

В диссертационный совет Д 002.021.02
при Федеральном государственном
бюджетном учреждении науки
Институте общей и неорганической
химии им. Н.С. Курнакова РАН

ОТЗЫВ

официального оппонента о диссертационной работе

Семенова Евгения Алексеевича

«РАЗРАБОТКА ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ ОСНОВ ПОЛУЧЕНИЯ НАНОРАЗМЕРНЫХ ПОРОШКОВ ОКСИДОВ И ГИДРОКСИДА АЛЮМИНИЯ (БЕМИТА)»

представленной на соискание ученой степени кандидата химических наук по
специальности 02.00.04 – физическая химия

Диссертационная работа Семенова Евгения Алексеевича посвящена исследованию взаимных превращений наноразмерных порошков $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3 \leftrightarrow \text{AlOOH}$ при гидротермальной и термической обработке и определению оптимальных параметров процессов, позволяющих получать наноразмерные порошки оксидов и оксигидроксида алюминия ($\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ и AlOOH (бемита)) с размером частиц в диапазоне 10-40 нм.

Актуальность работы Е.А.Семенова обусловлена необходимостью решения важных задач в области термодинамики фазовых превращений наноразмерных частиц, в частности уменьшение значения теплового эффекта фазовых превращений для наноразмерных порошков $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ и AlOOH и уменьшение значения теплоты испарения воды в процессе гидротермальной обработки наноразмерного порошка $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. В настоящее время рост интереса к исследованию теплоты испарения воды обусловлен экономической составляющей ряда производств. Электронные приборы генерируют большое количество тепла в окружающую среду, что приводит к снижению производительности и срока службы оборудования, поэтому эффективное охлаждение тепловых потоков является актуальной задачей современности. Уменьшение значения теплоты испарения воды для водных систем содержащих наноразмерные частицы оксидов и гидроксидов и уменьшение значения теплового эффекта фазовых превращений для наноразмерных порошков $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ и AlOOH является актуальной задачей, как для промышленности, так и для фундаментальной науки. На основе результатов, полученных при исследовании термодинамики фазовых превращений наноразмерных частиц, может быть разработана модель, позволяющая получать наноразмерные частицы с заданными свойствами.

Предложенный Е.А.Семеновым новый метод получения наноразмерного порошка $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ с заданными свойствами (размер частиц в диапазоне 10-40 нм, низкая теплопроводность, низкая насыпная плотность, высокая площадь удельной поверхности и пористость), который может быть использован для создания теплоизолирующих строительных панелей, новых огнеупорных материалов, тепло и огнезащитной одежды, для теплоизоляции трубопроводов, в качестве прекурсора для получения наноразмерных порошков AlOOH (бемита) и $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ позволяет говорить о представленной работе как об актуальной и интересной не только с точки зрения фундаментальных исследований, но и с точки зрения практического применения.

Исследование кинетики превращения синтезированного наноразмерного $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3 \rightarrow \text{AlOOH}$ при гидротермальной обработке при температурах 150°C, 170°C и 200°C и термодинамики фазовых превращений при переходе наноразмерного порошка AlOOH (бемита) в наноразмерный порошок $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ на разных этапах гидротермальной обработки исходного прекурсора, позволило создать физико-химические основы процессов получения наноразмерных порошков и сформулировать на их основе механизм, позволяющий описать фазовые превращения при гидротермальной обработке наноразмерных и микронных порошков оксидов и гидроксида алюминия (гидраргиллита). Поэтому актуальность и востребованность результатов работы Е.А.Семенова, направленной на разработку физико-химических основ получения наноразмерных порошков оксидов и гидроксида алюминия (бемита), не вызывает сомнений.

Работа является **комплексным исследованием**, базирующимся на теоретическом анализе литературных источников, большом количестве экспериментальных результатов, объединение которых позволило Е.А.Семенову сформулировать механизм, описывающий фазовые превращения при гидротермальной обработке наноразмерных и микронных порошков оксидов и гидроксида алюминия (гидраргиллита).

При выполнении диссертационной работы Семеновым Е.А. был использован комплекс взаимодополняющих современных методов физико-химического анализа, позволивших получить **достоверные сведения** об энергии активации превращения $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3 \rightarrow \text{AlOOH}$ при гидротермальной обработке при температурах 150°C, 170°C и 200°C равной 84 кДж/моль; об энтальпии ΔH испарения воды в диапазоне температур 60-120°C из смеси фаз $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3/\text{AlOOH}$, которая в зависимости от времени гидротермальной обработки $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ составляет 8 кДж/моль H_2O , 16 кДж/моль H_2O , 22 кДж/моль H_2O : об энтальпии ΔH превращения $\text{AlOOH} \rightarrow \gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, которая

составляет 3,8; 6,2; 9,4; 10,6; 11,7; 14,5 и 19,4 кДж/моль AlOOH на разных этапах гидротермальной обработки $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$.

Диссертационная работа Семенова Е.А. представляет собой законченное научное исследование, изложенное на 194 страницах машинописного текста и включающее 24 таблицы, 112 рисунков и 157 наименований цитируемой литературы. Работа состоит из введения, обзора литературы (глава 1), экспериментальной части (глава 2), результатов и их обсуждения (глава 3), выводов и списка использованных источников.

Во **введении** обоснована актуальность диссертационной работы, сформулирована цель и поставлены задачи, показана научная новизна, представлены положения, выносимые на защиту и практическая значимость работы.

В **обзоре литературы** представлен анализ научной литературы по теме диссертационной работы, включающий в себя особенности строения, нахождения в природе и фазовые переходы при термической и гидротермальной обработке гидроксидов и оксидов алюминия, методы получения наноразмерных порошков оксидов алюминия и гидроксида алюминия (бемита). Особое внимание Семенов Е.А. уделил рассмотрению широкого круга исследований, посвященных определению энтальпии испарения воды из микросуспензий (нанофлюидов) наноразмерных порошков, а также исследованию термодинамики и кинетики превращений оксидов и гидроксидов алюминия. Согласно литературным данным, для оксидов и гидроксидов алюминия характерно наличие на кривых ДТА и ТГ хорошо выраженного эндотермического эффекта испарения поверхностной воды. Роль поверхностной воды в процессе превращений оксиды \leftrightarrow гидроксиды алюминия является не выясненной, что определяет актуальность проводимых в работе исследований по термодинамике и кинетике. В литературном обзоре также рассмотрены области применения наноразмерных порошков оксидов алюминия и гидроксида алюминия (бемита).

Вторая глава включает детальное описание разработанных методов синтеза наноразмерных порошков $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, AlOOH (бемита), $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$. Дано описание экспериментального оборудования, и методов исследования синтезированных наноразмерных порошков оксидов и оксигидроксида алюминия ($\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ и AlOOH (бемита)).

В **третьей главе** приведен подробный анализ полученных в работе результатов.

В **первом разделе** представлены физико-химические основы синтеза и характеристика синтезированного наноразмерного порошка $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ по разработанному методу.

Во **втором разделе** представлены результаты физико-химических исследований процесса образования наноразмерного порошка бемита (AlOOH) при гидротермальной обработке наноразмерного порошка $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ при 200°C , 170°C , 150°C в 1,5 масс. % растворе HCl .

В **третьем разделе** представлены результаты исследования кинетики образования наноразмерного порошка бемита (AlOOH) при гидротермальной обработке наноразмерного порошка $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ в 1,5 масс. % растворе HCl при трех температурах – 150°C , 170°C и 200°C .

В **четвертом разделе** представлены результаты исследования зависимости изменения энтальпии испарения воды, температуры и ΔH превращения $2\text{AlOOH} \rightarrow \gamma\text{-Al}_2\text{O}_3 + \text{H}_2\text{O}$, полученного при гидротермальной обработке наноразмерного порошка $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ в 1,5 масс. % растворе HCl при 150°C в течение разного времени.

В **пятом разделе** представлен предложенный диссертантом механизм фазовых превращений при гидротермальной обработке наноразмерных и микронных порошков $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ и тригидроксида алюминия (гидраргиллита) в бемит (AlOOH) и выявлена роль воды с низким значением теплоты испарения в процессе гидротермальной обработки наноразмерного порошка $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$.

В **шестом разделе** представлены результаты исследования процесса образования наноразмерного порошка $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ путем термической обработки на воздухе при температурах до 1150°C нанопорошка $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ и бемита, синтезированного при гидротермальной обработке нанопорошка $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ в 1,5 масс. % растворе HCl при 150°C .

В **седьмом разделе** представлены результаты исследования по разработке способа получения керамического компакта для выращивания лейкосапфира.

На основании полученных в диссертационной работе результатов автором сформулированы **выводы**.

В **списке литературы** представлены библиографические данные основных научных источников информации, которые были использованы в литературном обзоре и при анализе полученных автором экспериментальных данных.

К числу **наиболее значимых результатов**, полученных Е.А.Семеновым, можно отнести:

- Разработка физико-химических основ способа получения наноразмерных порошков оксидов и гидроксида алюминия (бемита), и описание механизма, позволившего охарактеризовать их фазовые превращения при гидротермальной обработке. Показано, что процесс является твердофазным (топохимическим). Идентифицированы стадии процесса. Выявлена роль воды с низким значением теплоты испарения на начальных этапах гидротермальной обработки исходного прекурсора.
- Показано, что значения энтальпии испарения воды, определенные методом ДСК в диапазоне температур 60-120°C из смеси фаз γ - $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{AlOOH}$ значительно ниже табличного значения теплоты испарения воды и равны 8 кДж/моль H_2O (γ - Al_2O_3 , обработанный в 1,5 масс. % растворе HCl при 150°C, $\tau=8$ ч.); 16 кДж/моль H_2O (γ - Al_2O_3 , обработанный в 1,5 масс. % растворе HCl при 150°C, $\tau=12$ ч.); 22 кДж/моль H_2O (γ - Al_2O_3 , обработанный в 1,5 масс. % растворе HCl при 150°C, $\tau=16$ ч.).
- Выявлена зависимость между совершенством структуры, размером частиц синтезированного бемита (AlOOH) и значением теплового эффекта дегидратации наноразмерного порошка бемита $2\text{AlOOH} \rightarrow \gamma\text{-Al}_2\text{O}_3 + \text{H}_2\text{O}$. Показано, что на начальных этапах (4-96 ч.) обработки γ - Al_2O_3 , при наличии смеси фаз $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3/\text{AlOOH}$, значение $\Delta H_{2\text{AlOOH} \rightarrow \gamma\text{-Al}_2\text{O}_3 + \text{H}_2\text{O}}$ ниже табличного значения и составляет 3,8; 6,2; 9,4; 10,6; 11,7; 14,5 и 19,4 кДж/моль AlOOH .
- Разработан новый метод получения наноразмерных порошков $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ с заданными свойствами (размер частиц в диапазоне 10-40 нм, низкая теплопроводность, низкая насыпная плотность, высокая площадь удельной поверхности и пористость), который может иметь как самостоятельное применение в промышленности, так и являться прекурсором для получения наноразмерных порошков AlOOH (бемита) и $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$.

Совокупность полученных Семеновым Евгением Алексеевичем результатов позволяет утверждать, что представленная на соискание ученой степени кандидата химических наук диссертация «Разработка физико-химических основ получения наноразмерных порошков оксидов и гидроксида алюминия (бемита)» является законченным исследованием, полностью соответствует п.9-14 «Положения о порядке присуждения ученых степеней» утвержденного постановлением Правительства Российской Федерации от 24 сентября 2013 г. №842 (с изменениями на 2016 г.) и соответствует паспорту специальности 02.00.04 – физическая химия в пунктах:

2. экспериментальное определение термодинамических свойств веществ, расчет термодинамических функций простых и сложных систем, в том числе на основе методов статистической термодинамики, изучение термодинамики фазовых превращений и фазовых переходов;

7. макрокинетика, механизмы сложных химических процессов, физико-химическая гидродинамика, растворение и кристаллизация;

11. физико-химические основы процессов химической технологии.

Общая оценка работы.

Диссертационная работа Е.А.Семенова является законченным исследованием, направленным на решение важной и актуальной задачи, как в фундаментальном, так и в практическом плане – на разработку физико-химических основ получения наноразмерных порошков оксидов и гидроксида алюминия (бемита).

Работа выполнена на высоком научном уровне, с использованием современных методов физико-химических исследований. **Новизна и оригинальность** полученных результатов не вызывает сомнений и подтверждается докладами Е.А.Семенова на российских и международных конференциях, публикациями в ведущих научных журналах.

Выводы полностью соответствуют полученным в работе результатам.

К диссертационной работе Е.А.Семенова имеются следующие вопросы и замечания:

1. Диссертантом не представлено интерпретации полученного значения энергии активации равного 84 кДж/моль. А также отсутствует объяснение, почему полученное значение энергии активации для наноразмерных частиц численно сопоставимо со значением энергии активации для микронных частиц?

2. Представленный в диссертации литературный обзор является очень обширным и включает разделы, не имеющие прямого отношения к экспериментальной работе, например «методы выращивания монокристаллов лейкосапфира».

3. Диссертант после расчета значения энергии активации не вводит понятия порядок реакции, с чем это связано?

Следует отметить, что указанные замечания не снижают общего хорошего впечатления от работы. Диссертация хорошо структурирована, грамотно оформлена и имеет высокий научный уровень изложения материала.

Автореферат в полной мере отражает содержание диссертации. Приведенные в заключение работы выводы обоснованы и формируются из полученных результатов.

Представленный в работе материал достаточно полно отражен в публикациях автора и прошел апробацию на международных и российских конференциях.

Таким образом, по своей актуальности, научной новизне, практической значимости диссертационная работа Семенова Евгения Алексеевича полностью соответствует всем требованиям п.9-14 «Положения о порядке присуждения ученых степеней» утвержденного постановлением Правительства Российской Федерации от 24 сентября 2013 г. №842 с изменениями от 21 апреля 2016 г. №335, а ее автор заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.04-физическая химия.

Автор отзыва дает свое согласие на включение своих персональных данных в документы, связанные с работой диссертационного совета Д 002.021.02.

Официальный оппонент
доктор химических наук по специальности
02.00.04-физическая химия
профессор кафедры физической и
коллоидной химии ФГАОУ ВО «Российский
университет дружбы народов (РУДН)»
17198 г. Москва, ул. Миклухо-Маклая, д.6
e-mail: vicyag@mail.ru
Телефон: 8(495)434-53-00

Ягодовский
Виктор Дмитриевич

20.05.2019г.

Подпись Ягодовского В.Д. заверяю

Ученый секретарь ученого совета Российского университета дружбы народов
д.физ.-мат.н., профессор



В.М.Савчин

СВЕДЕНИЯ ОБ ОФИЦИАЛЬНОМ ОППОНЕНТЕ

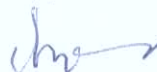
по диссертационной работе Семенова Евгения Алексеевича «Разработка физико-химических основ получения наноразмерных порошков оксидов и гидроксида алюминия (бемита)», представленной на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.04 – физическая химия

Фамилия Имя Отчество оппонента	Ягодковский Виктор Дмитриевич
Шифр и наименование специальностей, по которым защищена диссертация	02.00.04-физическая химия
Ученая степень и отрасль науки	доктор химических наук, химия
Ученое звание	профессор
Полное наименование организации, являющейся основным местом работы оппонента	Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Российский университет дружбы народов (РУДН)»
Подразделение	кафедра физической и коллоидной химии
Занимаемая должность	профессор
Почтовый индекс, адрес	17198 г. Москва, ул. Миклухо-Маклая, д.6
Телефон	8(495)434-53-00
Адрес электронной почты	vicyag@mail.ru
Список основных публикаций официального оппонента по теме диссертации в рецензируемых научных изданиях за последние 5 лет (не более 15 публикаций)	<p>1. Платонов, Е.А.. Углекислотная конверсия метана на кобальтовом катализаторе после плазмохимической обработки/Е.А Платонов,. И.Г. Братчикова, В.Д. Ягодковский, З.В. Мурга//Журнал физической химии. - 2017. - Т. 91. - № 8. - С. 1302-1306.</p> <p>2. Данилова, М.Н. Адсорбция CO₂ на каркасных кобальт- и никель-цирконий фосфатах с обработками в вч-плазме водорода и аргона/М.Н. Данилова, А.И. Пылинина, Е.М. Касаткин, В.Д. Ягодковский, Е.Б. Маркова, И.И. Михаленко //Физикохимия поверхности и защита материалов. - 2016. - Т. 52. - № 5. - С. 480-482.</p>

3. Данилова, М.Н. Плазмохимических обработок ZnO и NiO на их активность в реакции дегидрирования изопропанола/М.Н. Данилова, А.И. Пылинина, Е.А. Платонов, В.Д. Ягодновский//Журнал физической химии. - 2015. - Т. 89. - № 8. - С. 1213-1216.
4. Yagodovskii, V.D. Modifying the catalytic and adsorption properties of metals and oxides/V.D. Yagodovskii//Russian Journal of Physical Chemistry A. - 2015. - Т. 89. - № 11. - С. 2022-2031.
5. Platonov, E.A. Adsorption of isopropanol on a nickel oxide/E.A. Platonov, I.G.Bratchikova, A.I. Pylinina, V.D.Yagodovskii//Russian Journal of Physical Chemistry A. - 2014. - Т. 88. - № 1. - С. 123-126.
6. Bratchikova, I.G. Adsorption of isopropanol and cyclohexane on zinc oxide/I.G. Bratchikova, A.I. Pylinina, E.A. Platonov, M.N. Danilova, N.Y. Isaeva, V.D. Yagodovskii//Russian Journal of Physical Chemistry A. - 2015. - Т. 89. - № 1. - С. 108-113.
7. Platonov, E.A. Dehydrogenation of isopropyl alcohol on modified cobalt catalyst/E.A. Platonov, N.N. Lobanov, I.A. Protasova, V.D. Yagodovskii, A.V. Naumkin, I.O. Volkov, T.V. Yagodovskaya//Russian Journal of Physical Chemistry A. - 2014. - Т. 88. - № 5. - С. 768-773.

д.х.н., профессор кафедры
физической и коллоидной химии
ФГАОУ ВО «Российский
университет дружбы
(РУДН)»

Ягодновский Виктор Дмитриевич



Ученый секретарь ученого совета Российского университета дружбы
народов

д.физ.-мат.н., профессор

В.М.Савчин

