

МИНОБРНАУКИ РОССИИ

ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ
БЮДЖЕТНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ НАУКИ
ФЕДЕРАЛЬНЫЙ
ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ ЦЕНТР
«КОЛЬСКИЙ НАУЧНЫЙ ЦЕНТР
РОССИЙСКОЙ АКАДЕМИИ НАУК»
(ФИЦ КНЦ РАН)

УТВЕРЖДАЮ

Генеральный директор ФИЦ КНЦ РАН
академик РАН



21 июня 2024 г.



С.В. Кривовичев

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Федерального государственного бюджетного учреждения науки Федерального исследовательского центра «Кольский научный центр Российской академии наук»

Диссертация «Нанопористые титаносиликатные порошки фотокаталитического и структурирующего действия в составе цементных вяжущих» выполнена в Отделе технологии силикатных материалов Института химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И.В. Тананаева – обособленного подразделения Федерального государственного бюджетного учреждения науки Федерального исследовательского центра «Кольский научный центр Российской академии наук».

В период подготовки диссертации соискатель Цырятьева Анна Васильевна работала в должности инженера, инженера 1 категории, младшего научного сотрудника в Отделе технологии силикатных материалов Института химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И.В. Тананаева (ИХТРЭМС КНЦ РАН).

В 2011 году окончила государственное образовательное учреждение высшего профессионального образования «Петрозаводский государственный университет» по специальности «Экология», специализация «Экологическая безопасность».

В период с 01.11.2012 года по 31.10.2015 Цырятьева А.В. (Сергеева А.В.) обучалась в аспирантуре Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И.В. Тананаева Кольского научного центра Российской академии наук по специальности 05.23.05 «Строительные

материалы и изделия». Справка № 230-30а об обучении и сдаче кандидатских экзаменов выдана 29.09.2015.

В периоды с 16.06.2021 года по 15.07.2021 год и с 18.10.2021 года по 31.01.2022 год Цырятьева А.В. была прикреплена в качестве экстерна к аспирантуре ФИЦ КНЦ РАН по направлению подготовки 18.06.01 Химическая технология, направленность 05.17.01 Технология неорганических веществ. Справка № 186-05/02 об обучении и сдаче кандидатских экзаменов выдана 10.02.2022.

Научный руководитель – Тюкавкина Вера Владимировна, кандидат технических наук, старший научный сотрудник Института химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И.В. Тананаева – обособленного подразделения Федерального государственного бюджетного учреждения науки Федерального исследовательского центра «Кольский научный центр Российской академии наук» (ИХТРЭМС КНЦ РАН).

По итогам обсуждения принято следующее заключение:

1. Оценка выполнения соискателем работы.

Диссертационное исследование Цырятьевой А.В. «Нанопористые титаносиликатные порошки фотокаталитического и структурирующего действия в составе цементных вяжущих» направлено на решение актуальной научно-технической задачи получения композиционных строительных материалов с самоочищающейся поверхностью и улучшенными технико-эксплуатационными свойствами на основе нанопористых частиц TiO_2-SiO_2 , являющимися продуктами переработки техногенного сырья.

В диссертации впервые показано, что цементные композиционные материалы, содержащие нанопористые титаносиликатные порошки (TiO_2-SiO_2), являющиеся продуктами переработки техногенного сырья, обладают самоочищающейся поверхностью не только под воздействием ультрафиолетового, но и видимого света, что позволяет использовать данную технологию в городских условиях, без применения искусственного освещения.

В работе установлена зависимость между химическим, фазовым и дисперсионным составом исследуемых титаносиликатных порошков и физико-механическими, физико-химическими и самоочищающимися свойствами цементных композитов. Выявлены закономерности влияния нанопористых частиц TiO_2-SiO_2 на процессы фазо- и структурообразования цементного теста и МЗБ, в частности показано, что исследуемые TiO_2-SiO_2 порошки играют роль модификатора, способствуют дополнительному образованию преимущественно низкоосновных гидросиликатов кальция,

уменьшению количества портландита, что приводит к снижению дефектности структуры и повышению плотности и прочности цементного камня.

Актуальность темы обуславливается экологическими проблемами современного общества, связанными с загрязнением окружающей среды, и входит в перечень основных национальных интересов РФ в Арктике. Данная проблема отражается в диссертационной работе Цырятьевой А. В. и предлагается возможность ее решения путем уменьшения концентрации вредных веществ в воздухе и сохранения долговечности и эстетического вида зданий с помощью использования в строительных материалах фотокатализаторов на основе титаносиликатных добавок.

2. Личное участие соискателя в получении результатов, изложенных в диссертации.

Большинство результатов получены автором или при его непосредственном участии. Автор принимал участие в постановке экспериментов, в получении и обработке экспериментальных данных, анализе и обсуждении полученных результатов, в корректировке поставленных задач и путей их решения. Обработка и интерпретация ИК-спектров, данных РФА и ДТА выполнена совместно с научным руководителем. Самостоятельно выполнено определение фотокаталитической активности титаносиликатных порошков и цементных композитов на их основе с помощью аддитивных цветовых моделей RGB и CIE LAB, позволяющих выразить общую интенсивность цвета значением математической функции.

3. Степень достоверности результатов и проведенных исследований.

Результаты исследований, изложенные в диссертации, запатентованы и опубликованы в ведущих отечественных и зарубежных научных журналах, в которых описаны способы получения порошков TiO_2-SiO_2 и композиционных фотокаталитически активных материалов строительного назначения на их основе, изучены их физико-химические и физико-механические свойства.

Физико-механические свойства цементных композитов и мелкозернистых бетонов изучали при помощи приборной базы Кольского испытательного центра строительных материалов и изделий (КИЦСМИ) – подразделения Отдела технологии силикатных материалов ИХТРЭМС КНЦ РАН, имеющего заключение Федерального бюджетного учреждения «Государственный региональный центр стандартизации, метрологии и испытаний в Мурманской области» о состоянии измерений в лаборатории №15/2021, удостоверяющее наличие необходимых условий для выполнения измерений в закрепленной за Центром области деятельности.

Достоверность научных положений и выводов, сформулированных в диссертации, обеспечена применением комплекса взаимодополняющих

методик, соответствующих целям и задачам данного исследования, использованием аттестованного современного оборудования, корректным применением методик экспериментальных исследований, согласно действующим ГОСТам, а также использованием современных методов статистической обработки данных.

Результаты исследований были представлены на 9 научных конференциях различного уровня и направлений. Конференции, наиболее близкие к теме диссертации: «Научно-практические проблемы в области химии и химических технологий» (Апатиты, 2019, 2020, 2021, 2022, 2023); VII Всероссийская научная конференция с международным участием, посвященная 30-летию Института проблем промышленной экологии Севера ФИЦ КНЦ РАН и 75-летию со дня рождения д.б.н., проф. В.В. Никонова (Апатиты, 2019); Ферсмановская научная сессия ГИ КНЦ РАН (Апатиты, 2019, 2023); IV Всероссийская конференция с международным участием «Исследования и разработки в области химии и технологии функциональных материалов», посвященная 65-летию ИХТРЭМС КНЦ РАН, 2023.

Разработка в области использования титаносиликатных порошков в составе цементных композиций экспонировалась на торгово-промышленной выставке «ИМАНДРА-2019» (Апатиты, 2019). Научная работа по теме диссертации представлена на конкурсе научных работ молодых ученых и специалистов Мурманской области в 2021 году, где заняла 1 место в номинации «Технические и естественные науки». Получен грант «УМНИК» в 2019-2021 годах на проект «Разработка композиционных материалов улучшенных технико-эксплуатационных характеристик с самоочищающейся поверхностью с использованием титаносиликатных отходов для применения в строительстве». Работа по теме диссертации представлена на конкурсе Startup Tour «Open innovations startup tour online 2021» 2021 года с проектом «Использование титаносиликатных отходов для получения фотокаталитических цементных материалов с повышенной прочностью» и на питч-сессии с представителями фонда Сколково, 2020 год.

4. Новизна и практическая значимость результатов проведенных исследований.

Научная новизна исследования заключается в получении следующих результатов:

Впервые на основе нанопористых частиц TiO_2-SiO_2 , полученных с использованием техногенного сырья, разработаны фотокаталитически активные цементные композиционные материалы с улучшенными технико-эксплуатационными свойствами и с самоочищающейся поверхностью не только под воздействием ультрафиолетового, но и видимого света.

Определено, что состав и свойства исследуемых нанопористых частиц TiO_2-SiO_2 изменяются в широких пределах. Несмотря на различия, наблюдаемые в химическом и фазовом составе, удельной поверхности ($S_{уд.}$), морфологии и распределении частиц по размерам, все добавки проявляют ФКА в реакции разложения метиленового синего при облучении УФ и ВС.

Установлена зависимость между химическим, фазовым и дисперсионным составом исследуемых титаносиликатных порошков и физико-механическими, физико-химическими и самоочищающимися свойствами цементных композитов. Определено, что исследуемые TiO_2-SiO_2 порошки ускоряют гидратацию и повышают прочность цементного камня. Эффективность их применения зависит от состава, свойств, количества и способа введения нанокompозитов TiO_2-SiO_2 в состав цементного композита.

Выявлены закономерности влияния нанокompозитов TiO_2-SiO_2 на процессы фазо- и структурообразования цементного теста и МЗБ, в частности показано, что исследуемые TiO_2-SiO_2 порошки играют роль модификатора, способствуют дополнительному образованию преимущественно низкоосновных гидросиликатов кальция, уменьшению количества портландита, что приводит к снижению дефектности структуры и повышению плотности и прочности цементного камня.

Практическая значимость исследования выражена в:

Использование нанокompозитов TiO_2-SiO_2 , в которых совмещаются сорбционные свойства и пуццолановая активность SiO_2 , а также фотокаталитическая активность TiO_2 , приводит к повышению эффективности процесса самоочищения строительных материалов на их основе.

Разработанные составы МЗБ, модифицированного TiO_2-SiO_2 порошками, обладают высокими показателями прочности и долговечности, а именно, более низкими значениями истираемости и водопоглощения, повышенной морозостойкостью. Для бетона, содержащего 1-2% TiO_2-SiO_2 , прирост марочной прочности при сжатии составил 50-57%, уменьшение водопоглощения – 31-32%, уменьшение истираемости по изменению массы – 30-33%, по изменению высоты – 30-36%, морозостойкость повысилась на 3 марки, по сравнению с МЗБ без добавки.

5. Ценность научных работ соискателя.

Научные работы соискателя, опубликованные в отечественных и зарубежных журналах, отражают основное содержание и результаты диссертационного исследования.

Изучены состав и свойства нанокompозитов TiO_2-SiO_2 , являющихся отходами производства титаносиликатного сорбента, а также синтезированных с использованием кремнийсодержащих остатков

выщелачивания магнезиально-железистого шлака и отходов обогащения апатито-нефелиновых руд. Определено, что все исследуемые $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ порошки проявляют фотокаталитическую активность под воздействием не только ультрафиолетового, но и видимого света, которая зависит от степени кристалличности, наличия связи Si-O-Ti , химического, фазового, гранулометрического составов. Однако, образцы с высокой удельной поверхностью (более $300 \text{ м}^2/\text{г}$) проявляют ФКА только после УЗД в присутствии ПАВ.

Обосновано и экспериментально подтверждено использование нанокompозитов $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ в качестве добавки фотокаталитического и структурирующего действия в цементные композиты. Доказана деструкция загрязняющих веществ метиленового синего и олеиновой кислоты, нанесенных на поверхность модифицированного цементного камня $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ под воздействием УФ и ВС. Определено, что для получения самоочищающихся фотокаталитически активных поверхностей, достаточно вводить в цементный раствор $0,5\text{-}2,0 \text{ мас.}\%$ $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$.

Выявлен характер влияния нанопористых частиц $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ на физико-химические и физико-механические свойства цементного теста. Все исследуемые $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ порошки ускоряют гидратацию и повышают прочность цементного камня. Эффективность применения $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ зависит от их состава, свойств, количества и способа введения в состав цементного композита. Определено, что оптимальное содержание $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ в составе цементной композиции с удельной поверхностью до $300 \text{ м}^2/\text{г}$ должно составлять $0,5\text{-}2,0 \text{ мас.}\%$, а с удельной поверхностью выше $300 \text{ м}^2/\text{г}$ – не более $0,5 \text{ мас.}\%$. Для равномерного распределения в объеме цементной матрицы нанопористые частицы $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ с удельной поверхностью более $300 \text{ м}^2/\text{г}$ необходимо подвергать ультразвуковому диспергированию в присутствии поверхностно активных веществ или вводить совместно с суперпластификатором при одновременном снижении водоцементного отношения.

Установлено, что исследуемые нанопористые частицы $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ играют роль модификатора, ускоряющего процессы фазо- и структурообразования цементного камня. Определено, что присутствие добавки в составе цементной матрицы способствует дополнительному образованию гидросиликатов кальция, преимущественно, низкоосновных, уменьшению количества портландита, что приводит к снижению дефектности структуры и повышению плотности цементного камня, тем самым обеспечивая более высокие показатели прочности.

Разработаны составы фотокаталитически активных самоочищающихся мелкозернистых бетонов с улучшенными технико-эксплуатационными свойствами на основе TiO_2-SiO_2 добавок.

Показано, что исследуемые нанопористые частицы TiO_2-SiO_2 , являющиеся отходами производства или полученные с использованием техногенного сырья Кольского полуострова, могут применяться в качестве добавок для получения композиционных строительных материалов с самоочищающейся поверхностью и улучшенными технико-эксплуатационными свойствами.

6. Специальность, которой соответствует диссертация.

Диссертационная работа соответствует пункту № 6 формулы специальности 2.6.7 («Технология неорганических веществ») – «Свойства сырья и материалов, закономерности технологических процессов для разработки, технологических расчетов, проектирования и управления химико-технологическими процессами и производствами», пункту №8 области исследований - «Разработка теоретических основ и установление общих закономерностей проектирования и технологий изготовления неорганических материалов», пункту №9 области исследований - «Разработка оптимальных структур и конструкций, а также инновационных технологий изготовления материалов с заданными потребительскими и технико-экономическими показателями для обеспечения снижения затрат на организацию их производства и повышение качества продукции».

7. Полнота изложения материалов диссертации в работах, опубликованных соискателем.

По материалам диссертации опубликовано пять статей в рецензируемых журналах, из них в изданиях, рекомендованных ВАК для публикации основных результатов кандидатских и докторских диссертаций, опубликованы две работы [1, 3]. В зарубежных журналах, индексируемых в базах данных Web of Science с квартилем Q1 опубликованы две работы [4, 5], с квартилем Q4 одна работа [2], в других рецензируемых изданиях [6-13]. Опубликовано шесть статей, рецензируемых в РИНЦ; зарегистрировано три российских патента [14, 15, 16].

1. Синтетические титаносиликатные добавки для специальных цементных композитов / Тюкавкина В.В., Герасимова Л.Г., Цырятева А.В. // Перспективные материалы. – 2019. - №4. - С.40-48. DOI: 10.30791/1028-978X-2019-4-40-48

2. Synthetic Titanosilicate Additives for Special Cement Composites / Tyukavkina, V.V., Gerasimova, L.G., Tsyryateva A.V. // Inorganic Materials: Applied Research. - 2019. - Т. 10, № 5. - С. 1153-1158.

3. Эффективность использования титаносиликатных порошков в цементных композитах / Тюкавкина В.В., Герасимова Л.Г., Цырятьева А.В. // ALITinform: Цемент. Бетон. Сухие смеси. - 2019. - № 2 (55). - С. 2-14. УДК 666.9.035

4. TiO₂-SiO₂ nanocomposites from technological wastes for self-cleaning cement composition / Tyukavkina V.V., Shchelokova E.A., Tsyryateva A.V., Kasikov A.G. // Journal of Building Engineering. - 2021. - 44. - P. 102648.

5. Synthesis and characterization of SiO₂-TiO₂ nanoparticles and their effect on the strength of self-cleaning cement composites / Shchelokova E.A., Tyukavkina V.V., Tsyryateva A.V., Kasikov A.G. // Construction and Building Materials. – 2021. – V. 283. – P. 122769.

6. Аспекты использования нанодисперсных титаносиликатных добавок в составе цементной композиции / Тюкавкина В.В., Цырятьева А.В. // Труды Кольского научного центра РАН. Серия: Естественные и гуманитарные науки. - 2022. - Т. 1, № 2. - С. 75–82. УДК 666.9.035 doi:10.37614/2949-1185.2022.1.2.009

7. Цырятьева А.В., Тюкавкина В.В. Модифицирование цементного камня титаносиликатными добавками // Четвертый междисциплинарный научный форум с международным участием "Новые материалы и перспективные технологии" // Сборник материалов Т. 2 - М.: ООО «Буки Веди», 2018. С.713-716.

8. Тюкавкина В.В., Цырятьева А.В. Структура цементного камня, модифицированного нанодисперсной титаносодержащей добавкой // Труды Ферсмановской научной сессии ГИ КНЦ РАН. 2019. 16. С. 597–601. DOI:[10.31241/FNS.2019.16.122](https://doi.org/10.31241/FNS.2019.16.122)

9. Цырятьева А.В. «Влияние титаносиликатных добавок на прочность самоочищающегося цементного камня». Труды КНЦ РАН. Химия и материаловедение. 3/2020. Т. 11. № 4., Апатиты, С. 209-214. DOI: [10.37614/2307-5252.2020.3.4.045](https://doi.org/10.37614/2307-5252.2020.3.4.045) УДК 546

10. Цырятьева А.В., Тюкавкина В.В. «Оценка фотокаталитической активности титаносиликатных порошков синтетического происхождения». Труды КНЦ РАН. Химия и материаловедение. 2021. Т. 11. № 2. DOI:[10.37614/2307-5252.2021.2.5.055](https://doi.org/10.37614/2307-5252.2021.2.5.055)

11. Цырятьева А.В., Тюкавкина В.В. «Влияние титаносиликатных порошков на прочностные свойства бетонных смесей и их способность к самоочищению». Труды КНЦ РАН. Химия и материаловедение. 1/2022. Т. 13. № 4. С. 265-270. УДК 661.1 DOI: [10.37614/2949-1215.2022.13.1.046](https://doi.org/10.37614/2949-1215.2022.13.1.046)

12 Тюкавкина В.В., Цырятьева А.В. Аспекты использования нанодисперсных титаносиликатных добавок в составе цементной композиции/

Труды Кольского научного центра РАН. Серия: Естественные и гуманитарные науки. 2022. Т. 1, № 2. С. 75–82. Doi:10.37614/2949-1185.2022.1.2.009

13 Тюкавкина В.В., Цырятьева А.В. Мелкозернистые фотокаталитические бетоны на основе титаносиликатных отходов //Труды Кольского научного центра РАН, Серия: Технические науки. 2023. Т. 14, № 4. С. 207-212. DOI:10.37614/2949-1215.2023.14.4.035

14. Пат. 2 742 785 Российская Федерация, МПК С 04 В 28/04, С 04 В 22/06, С 04 В 40/00 (2006.01). Способ получения цементной композиции / Тюкавкина В.В., Щелокова Е.А., Цырятьева А.В., Касиков А.Г.; Ин-т химии и технологии редких элементов и минер. Сырья Кол. науч. центра РАН. - № 2021136468; заявл. 09.12.2021; опубл. 29.03.2022, Бюл. № 19.

15. Пат. 2 769 178 Российская Федерация, МПК С 04 В 28/04, С 04 В 14/06, С 04 В 24/22, С 04 В 24/24, С 04 В 111/20 (2006.01) Бетонная смесь / Тюкавкина В.В., Цырятьева А.В., Герасимова Л.Г.; Тюкавкина В.В., Цырятьева А.В., Герасимова Л.Г. - № 2021130667; заявл. 20.10. 2021; опубл. 29.03.2022, Бюл. № 10.

16. Пат. 2 775 251 Российская Федерация, МПК С 04 В 28/04, С 04 В 22/06, С 04 В 14/06 (2006.01). Бетонная смесь / Тюкавкина В.В., Герасимова Л.Г., Цырятьева А.В., Щукина Е.С.; Ин-т химии и технологии редких элементов и минер. Сырья Кол. науч. центра РАН. - № 2021136468; заявл. 09.12.2021; опубл. 29.03.2022, Бюл. № 19.

Рецензенты: доктор технических наук Макаров Дмитрий Викторович, директор Института проблем промышленной экологии Севера, обособленного подразделения Федерального государственного бюджетного учреждения науки Федерального исследовательского центра «Кольский научный центр Российской академии наук» и кандидат технических наук Белогурова Т.П.; старший научный сотрудник Отдела технологии силикатных материалов ИХТРЭМС КНЦ РАН представили положительные отзывы.

Диссертация «Нанопористые титаносиликатные порошки фотокаталитического и структурирующего действия в составе цементных вяжущих» Цырятьевой Анны Васильевны рекомендуется к защите на соискание ученой степени кандидата технических наук по специальности 2.6.7. Технология неорганических веществ.

Заключение принято на заседании Учёного совета Института химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И.В. Тананаева – обособленного подразделения Федерального государственного бюджетного учреждения науки Федерального исследовательского центра «Кольский научный

центр Российской академии наук». Присутствовало на заседании 22 человек. Результаты голосования: «за» - 21 чел., «против» - 1 чел., «воздержалось» - 0 чел., протокол № 7 от 17 мая 2024 г.



Тананаев Иван Гундарович, чл.-корр. РАН, директор Института химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И.В. Тананаева – обособленного подразделения Федерального государственного бюджетного учреждения науки Федерального исследовательского центра «Кольский научный центр Российской академии наук»

184209, Россия, Мурманская область, г. Апатиты, Академгородок мкр., д. 26А.

Тел.: (815-55)7-52-95, (815-55)79-5-49. Факс: (815-55)6-16-58.

E-mail: chemi-office@ksc.ru

Подпись Тананаева Ивана Гундаровича, член-корреспондента РАН, директора ИХТРЭМС КНЦ РАН, заверяю

Учёный секретарь ИХТРЭМС КНЦ РАН, к.т.н.



/Васильева Татьяна Николаевна/

