

ОТЗЫВ

официального оппонента Пака В.Н.

о диссертации **Кущенко Алексея Николаевича** «Особенности формирования сорбционных свойств и гидрофобности металлов, содержащих в поверхностном слое аммониевые и кремнийорганические соединения», представленной к защите на соискание ученой степени кандидата технических наук по специальности 02.00.04 – физическая химия

Актуальность темы диссертации определяется необходимостью развития физико-химических представлений о процессах, протекающих на поверхности дисперсных металлов, приводящих к формированию гидрофобного слоя и стабилизации сорбционных свойств металла в условиях экстремальных воздействий. Как и в ряде предшествующих работ, выполненных под руководством профессора А.Г. Сыркова, в центре внимания исследования остается уточнение характера и степени влияния модифицирования металлов поверхностно-активными веществами (ПАВ) различного строения на гидрофобные и сорбционные характеристики металлов. В этой работе появляются новые объекты: образцы на основе стабилизированного порошка меди ПМС-1 и металлические продукты твердотельного гидридного синтеза (ТГС). Эти объекты, как показывает автор, являются перспективными исходными веществами для получения востребованных сегодня супергидрофобных материалов. Актуальность и своевременность исследований Кущенко А.Н. подтверждается их выполнением в рамках госконтракта по Федеральной целевой программе (2014–2020 г.г.), хоздоговора с компанией GMC (Москва) и приоритетного научного направления Горного университета "Наноструктурированные высокогидрофобные металлы и твердотельные методы их получения" (www.spmi.ru).

Значимость результатов для науки и практики. Полученные данные по сорбционным свойствам дисперсных металлов (Cu, Al, Ni, Fe), модифицированных разными методами (путем ТГС или наплаивания), уточняют механизм процессов, протекающих при формировании гидрофобного слоя на реальной поверхности металла. Развита научная основа получения низкоразмерных высокогидрофобных материалов с регулируемыми свойствами. Уточнены представления о строении промежуточных соединений и фазовом составе продуктов ТГС при восстановлении твердого дихлорида меди в

№ 346-9
от 15.10.2010

атмосфере аммиака и моносилана. Пополнены базы справочных данных, используемых в расчетах перспективных металлургических процессов получения новых влагостойких материалов.

Научная новизна обусловлена изучением новых объектов (ПМС-1, твердые продукты ТГС), впервые выполненным термодинамическим моделированием процессов ТГС металлов и следующими результатами. - Установлено, что адсорбция паров воды (a) на образцах дисперсной меди, модифицированных путем насаивания разноразмерных молекул аммониевых соединений (алкамона и триамона) и этилгидридсилоксана, характеризуется изотермами сорбции III типа и подтверждает гидрофобизацию поверхности. Показано, что при длительном (не менее 200 ч) взаимодействии с насыщенными парами воды временные зависимости $a=f(t)$ и $1/a=\Phi(t)$ с погрешностью на уровне 5-7% описываются линейной функцией и функцией Гаусса. Выявлены ряд возрастания гидрофобных свойств образцов на основе меди в зависимости от схемы адсорбции модификаторов (строения поверхностного слоя); ряд усиления гидрофобных свойств металлических продуктов ТГС, отвечающий, в зависимости от вида металла, последовательности Ni, Cu, Fe. Осуществлено сравнительное сопоставление сорбционной активности в парах воды для поверхностно-модифицированных металлов ($M=Ni, Fe, Cu, Al$), синтезированных разными методами. Полученные результаты интерпретированы с учетом структурной организации и сродства к металлу (по данным РФЭС) поверхностной пленки гидрофобизирующих веществ-модификаторов. Показано, что расчеты, выполненные методом термодинамического моделирования, в целом, подтверждают опытные данные по стехиометрии брутто-реакций и температурным условиям ТГС металлов и уточняют механизм промежуточной стадии восстановления хлорида меди (II) в аммиаке. Определенным прогрессом и достаточно оригинальным выводом в трактовке механизма эффективности действия совместно адсорбированных ПАВ (алкамона –А и триамона – Т) можно считать привлечение данных квантово-химических расчетов, полученных в научной группе, о том, что Т-нуклеофил, а А обладает электрофильными свойствами (стр. 22, 23 диссертации).

Обоснованность и достоверность научных положений, выводов и рекомендаций подтверждаются применением основательной материальной базы, корректных

методик определения структуры, состава и сорбционных свойств веществ. Надежность основных выводов и рекомендаций в диссертации независимо подтверждена при практической реализации результатов работы в компании GMS (Акт о внедрении от 27.05.2020).

Вопросы / замечания по работе

1. В чем сходство и отличия используемого в работе способа наслаивания молекул аммониевых соединений от широко известного метода молекулярного наслаивания?
2. В названии диссертации говорится об особенностях сорбционных свойств металлов, в цели работы - о закономерностях формирования сорбционных свойств. Из текста работы не совсем ясно, почему автор ограничивается только анализом величины сорбции паров воды. В цитируемых им работах киевской школы, например, исследователи контролировали изменение удельной поверхности, суммарного объема пор, открытой и закрытой пористости и т.д.
3. При термодинамическом моделировании восстановления дихлорида меди в аммиаке выясняется, что одним из продуктов реакции является хлорид аммония (рис. 4.1). Он почему-то отсутствует в брутто-схеме реакции ТГС металлической меди. Чем это объясняется? Не происходит ли осаждения кристаллического хлорида аммония на необогреваемых участках реактора, приводящего к загрязнению металлических продуктов синтеза?

Приведенные замечания не носят принципиального характера. Диссертация заслуживает положительной оценки и поддержки в целом, представляя собой квалификационное исследование, содержащее ряд новых результатов, дополняющих и развивающих представления в области физической химии новых материалов и межфазных взаимодействий. Следует отметить включение работы в серьезные государственные контракты и внедрение результатов на практике с экономическим эффектом.

Полученные результаты раскрыты в опубликованных статьях, которые индексируются в базах WoS и Scopus, а также включенных в список ВАК, апробированы на представительных конференциях и полно изложены в автореферате. Объекты и методология исследования соответствует специальности 02.00.04 – физическая химия.

Заключение

Диссертационная работа Куценко Алексея Николаевича «Особенности формирования сорбционных свойств и гидрофобности металлов, содержащих в поверхностном слое аммониевые и кремнийорганические соединения» соответствует критериям пунктов 2.1-2.6 «Положения о присуждении ученых степеней» федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Санкт-Петербургский горный университет», утвержденного приказом ректора Горного университета от 26.06.2019 №839 адм, а ее автор – Куценко Алексей Николаевич заслуживает присуждения ученой степени кандидата технических наук по специальности 02.00.04 – Физическая химия.

Доктор химических наук (02.00.04 – физическая химия), профессор,
главный научный сотрудник НИИ Физики федерального государственного
бюджетного образовательного учреждения высшего образования
«Российский государственный педагогический университет им. А.И. Герцена»

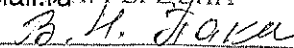


Пак В. Н.

Почтовый адрес: 191186, С-Петербург, наб. р. Мойки, 48. РГПУ им. А.И. Герцена.
Телефон: +7 (911) 177-62-69

e-mail: pakviacheslav@mail.ru И. ГЕРЦЕНА

подпись



удостоверяю  10

Отдел персонала и социальной работы

управления кадров и социальной работы



Всероссийский документооборот
для персонала
и социальной работы

В.В. Рубинчик