

ЗАКЛЮЧЕНИЕ ДИССЕРТАЦИОННОГО СОВЕТА 24.2.326.05,
СОЗДАННОГО НА БАЗЕ ФЕДЕРАЛЬНОГО ГОСУДАРСТВЕННОГО
БЮДЖЕТНОГО ОБРАЗОВАТЕЛЬНОГО УЧРЕЖДЕНИЯ ВЫСШЕГО
ОБРАЗОВАНИЯ «МИРЭА – РОССИЙСКИЙ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЙ
УНИВЕРСИТЕТ» МИНИСТЕРСТВА НАУКИ И ВЫСШЕГО
ОБРАЗОВАНИЯ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ ПО ДИССЕРТАЦИИ НА
СОИСКАНИЕ УЧЕНОЙ СТЕПЕНИ КАНДИДАТА ХИМИЧЕСКИХ НАУК

аттестационное дело № _____

решение диссертационного совета от 20 ноября 2024 г. № 114

О присуждении Соколову Илье Евгеньевичу, гражданину Российской Федерации, ученой степени кандидата химических наук.

Диссертационная работа **«Синтез наноразмерных сложных оксидов с использованием сверхкритического флюида CO₂»** по специальности 1.4.1. Неорганическая химия (химические науки), принята к защите 17 сентября 2024 г. (протокол заседания № 109), диссертационным советом 24.2.326.05, созданном на базе Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «МИРЭА – Российский технологический университет» Министерства науки и высшего образования Российской Федерации (119454, Москва, проспект Вернадского, д. 78, приказ о создании диссертационного совета от 14.07.2016 № 931/нк, адрес официального сайта – www.mirea.ru).

Соискатель Соколов Илья Евгеньевич 02 января 1993 г.р. В 2016 г. соискатель окончил магистратуру Московского технологического университета, получив диплом магистра по направлению подготовки 04.04.01 «Химия». В том же году он поступил в очную аспирантуру по направлению подготовки 04.06.01 «Химические науки» на кафедру «Химии и технологии редких элементов имени К.А. Большакова» Института тонких химических технологий имени М.В. Ломоносова федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «МИРЭА –

Российский технологический университет» Министерства науки и высшего образования Российской Федерации. Аспирантуру закончил в 2020 году.

В настоящее время работает в Центре коллективного пользования «Инструментальный химический анализ и комплексное исследование веществ и материалов» ФГБОУ ВО «МИРЭА - Российский технологический университет» в должности инженера.

Диссертационная работа выполнена в федеральном государственном бюджетном образовательном учреждении высшего образования «МИРЭА – Российский технологический университет» Министерства науки и высшего образования Российской Федерации на кафедре химии и технологии редких элементов имени Большакова К.А. Института тонких химических технологий имени М.В. Ломоносова.

Научный руководитель:

Фомичев Валерий Вячеславович – доктор химических наук, профессор кафедры химии и технологии редких элементов имени К.А. Большакова Института тонких химических технологий имени М.В. Ломоносова федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «МИРЭА – Российский технологический университет» Министерства науки и высшего образования Российской Федерации.

Официальные оппоненты:

1. Лазоряк Богдан Иосипович – доктор химических наук, профессор, заведующий лабораторией функциональных материалов кафедры химической технологии и новых материалов химического факультета Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова»;

2. Дышин Алексей Александрович – кандидат химических наук, научный сотрудник лаборатории 1-2 «ЯМР-спектроскопия и численные методы исследования жидких систем» Научно-исследовательского отдела 1 «Развитие подходов и методов физической химии в исследовании

многокомпонентных супрамолекулярных, молекулярных и ион-молекулярных систем как перспективных материалов» Федерального государственного бюджетного учреждения науки «Институт химии растворов им. Г.А. Крестова» Российской академии наук, 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 отзыве, подписанном заведующим Лабораторией «Сверхкритических флюидных технологий» ИОНХ РАН, кандидатом химических наук Паренаго Ольгой Олеговной, и утвержденном директором Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института общей и неорганической химии им Н.С. Курнакова Российской академии наук (ИОНХ РАН), член-корреспондентом РАН Ивановым Владимиром Константиновичем, указала, что диссертационная работа Соколова И.Е. «Синтез наноразмерных сложных оксидов с использованием сверхкритического флюида CO_2 » является завершенной квалификационной научной работой, в которой автором решена актуальная научная задача, связанная с разработкой физико-химических основ и демонстрацией эффективности способа получения наноразмерных сложных оксидов переходных элементов с использованием сверхкритических флюидных технологий (флюид CO_2).

Научные положения диссертации соответствуют паспорту специальности 1.4.1. Неорганическая химия в соответствии с формуляром специальности в направлениях исследований по следующим пунктам: п. 2 - Дизайн и синтез новых неорганических соединений и особо чистых веществ с заданными свойствами.; п. 4 - Реакционная способность неорганических соединений в различных агрегатных состояниях и экстремальных условиях; п. 5 - Взаимосвязь между составом, строением и свойствами неорганических соединений. Неорганические наноструктурированные материалы.

Диссертационная работа Соколова И.Е. «Синтез наноразмерных сложных оксидов с использованием сверхкритического флюида CO_2 » является завершенной научно-квалификационной работой, в которой автором решена актуальная научная задача, связанная с разработкой физико-химических основ и демонстрацией эффективности способа получения наноразмерных сложных оксидов переходных элементов с использованием сверхкритических флюидных технологий (флюид CO_2).

По научной новизне, актуальности, уровню и объему проведенных исследований, теоретической и практической значимости, достоверности полученных результатов диссертационная работа соответствует требованиям п. 9-14 «Положения о порядке присуждения ученых степеней» ВАК РФ, утвержденного Постановлением Правительства РФ от 24 сентября 2013 года №842 (в действующей редакции), предъявляемым к диссертациям на соискание ученой степени кандидата наук, а ее автор, Соколов Илья Евгеньевич, заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.1. Неорганическая химия.

Соискатель имеет 12 опубликованных работ, в том числе по теме диссертации опубликовано 3 работы, из них 3 в рецензируемых научных изданиях, входящих в список рекомендуемых Высшей аттестационной комиссией (ВАК РФ) для защиты диссертаций и базу данных Scopus. Основные положения диссертации также представлены на 9 всероссийских и международных конференциях.

Наиболее значимые научные работы по теме диссертации:

- 1 Sokolov I.E., Efremova E.I., Boeva N.M, Kumskov A.S., Fomichev V.V. Production of single-domain powders of europium iron garnet using supercritical fluid technology // J. Magn. Magn. Mater. 2022. V. 555. P. 169372.
- 2 Соколов И.Е., Фомичев В.В., Закалюкин Р.М., Копылова Е.В., Кумсков А.С, Можиль Р.Н., Ионов А.М. Синтез в сверхкритическом флюиде CO_2 наноразмерных диоксида циркония, оксида кобальта и фаз на их основе //

Известия высших учебных заведений. Серия «Химия и химическая технология». 2021. Т. 64. №. 5. С. 35–43.

- 3 Sokolov I.E., Efremova E.I., Boeva N.M. et al. Analysis of the Stages of Yittrum Iron Garnet Formation from a Precursor Obtained by the Supercritical Antisolvent CO₂ Precipitation Technique // Russ. J. Phys. Chem. B 15. 2021. P. 1126–1134.

Все научные работы относятся к фундаментальным теоретическим и экспериментальным исследованиям в области разработки физико-химических основ и демонстрации эффективности способа получения наноразмерных сложных оксидов переходных элементов с использованием сверхкритических флюидных технологий (флюид CO₂). Работы выполнены в соавторстве. Вклад соискателя в постановку задач, разработку методики исследований, выполнение экспериментальных исследований и обсуждение полученных результатов составляет около 80%. Общий объем публикаций составляет 23 страницы.

На диссертацию и автореферат поступило 4 отзыва, все положительные. В отзывах:

1) **Фёдорова Павла Павловича**, д.х.н., профессора, главного научного сотрудника Федерального государственного бюджетного учреждения Федерального исследовательского центра «Институт общей физики им. А.М. Прохорова Российской академии наук». Замечания:

– Рисунок 1 плохо читаем. Расчет фазовых диаграмм – очень серьёзное дело, которое требует более детального описания процесса и полученных результатов.

– Не понятно, что такое «энтропийный расчет» (с. 13).

– Недостатком является использование в тексте сокращений до того, как приведена их расшифровка.

– Соискатель отказывается от использования устоявшегося термина «прекурсор». В данном случае борьба за чистоту русского языка не выглядит удачной.

2) **Фролова Евгения Игоревича**, к.х.н., заведующего кафедрой «Производство строительных материалов, изделий и конструкций» Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Самарский государственный технический университет». Замечания:

– Почему для синтеза ЖЕГ, где у атома железа степень окисления (+3), использовали лактат железа (II), а не ацетат железа (III), как для ЖИГ?

– Зачем проводился излишний эксперимент по отжигу при 1000°C, когда по данным РФА (рис. 2) и полученным результатам кривой ТГ-ДСК (рис. 4), где экзотермический пик при 750,8°C соотнесен с получением уже итогового кристаллического ЖИГ из аморфного?

– По экспериментальным результатам ясно преимущество в понижении температуры для получения кристаллического продукта использованным методом синтеза. Но осталось не ясным, почему при энтропийном расчете по двум схемам для рассматриваемого метода синтеза брали только уравнение (2) без учета процессов, проходящих до температуры 275°C и реакций (1), (3), приведенных на стр. 12 автореферата?

– Не понятно, с каким механизмом связано уменьшение среднего размера частиц при изменении следующих параметров: увеличении температуры, концентрации исходного раствора и скорости подачи раствора (путем увеличения диаметра сопла)?

– Таблица 1 оформлена небрежно, в частности, заполнения информации об образцах в первом столбце, описывая разные их параметры (температуру, давление и т.д.), а также есть несогласование приведенных данных в таблице и текстом, описывающим результаты, чуть выше таблицы:

а) текст над таблицей «..., значение H_c растет с уменьшением размера зерна до 33 нм, ...», строки в таблице №8 ($d = 44$ нм; $H_c = 91,1$ Ое) и №5 ($d = 39$ нм; $H_c = 47,0$ Ое), показывают обратную картину;

б) текст над таблицей «..., затем падает с дальнейшим уменьшением зерна до 21 нм.», а по строкам №2 ($d = 27$ нм; $H_c = 52,3$ Ое) и №3 ($d = 21$ нм; $H_c = 87,7$ Ое) в таблице, значение возрастает.

– Есть понимание в ограниченности объема автореферата, но возможно проще не давать иллюстрации вообще, чем приводить их в неразборчивом виде, речь о рис. 7 и рис. 8.

– Расположение точек на рис. 10 носит хаотичный вид, т.е. нет привязки для серии образцов к точкам по осям, возникает вопрос – каким образом получены значения?

– На рис. 10а не приведены кривые конверсии для образцов сравнения.

– Вызывает сомнение обозначенный диапазон соотношений активной фазы CoO-ZrO_2 , т.к. после анализа рис. 10 учитываются результаты по конверсии и производительности: более оптимальное соотношение лежит в диапазоне 15-18 масс.% или как расширенная альтернатива 15-21 масс.%?

– В выводе №1 приводится упоминание о теоретических расчетах бинарной фазовой диаграммы для системы $\text{CO}_2\text{-MeOH}$, речи о которой не было в главе 2.

3) **Хайкиной Елены Григорьевны**, д.х.н., профессора, главного научного сотрудника лаборатории оксидных систем Федерального государственного бюджетного учреждения науки Байкальского института природопользования Сибирского отделения Российской академии наук. Замечания:

– Желательно было наряду с перечислением применяемых в работе методов исследования (стр. 6) привести сведения и об использованной аппаратуре.

– Не ясно, по какой причине при синтезе $\text{Y}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ и $\text{Eu}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ в качестве исходных веществ использовались разные соли железа: $\text{Fe}(\text{OAc})_3$ в первом случае и $\text{Fe}(\text{Lac})_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ во втором (стр. 9).

– В работе многократно подчеркивается, что использовался свежеприготовленный предшественник (в автореферате это словосочетание

употребляется 11 раз, на стр. 11 – 7 раз). По-видимому, такому состоянию образца диссертант придает особое значение. В течение какого времени после получения данные образцы могут рассматриваться как свежеприготовленные? Меняется ли фазовый состав и/или активность препарата после длительной выдержки на воздухе или это происходит только в результате высокотемпературного отжига?

– На стр. 20 (Выводы, пункт 1) указывается, что диссертантом «были теоретически рассчитаны бинарные фазовые диаграммы систем CO_2 -ДМСО, CO_2 -MeCN и CO_2 -MeOH ...». Учитывая сложный состав компонентов, конкретнее, на мой взгляд, использовать термин «квазибинарные системы».

4) **Серёжкина Виктора Николаевича**, д.х.н., профессора кафедры неорганической химии химического факультета Самарского национального исследовательского университета имени академика С.П. Королева. Замечания:

– Диссертант не охарактеризовал точность оценки удельной площади поверхности (S) изученных образцов. При этом в одних случаях он почему-то указывает S с точностью до одной тысячной $\text{м}^2/\text{г}$ (например, 39,103 $\text{м}^2/\text{г}$ на стр. 14 реферата) а в других – с точностью до одного $\text{м}^2/\text{г}$ (например, 18 $\text{м}^2/\text{г}$ на стр. 19).

Во всех отзывах указано, что диссертационная работа соответствует требованиям п. 9-14 «Положения о порядке присуждения ученых степеней» ВАК РФ, утвержденного Постановлением Правительства РФ от 24 сентября 2013 года №842 (в действующей редакции), предъявляемым к диссертациям на соискание ученой степени кандидата наук, а ее автор, Соколов Илья Евгеньевич, заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.1 Неорганическая химия.

Выбор официальных оппонентов и ведущей организации обоснован тем, что в ведущей организации проводятся исследования по смежному направлению, а выбранные оппоненты являются экспертами, активно работающими в области неорганической химии, в разделах, близких к тематике диссертации.

Диссертационный совет отмечает, что на основании выполненных соискателем исследований:

С использованием сверхкритических флюидных технологий (метода SAS)

разработаны физико-химические основы синтеза наноразмерных сложных оксидов переходных элементов: ферритов со структурой граната и композитов на основе твердых растворов CoO-ZrO_2 ;

впервые количественно охарактеризовано влияние размерного фактора на магнитные свойства сложных оксидов. Показана возможность получения магнетиков доменного размера с максимальными функциональными параметрами;

получен стабилизированный оксидом кобальта (II) наноразмерный композит – твердый раствор тетрагональной полиморфной модификации диоксида циркония и оксида кобальта (II) с включением оксида кобальта (II, III) в качестве второй фазы, снижающий температуру разложения оксида азота (I) по сравнению с известными катализаторами, полученными традиционными методами;

результаты изложены в традиционной терминологии.

Теоретическая значимость исследования обоснована тем, что:

на основании данных, полученных в результате разработки физико-химических основ процессов формирования наноразмерных сложных оксидов и их предшественников, полученных методом SAS, впервые **установлено**, что при синтезе сложных оксидов из неорганических солей на начальной стадии процесса образуется непрерывный ряд рентгеноаморфных твердых растворов исходных компонентов, а после их отжига при температурах до 450°C – рентгеноаморфных твердых растворов соответствующих оксидов во всем интервале концентраций;

обнаружено, что конечные температуры синтеза наноразмерных сложных оксидов переходных элементов с применением СКФ технологии на $450-600^\circ\text{C}$ ниже температур твердофазного синтеза компактного материала из оксидов;

количественно **определен** критический размер перехода в однодоменное магнитное состояние для сложного оксида со структурой граната $\text{Eu}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$;

установлено, что внедрение оксида кобальта (II) в структуру наноразмерного диоксида циркония позволяет стабилизировать метастабильную тетрагональную полиморфную модификацию, а иммобилизованный на наночастице оксид кобальта (II, III) снижает температуру разложения оксида азота (I) по сравнению с наноразмерными ортоферритом лантана или оксидом кобальта (II, III).

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

разработана методика получения наноразмерных сложных оксидов переходных элементов с заданной морфологией с использованием СК- CO_2 и неорганических солей переходных элементов в качестве исходных компонентов; на основе исследованных систем могут быть **получены** высококачественные предшественники в производстве нанокерамики;

разработан и апробирован метод прямого определения критического размера магнитного домена в сложных оксидах со структурой граната, в результате которого **получены** магнитные материалы с высокими магнитными характеристиками; **продемонстрирован** материал на основе оксида кобальта и диоксида циркония, который показывает лучшую каталитическую активность в реакции оксида азота (I) по сравнению с существующими катализаторами.

Оценка достоверности результатов исследования выявила:

для экспериментальных работ: работа выполнена на высоком теоретическом и экспериментальном уровне, достоверность результатов не вызывает сомнений. Обоснованность полученных результатов обусловлена применением современных физико-химических методов исследования, таких, как ИК спектроскопия, рентгенофазовый анализ, рентгенфотоэлектронная спектроскопия, просвечивающая электронная микроскопия, синхронный

термический анализ, масс-спектрометрия с индуктивно-связной плазмой и анализ удельной поверхности БЭТ, газовая хроматография. Экспериментальные результаты получены на сертифицированном оборудовании, установлена их воспроизводимость;

теория построена на известных, проверяемых данных и фактах, согласуется с опубликованными данными по теме диссертации;

идея базируется на анализе современной литературы и собственных экспериментальных результатах;

установлено соответствие авторских результатов с ожидаемыми согласно анализу независимых источников по родственным тематикам;

использованы современные методы сбора и обработки литературных данных.

Все это позволяет считать полученные результаты **достоверными**.

Личный вклад соискателя состоит в:

непосредственном участии соискателя на всех этапах диссертационного исследования – в поиске и анализе научной литературы, в постановке задач целей исследования, планировании и проведении экспериментов, в обработке и интерпретации результатов, формировании выводов, подготовке и проведении докладов на конференциях и написании научных публикаций.

В ходе защиты диссертации критических замечаний высказано не было.

Диссертационный совет постановил, что диссертационная работа Соколова Ильи Евгеньевича является законченной научно-квалификационной работой в области неорганической химии, имеет очевидную научную новизну и практическую значимость, соответствует паспорту специальности 1.4.1. Неорганическая химия (п. 2, 4, 5) и отвечает требованиям п. 9-14 «Положения о порядке присуждения ученых степеней» ВАК РФ, утвержденного Постановлением Правительства РФ от 24 сентября 2013 года № 842 (в действующей редакции), предъявляемым к кандидатским диссертациям, а её автор, Соколов Илья Евгеньевич, является высококвалифицированным специалистом и заслуживает присуждения ученой степени кандидата

химических наук по специальности 1.4.1. Неорганическая химия (химические науки).

На заседании 20 ноября 2024 г. диссертационный совет принял решение присудить Соколову Илье Евгеньевичу ученую степень кандидата химических наук по научной специальности 1.4.1. Неорганическая химия (химические науки) за решение актуальной научно-технической задачи по разработке физико-химических основ и демонстрации эффективности способа получения наноразмерных сложных оксидов переходных элементов с использованием сверхкритических флюидных технологий, которая вносит существенный вклад в развитие теории и практики современного применения метода SAS для формирования наноразмерных сложных оксидов и их предшественников, а также в установлении зависимости некоторых функциональных свойств полученных материалов от параметров процесса.

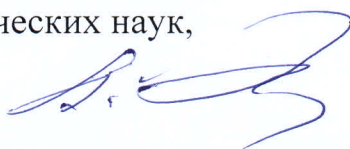
При проведении тайного голосования диссертационный совет в количестве 22 человек, из них 7 докторов наук по специальности 1.4.1. Неорганическая химия (химические науки), участвовавших в заседании, из 28 человек, входящих в состав совета, проголосовали: за присуждение ученой степени «за» – 21, «против» присуждения ученой степени – 1.

Председатель

диссертационного совета

доктор химических наук,

профессор



Ищенко Анатолий Александрович

Ученый секретарь

диссертационного совета,

кандидат химических наук



Путин Алексей Юрьевич

21.11.2024 г.