

ЗАКЛЮЧЕНИЕ ДИССЕРТАЦИОННОГО СОВЕТА 24.2.383.02, СОЗДАННОГО
НА БАЗЕ ФЕДЕРАЛЬНОГО ГОСУДАРСТВЕННОГО БЮДЖЕТНОГО
ОБРАЗОВАТЕЛЬНОГО УЧРЕЖДЕНИЯ ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ «САНКТ-
ПЕТЕРБУРГСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЙ ИНСТИТУТ
(ТЕХНИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ)» МИНИСТЕРСТВА НАУКИ И ВЫСШЕГО
ОБРАЗОВАНИЯ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ, ПО ДИССЕРТАЦИИ НА
СОИСКАНИЕ УЧЕНОЙ СТЕПЕНИ КАНДИДАТА ХИМИЧЕСКИХ НАУК

Аттестационное дело № _____

Решение диссертационного совета от 22.06.2022 г. № 15

О присуждении Мартинсону Кириллу Дмитриевичу, гражданину РФ, ученой степени кандидата химических наук.

Диссертация «Синтез и функциональные свойства многокомпонентных феррит-шпинелей и ортоферритов редкоземельных элементов» по специальностям 1.4.4. Физическая химия и 1.4.15. Химия твердого тела принята к защите 20 апреля 2022 г. (протокол заседания № 9) диссертационным советом 24.2.383.02, созданным на базе федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Санкт-Петербургский государственный технологический институт (технический университет)» Министерства науки и высшего образования Российской Федерации (190013, г. Санкт-Петербург, Московский пр., д. 26), утвержденным приказом Минобрнауки Российской Федерации № 105/нк от 11.04.2012 г.

Соискатель Мартинсон Кирилл Дмитриевич, 1994 года рождения.

В 2017 году соискатель окончил магистратуру в федеральном государственном бюджетном образовательном учреждении высшего образования «Санкт-Петербургский государственный технологический институт (технический университет)». В 2021 году окончил очную аспирантуру в федеральном государственном бюджетном образовательном учреждении высшего образования «Санкт-Петербургский государственный технологический институт (технический университет)», в настоящее время работает младшим научным сотрудником федерального государственного бюджетного учреждения науки «Физико-технический институт им А.Ф. Иоффе Российской академии наук».

Диссертация выполнена на кафедре химической технологии тугоплавких неметаллических и силикатных материалов федерального государственного

бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Санкт-Петербургский государственный технологический институт (технический университет)» Министерства науки и высшего образования Российской Федерации.

Научный руководитель – доктор технических наук, профессор, Пантелеев Игорь Борисович, федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Санкт-Петербургский государственный технологический институт (технический университет)», заведующий кафедрой химической технологии тугоплавких неметаллических и силикатных материалов.

Научный консультант – кандидат химических наук Попков Вадим Игоревич, федеральное государственное бюджетное учреждение науки «Физико-технический институт им А.Ф. Иоффе Российской академии наук», заведующий лабораторией материалов и процессов водородной энергетики.

Официальные оппоненты:

Остроушко Александр Александрович, доктор химических наук, профессор, федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина», г. Екатеринбург, кафедра физической и неорганической химии, профессор;

Казин Павел Евгеньевич, доктор химических наук, федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова», кафедра неорганической химии, профессор,

дали положительные отзывы на диссертацию.

Ведущая организация – федеральное государственное бюджетное учреждение науки Ордена Трудового Красного Знамени Институт химии силикатов им. И.В. Гребенщикова Российской академии наук, г. Санкт-Петербург, в своем положительном отзыве, подписанном Шиловой Ольгой Алексеевной, доктором химических наук, профессором, лаборатория неорганического синтеза, главным научным сотрудником и Арсентьевым Максимом Юрьевичем, кандидатом химических наук, лаборатория исследования наноструктур, старшим научным сотрудником, утвержденном Кручининой Ириной Юрьевной, доктором технических наук, профессором, директором федерального государственного бюджетного учреждения науки Ордена Трудового Красного Знамени Институт химии силикатов им. И.В. Гребенщикова Российской академии наук, указала, что рассматриваемая диссертация может быть оценена положительно и полностью соответствует

требованиям, установленным пп. 9-14 Положения о присуждении ученых степеней, утвержденного Постановлением Правительства Российской Федерации от 24 сентября 2013 года № 842, предъявляемым к диссертациям на соискание ученой степени кандидата наук, а ее автор, Мартинсон Кирилл Дмитриевич, заслуживает присуждения ему ученой степени кандидата химических наук по специальностям 1.4.4. Физическая химия и 1.4.15. Химия твердого тела. Работа Мартинсона Кирилла Дмитриевича может представлять большой интерес для следующих научно-исследовательских учреждений и организаций: федеральное государственное бюджетное учреждение науки «Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе Российской академии наук», федеральное государственное бюджетное учреждение науки Ордена Трудового Красного Знамени Институт химии силикатов им. И.В. Гребенщикова Российской академии наук, федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова», федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Санкт-Петербургский политехнический университет Петра Великого», федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Санкт-Петербургский государственный технологический институт (технический университет)», федеральное государственное бюджетное учреждение науки «Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова Российской академии наук». Отмечается, что получены новые экспериментальные данные по особенностям механизмов формирования наноструктурированных материалов на основе многокомпонентных литиевых и никелевых ферритов и ортоферритов редкоземельных элементов.

Соискатель имеет 36 опубликованных работ, в том числе 18 статей в научных изданиях, индексируемых в международных базах данных Web of Science и Scopus, в том числе 6 статей в журналах первого и второго квартиля по данным SJR и JCR, 1 патент РФ и 17 тезисов докладов на международных и всероссийских конференциях. Авторский вклад соискателя заключается в выборе направления исследования, разработке и реализации планов экспериментов и их непосредственное проведение, синтезе и физико-химической характеристике как исходных нанопорошков ферритов и ортоферритов редкоземельных элементов, так и конечных функциональных материалов на их основе, анализе результатов исследования и подготовке текстов публикаций.

Опубликованные работы полностью отражают основные положения диссертационного исследования, в диссертации отсутствуют недостоверные сведения об опубликованных соискателем работах.

Наиболее значимые работы автора по теме диссертации:

1. Martinson, K.D. Solution combustion assisted synthesis of ultra-magnetically soft LiZnTiMn ferrite ceramics / K.D. Martinson, V.E. Belyak, D.D. Sakhno, A.A. Ivanov, L.A. Lebedev, L.A. Nefedova, I.B. Pantelev, V.I. Popkov // *Journal of Alloys and Compounds*. – 2022. – V. 894. – P. 162554.
2. Martinson, K.D. Synthesis, structure, and antimicrobial performance of Ni_xZn_{1-x}Fe₂O₄ (x = 0, 0.3, 0.7, 1.0) magnetic powders toward *E. coli*, *B. cereus*, *S. citreus*, and *C. tropicalis* / K.D. Martinson, A.D. Beliaeva, D.D. Sakhno, I.D. Beliaeva, V.E. Belyak, G.G. Nianikova, I.B. Pantelev, V.N. Naraev, V.I. Popkov // *Water*. – 2022. – V. 14. – P. 454.
3. Martinson, K.D. Morphology, structure and magnetic behavior of orthorhombic and hexagonal HoFeO₃ synthesized via solution combustion approach / K.D. Martinson, I.S. Kondrashkova, M.I. Chebanenko, A.S. Kiselev, T.Yu. Kiseleva, V.I. Popkov // *Journal of Rare Earths*. – 2022. – V. 40. – P. 296–301.
4. Martinson, K.D. Effect of sintering temperature on the synthesis of LiZnMnFe microwave ceramics with controllable electro/magnetic properties / K.D. Martinson, A.A. Ivanov, I.B. Pantelev, V.I. Popkov // *Ceramics International*. – 2021. – V. 47. – P. 30071–30081.
5. Martinson, K.D. SCS-assisted preparation of magnetically soft Li and LiZnMn ferrite nanopowders with enhanced bioavailability and bioactivity suitable for use in food technology / K.D. Martinson, A.D. Beliaeva, G.G. Nianikova, I.B. Pantelev // *IOP Conference Series: Earth and Environmental Science*. – 2021. – V. 723. – P. 032107.
6. Popkov, V.I. SCS-assisted synthesis of EuFeO₃ core-shell nanoparticles: formation process, structural features, and magnetic behavior / V.I. Popkov, K.D. Martinson, I.S. Kondrashkova, M.O. Enikeeva, V.N. Nevedomskiy, V.V. Panchuk // *Journal of Alloys and Compounds*. – 2021. – V. 859. – P. 157812.
7. Martinson, K.D. Synthesis of Ni_{0.4}Zn_{0.6}Fe₂O₄ spinel ferrite and microwave adsorption of related polymer composite / K.D. Martinson, D.D. Sakhno, V.E. Belyak, A.A. Ivanov, I.B. Pantelev, V.I. Popkov // *Nanosystems: Physics, Chemistry, Mathematics*. – 2020. – V. 11. – P. 595–600.
8. Martinson, K.D. Ni_{0.4}Zn_{0.6}Fe₂O₄ nanopowders by solution-combustion synthesis: influence of Red/Ox ratio on their morphology, structure, and magnetic properties / K.D.

Martinson, D.D. Sakhno, V.E. Belyak, I.S. Kondrashkova // International Journal of Self-Propagating High-Temperature Synthesis. – 2020. – V. 29. – P. 202–207.

9. Мартинсон, К.Д. Предкерамические наноструктурированные порошки LiZnMn феррита: получение, структура и электромагнитные свойства / К.Д. Мартинсон, А.А. Иванов, И.Б. Пантелеев, В.И. Попков // Стекло и Керамика. – 2020. – Т. 77. – С. 147–152.

10. Martinson, K.D. Magnetically recoverable catalyst based on porous nanocrystalline HoFeO₃ for process of n-hexane conversion / K.D. Martinson, I.S. Kondrashkova, S.O. Omarov, D.A. Sladkovskiy, A.S. Kiselev, T.Yu. Kiseleva, V.I. Popkov // Advanced Powder Technology. – 2020. – V. 31. – P. 402–408.

11. Martinson, K.D. Facile combustion synthesis of TbFeO₃ nanocrystals with hexagonal and orthorhombic structure / K.D. Martinson, V.A. Ivanov, M.I. Chebanenko, V.V. Panchuk, V.G. Semenov, V.I. Popkov // Nanosystems: Physics, Chemistry, Mathematics. – 2019. – V. 10. – P. 696–700.

12. Martinson, K.D. The effect of Red/Ox ratio on the structure and magnetic behavior of Li_{0.5}Fe_{2.5}O₄ nanocrystals synthesized by solution combustion approach / K.D. Martinson, I.B. Panteleev, A.P. Shevchik, V.I. Popkov // Letters on Materials. – 2019. – V. 9. – P. 475–479.

13. Martinson, K.D. Single-step combustion synthesis of magnetically soft NiFe₂O₄ nanopowders with controllable parameters / K.D. Martinson, I.A. Cherepkova, I.B. Panteleev, V.I. Popkov // International Journal of Self-Propagating High-Temperature Synthesis. – 2019. – V. 10. – P. 573–578.

14. Martinson, K.D. Low coercivity microwave ceramics based on LiZnMn ferrite synthesized via glycine-nitrate combustion / K.D. Martinson, S.S. Kozyritskaya, I.B. Panteleev, V.I. Popkov // Nanosystems: Physics, Chemistry, Mathematics. – 2019. – V. 10. – P. 313–317.

15. Кондрашкова, И.С. Особенности формирования и фотокаталитическая активность нанокристаллов HoFeO₃, полученных термообработкой продуктов глицин-нитратного горения / И.С. Кондрашкова, К.Д. Мартинсон, Н.В. Захарова, В.И. Попков // Журнал общей химии. – 2018. – Т. 88. – С. 1943–1950.

16. Мартинсон, К.Д. Формирование наночастиц феррита кобальта в условиях глицин-нитратного горения и их магнитные свойства / К.Д. Мартинсон, И.А. Черепкова, В.В. Соколов // Физика и химия стекла. – 2018. – Т. 44. – С. 32–38.

17. Мартинсон, К.Д. Получение нанокристаллов EuFeO₃ методом глицин-нитратного горения / К.Д. Мартинсон, И.С. Кондрашкова, В.И. Попков // Журнал прикладной химии. – 2017. – Т. 90. – С. 88–93.

18. Дьяченко, С.В. Размер, морфология и свойства частиц феррошпинелей переходных металлов типа MFe₂O₄ (M – Co, Ni, Zn), полученных в условиях глицин-

нитратного горения / С.В. Дьяченко, К.Д. Мартинсон, И.А. Черепкова, А.И. Жерновой // Журнал прикладной химии. – 2016. – Т. 89. – С. 417–421.

19. Патент № 2768724 Российская федерация, МПК2021: B22F 9/24, C01D 1/02, H01F 1/34, B82Y 30/00. Способ изготовления порошка литий-цинк-марганцевого феррита / Мартинсон К.Д., Иванов А.А., Пантелеев И.Б., Попков В.И.; заявитель и патентообладатель ФГБУН «Физико-технологический институт им. А.Ф. Иоффе РАН». - № 2021115002; заявл. 25.05.2021; опубл. 24.03.2022.

На диссертацию и автореферат отзывы прислали:

1 – Кудин Лев Семенович, доктор химических наук, профессор кафедры физики федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Ивановский государственный химико-технологический университет»;

2 – Тойка Александр Матвеевич, доктор химических наук, профессор, заведующий кафедрой химической термодинамики и кинетики Института Химии федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего профессионального образования «Санкт-Петербургский государственный университет»;

3 – Новакова Алла Андреевна, доктор физико-математических наук, профессор, главный научный сотрудник кафедры физики твердого тела Физического факультета федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова»;

4 – Бабкин Олег Эдуардович, доктор технических наук, профессор федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Санкт-Петербургский государственный институт кино и телевидения»;

5 – Величко Анна Николаевна, кандидат технических наук, заместитель начальника экспертно-лабораторного отдела Ленинградского областного государственного казенного учреждения «Ленинградская областная экологическая милиция».

Все отзывы положительные.

В отзывах указывается, что диссертационная работа выполнена по актуальной тематике, обладает научной новизной и практической значимостью, в автореферате полностью отражена суть исследования, получен большой объем экспериментальных результатов и проведен их глубокий научный анализ, автор работы заслуживает присвоения ему ученой степени кандидата химических наук.

В отзывах содержатся следующие замечания критического характера:

1) Какие идеи положены в основу выбора именно этих объектов исследования: литиевых и никелевых ферритов и ортоферритов гольмия, европия и тербия, а также литий-цинк-марганцевых и литий-цинк-титан-марганцевых ферритов?

2) Из текста автореферата не совсем ясно, почему автор подчеркивает, что происходит, в том числе, образование ряда метастабильных модификаций. Что дает основание, в данных случаях, говорить именно о метастабильных фазах, каков предел их устойчивости (в противоположность другим, «стабильным фазам»)?

3) Известно, что одним из самых чувствительных и тонких методов для исследования однородности фазового состава, совершенства кристаллической и магнитной структуры является мессбауэровская спектроскопия. Несмотря на то, что магнитная структура исследуемых ферритов определялась этим методом, как указано в методической части, экспериментальные результаты, к сожалению, не представлены.

4) На основании чего были выбраны именно такие составы многокомпонентных литий-цинк-марганцевых и литий-цинк-титан-марганцевых ферритов?

5) Что именно означает «степень восстановления», приведенная на оси у на рисунке 8б? Каким методом она определялась?

6) В качестве бактерий, с помощью которых определялась величина зоны ингибирования и антибактериальная активность были выбраны *Escherichia coli*, *Bacillus cereus* и *Staphylococcus citreus*. На чем основан выбор автора? Проводилось ли испытания на дрожжевых культурах?

7) На рисунке 3 представлены микрофотографии чашек Петри, в которых проводилось измерение антибактериальной активности. Была ли исследована воспроизводимость результатов и использована контрольная проба чистого диметилсульфоксида?

Выбор официальных оппонентов и ведущей организации обосновывается их широкой известностью своими достижениями в данной отрасли науки, 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 многокомпонентных литиевых и никелевых ферритов и ортоферритов европия, гольмия и тербия в условиях растворного горения,

а также функциональных магнитных, каталитических, фотокаталитических и антибактериальных материалов на их основе,

предложены оригинальные методы получения стабильных ромбических модификаций ортоферритов европия, тербия и гольмия и метастабильных гексагональных модификаций ортоферрита тербия и гольмия, композиционных наночастиц типа «ядро-оболочка» $am-EuFeO_3@o-EuFeO_3$, в которых рентгеноаморфная фаза $am-EuFeO_3$ выступает в качестве «оболочки», а фаза ромбического ортоферрита европия $o-EuFeO_3$ в качестве «ядра», многокомпонентных литиевых и никелевых ферритов с контролируемыми функциональными параметрами и СВЧ-керамических материалов на их основе,

доказаны механизмы формирования наноструктурированных многокомпонентных литиевых и никелевых в условиях растворного горения, особенности формирования метастабильных гексагональных модификаций ортоферритов тербия ($h-TbFeO_3$) и гольмия ($h-HoFeO_3$) в условиях термической обработки рентгеноаморфных продуктов горения, механизмы формирования композиционных частиц «ядро-оболочка» $am-EuFeO_3@o-EuFeO_3$ в условиях термической обработки рентгеноаморфных продуктов горения, взаимосвязи химического и фазового состава, структурных и морфологических особенностей с функциональными свойствами порошков многокомпонентных литиевых и никелевых ферритов и ромбических и гексагональных ортоферритов европия, гольмия и тербия,

введено понятие композиционных частиц «ядро-оболочка» $am-EuFeO_3@o-EuFeO_3$.

Теоретическая значимость исследования обоснована тем, что:

доказаны возможности получения стабильных ромбических модификаций ортоферритов европия, тербия и гольмия и метастабильных гексагональных модификаций ортоферритов тербия и гольмия в условиях растворного горения и термической обработки рентгеноаморфных продуктов горения и их перспективность для изготовления каталитических и фотокаталитических материалов; перспективность получения СВЧ-керамических материалов с магнитомягкой природой поведения на основе нанопорошков литий-цинк-марганцевых и литий-цинк-титан-марганцевых ферритов, синтезированных в условиях растворного горения;

применительно к проблематике диссертации результативно, с получением обладающих новизной результатов получены следующие результаты:

изложены теоретические и экспериментальные результаты изучения особенностей формирования многокомпонентных литиевых и никелевых ферритов и ортоферритов европия, тербия и гольмия в условиях растворного горения, установлена взаимосвязь «состав – структура – свойства», определено влияние условий синтеза на структурные, морфологические и функциональные параметры, полученные результаты являются основой создания функциональных материалов с заданным комплексом свойств,

изучено антибактериальное действие литиевых и никелевых ферритов в отношении трех тест-культур: *Escherichia coli* (грамотрицательные палочки, неспорообразующие), *Bacillus cereus* (грамположительные палочки, спорообразующие) и *Staphylococcus citreus* (грамположительные кокки, неспорообразующие); каталитические и фотокаталитические свойства ромбической и гексагональной модификаций ортоферрита гольмия в реакциях превращения н-гексана и разложения метиленового оранжевого в различных соотношениях концентраций ортоферрита к красителю;

Значение полученных соискателем результатов исследования для практики подтверждается тем, что

разработана и внедрена на опытно-лабораторном уровне технология использования наноструктурированных порошков многокомпонентных литиевых и никелевых ферритов и ортоферритов европия, тербия и гольмия, полученных в условиях растворного горения для получения каталитических, фотокаталитических, электромагнитных и антибактериальных материалов,

определены факты уменьшения коэрцитивной силы и повышения однородности распределения зерен по размерам при использовании нанопорошков литий-цинк-марганцевых и литий-цинк-титан-марганцевых, полученных в условиях растворного горения для спекания магнитной СВЧ-керамики при различных температурных режимах,

Оценка достоверности результатов исследования выявила:

для экспериментальных работ достоверность результатов исследования обеспечена применением современных физико-химических методов, стандартной измерительной аппаратуры, согласованностью и воспроизводимостью полученных результатов и их сопоставлением с имеющимися литературными данными;

теория основана на достоверных и проверяемых данных и в целом соответствует современным представлениям в научной литературе по теме диссертации,

идея базируется на критическом анализе современных отечественных и зарубежных литературных источниках, связанных с тематикой диссертационного исследования, учете и обобщении опыта синтеза функциональных материалов на основе ферритов переходных металлов и ортоферритов европия, тербия и гольмия в условиях растворного горения,

использованы известные подходы и соответствующие решаемым задачам методы обработки и теоретического анализа экспериментальных результатов,

установлено качественное и количественное совпадение авторских результатов с результатами по аналогичным материалам, представленными в независимых источниках по данной тематике,

использованы современные методики сбора и анализа исходной информации, методы анализа и стандартизованные методики характеристики объектов исследования;

Личный вклад соискателя состоит в выборе и формулировке темы диссертационного исследования, непосредственном планировании и постановке цели и задач. Все основные экспериментальные и аналитические составляющие исследования были выполнены лично автором. Вклад коллег автора диссертации в данное исследование отражен в виде их соавторства в опубликованных публикациях. Все полученные результаты, вынесенные на защиту и составляющие научную новизну работы, получены автором лично.

В ходе защиты диссертации были высказаны следующие критические замечания:

1. Как Вы проверяли биологическую активность и зачем это нужно? Если это планируется применять для лечения болезней, то каким именно образом?

2. У Вас в работе альфа-форма называется упорядоченной, а бета-форма – неупорядоченной, Вы не обращали внимание, что в западной литературе терминологически все наоборот? Альфа-форму называют неупорядоченной, а бета-форму – упорядоченной.

3. Вы в одном из положений научной новизны пишете, что разработан способ получения фотокатализатора для фотоиндуцированного разложения метилоранжа. Возникает вопрос – зачем его разлагать?

4. У меня вопрос к методу получению и параметрам, определяющих структуру материалов. На слайде № 9, на котором рассматривается схема с морфологией получаемых материалов, которая у Вас связана с температурой горения. Но в подобных процессах более важную роль играет процесс газообразования. Какой

объем газов, при какой температуре и в какой момент времени в этой смеси образуется? Объем формирующихся газов способствует пространственному разделению формирующихся кристаллов и определяет дисперсность материалов, которые Вы получаете. И не столько температура, сколько объем газовой выделенной является более важным фактором.

5. По поводу антибактерицидных свойств. Измеряли ли Вы их в темноте?

6. В многочисленных работах по фотокатализу форма кинетической зависимости отличается от той, которую Вы приводите. Форма кинетической зависимости при фотокатализе чаще всего близка к экспоненте и определяется кинетической моделью первого порядка, то есть вместо подобной зависимости она должна сопровождаться резким спадом и постепенным выходом на насыщение. Как Вы объясняете форму этой зависимости? Кроме того, Вы сказали, что Ваши фотокатализаторы чем-то похожи на промышленные фотокатализаторы, но промышленные катализаторы – это чаще всего диоксид титана – это достаточно слабый продукт, с ним нечего сравнивать, а сравнивать нужно с тем, что приведено в научных статьях. Даже если не учитывать форму этой зависимости, насколько я вижу по времени и по степени разложения органического красителя которая достигается, Вы проигрываете подавляющему большинству разработанных фотокатализаторов.

7. Как Вы количественно определяли концентрацию лития?

8. Слайд № 17. Энергия образования гематита 300 КДж/моль, очень прочное соединение. У оксида европия тоже не самая маленькая прочность связи. А у Вас энергия синтеза максимальная около 700 °С. Температура плавления оксида железа около 1560 °С. Вы должны разрушить оксид или железа, или европия, чтобы образовать химическую связь.

9. Вы проверяли влияние возможных примесей на те свойства, что интересны для Ваших материалов с практической точки зрения? Учитывалась ли чистота исходных реактивов?

10. На слайде 10-13 у Вас представлено получение и СВЧ-характеристики. Вы изучали три или четыре их типа. А самые главные СВЧ-характеристики, например, тангенс диэлектрических потерь изучали? Что можете сказать про те составы, которые Вы получили?

11. Метод растворного горения используется, когда у нас берутся летучие соединения и органика, нитраты, сложные карбонаты, а вот что в Вашей работе Вам удалось преодолеть в плане решения известных проблем в этом широко используемом методе?

12. Слайд 2 – обоснование метода синтеза. Вы указываете, что это схема получения ферритов, обоснование выбора метода синтеза. В реакциях указываются только оксиды, как эти реакции связаны с ферритами?

13. По слайду 19 – можете сформулировать механизм формирования этой системы ядро-оболочка и как вы ее охарактеризуете – размер ядра, его состав, адгезия этой аморфной оболочки к поверхности ядра? Толщина оболочки? Вы её можете регулировать?

14. По слайду 10 – режим спекания. У вас снижение температуры с 1000 до 25 градусов происходит за 2 часа?

15. Какова производительность процесса? Вы говорили, что в течение дня можно что-то получить, а фактически? Килограмм? Тонна? Грамм? Если привести массу в единицу времени?

16. Строение частиц, полученных глицин-нитратным горением, их морфология, форма, все-таки сферическая? Какая форма частиц?

17. Дело в том, что есть недостаток у таких частиц – они очень плохо компактируются прессованием. Не рассматривали ли Вы другие способы получения образцов, поскольку для таких способов такая форма частиц не будет подходящей?

18. Вы улучшили распределение частиц по размерам. Действительно, это плюс данного метода, позволяет сделать их более качественным. По свойствам керамики – либо такие же, либо по каким-то свойствам на 10-15% выше, почему так, если Вы решили две ключевые проблемы компактирования – получение плотного спёка и ступенчатость по размерам у Вас однородная, а показатели итоговые не такие уж и впечатляющие?

19. Как планируется проводить синтез в промышленном масштабе – на каких установках?

Соискатель Мартинсон К.Д. согласился с замечаниями и ответил на задаваемые ему вопросы и привел собственную аргументацию.

1. Известно, что ферриты являются не самыми полезными объектами для живых организмов, однако могут быть в него введены, что подтверждается на примере МРТ-контрастных агентах. Кроме того, антибактериальные материалы могут использоваться для уничтожения бактерий на неодушевленных предметах. Антибактериальная активность определялась по классической методики по отношению к трём тест-культурам: грамположительным спорообразующим, грамотрицательным неспорообразующим и грамположительным не спорообразующим. Были приготовлены растворы наночастиц ферритов в

диметилсульфоксиде с одинаковой концентрацией которые затем были введены в среды и спустя заданное время оценивалась величина зоны ингибирования.

2. В тех работах, на которые я ориентировался, например, профессора Лысенко Елены Николаевны из Томского политехнического университета, имеющий большое количество статей по данной тематике, как по простым литиевым ферритам, так и по многокомпонентным, опубликованных в высокорейтинговых первоквартильных журналах, например *Ceramics International*, альфа-модификация обозначена как упорядоченная, а бета – как неупорядоченная. Кроме того, опубликованы статьи, например Naderi P., который получал в том числе простые литиевые ферриты методом растворного горения и у него альфа-модификация тоже обозначена как упорядоченная. Я допускаю, что в разных источниках может быть по-разному, но с теми источниками, с которыми в основном работал я, была принята такая система классификации.

3. В первую очередь это считается модельной реакцией, общепринятой с фотокаталитической точки зрения. То есть различные красители, например метиленовый синий или метилоранж, общепринято использовать для оценки фотокаталитической активности. Конечно, в некоторых комплексных работах в качестве растворов используются не обычные красители, а смесь органики, которая бы характеризовала какую-то реальную среду. Тем не менее встречается большое количество статей в высокорейтинговых журналах, где используются именно такие рода красители, как метилоранж.

4. Вы правы в том, что объем газообразных продуктов является важным фактором, именно поэтому в данной работе определялся в том числе как состав газообразных продуктов, так и их объем. Мы привязывались к реакционной среде, к окислительно-восстановительному соотношению и говорили, что оно влияет как на состав газообразных продуктов, так и на температуру горения пламени. И в данном случае представлены четыре различных соотношения – 0.4, 0.6, 0.8 и 1.0, то есть четыре различных температуры, и показан объем газообразных продуктов. Как можно заметить, с увеличением окислительно-восстановительного соотношения и, как следствие, с увеличением количества топлива в реакционной среде увеличивается общий объем газообразных продуктов за счет разложения топлива в процессе горения. И это в том числе влияет на морфологию полученных порошков. С точки зрения пористости образцов важным фактором является объем газообразных продуктов, однако с точки зрения размера кристаллитов температура является не менее важным фактором.

5. Конкретно для литиевых ферритов нет, но для никель-цинковых ферритов – да. Но этих данных нет в диссертации, но у нас есть статья в журнале «Water» на эту тему, где проводились подобные измерения.

6. По поводу сравнения с промышленными катализаторами было сказано про каталитическую активность, а не фотокаталитическую. Касательно формы зависимости, у нас действительно есть набор работ по фотокатализу, где полученные зависимости выглядят так, как Вы сказали, но в данной презентации эти данные не представлены из-за ограниченного времени доклада. Данная картина приведена с целью показать разницу между образцами, полученными при соотношении 0.2 и 1.4 с точки зрения вклада метастабильной гексагональной модификации, потому что эти два образца отличаются по своему фазовому составу. Я соглашусь, с тем, что существует большое количество фотокатализаторов, гораздо эффективнее представленных в данной работе, тем не менее основная идея и научная новизна заключается в том, что мы первые, кто получили метастабильную гексагональную модификацию ортоферрита гольмия в объемном виде, а не на тонких пленках, и показали, какие могут быть у неё свойства. Кроме того, она здесь не в чистом виде, её в этих образцах не больше 40 %, а в случае получения её без примесей, она может быть перспективным фотокаталитическим материалом.

7. Методом атомно-абсорбционной спектроскопии. Использовался ГОСТ Р 57162 «Определение содержания элементов методом атомно-абсорбционной спектрометрии».

8. Это справедливо для твердофазного синтеза, где спекается оксид железа с оксидом европия. Спасибо за замечание, я учту это в будущем.

9. Так как у нас использовались взаимодополняющие друг друга методы, например, рентгенофазовый анализ, Мёссбауэровская спектроскопия, ИК-Фурье спектроскопия которые позволяют с высокой точностью определить наличие примесных фаз, как кристаллических, так и аморфных, то мы имеет право утверждать, что у нас не было примесных фаз, в противном случае это не имело бы смысла анализировать. Фактор чистоты реактивов учитывался методом итераций, т. е. у нас был заданный состав, и до тех пор, пока мы не попадали в него с точностью +/- 0.5 %, мы продолжали синтезировать. При смене реактивов нам приходилось начинать подбор навесок заново, так как качество реактивов варьировалось от партии к партии.

10. Эти данные приведены в диссертации, но из-за ограниченного количества времени они в презентации не представлены. С точки зрения электромагнитных

характеристик данные СВЧ-образцы, особенно литий-цинк-титан-марганцевые ферриты, находятся на уровне промышленных марок, выпускающихся на заводе «Магнетон». Функциональные характеристики лучше с точки зрения коэрцитивной силы и возможного перемагничивания. Это зависит от того, что мы считаем первичными характеристиками для магнитомягких материалов. В первую очередь отталкиваются от коэрцитивной силы, именно поэтому я рассматриваю ее как основную характеристику, показывая, что у нас коэрцитивная сила в два раза меньше, чем аналогичные марки аналогичного состава завода «Магнетон». Касательно магнитных потерь, безусловно, мы их измеряли, и в каких-то сериях образцов они лучше коммерческих марок. Конкретно для литий-цинк-титан-марганцевых они лучше на 10-15%.

11. Действительно, этот метод широко известен и используется. Тем не менее, в нашей работе новизна заключается в том, что нами разработана новая методика. Методом растворного горения мы получаем полностью рентгеноаморфный образец, и термообрабатываем при различных температурах, аналогично методу соосаждения с последующей термической обработкой полученных продуктов. Данная методика лучше по сравнению с прямым методом растворного горения с точки зрения числа параметров, которые мы можем контролировать. В случае, когда мы получаем полностью аморфный образец, выбирая основное преимущество метода растворного горения, пористую структуру, уникальные агломераты для этого метода, после этого термообрабатываем при выбранных температурах, времени выдержки, то мы можем с большей точностью осуществлять направленный синтез.

12. Да, реакция приводится на примере оксидов, но если мы подставим в пример ферриты, то данные реакции немного усложняются, но логика остается такой же, в том числе в плане глицин-нитратного соотношения.

13. Когда мы увидели, что при использовании метода дифференциальной сканирующей калориметрии фиксируется достаточно большое количество эндотермических эффектов, которые не совсем характерны для типичного образования простых ферритов, так и ортоферритов, мы начали более детальное исследование, в том числе и с помощью ИК-спектроскопии. Обнаружилось большое количество полос поглощения, например, валентных симметричных колебаний CO_2 , $\text{CH}_3\text{-CH}_2$, CO_3 , связей Eu-OH . В первую очередь они наблюдались в исходном образце и в образце, термообработанном при 500 градусах, а при дальнейшем повышении температуры обработки они исчезали. Таким образом, по совокупности полученных данных рентгеновской дифрактометрии, ИК-спектроскопии и мёссбауэровской

спектроскопии, было выдвинуто предположение, по какому именно механизму идет синтез. Здесь представлены мессбауэровские спектры EuFeO_3 . Нами было выдвинуто предположение о том, как именно будет происходить формирование кристаллической фазы и было обнаружено, что оно протекает параллельно по двум различным путям. Толщина оболочки изменяется в зависимости от выбранной температуры. На микрофотографиях ПЭМ отчетливо видно, что она есть, и можно чисто визуально оценить ее примерный порядок, но о точности сложно судить.

14. Да, за 2 часа. Общее время – 8 часов. Мы делали спекание совместно с заводом «Нева-феррит», у которых установлены программируемые печи, позволяющие получить такие скорости.

15. Основное преимущество метода растворного горения по сравнению с другими методами – это возможность его промышленного масштабирования. Существуют патенты и установки, одна из которых приведена на слайде. Отвечая на Ваш вопрос, производительность будет зависеть от ширины ленты и количества параллельных лент на конвейере. К сожалению, в случае с ферритами, именно подобным способом их никто не получал, т.к. эта установка для простых оксидов, но в принципе это будет зависеть от типа бумаги, ее ширины и длины.

16. Мы обычно принимаем, что она сферическая, но это не совсем так. Точно определить форму не всегда возможно, особенно в образцах, полученных при существенном избытке или недостатке топлива, потому что они сформированы в микронные агломераты без ярко выраженной структуры, в которой даже аморфного мостика, соединяющего близко стоящие частицы друг с другом, не очень видно. По этой причине оценить форму затруднительно, даже с помощью просвечивающей микроскопии. На примере феррита европия видно, что это частицы сферической формы, но к сожалению для феррит-шпинелей у нас такой информации нет, мы такие исследования не проводили.

17. Мы рассматривали этот вопрос, нам удалось его решить. На слайде представлен пример подобранных условий. Был выбран порошок, полученный глицин-нитратным синтезом, подобраны оптимальные концентрации оксида висмута, полиэтиленгликоля, температура спекания, получилась керамика с пористостью меньше 4%, что является допустимым даже для образцов, полученных классическим твердофазным синтезом, хотя действительно, проблемы с прессованием у нас были.

18. В первую очередь потому, что малый размер зерен – не всегда хорошо. У нас зерна субмикронного размера – 1-2 микрона. На самом деле, для СВЧ керамики лучше немного больше. Это одна из проблем, над которой мы сейчас работаем. А

второй момент, тоже существенный – мы получаем непористую керамику с хорошей однородностью зерен по размеру, и есть достаточно большой задел для улучшения функциональных характеристик.

19. Патент был получен на технологию многокомпонентных литиевых ферритов методом растворного горения и получения керамики на их основе. Промышленное внедрение мы планируем на установке бумажного растворного метода горения, когда бумага проходит через чан с раствором нитратов, и в дальнейшем происходит непрерывное горение и процесс синтеза. Но есть две проблемы – это экология и техническая реализация конструкции установки.

Диссертация Мартинсона Кирилла Дмитриевича представляет собой законченную научно-квалификационную работу, которая соответствует критериям, установленных пп. 9-14 Положения о присуждении ученых степеней, утвержденного постановлением Правительства Российской Федерации от 24 сентября 2013 г. № 842 (с последующими изменениями).

На заседании 22 июня 2022 года диссертационный совет принял решение за решение научной задачи, имеющей существенное значение для развития физической химии в области синтеза методом растворного горения феррит-шпинелей и ортоферритов редкоземельных элементов, присудить Мартинсону Кириллу Дмитриевичу учёную степень кандидата химических наук.

При проведении тайного голосования диссертационный совет в количестве 22 человек, из них 6 докторов наук по специальности 1.4.4. Физическая химия и 3 доктора наук по специальности 1.4.15. Химия твердого тела, участвовавших в заседании, из 26 человек, входящих в состав совета, дополнительно введенных на разовую защиту 3 человек, проголосовали: за – 22, против – нет, недействительных бюллетеней – нет.

Председатель
диссертационного совета



Шевчик Андрей Павлович

Ученый секретарь
диссертационного совета


Воронков Михаил Евгеньевич

22 июня 2022 года