

ЗАКЛЮЧЕНИЕ ДИССЕРТАЦИОННОГО СОВЕТА Д 002.021.02

на базе Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова Российской академии наук по диссертации на соискание ученой степени кандидата наук

Аттестационное дело № _____

Решение диссертационного совета от «6» июня 2019 г. протокол № 22

О присуждении Семенову Евгению Алексеевичу, гражданину Российской Федерации, ученой степени кандидата химических наук.

Диссертация «Разработка физико-химических основ получения наноразмерных порошков оксидов и гидроксида алюминия (бемита)» по специальности 02.00.04 – физическая химия принята к защите 3 апреля 2019 года, протокол № 20 заседания диссертационного совета Д 002.021.02 на базе Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова Российской академии наук (ИОНХ РАН), (119991, г. Москва, Ленинский проспект, д. 31), приказ о создании диссертационного совета № 105/нк от 11 апреля 2012 года.

Соискатель Семенов Евгений Алексеевич, 1983 года рождения, в 2007 г. окончил Московский государственный технический университет им. Н. Э. Баумана, получив диплом инженера по специальности «Инструментальные системы машиностроительных производств». В 2013 году поступил и в 2017 году окончил заочную аспирантуру ИОНХ РАН им. Н.С.Курнакова.

Диссертация выполнена в Федеральном государственном бюджетном учреждении науки Институте общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова Российской академии наук в лаборатории полупроводниковых и диэлектрических материалов.

Научный руководитель – Панасюк Георгий Павлович, доктор химических наук, главный научный сотрудник лаборатории полупроводниковых и диэлектрических материалов ИОНХ РАН.

Официальные оппоненты:

Ягодский Виктор Дмитриевич, доктор химических наук по специальности 02.00.04 – физическая химия, профессор - Федерального государственного автономного бюджетного образовательного учреждения высшего профессионального образования «Российский университет дружбы народов» (РУДН)

Ивакин Юрий Дмитриевич, кандидат химических наук по специальности 02.00.04 – физическая химия, старший научный сотрудник лаборатории катализа и газовой электрохимии Химического факультета Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего профессионального образования «Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова» (МГУ им. М.В. Ломоносова),

дали положительные отзывы на диссертацию.

Ведущая организация – Федеральное государственное бюджетное учреждение науки «Институт геохимии и аналитической химии им. В.И. Вернадского» РАН (ГЕОХИ РАН), в своем положительном отзыве, составленном и подписанном заведующим лабораторией радиохимии окружающей среды, доктором химических наук Новиковым Александром Павловичем и утвержденном директором «Институт геохимии и аналитической химии им. В.И. Вернадского» РАН (ГЕОХИ РАН), членом-корреспондентом РАН, доктором геолого-минералогических наук, Костицыным Юрием Александровичем, указала, что диссертационная работа Семенова Евгения Алексеевича по объему и качеству экспериментальной работы, научной и практической значимости результатов и выводов, соответствует п. 9 и п. 14 «Положения о порядке присуждения ученых степеней» № 842 от 24.09.2013 (с изменениями от 21.04.2016 №335) и отвечает паспорту специальности 02.00.04 – физическая химия.

Выбор официальных оппонентов и ведущей организации обосновывается их специализацией, близкой к теме диссертации, наличием публикаций в рецензируемых научных изданиях по теме диссертации, а

также широкой возможностью дать объективную оценку всех аспектов диссертационной работы.

На автореферат поступило 5 положительных отзыва от следующих лиц и организаций:

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего профессионального образования «Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова» (МГУ имени М.В. Ломоносова) д.х.н., вед. науч. сотр., кафедра радиохимии, Химического факультета МГУ - Сапожников Юрий Александрович – без замечаний.

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего профессионального образования «Тамбовский государственный технический университет» д.т.н., проф. Баронин Геннадий Сергеевич – без замечаний.

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего профессионального образования «Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова» (МГУ имени М.В. Ломоносова) к.х.н., доц., вед. науч. сотр. кафедра радиохимии, Химического факультета МГУ – Николаев Александр Львович – замечание: 1) востребованность метода получения керамических компактов; 2) механизм изменения формы частицы бемита.

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего профессионального образования «Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова» (МГУ имени М.В. Ломоносова) к.х.н., доц., кафедра физической химии Химического факультета МГУ – Емельянова Галина Ивановна – замечание: 1) опечатка на стр. 19 и на стр 20.

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт структурной макрокинетики и проблем материаловедения им. А.Г. Мержанова РАН

к.т.н., старший научный сотрудник, зам. директора ИСМАН Бажин Павел Михайлович – замечание: 1)экономическая составляющая разработанного метода; 2) о превращении наноразмерного порошка γ -Al₂O₃ в бемит.

В поступивших отзывах отмечена новизна, актуальность, теоретическая и практическая значимость, а также ценность результатов диссертационной работы. Отмечен комплексный подход к изучаемым системам и высокая фундаментальная ценность проведенных исследований. Во всех отзывах отмечен частный характер замечаний, не влияющий на общую высокую оценку диссертационной работы, и соответствие диссертационной работы действующим требованиям, предъявляемым к работам такого уровня.

Соискатель имеет 21 опубликованную работу по теме диссертации, из них 9 статей, опубликованных в профильных рецензируемых научных журналах, индексируемых в базах данных Web of Science и РИНЦ, и входящих в Перечень ВАК РФ, получено 2 патента РФ, 10 работ опубликованы в материалах всероссийских и международных конференций. В опубликованных работах, в которые диссертант внес ведущий вклад, полностью отражены основные результаты диссертационной работы

1. Панасюк, Г.П. Термодинамические свойства и роль воды в дисперсных оксидах в процессе превращения прекурсор-бемит на примере гидроксида и оксида алюминия в гидротермальных условиях в различных средах / Г.П. Панасюк, И.В. Козерожец, И.Л. Ворошилов, В.Н. Белан, **Е.А. Семенов**, И.В. Лучков // Журнал физической химии - 2015. - Т. 89. - № 4. - С. 605-610.
2. Панасюк, Г.П. Методы получения оксида алюминия высокой степени чистоты для выращивания кристаллов лейкосапфира / Г.П. Панасюк, Л.А. Азарова, В.Н. Белан, **Е.А. Семенов**, М.Н. Данчевская, И.Л. Ворошилов, И.В. Козерожец, С.А. Першиков, С.Ю. Харатян // Химическая технология - 2017. - №9. - С. 393-400.

3. Панасюк, Г.П. Получение порошков мелкокристаллического корунда с заданными свойствами. Управление размером и формой кристаллов при автоклавном получении мелкокристаллического корунда / Г.П. Панасюк, Л.А. Азарова, В.Н. Белан, **Е.А. Семенов**, М.Н. Данчевская, И.Л. Ворошилов, И.В. Козерожец, С.А. Першиков // Химическая технология - 2017. - Т. 18. - №12. - С. 534 – 539.
4. Panasyuk, G.P. A new method for producing nanosized γ -Al₂O₃ powder / G.P. Panasyuk, I.V. Kozerozhets, **E.A. Semenov**, L.A. Azarova, V.N. Belan, M.N. Danchevskaya // Russian journal of inorganic chemistry - 2018. - V. 63. - № 10. - P.1303-1308 DOI: 10.1134/S0036023618100157
5. Panasyuk, G.P. A new method of synthesis of nanosized metal oxide powders / G.P. Panasyuk, **E.A. Semenov**, I.V. Kozerozhets, Kh.E. Yorov, L.A. Azarova, A.I. Khol'kin // Doklady chemistry - 2018. - V. 482. - №1. - P.201-203. DOI: 10.1134/S0012500818090033
6. Panasyuk, G. P. A new method of synthesis of nanosized boehmite (AlOOH) powders with a low impurity content / G.P. Panasyuk, **E.A. Semenov**, I.V. Kozerozhets, L.A. Azarova, V.N. Belan, M.N. Danchevskaya, G.E. Nikifirova, I.L. Voroshilov, S.A. Pershikov // Doklady Chemistry - 2018. - V. 483. - P. 272–274.
7. Панасюк, Г.П. Получение наноразмерных порошков оксидов алюминия, магния и цинка / Г.П. Панасюк, **Е.А. Семенов**, И.В. Козерожец, Л.А. Азарова, В.Н. Белан, М.Н. Данчевская // Химическая технология - 2018. - №10. - С. 441 – 447.
8. Панасюк, Г. П. Взаимная ориентация кристаллитов в процессе формирования корунда в сверхкритическом водном флюиде / Г.П. Панасюк, **Е.А. Семенов**, И.В. Козерожец, М.Н. Данчевская, И.Л. Ворошилов, В.Н. Белан // Химическая технология - 2018. - № 14. - P. 656–658. DOI:10.31044/1684-5811-2018-19-14-656-658
9. Панасюк, Г. П. Модель процесса формирования частицы бемита из поликристаллического прекурсора в гидротермальных условиях / Г. П.

Панасюк, Е. А. Семенов, И. В. Козерожец, Л. А. Азарова, А. Н. Аронов, И. Л. Ворошилов. //Химическая технология. - 2018. - № 14. - Р. 694–696. DOI: 10.31044/1684-5811-2018-19-14-694-696

10. Патент РФ 2625388. Способ получения наполнителей для строительных материалов. Панасюк Г.П., Семенов Е.А., Козерожец И.В., Азарова Л.А., Ворошилов И.Л., Белан В.Н., Першиков С.А.

http://www1.fips.ru/fips_servl/fips_servlet?DB=RUPAT&DocNumber=2625388&TypeFile=html

11. Патент РФ 2622133. Способ получения керамического прекурсора для синтеза лейкосапфира. Панасюк Г.П., Семенов Е.А., Козерожец И.В., Азарова Л.А., Ворошилов И.Л., Белан В.Н., Першиков С.А.

http://www1.fips.ru/fips_servl/fips_servlet?DB=RUPAT&DocNumber=2622133&TypeFile=html

Диссертационный совет отмечает, что на основании выполненных соискателем исследований:

- **предложен** механизм, позволяющий описать фазовые превращения при гидротермальной обработке наноразмерных и микронных порошков оксидов и гидроксида алюминия (бемита);
- **выявлена** роль воды с низким значением теплоты испарения в процессе гидротермальной обработки наноразмерного порошка $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$;
- **определены** методом ДСК 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 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3/\text{AlOOH}$;
- **определена** энергия активации превращения при гидротермальной обработке синтезированного $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3 \rightarrow \text{AlOOH}$ при температурах 150°C , 170°C и 200°C ;
- **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 AlOOH) с заданными свойствами;

- **обоснована возможность использования** автоклавной обработки смеси наноразмерного порошка $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (до 1 масс. %) и коммерческого гидраргиллита марки МДГА ($\text{Al}(\text{OH})_3$) с последующей термической обработкой до 1700°C для получения керамического прекурсора с плотностью $3,45 \text{ г/см}^3$ для синтеза лейкосапфира.

Теоретическая значимость исследования состоит в том, что для смеси фаз наноразмерных порошков $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3/\text{AlOOH}$ **получены** 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 $60\text{-}120^\circ\text{C}$, которые легли в основу разработки физико-химических основ механизма, позволяющего описать фазовые превращения при гидротермальной обработке наноразмерных и микронных порошков оксидов и гидроксида алюминия (бемита).

Применительно к проблематике диссертации:

1. В диссертационной работе на основе экспериментальных данных **впервые определено** значение энтальпии превращения наноразмерных порошков $\text{AlOOH} \rightarrow \gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ методом ДСК в диапазоне температур $450\text{-}600^\circ\text{C}$. Показано, что понижение значения теплового эффекта превращения $\text{AlOOH} \rightarrow \gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ от табличного составляет 7 кДж/моль AlOOH , что объясняется размером частиц синтезированного бемита (AlOOH).

2. на основе экспериментальных данных **определено** значение энтальпии испарения воды методом ДСК в диапазоне температур $60\text{-}120^\circ\text{C}$ из смеси фаз $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3/\text{AlOOH}$, которое в зависимости от времени гидротермальной обработки $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ составляет $8 \text{ кДж/моль H}_2\text{O}$, $16 \text{ кДж/моль H}_2\text{O}$, $22 \text{ кДж/моль H}_2\text{O}$, что указывает на важную роль воды с низким значением теплоты испарения на начальных этапах гидротермальной обработки наноразмерного порошка $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$.

3. Основываясь на полученных в работе данных, **впервые рассчитана** энергия активации превращения при гидротермальной обработке

синтезированного наноразмерного порошка $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3 \rightarrow \text{AlOOH}$ при температурах 150°C, 170°C и 200°C.

4. Диссертантом **предложен механизм**, позволяющий описать фазовые превращения при гидротермальной обработке наноразмерных и микронных порошков оксидов и гидроксида алюминия (бемита) и выявляющий роль воды с низким значением теплоты испарения в процессе гидротермальной обработки наноразмерного порошка $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$.

Значение полученных соискателем результатов исследования для практики подтверждается тем, что:

1. Разработан механизм фазовых превращений при гидротермальной обработке наноразмерных порошков оксидов и оксигидроксида алюминия (бемита) и выявлена роль воды с низким значением теплоты испарения в процессе гидротермальной обработки наноразмерного порошка $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, что имеет важное практическое значение при создании новых алюмооксидных материалов.

2. Разработаны физико-химические основы нового метода получения наноразмерного порошка $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, 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 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ и др. Получен патент РФ 2625388 «Способ получения наполнителей для строительных материалов».

3. Разработаны физико-химические основы нового метода получения наноразмерного порошка AlOOH (бемита), который может быть использован в решении важнейших современных задач: водоочистка (создание фильтров для очистки питьевой и технической воды, удаление тяжелых металлов из бытовых и промышленных стоков); медицина (удаление, выделение и концентрация вирусов, создание заживляющих повязок); химическая промышленность (в

производстве бетона, антипиренов, лакокрасочных и декоративных материалов, как наполнитель в пластмассах, бумаге, композиционных материалах, в качестве катализаторов и носителей) и др.

4. Обоснована возможность использования автоклавной обработки смеси наноразмерного порошка $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (до 1 масс. %) и коммерческого гидраргиллита марки МДГА ($\text{Al}(\text{OH})_3$) с последующей термической обработкой до 1700°C для получения керамического прекурсора с плотностью $3,45 \text{ г/см}^3$ для синтеза лейкосапфира. Получен патент РФ 2622133 «Способ получения керамического прекурсора для синтеза лейкосапфира».

Оценка достоверности результатов исследования выявила:

– для экспериментальных работ:

- 1) Синтетические эксперименты были выполнены с применением общелабораторного оборудования, с использованием отработанной и воспроизводимой методики, что дает возможность проверки и подтверждения применимости синтетической методики, использованной в работе.
- 2) Физико-химический анализа был проведен на современном сертифицированном оборудовании мирового уровня, проходящем необходимые плановые процедуры поверки и калибровки по современным методикам.
- 3) Экспериментальные данные, полученные в диссертационной работе, согласуются с достоверными литературными сведениями, в тех случаях, когда таковые имеются и, если сравнение возможно и допустимо.
- 4) Показана воспроизводимость результатов экспериментов, выполненных в различных условиях
- 5) Использование современных методик обработки полученных экспериментальных данных позволяет утверждать о практически полном нивелировании нежелательных результатов в виде случайных погрешностей, выбросов и т.д.

– для теории:

1) Физико-химический анализ - общепризнанный фундаментальный подход, на который опирается теоретическая основа работы.

2) Экспериментальные и расчетные значения энергии активации, энтальпии превращения $AlOOH \rightarrow \gamma-Al_2O_3$, энтальпии испарения воды, полученные в диссертационной работе, по точности и достоверности соответствуют стандартам признанных мировых центров калориметрических исследований, не противоречат известным фактам, а существенно их дополняют в области получения надежных термодинамических данных и могут быть рекомендованы для пополнения термодинамических баз данных.

Личный вклад диссертанта состоит в участии в проведении основного объема описанных в работе экспериментальных и теоретических исследований, анализе, обработке и интерпретации полученных данных, подготовке и оформлении публикаций. Постановка задач исследования, определение способов их решения, планирование и постановка эксперимента и обсуждение всех полученных результатов происходило при непосредственном участии автора.

Диссертация 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.

Диссертационный совет пришел к выводу, что диссертация Семенова Е.А. является законченной научно-квалификационной работой, в которой решена важная задача в области физической химии, связанная с разработкой физико-химических основ получения наноразмерных порошков оксидов и гидроксида алюминия (бемита).

Диссертационная работа Семенова Евгения Алексеевича соответствует критериям, установленным п. 9-14 «Положения о присуждении ученых степеней», утвержденного постановлением Правительства РФ от 24 сентября 2013 года № 842, (с изменениями от 21.04.2016 – постановление Правительства РФ №335), а ее автор является высококвалифицированным специалистом и заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.04 – физическая химия

На заседании «06» июня 2019 года диссертационный совет принял решение присудить Семенову Евгению Алексеевичу ученую степень кандидата химических наук.

При проведении тайного голосования диссертационный совет в количестве 20 человек, из них 9 докторов наук по специальности рассматриваемой диссертации, участвовавших в заседании, из **23** человек, входящих в состав совета, проголосовали: за 20, против 0, недействительных бюллетеней 0 (протокол заседания счетной комиссии № 22а от 06.06.2019).

Председатель диссертационного совета,
д.х.н., чл.-корр. РАН

Иванов Владимир Константинович

Ученый секретарь диссертационного совета,
к.х.н.

Рюмин Михаил Александрович

«06» июня 2019 г.