

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 на диссертацию  
Семенова Евгения Алексеевича

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

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

Диссертационная работа Семенова Е.А. выполнена в области физической химии и посвящена исследованию синтеза и механизма взаимных превращений наноразмерных порошков  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3 \leftrightarrow \gamma\text{-AlOOH}$  при гидротермальной и термической обработке.

**Актуальность темы исследования** не вызывает сомнений.

Потребность в создании новых перспективных материалов на основе наноразмерных частиц оксидов и гидроксидов неорганических веществ определяется интенсивным развитием современной промышленности. В связи с этим важной задачей является создание научных основ технологии получения наноразмерных частиц с заданными свойствами. Для решения этой задачи решающее значение имеет определение термодинамических и кинетических характеристик наиболее распространенного способа получения новых наноразмерных частиц – процессов в гидротермальных условиях. Полученные при этом результаты могут иметь фундаментальное значение для новой современной области материаловедения – технологии микросуспензий – нанофлюидов. Закономерности, полученные при исследовании процессов синтеза нанокристаллов и при создании и эксплуатации нанофлюидов во многом идентичны, что определяет актуальность исследований процессов синтеза наночастиц при гидротермальной обработке. Большой интерес с этой точки зрения вызывают водные нанофлюиды (наножидкости), в частности нанофлюиды на основе наноразмерных порошков оксидов и гидроксида алюминия (бемита) при которых зафиксировано значительное снижение энтальпии испарения воды, имеющее большое значение для их технического применения. Однако, в настоящее время состав нанофлюидов подбирается экспериментально вследствие отсутствия, в частности, единой физико-химической модели, позволяющей описать механизм снижения значения теплоты испарения воды. В связи с этим разработка такой модели является актуальной фундаментальной задачей. При этом перспективным является и разработка новых методов получения наноразмерных порошков оксидов и

оксигидроксида алюминия (бемита) ввиду возможностей их широкого применения.

Диссертация изложена на 194 страницах, включает 112 рисунков, 24 таблицы и библиографический список из 157 источников. Структура диссертации включает: введение, обзор литературы (глава 1), экспериментальную часть работы (глава 2), результаты и их обсуждение (глава 3), выводы, список литературы. Главы разбиты на разделы, каждый из которых завершается выводами на основе анализа изложенной информации. Автореферат диссертации содержит 24 страницы, включает список из 9 основных публикаций по теме диссертационной работы, входящих в перечень изданий, рекомендованных ВАК.

Первая глава диссертационной работы посвящена обзору литературы с подробным описанием объектов исследования – оксидов и гидроксидов алюминия, методов синтеза наноразмерных порошков и анализа влияния условий проведения превращений на особенности взаимных переходов и морфологию продуктов. Проанализирована термодинамика и кинетика превращений в гидротермальных условиях и отмечено, что в литературе отсутствует систематизация данных о превращениях наноразмерных частиц. Отдельное внимание уделено методам получения оксидов алюминия и материалов их них со свойствами, соответствующими требованиям существующих технических методов производства лейкосапфира. Приведенный в работе Семенова Е.А. подробный литературный обзор имеющихся данных по проблеме получения наноразмерных порошков оксидов и гидроксида алюминия и исследованию изменения их термодинамических характеристик, позволяет сделать вывод о том, что задача, решаемая в работе, является актуальной и недостаточно исследована в работах как российских, так и зарубежных авторов.

Во второй главе представлены методики экспериментов, используемых в диссертационной работе и физико-химические методы исследования полученных материалов.

Третья глава состоит из 7 разделов, в которых изложены результаты исследований и их обсуждение.

Первый раздел посвящён разработке нового способа получения наноразмерного порошка  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ , исследованию процесса синтеза, определению оптимальных условий превращения и исследованию свойств полученного нанопорошка. Способ основан на термообработке насыщенного раствора глюкозы и оксихлорида алюминия.

Во втором разделе описаны физико-химические основы получения нанопорошка бемита при гидротермальной обработке синтезированного нанопорошка  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  в 1,5 масс. % растворе HCl. Автор приводит подробное описание методики гидротермальной обработки  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  и результатов исследования свойств продуктов, полученных при температурах 150, 170 и 200°C с различным давлением реакционной среды и продолжительностью изотермического процесса.

Третий раздел посвящён исследованию кинетики образования нанобемита при гидротермальной обработке нанопорошка  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  в среде 1,5 масс. % раствора HCl и определению энергии активации процесса. Описано изменение морфологии наночастиц при увеличении продолжительности обработки в условиях превращения.

В четвертом разделе приведены исследования методом ДСК тепловых эффектов (термодинамики) дегидратации продуктов гидротермальной обработки  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ , образовавшихся в течение различного времени при температурах 150, 170 и 200°C.

В пятом разделе рассмотрен механизм фазовых превращений оксидов и гидроксидов алюминия в гидротермальных условиях. Описаны четыре этапа формирования структуры бемита. Выделена роль воды с низкой теплотой испарения.

Шестой раздел посвящён описанию разработки способа получения нанопорошка  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  путём термообработки синтезированного нанобемита.

В седьмом разделе представлен разработанный автором способ получения керамического компакта, пригодного для выращивания лейкосапфира. Способ включает гидротермальную обработку смеси порошков гидроксида алюминия и синтезированного наноразмерного  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  с последующим высокотемпературным прогревом образовавшегося компакта.

### **Обоснованность научных положений и выводов, их достоверность и новизна**

В работе Семенова Е.А. решена сложная научная и технологическая задача, связанная с разработкой физико-химических основ получения наноразмерных порошков оксидов и оксигидроксида алюминия (бемита), а также создания модели, позволяющей описать этапы превращения частиц  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  в AlOOH при гидротермальной обработке. В ходе решения данной задачи проведена большая экспериментальная работа на современном оборудовании с использованием современных методик физико-химического анализа. Теоретические представления, собранные в литературном обзоре по изменению энтальпии фазовых превращений и энтальпии испарения воды из микросуспензий (нанофлюидов) и из порошков оксидов и гидроксидов, позволили автору дать убедительные объяснения аналогичных эффектов, обнаруженных в процессах превращений наноразмерных порошков оксидов и гидроксидов алюминия в гидротермальных условиях и термической обработке в безводной среде.

Таким образом, на основе теоретического описания исследуемых процессов и их экспериментального изучения, научные положения и выводы, представленные в диссертации, являются обоснованными и достоверными.

Среди представленных в диссертации Семенова Е.А. научных результатов и положений хочется отметить следующие:

- изучены особенности превращения наноразмерных порошков  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  в  $\text{AlOOH}$  при гидротермальной обработке. Определены этапы этого процесса и разработана модель, позволяющая его описать;

- разработаны физико-химические основы нового метода получения наноразмерных порошков оксидов алюминия и бемита ( $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ,  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  и  $\text{AlOOH}$ ) с заданными свойствами: размер частиц в диапазоне 10-40 нм, низкая теплопроводность, низкая насыпная плотность, высокая площадь удельной поверхности и пористость;

- методом ДСК исследован процесс превращения синтезированного наноразмерного порошка  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  в  $\text{AlOOH}$  при температуре гидротермальной обработки  $150^\circ\text{C}$  в 1,5 масс. % растворе  $\text{HCl}$  в течение разного промежутка времени. Определены значения энтальпии превращения  $\text{AlOOH} \rightarrow \gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  при термической обработке в диапазоне температур  $450\text{-}600^\circ\text{C}$  и значения энтальпии испарения воды в диапазоне температур  $60\text{-}120^\circ\text{C}$  из смеси фаз  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3/\text{AlOOH}$ ;

- исследована кинетика превращения при гидротермальной обработке синтезированного  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3 \rightarrow \text{AlOOH}$  при температурах  $150^\circ\text{C}$ ,  $170^\circ\text{C}$  и  $200^\circ\text{C}$ ; определена энергии активации процесса;

- обнаружен эффект рекристаллизации бемита при продолжительной выдержке в условиях синтеза образовавшегося наноразмерного порошка, в результате которого появляется возможность влиять на дисперсность, морфологию и свойства продуктов;

- показана практическая значимость результатов работы в приложении к проблеме получения высокочистого сырья для производства лейкосапфира.

Совокупность результатов научного исследования, выполненного Семеновым Евгением Алексеевичем самостоятельно на достаточно высоком уровне 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.

**По диссертационной работе имеются следующие замечания:**

1. На стр. 106 диссертации в выводах к разделу 1 указано, что выявлена роль глюкозы в процессе получения наноразмерного порошка  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ . Однако, автор не объясняет в чем конкретно состоит роль глюкозы в данном процессе.

2. В методике эксперимента не указан коэффициент заполнения автоклава при котором проводились опыты.

3. На стр. 114 в предложении «Для образцов, подвергнутых гидротермальной обработке в течение 6 ч и 24 ч, характерно появление пиков в ИК-спектре при 2096 см<sup>-1</sup> и 1966 см<sup>-1</sup>, которые принадлежат составным колебаниям, включающим изменения длин валентных связей и углов между ними.» отсутствует указание составным колебаниям чего принадлежат данные пики?

4. В диссертации обнаружено изменение морфологии и размера частиц при обработке  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  при 150°C в 1,5 масс. % растворе HCl в течение 96 ч. с увеличением длины частиц до 2 мкм. Данный эффект является фундаментальным, однако автор не рассматривает механизм ориентированного роста нанокристаллов бемита с переходом морфологии от изометрической к игольчатой.

5. В работе установлены условия, при которых в ходе проводимых обработок сохраняются наноразмеры частиц, однако не приведено объяснения почему при прогреве  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  и синтезированного бемита не наблюдается характерной для этих условий вермикулитной морфологии частиц оксида алюминия?

6. В тексте диссертации имеется ряд опечаток. Например: на стр. 91. 2 строка сверху «распологался» должно быть располагался; там же на стр. 91 приведена неудачная формулировка: «Давление в автоклаве соответствовало давлению насыщенного пара воды, помещенного между корпусом автоклава и вкладышем.» Имелось в виду пара воды, залитой...; на стр. 130 в подписи к рис. 87 ПЭМ – изображения обозначены буквами а, б, в, а на самих рисунках обозначение а, б, с; в тексте на стр. 165 давление обозначено 1,6 мПа, правильное написание МПа.

Тем не менее, указанные недостатки не снижают ценности полученных результатов.

### **Заключение**

Представленные замечания не являются критичными и не снижают ценность и значимость диссертационной работы Семенова Е.А. Учитывая актуальность поставленной в работе задачи, перспективность подходов к ее решению и новизну полученных результатов, считаю, что 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  
кандидат химических наук по специальности  
02.00.04-физическая химия, с.н.с.  
лаборатории катализа и газовой  
электрохимии Химический факультет  
ФГБОУ ВО "Московский государственный  
университет им. М.В. Ломоносова"  
119991, Москва, ГСП-1, Ленинские горы,  
д.1, стр.3, химический факультет  
e-mail: ivakin@kge.msu.ru  
Телефон: 8(495) 939-16-71

Ивакин Юрий Дмитриевич



21.05.2019

Подпись Ивакина Ю.Д. заверяю



## 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	Ивакин Юрий Дмитриевич
Шифр и наименование специальностей, по которым защищена диссертация	02.00.04-физическая химия
Ученая степень и отрасль науки	кандидат химических наук, химия
Ученое звание	доцент
Полное наименование организации, являющейся основным местом работы оппонента	Химический факультет ФГБОУ ВО "Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова"
Подразделение	лаборатория катализа и газовой электрохимии
Занимаемая должность	старший научный сотрудник
Почтовый индекс, адрес	119991, Москва, ГСП-1, Ленинские горы, д.1, стр.3, химический факультет
Телефон	8(495) 939-16-71
Адрес электронной почты	ivakin@kge.msu.ru
Список основных публикаций официального оппонента по теме диссертации в рецензируемых научных изданиях за последние 5 лет (не более 15 публикаций)	<p>1. Kreisberg, V.A. Content and diffusion of water and gases in <math>MgAl_2O_4</math> spinel crystals synthesized to produce ceramics/V.A. Kreisberg, Y.D. Ivakin, M.N. Danchevskaya//Journal of the European Ceramic Society. – 2019. – V. 39. – Is. 2-3. – P. 508-513.</p> <p>2. Ивакин, Ю.Д. Анализ рекристаллизации мелкокристаллического корунда в сверхкритической водной среде с помощью логнормальной функции распределения частиц по размерам/Ю.Д. Ивакин, М.Н. Данчевская//Сверхкритические флюиды: теория и практика. – 2018. – Т. 13. - № 1. - с. 4-15</p> <p>3. Холодкова, А.А. Влияние природы реагентов на свойства титаната</p>

бария, синтезированного в среде докритического водного флюида/А.А. Холодкова, М.Н. Данчевская, Ю.Д. Ивакин, Г.П. Муравьева, С.Г. Пономарёв// Сверхкритические флюиды: теория и практика. – 2018. – Т. 13. - № 2. - с. 3-14.

4. Ивакин, Ю.Д. Рекристаллизация оксида цинка в до- и сверхкритической водной среде/Ю.Д. Ивакин, М.Н. Данчевская, Г.П. Муравьева//Сверхкритические флюиды: теория и практика. – 2018. – Т. 13. - № 4. - с. 74-92.

5. Kholodkova, A.A. Crystalline barium titanate synthesized in sub- and supercritical water/A.A. Kholodkova, M.N. Danchevskaya, Yu D. Ivakin, G.P. Muravieva//Journal of Supercritical Fluids. – 2016. – V. 117. – P. 194-202.

6. Ivakin, Y.D. Induced Formation of Corundum Crystals in Supercritical Water Fluid/Yu D. Ivakin, M.N. Danchevskaya, G.P. Muravieva// Russian Journal of Physical Chemistry B. – 2015. – V.9. - № 7. – P. 1082-1094

7. Kholodkova A.A. Synthesis of fine-crystalline tetragonal barium titanate in low-density water fluid// Kholodkova A.A., Danchevskaya M.N., Ivakin Yu.D., Muravieva Journal of Supercritical Fluids, 2015. V.105, P. 201-208

к.х.н., с.н.с. лаборатории катализа и газовой электрохимии Химический факультет ФГБОУ ВО "Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова"

Ивакин Юрий Дмитриевич

