



«УТВЕРЖДАЮ»

Первый проректор – проректор по учебной работе ФГБОУ ВО «ВГУ»

Иванов И.И., профессор

Е.Е. Чупандина

05 октября 2020 г.

ОТЗЫВ

ведущей организации – федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Воронежский государственный университет» в лице кафедры физической химии – на диссертацию Куценко Алексея Николаевича «Особенности формирования сорбционных свойств и гидрофобности металлов, содержащих в поверхностном слое аммониевые и кремнийорганические соединения», представленную к защите на соискание ученой степени кандидата технических наук по специальности 02.00.04 – физическая химия.

Актуальность работы, связь с научно-техническими программами

Диссертация А.Н. Куценко посвящена изучению закономерностей изменения сорбционных свойств и гидрофобности металлов, содержащих на поверхности аммониевые и кремнийорганические соединения, полученных разными методами, а также термодинамическому моделированию восстановления дихлорида меди до металла в условиях твердотельного гидридного синтеза. Рассматриваемая работа связана с решением важных задач физической химии веществ, проявляющих необычные гидрофильно-липофильные свойства, имеет теоретическое и практическое значение, в частности, для создания новых наноструктурированных материалов, включая супергидрофобные. Диссертация выполнена в рамках госконтракта №14.577.21.01.0127 Федеральной целевой программы "Исследования и разработки по приоритетным направлениям развития научно-технологического комплекса России на 2014-2020 годы", а также хоздоговора №18017у с компанией GMC (Москва).

Новизна исследования и результатов

Научную новизну работы и оригинальность выводов автора можно охарактеризовать следующими основными результатами. Адсорбция паров воды (a) на дисперсной меди с хемосорбированными разноразмерными молекулами четвертичных соединений аммония (ЧСА) и этилгидридсилоксаном описывается изотермами сорбции III типа и отражает гидрофобизацию поверхности. Установлено, что при длительном взаимодействии с сорбатом (24-216 ч) при относительном давлении паров воды $0,98 \pm 0,02$ временные зависимости вида $a=f(t)$ и $1/a=F(t)$ с относительной погрешностью 5–7% аппроксимируются суперпозицией на основе линейной функции и функции Гаусса. Для девяти видов образцов на основе меди соответствующие уравнения получены впервые. Выявлено, что коэффициенты, входящие в уравнение, отражают строение поверхностного слоя и являются индивидуальной характеристикой каждого вида образца. Установлены ряды возрастания гидрофобных свойств образцов на основе меди в зависимости от схемы адсорбции ЧСА и органогидридсилоксана. Обнаружено, что в зависимости от вида металла гидрофобные свойства металлических продуктов твердотельного гидридного

№340-9
от 09.10.2020

синтеза (ТГС) увеличиваются в ряду никель-медь-железо. Оригинальна интерпретация полученных данных с учетом структурной организации и сродства к металлу поверхностной пленки гидрофобизирующих веществ. Корректность этой интерпретации подтверждена данными РФЭ-спектроскопии и просвечивающей электронной микроскопии. Выявлено, что лидером по гидрофобности среди изученных образцов является Fe-продукт ТГС с карбосилоксановой пленкой на поверхности. Для него сорбция воды в насыщенных парах составляет 16 мкмоль/м^2 , что находится на уровне характеристик высокогидрофобных кремнийорганических сорбентов, полученных ранее киевской научной школой (Неймарк, Слинякова, Денисова), для которых адсорбция составляет порядка 0,1 от монослоя молекул воды.

Перечисленные выше результаты диссертанта обладают существенной научной новизной и являются важными для физикохимии поверхности металлов.

Еще одним новшеством и достижением рецензируемой работы являются результаты термодинамического моделирования восстановления дихлорида меди в аммиаке и моносилане в широком температурном интервале (273–1000 К) и в условиях ТГС металлов, которые опубликованы в научном журнале 2-ого квартиля [Journal of Mining Institute. V.239. 550 (2019)]. Эти результаты актуальны как в плане получения новых справочных (термодинамических) данных по перспективным металлургическим процессам, так и с точки зрения выявления деталей механизма ТГС, фазово-химических форм образующихся соединений, включая промежуточные.

Достоверность и надежность полученных результатов и выводов обеспечивается применением комплекса современных инструментальных методов (EDX-, РФЭ-спектроскопии, электронной микроскопии, РФА и др.), стандартных методик измерения изотерм сорбции, удельной поверхности и определения химического состава синтезированных поверхностно-модифицированных твердых продуктов. Математическая обработка результатов опытов и построение экспериментальных кривых проводились с использованием различных вычислительных пакетов, в том числе MathCad и Origin 6.0. Термодинамическое моделирование осуществляли с помощью программного комплекса ASTICS, прошедшего многолетнюю экспертную проверку на различных объектах, в том числе, – на кафедре физической химии СПбГТИ (ТУ). Важной составляющей работы являются Приложения на стр. 111-126. Приложения содержат копии наградных дипломов соискателя на различных Международных научных форумах, Акт внедрения НИР на предприятии (в компании GMS, Москва) с экономическим эффектом, а также дополнительные данные исследований: отчеты по определению удельной поверхности образцов методом БЭТ, АСМ-снимки, гистограммы изменения величины сорбции воды на образцах, примеры математического описания изменения сорбции воды во времени, расчет ошибки измерений, спектры распределения центров адсорбции (РЦА-спектры) образцов на основе алюминия и меди, рентгенограммы металлических продуктов ТГС. Приложения диссертации дополнительно подтверждают корректность и обоснованность результатов, выводов и рекомендаций работы.

Значимость результатов для науки и производства

Выполненные теоретические расчеты и экспериментальные исследования расширяют представления о явлениях на границе раздела фаз, о механизме процессов, происходящих при формировании гидрофобного слоя на реальной поверхности металла.

Полученные результаты развивают научные основы получения низкоразмерных материалов (включая высоко- и супергидрофобные) с регулируемыми свойствами. Результаты термодинамического моделирования процессов ТГС позволяют уточнить строение промежуточных соединений и движущие силы процессов при восстановлении гидридами твердых хлоридов металлов, что перспективно для получения новых материалов с улучшенными органофильными, гидрофобными и барьерными свойствами. Методики синтеза, контроля и отбора образцов на основе меди и железа использованы при разработке коррозионно-стойких присадок и смазок в компании GMS и рекомендованы к применению в цехе производства пищевой соли ООО "К-Поташ Сервис" (г. Калининград).

Обратим внимание, что автор работы, помимо химических препаратов (хч, осч), использует в качестве исходного сырья для ТГС металлов оленегорский суперконцентрат, а в качестве исходной твердой подложки для наслаивания ЧСА промышленно выпускаемые в РФ порошки металлов, включая порошок меди стабилизированный ПМС-1. В прикладных испытаниях порошков применяется смазочный материал на основе масла И-20 ("веретенки"), которое широко используется на предприятиях России и СНГ. Эти обстоятельства также свидетельствуют о значимости научно-практических результатов, полученных в диссертации А.Н. Куценко, для отечественной индустрии и об ориентации на российское сырье в предлагаемых процессах синтеза металлических продуктов.

Замечания и вопросы по диссертации:

1. В литературном обзоре диссертации приведены подробные данные о влиянии температуры на ΔG реакции восстановления гидридами оксидов и хлоридов элементов до металла в равновесных условиях. В главе 4 довольно удачно проведено термодинамическое моделирование процессов твердотельного гидридного синтеза (ТГС) металлов и показано хорошее соответствие результатов расчета со стехиометрией брутто-реакций ТГС в эксперименте. В то же время возникают вопросы: Какова кинетика процессов ТГС? Какими уравнениями и моделями она может быть описана? Согласуются ли они с известными уравнениями для процессов восстановления оксидов металла традиционными газообразными реагентами (водородом и монооксидом углерода)? Эти вопросы, на наш взгляд, являются важными и нуждаются в дополнительных комментариях.

2. Обосновывая перспективность синтезированных в работе дисперсных металлических продуктов с модифицированной поверхностью для создания супергидрофобных материалов, автор справедливо приводит следующие аргументы. Лучшие образцы обладают чрезвычайно низкой величиной адсорбции паров воды, на уровне долей от монослоя молекул воды. Эти же образцы характеризуются высокой стабильностью свойств при длительном взаимодействии (в течение сотен часов) с насыщенными парами воды, а также бимодальным распределением в системе частиц по размерам. Не совсем ясно, насколько учитывался важнейший для достижения супергидрофобности критерий – величина краевого угла смачивания водой компактного образца, а также связанные с ним параметры, включая угол стекания и шероховатость?

Отметим, что приведенные замечания и вопросы существенным образом не влияют на корректность основных выводов и надежность сформулированных в работе научных положений.

Заключение

Диссертационная работа А.Н. Кущенко представляет собой законченную научно-квалификационную работу. Литературный обзор, экспериментальные исследования, математическая обработка и интерпретация результатов выполнена на достаточно высоком научном уровне. Сформулированные научные положения и выводы диссертации обоснованы и могут быть распространены на иные конденсированные среды, в том числе различные металлы в дисперсном и наноразмерном состояниях.

Эксперименты соискателя и проведенный анализ результатов являются значимыми для решения задач по актуальным направлениям физической химии, согласно паспорту специальности, связанным с установлением закономерностей адсорбции и природы активных центров на границе раздела фаз; изучением неравновесных процессов; выявлением связи реакционной способности веществ с их строением; разработкой физико-химических основ технологии новых материалов.

Результаты диссертации опубликованы в четырех рецензируемых научных изданиях из баз WoS и Scopus, в двух изданиях из списка изданий ВАК, в том числе, – в научном журнале, где должны быть опубликованы основные научные результаты диссертаций на соискание ученой степени кандидата наук по специальности "физическая химия". Результаты работы многократно представлены на Международных научных конференциях и внедрены на практике с экономическим эффектом. Автореферат и публикации достаточно полно отражают содержание диссертации.

В диссертации А.Н. Кущенко содержится решение актуальной научной задачи физической химии – установление закономерностей формирования сорбционных, гидрофильно-липофильных свойств, гидрофобности, а также связи свойств со строением поверхностного слоя металлов с хемосорбированными четвертичными соединениями аммония и производными органосилоксанов. Это важно не только для развития теории физикохимии поверхностных явлений, микро- и нанодисперсных систем, но также для теории и практики процесса гидрофобизации (пассивации) металлов и создания новых наноструктурированных материалов с улучшенными противокоррозийными и антифрикционными свойствами.

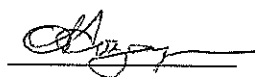
Рецензируемая диссертация соответствует критериям пунктов 2.1-2.6 «Положения о присуждении ученых степеней» федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Санкт-Петербургский горный университет», утвержденного приказом ректора Горного университета от 26.06.2019 №839адм, а ее автор – Кущенко Алексей Николаевич заслуживает присуждения ученой степени кандидата технических наук по специальности 02.00.04 – Физическая химия.

Результаты диссертации Кущенко А.Н. могут быть использованы в СПбГУ, СПбГТИ (ТУ), МГУ им. М.В. Ломоносова, ВГУ, ВГТУ, СПбПУ, в СПбГЭТУ, ИжГТУ, РГПУ им. А.И. Герцена, УрГАУ, БГТУ, ИПМ УрО РАН, ИХС РАН, ИВС РАН, в ИХФ РАН, ИПХФ РАН, ФТИ РАН, ИОНХ РАН, ФГУП ЦНИИ КМ «Прометей», СКТБ «Технолог», ЗАО «Металл-Полимер», в компании «Лукойл», РУП ПО «Беларуськалий», ООО «МК Констракшн», ООО «Славкалий», ОАО «Белгорхимпром», ЗАО «Солигорский институт проблем ресурсосбережения с опытным производством», в ООО «Джи Эм Си», ООО «ГСК-Шахтпроект», ООО «К-Поташ Сервис», а также рекомендованы иным организациям, которые занимаются разработкой, производством и

внедрением коррозионно-стойких металлических, наноструктурированных материалов, композитных и полимерных материалов различного назначения, гидрофобных покрытий и материалов с улучшенными характеристиками.

Отзыв обсужден на заседании кафедры физической химии химического факультета Воронежского государственного университета (протокол № 12 от 01 октября 2020 г.).

Доктор химических наук, доцент,
заведующий кафедрой физической
химии федерального
государственного бюджетного
образовательного учреждения
высшего образования «Воронежский
государственный университет»



Козадеров
Олег Александрович

01.10.2020

Почтовый адрес: 394018, Воронежская область, г. Воронеж, Университетская площадь,
д. 1, ВГУ, химический факультет, кафедра физической химии
Телефон: +7 (473) 220-75-46
e-mail: ok@chem.vsu.ru

Сведения о ведущей организации:

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего
образования «Воронежский государственный университет»

Почтовый адрес: 394018, Воронежская область, г. Воронеж, Университетская площадь,
д. 1.

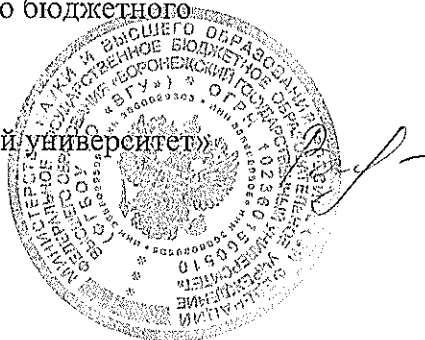
Телефон: +7 (473) 220-75-21

Сайт организации: www.vsu.ru

E-mail: office@main.vsu.ru

Подпись д.х.н., доц. Козадерова О.А. заверяю:

Ученый секретарь
Федерального государственного бюджетного
образовательного учреждения
высшего образования
«Воронежский государственный университет»



Васильева Кира
Николаевна