characterization of layered double hydroxides containing nickel in unstable oxidation state +3 in cationic sites / Ryltsova I.G., Nestroinaya O.V., Lebedeva O.E., Schroeter F., Roessner F. // Journal of Solid State Chemistry. – 2018. – Vol. 265. – P. 332-338.

2. Нестройная О.В. Синтез и термические превращения мультикомпонентных слоистых двойных гидроксидов MgCo/AlFe со структурой гидроталькита / Нестройная О.В., Рыльцова И.Г., Лебедева О.Е., Уралбеков Б.М., Пономаренко О.И. // Журнал общей химии. – 2017. – Т. 87. - № 2. – С. 181– 185.

3. Нестройная О.В. Влияние метода синтеза слоистых двойных гидроксидов на их фазовый состав и магнетизм / Нестройная О.В., Рыльцова И.Г., Япрынецев М.Н., Лебедева О.Е. // Неорганические материалы. – 2020. – Т. 56, № 7. – С. 788–795.

На диссертацию и автореферат поступило 4 отзыва: 1) Алехина Марина Борисовна, доктор химических наук, профессор, федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева», кафедра технологии неорганических веществ и электрохимических процессов, профессор; 2) Бельчинская Лариса Ивановна, доктор химических наук, профессор, и Новикова Людмила Анатольевна, кандидат химических наук, доцент, федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Воронежский государственный лесотехнический университет им. Г.Ф. Морозова», кафедра химии; 3) Любушкин Роман Александрович, кандидат химических наук, федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Белгородский государственный технологический университет им. В.Г. Шухова», химико-технологический институт, кафедра прикладной химии, доцент; 4) Пономарева Ольга Александровна, кандидат химических наук, доцент, федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова», химический факультет, кафедра физической химии, лаборатория адсорбции и катализа, ведущий научный сотрудник.

Все отзывы положительные, в них отмечается актуальность работы, научная новизна, теоретическая и практическая значимость, а также достоверность результатов. Замечания носят частный характер и определяют перспективу дальнейших исследований в предложенном диссертантом направлении.

Выбор официальных оппонентов и ведущей организации обосновывается наличием публикаций в соответствующей сфере исследования и способностью определить научную и практическую ценность диссертации.

Диссертационный совет отмечает, что на основании выполненных соискателем исследований:

- **разработаны** методики синтеза новых соединений класса слоистых двойных гидроксидов $Mg_6(Al+Ni)_2(OH)_{16}(CO_3) \cdot mH_2O$, содержащих катион Ni^{3+} , и $(Mg+Co)_6(Al+Fe)_2(OH)_{16}(NO_3)_2 \cdot mH_2O$, в состав которых входят одновременно ионы Co^{2+} и Fe^{3+} ;

- **предложена** схема взаимодействия диоксида углерода с водородом в присутствии никелевых катализаторов, полученных из никельсодержащих слоистых двойных гидроксидов;

- **доказано** влияние метода синтеза, условий получения и состава никельсодержащих и кобальт-железосодержащих слоистых двойных гидроксидов на кристалличность образцов, термическую стабильность, морфологию частиц, каталитические, магнитные и сорбционные свойства;

- **введены** представления о природе магнитных свойств железо-кобальтсодержащих образцов слоистых двойных гидроксидов: в результате образования фазы феррита кобальта и формирования композитов слоистого двойного гидроксида и феррита кобальта материалы приобретают ферромагнитные свойства.

Теоретическая значимость исследования обоснована тем, что:

- **доказано**, что в структуре слоистых двойных гидроксидов происходит стабилизация никеля со степенью окисления +3.

- **применительно к проблематике диссертации эффективно использован** комплекс современных физико-химических методов исследования: рентгенофазовый

анализ, сканирующая электронная микроскопия, совмещенная с энергодисперсионным анализом, просвечивающая электронная микроскопия, ИК-Фурье спектроскопия, рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия, термогравиметрия, вибрационная магнитометрия;

- **изложены** полученные в ходе работы данные о структуре, параметрах кристаллической решетки, термической стабильности, окислительно-восстановительных свойствах слоистых двойных гидроксидов, содержащих катионы никеля Ni^{+3} , либо катионы Co^{+2} , присутствующие совместно с Fe^{+3} ;

- **раскрыты** особенности влияния анионного состава кобальт-железосодержащих слоистых гидроксидов на формирование фазы кобальт-железной шпинели и генерирование магнитных свойств образцов;

- **изучены** термические превращения никельсодержащих и кобальт-железосодержащих слоистых двойных гидроксидов, их поведение в цикле дегидратации-регидратации и в процессе восстановления водородом.

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

- для реакции гидрирования диоксида углерода до метана **разработаны и предложены** перспективные катализаторы, получаемые на основе никельсодержащих слоистых двойных гидроксидов и обеспечивающие высокую степень селективности по метану, равную 99,5% при 70%-ой конверсии CO_2 ;

- **показано**, что для получения образцов с высокой кристаллическостью (правильные гексагональные пластинки размером 100-130 нм в поперечнике) гидротермальный синтез слоистых двойных гидроксидов обладает преимуществом по сравнению с соосаждением и микроволновой обработкой;

- **определены** условия и этапы восстановления водородом никельсодержащих слоистых двойных гидроксидов, позволяющие направленно управлять этим процессом;

- на основе **представленных** экспериментальных данных по кинетике и равновесию адсорбции красителя Конго красного выбраны составы магнитных сорбентов, представляющих интерес для использования в процессах очистки воды от анионных загрязнителей, и методики их синтеза;

- результаты работы **внедрены** в учебный процесс и используются на лабораторных занятиях по дисциплине Химическое материаловедение для студентов бакалавриата по направлению 04.03.01 Химия.

Оценка достоверности результатов исследования выявила:

- работа выполнена с использованием комплекса физико-химических методов исследования на современном научном оборудовании;

- результаты исследований, полученные различными методами, согласуются между собой и не противоречат результатам аналогичных исследований, представленных в научной литературе.

Личный вклад соискателя состоит в:

- анализе литературных данных по теме исследования и формулировке цели и задач диссертационной работы (совместно с научным руководителем);

- подборе оптимальных условий, синтезе слоистых двойных гидроксидов, исследовании их состава, структуры, морфологии и свойств;

- обработке, анализе и интерпретации полученных результатов;

- формулировании выводов, формулировке положений, выносимых на защиту (совместно с научным руководителем);

- подготовке публикаций по результатам исследования.

В ходе защиты диссертации были высказаны следующие критические замечания и заданы вопросы: 1) Слайд 7. Слева приведен пример типичной дифрактограммы. Дифрактограммы 1, 2, 3, 4 – если они отличаются, то, по-вашему, чем? Вы считаете, что изменение интенсивности рефлекса соответствует изменению кристалличности? Не может ли это свидетельствовать о том, что меняется текстура образца? 2) В докладе и работе постоянно звучит «валентное состояние», «валентность никеля», в выводах речь идет о заряде. Как правильно сказать? о чем идет речь? 3) 11 слайд, пожалуйста. Одно из применений полученных Вами СДГ – реакция гидрирования CO_2 . Прошу пояснить следующее: по реакции получается метан, который используется в качестве топлива и для получения водорода, который, в свою очередь, используется для получения аммиака - главного удобрения. Получается, что Вы расходуете водород, а затем его снова будут получать. В промышленности используется реакция гидрирования CO_2 ? 4) Последний слайд покажите, пожалуйста, изотермы. В автореферате показано, что с ростом температуры сорбция увеличивается, обычно наоборот. Как Вы объясняете изменение адсорбции с ростом температуры? И как объясняете такой сложный вид изотермы? Многослойная адсорбция может быть? 5) На слайде приведены кривые намагниченности. Скажите, пожалуйста, к какой группе магнитных материалов относятся Ваши материалы? 6) В автореферате написано, что после дегидратации происходит процесс регидратации. Вы называете это «эффектом памяти». Насколько корректно использование этого термина? Или необходимо просто говорить, что это просто обратимость процесса гидратации? «Эффект памяти» - это другое. 7) Ваши СДГ - это основные соли. В каких пределах в Вашей работе изменялось соотношение гидроксильной и карбонатной групп? Иначе говоря, какая область гомогенности по разрезу гидроксил-карбонат? Какое их соотношение при фиксированном заряде никеля, например, +2? 8) Каким образом получали Ni^{+3} ? Просто на воздухе? Не пытались ли варьировать силу окислителя, концентрацию чтобы варьировать соотношение $\text{Ni}^{+3}/\text{Ni}^{+2}$? 9) У Вас все заряды полученных соединений являются целочисленными. Но в таких соединениях образуются общие электронные орбитали, и заряды смещаются к более электроотрицательным атомам, и все всегда являются дробными. Единственным экспериментальным методом, позволяющим это определить, является рентгеновская адсорбционная спектроскопия. Как Вы рассматриваете - это дробные заряды или целые? 10) Что можете сказать о доверительных интервалах на графиках слайда 12? Имеются ли там перегибы или это просто прямая линия? Статистическую обработку делали? Каков доверительный интервал? 11) Содержание катионов в формулах Вы приводите с точностью менее 0,01%. Как обеспечена такая точность? 12) Где находят применение СДГ?

Соискатель Нестройная О.В. ответила на задаваемые ей в ходе заседания вопросы и привела собственную аргументацию: 1) Они отличаются по интенсивности первого рефлекса, в частности, с увеличением содержания никеля интенсивность падает. Вариант изменения текстуры не рассматривался, хотя это, в принципе, возможно; 2) Наверное, заряд, положительный. Степень окисления. 3) Каталитическую активность я изучала в Германии. Институт имеет очень много проектов с промышленностью. В проекте с моим участием разрабатывали катализаторы для промышленности; 4) Мы находимся в процессе изучения адсорбционных свойств, процесс и механизм достаточно сложный. Мы можем предположить, что идет хемосорбция, но доказать на данном этапе этого не можем. Для СДГ такой вид изотерм может быть объяснен перегруппировкой и переориентацией Конго красного в межплоскостном пространстве. Многослойная

адсорбция тоже может быть. Адсорбция может быть как на поверхности, так и может протекать диффузия внутрь пор; 5) Ферромагнетики. Магнитомягкие. Значение намагниченности достаточно маленькое. Для гистерезиса считали; 6) Согласно, что это не совсем правильный термин, но он используется и в Российской, и в иностранной литературе именно применительно к процессу дегидратации–регидратации. Мы его берем в кавычки; 7) При синтезе мы берем соотношение 1 к 8, потому что в формулах соотношение 2 к 16. Это зависит от соотношения двухвалентного и трехвалентного металлов; 8) Никель +3 получали обработкой гипохлоритом натрия на воздухе. Варьировать условия не пытались, т.к. не ставилась задача варьировать соотношение Ni^{+3}/Ni^{+2} , а ставилась задача варьировать никель относительно алюминия; 9) Определение заряда никеля проводили методом EXAFS. Делали не мы, но по полученному результату никель, предположительно, не находится в степени окисления +3, а находится в степени окисления 2,6. Дробные заряды мы допускаем; 10) Прогиб на графиках есть. 11) Согласно с замечанием, точность завышена; 12) СДГ используют в качестве прекурсоров в различных реакциях, в качестве доставки лекарственных препаратов для пролонгированного действия и еще в последнее время получают катодные материалы на основе СДГ.

На заседании 21.09.2023 г. диссертационный совет принял решение: за решение научной задачи, заключающейся в синтезе новых никельсодержащих и железокобальтсодержащих слоистых двойных гидроксидов и изучении их структуры и окислительно-восстановительных, каталитических и сорбционных свойств, имеющей значение для развития неорганической химии, присудить Нестройной О.В. ученую степень кандидата химических наук.

При проведении тайного голосования диссертационный совет в количестве 16 человек, из них 5 докторов наук по специальности рассматриваемой диссертации, участвовавших в заседании, из 17 человек, входящих в состав совета, проголосовали: «за» – 16, «против» – нет, недействительных бюллетеней – нет.

Председатель
диссертационного совета

Ученый секретарь
диссертационного совета

21.09.2023 г.



Введенский Александр Викторович

Хохлова Оксана Николаевна