

ЗАКЛЮЧЕНИЕ ДИССЕРТАЦИОННОГО СОВЕТА Д 003.051.01 НА БАЗЕ
ФГБУН Института неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН
ПО ДИССЕРТАЦИИ **Шмакова Александра Николаевича**
НА СОИСКАНИЕ УЧЕНОЙ СТЕПЕНИ
ДОКТОРА ФИЗИКО-МАТЕМАТИЧЕСКИХ НАУК

аттестационное дело № _____
решение диссертационного совета от 25 февраля 2015 года № 3

О присуждении *Шмакову Александру Николаевичу*, гражданину Российской Федерации, ученой степени доктора физико-математических наук.

Диссертация *«Комплексная диагностика структуры материалов рентгенодифракционными методами на синхротронном излучении»* в виде рукописи по специальности 02.00.04 – физическая химия (физико-математические науки) принята к защите *24 сентября 2014 г., протокол № 16*, диссертационным советом Д 003.051.01 на базе ФГБУН Института неорганической химии им. А. В. Николаева СО РАН (**ИНХ СО РАН**) (630090, г. Новосибирск, пр. Ак. Лаврентьева, д. 3, действующего на основании приказа Минобрнауки РФ от 11.04.2012г. № 105/нк).

Соискатель *Шмаков Александр Николаевич*, 1965 года рождения, на момент защиты диссертации работает в лаборатории структурных методов исследования в ФГБУН Институте катализа им. Г.К. Борескова старшим научным сотрудником. Диссертацию на соискание ученой степени кандидата физико-математических наук *«Прецизионная дифрактометрия поликристаллов на синхротронном излучении»* защитил в 1996 году в диссертационном совете Д 002.52.01, созданном на базе Института неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН.

Диссертация выполнена в лаборатории структурных методов исследования в ФГБУН Институте катализа им. Г. К. Борескова СО РАН.

Официальные оппоненты:

1. *Болдырева Елена Владимировна*, гражданка России, доктор химических наук, профессор заведующая кафедрой химии твердого тела ФГАОУ ВО «Новосибирский национальный исследовательский государственный университет», г. Новосибирск;
2. *Зубавичус Ян Витаутасович*, гражданин России, доктор физико-математических наук, начальник отдела синхротронных экспериментальных станций, ФГБУ Национальный исследовательский центр «Курчатовский институт», г. Москва;
3. *Якимов Игорь Степанович*, гражданин России, доктор физико-математических наук, профессор кафедры «Композиционные материалы и физико-химия металлургических процессов», Сибирский федеральный университет, г. Красноярск, дали **положительные отзывы** о диссертации.

Ведущая организация: ФГБУН Институт химии твердого тела Уральского отделения РАН (г. Екатеринбург) в своем **положительном заключении**, составленном

чл.-к. РАН, проф. д.ф.-м.н., зав. лабораторией нестехиометрических соединений ФГБУН ИХТТ УрО РАН Ремпелем А.А., и утверждённом директором ФГБУН ИХТТ УрО РАН чл.-к. РАН, д.х.н. Кожевниковым В.Л., указала, что «...Диссертационная работа Шмакова А.Н. «Комплексная диагностика структуры материалов рентгенодифракционными методами на синхротронном излучении» является завершённым научно-исследовательским трудом на актуальную тему. Научные результаты, полученные диссертантом, имеют существенное значение для науки и техники». Отзыв о диссертационной работе А.Н. Шмакова обсужден и утверждён на заседании Ученого совета Института химии твердого тела УрО РАН, протокол № 10 от 11 декабря 2014 г.

Соискатель имеет 127 опубликованных работ, в том числе 21 работу по теме диссертации в международных рецензируемых научных изданиях, один обзор и главу в монографии. Общий объём опубликованных работ составляет 648 стр. (40,5 печ.л).

Наиболее значимые научные работы по теме диссертации:

1. Shmakov A.N., Kryukova G.N., Tsybulya S.V., Chuvilin A.L., Solovyeva L.P. Vacancy ordering in $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$: synchrotron X-ray powder diffraction and high-resolution electron microscopy studies // *J. Appl. Crystallogr.* – 1995. – V. 28. – Iss. 2. – P. 141-145.
2. Shmakov A.N., Moroz E.M., Chuvilin A.L. Structure and phase composition study of EuroPt-1 catalyst by differential anomalous scattering // *Nucl. Instr. Methods Phys. Res., Sect. A.* – 1998. – V. 405. – Iss. 2-3. – P.470-472.
3. Ivanov M.G., Shmakov A.N., Drebuschak V.A., Podyacheva O.Yu. Two mechanisms of thermal expansion in perovskite $\text{SrCo}_{0.6}\text{Fe}_{0.2}\text{Nb}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$. // *J. Therm. Anal. Calorim.* – 2010. – V.100. – Iss.1. – P. 79-82.
4. Podyacheva O.Yu., Ismagilov Z.R., Shalagina A.E., Ushakov V.A., Shmakov A.N., Tsybulya S.V., Kriventsov V.V., Ischenko A.V. Structural changes in a nickel-copper catalyst during growth of nitrogen-containing carbon nanofibers by ethylene/ammonia decomposition // *Carbon.* – 2010. – V. 48. – Iss.10. – P. 2792-2801.
5. Podyacheva O.Yu., Shmakov A.N., Boronin A.I., Kibis L.S., Koscheev S.V., Gerasimov E.Yu., Ismagilov Z.R. A correlation between structural changes in a Ni-Cu catalyst during decomposition of ethylene/ammonia mixture and properties of nitrogen-doped carbon nanofibers // *Journal of Energy Chemistry.* – 2013. – V. 22. – Iss.2. – P. 270-279.

На автореферат диссертации поступило 7 отзывов. Все отзывы положительные, 4 отзыва – с замечаниями. Отзывы поступили: *от чл.-к. РАН, д.х.н., проф. Антипова Е.В.*, заведующего кафедрой электрохимии химического факультета Московского государственного университета им. М.В. Ломоносова; *от д.ф.-м.н. Тимченко Н.А.*, профессора кафедры общей физики Национального исследовательского Томского политехнического университета; *от чл.-к. РАН, д.ф.-м.н., проф. Псахье С.Г.*,

директора ФГБУН Института физики прочности и материаловедения СО РАН, г. Томск; *от д.ф.-м.н. Мисюля С.В.*, профессора кафедры физики твердого тела и нанотехнологий Сибирского федерального университета, г. Красноярск; *от академика РАН д.х.н. проф. Ляхова Н.З.*, директора ФГБУН Института химии твердого тела и механохимии СО РАН, г. Новосибирск; *от д.ф.м.н. Фофанова А.Д.*, профессора кафедры физики твердого тела Петрозаводского государственного университета, г. Петрозаводск; *от д.х.н. проф. Словохотова Ю.Л.*, заведующего лабораторией кристаллохимии кафедры физической химии химического факультета Московского государственного университета им. М.В. Ломоносова.

Замечания к автореферату касаются оформления рисунков, отдельных формулировок и терминологии, используемых автором. Замечаний к защищаемым положениям нет. Все отзывы заканчиваются выводом, что диссертационная работа А.Н. Шмакова **полностью соответствует** требованиям, которые ВАК предъявляет к докторским диссертациям, а ее автор – А.Н. Шмаков – заслуживает присуждения ученой степени доктора физико-математических наук по специальности 02.00.04 – физическая химия.

Выбор официальных оппонентов и ведущей организации обосновывается компетентностью оппонентов в области применения синхротронного излучения в исследованиях структуры функциональных материалов, а также в области химии твердого тела, катализа, материаловедения, что подтверждается наличием публикаций оппонентов и ведущей организации в данной области исследований.

Диссертационный совет отмечает, что на основании выполненных соискателем исследований:

- *создан*, официально аттестован в качестве средства измерения и успешно функционирует инструментально-методический комплекс (ИМК) для рентгенодифракционных исследований поликристаллических материалов, включающий станцию с высоким инструментальным угловым разрешением и возможностью варьирования рабочей энергии излучения в диапазоне 6–20 кэВ и станцию, оборудованную позиционно-чувствительным рентгеновским детектором, для проведения исследований с разрешением по времени, в том числе в режиме *In Situ*;
- *экспериментально установлена* сверхструктура $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ с упорядочением катионных вакансий, не зависящим от способа приготовления образца;
- *изучены* структурные и текстурные параметры мезоструктурированных силикатных и элемент-силикатных материалов, формирующихся в умеренно кислых средах;
- *установлен* характер распределения катионов ниобия по позициям полигонно-сетчатой структуры $\text{Nb}_2\text{Mo}_3\text{O}_{14}$. *Зарегистрировано* образование короткоживущей фазы тетрааммиаката $\text{CaCl}_2 \cdot 4\text{NH}_3$ в процессе сорбции аммиака на композиционных материалах типа «Соль в пористой матрице», установлена структура фазы $\text{BaCl}_2 \cdot 8\text{NH}_3$;
- *установлена* последовательность фазовых превращений кобальт-алюминиевых гидроксо-нитрат-карбонатных соединений в ходе синтеза Co-Al катализаторов

процесса Фишера-Тропша. *Выявлены* условия, определяющие минимальный конечный размер частиц металлического кобальта 7.5–8.5 нм. В твёрдых растворах $\text{SrCo}_{0.8-x}\text{Fe}_{0.2}\text{Nb}_x\text{O}_{3-\delta}$ ($x=0, 0.1, 0.2, 0.3$) *установлено*, что наиболее стабильное во времени значение кислородной проводимости наблюдается для $x = 0.2$; также выявлен механизм образования перовскитоподобной кислород-дефицитной фазы, обеспечивающей обмен кислородом с газовой фазой;

— *установлен* фазовый состав никель-медного катализатора синтеза азот-содержащих углеродных нановолокон – смесь частиц сплава $\text{Cu}_{0.95}\text{Ni}_{0.05}$ и твердого раствора внедрения атомов углерода и азота в $\text{Ni}_{0.85}\text{Cu}_{0.15}$. Для последней обнаружены слабые осцилляции параметра решетки, связанные с изменением концентраций растворенных углерода и азота; период осцилляций зависит от содержания этилена в реакционной среде.

Теоретическая значимость исследования обоснована тем, что:

введен в эксплуатацию рентгенодифракционный ИМК, включающий две экспериментальные станции на синхротронном излучении, и разработанное методическое обеспечение комплекса, что дало возможность осуществлять принципиально важные исследования с применением:

- дифракции с высоким угловым разрешением;
- дифракции в «скользящем падении»;
- малоугловой дифракции;
- функций радиального распределения электронной плотности;
- дифракции с использованием эффекта резонансного рассеяния.

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

в процессе работы *создано уникальное экспериментальное оборудование* для получения рентгеновских дифракционных картин функциональных материалов с высоким угловым разрешением, с применением резонансных эффектов, для проведения исследований структурных изменений в материалах при высоких температурах в условиях реакционной среды с разрешением по времени. Конкретные физико-химические результаты выполненных с применением рентгенодифракционного ИМК работ могут быть полезны при создании эффективных магнитных материалов и интерпретации их свойств; при конструировании устройств сепарации кислорода из атмосферы, окислительных реакторов и топливных элементов с кислород-проводящими мембранами; при разработке каталитических систем на основе мезоструктурированных силикатных и элемент-силикатных материалов; для оптимизации эффективности катализаторов синтеза углеродных нановолокон и нанотрубок. Полученные в ходе работы результаты могут быть включены в образовательные курсы по использованию физических методов исследования твердого тела, по физической химии, материаловедению, катализу и смежным дисциплинам.

Достоверность и надежность результатов исследования обеспечены сертификацией созданного оборудования, обоснованной постановкой задач, тщательной подготовкой и аккуратностью выполнения экспериментов, воспроизводимостью измерений, а также представлением результатов работы на национальных и международных конференциях и их публикацией в рецензируемых отечественных и зарубежных журналах.

Личный вклад соискателя состоит в создании соискателем при участии сотрудников институтов Сибирского отделения РАН экспериментальных станций на каналах №2 и №6 вывода СИ накопителя электронов ВЭПП-3 в Сибирском центре синхротронного и терагерцового излучения; все результаты рентгенодифракционных экспериментов, описанные в настоящей работе, получены либо самим автором, либо под его руководством. Комплексные физико-химические исследования конкретных систем, включающие недифракционные методы, выполнены совместно с коллегами – соавторами научных публикаций.

Диссертационный совет Д 003.051.01 на заседании *25 февраля 2015 г., протокол №3* пришел к выводу о том, что диссертация соответствует п. 9 «Положения о присуждении ученых степеней» от 24 сентября 2013 г. № 842, т.е. представляет собой законченную научно-квалификационную работу, в которой содержатся решения задач, имеющих существенное значение в области физической химии, и принял решение присудить *Шмакову Александру Николаевичу* ученую степень доктора физико-математических наук по специальности 02.00.04 – физическая химия.

При проведении тайного голосования диссертационный совет в количестве 26 (двадцати шести) человек, из них 14 (четырнадцать) докторов наук по специальности 02.00.04 – физическая химия, участвовавших в заседании и голосовании, из 33 человек, входящих в состав совета, проголосовали: за присуждение учёной степени – 25 (двадцать пять), против присуждения учёной степени – 1 (один), недействительных бюллетеней – 0(нет).

Председатель диссертационного совета
чл.-к. РАН



Федин Владимир Петрович

Ученый секретарь диссертационного совета
д.ф.-м.н.

Надолинный Владимир Акимович

25.02.2015 г.