



ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ НАУКИ
ОРДЕНА ЛЕНИНА И ОРДЕНА ОКТЯБРЬСКОЙ РЕВОЛЮЦИИ
ИНСТИТУТ ГЕОХИМИИ И АНАЛИТИЧЕСКОЙ ХИМИИ им. В.И. ВЕРНАДСКОГО
РОССИЙСКОЙ АКАДЕМИИ НАУК (ГЕОХИ РАН)

Российская Федерация, 119991, г. Москва, ул. Косыгина, дом 19
Для телеграмм: Москва, В-334, ГЕОХИ РАН. Телефон: +7 (499) 137 14 84
Телефакс: +7 (495) 938 20 54. Эл. почта: director@geokhi.ru



«УТВЕРЖДАЮ»

Директор Федерального государственного
бюджетного учреждения науки
Институт геохимии и аналитической химии
им. В.И. Вернадского Российской академии наук
(ГЕОХИ РАН)

Чл.-корр. РАН, д.г.-м.н.

Костицын Ю.А.

«21» мая 2019 г.

ОТЗЫВ

ведущей организации на диссертационную работу
Семенова Евгения Алексеевича на тему **«РАЗРАБОТКА ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ
ОСНОВ ПОЛУЧЕНИЯ НАНОРАЗМЕРНЫХ ПОРОШКОВ ОКСИДОВ И
ГИДРОКСИДА АЛЮМИНИЯ (БЕМИТА)»**
представленную на соискание ученой степени кандидата химических наук
по специальности: 02.00.04 – физическая химия.

Оксиды алюминия находят широкое применение в промышленности и медицине. Особо интересные свойства они проявляют в виде наночастиц. Среди важных направлений использования наноразмерных порошков оксидов алюминия следует выделить адсорбцию углеводородных примесей из воздуха, извлечение фтора из различных сред, адсорбционную очистку масел, сорбцию радионуклидов из сточных вод атомных электростанций. Наноразмерный порошок бемита является прекурсором при создании сверхпрочных и прозрачных керамик. Широкое применение указанные материалы находят также в аналитической химии и радиохимии, например, как адсорбент для газовой и жидкостной хроматографии и в качестве инертного носителя при жидкостной распределительной хроматографии. Поэтому тема диссертации Семенова Е.А., посвященной разработке физико-химических основ эффективных способов получения наночастиц оксидов алюминия и промежуточного продукта – бемита, является безусловно **актуальной**.

Поставленная цель работы обусловила необходимость решения следующих задач:

1. Выбор оптимальных условий гидротермальной и термической обработки оксидов алюминия, позволяющих получать наноразмерные порошки оксидов и оксигидроксида алюминия (γ -Al₂O₃, α -Al₂O₃ и AlOOH (бемит)) с размером частиц в диапазоне 10-40 нм.
2. Исследование кинетики и термодинамики процесса получения наноразмерного оксида алюминия.
3. Спектральное исследование морфологии полученных порошков.
4. Разработка нового метода получения наноразмерного порошка γ -Al₂O₃ и определение структурных и технологических свойств последнего.

Автор разработал новые методы и подходы получения наноразмерных порошков алюминия, основанные на гидротермальных процессах. **Научная новизна** работы подтверждается полученными на указанные методики патентами РФ.

Практическая значимость не вызывает сомнения, так как на основе разработанных физико-химических основ и механизма фазовых превращений при гидротермальной обработке наноразмерных порошков оксидов и гидроксида алюминия могут быть синтезированы порошки оксидов алюминия и бемита с заданными свойствами: размер частиц в диапазоне 10-40 нм, низкая теплопроводность, низкая насыпная плотность, высокая площадь удельной поверхности и пористость, что открывает широкие перспективы практического применения этих материалов.

Диссертация **Семенова Евгения Алексеевича** состоит из введения, 3 глав (литературный обзор, экспериментальная часть и обсуждения результатов) и выводов. Объем работы составляет 194 страницы, в том числе 24 таблицы и 112 рисунков. Список литературы включает 157 наименований.

Во введении достаточно подробно и точно сформулированы цель и задачи работы, представлены положения, выносимые на защиту, научная новизна, теоретическое и практическое значение научных исследований автора диссертации. Указаны сведения о личном вкладе диссертанта в научных экспериментах.

В литературном обзоре (глава 1) приведены данные по нахождению алюминия в природе, его основных природных минералах и их свойствах. Основной упор автор сделал на механизмы фазовых переходов при термической и гидротермальной обработке гидроксидов и оксидов алюминия. Им подробно критически проанализированы методы

получения наноразмерных порошков оксидов алюминия и гидроксида алюминия (бемита). На основании того, что метод гидротермальной обработки позволяет получать наночастицы бемита различной морфологии был выбран именно этот метод. Также в литературном обзоре освещены методы получения мелкокристаллического оксида алюминия (корунда), оксидов алюминия высокой степени чистоты и компактов для синтеза лейкосапфира. Литературный обзор является достаточно обширным и включает самые современные отечественные и зарубежные публикации. На основании литературного обзора сделан вывод об актуальности исследования, сформулированы цели и задачи работы.

В экспериментальной части (глава 2) автором проведено описание объектов исследования, приведены их физико-химические свойства, методы и условия эксперимента. В ней также представлено детальное описание разработанных методов синтеза наноразмерных порошков $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, AlOOH (бемита), $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$.

Глава 3 (Обсуждение результатов) состоит из семи разделов, в которых подробно представлены полученные данные.

В первом разделе описаны результаты исследования процесса образования наноразмерного порошка $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ путем термической обработки насыщенного раствора глюкозы и оксихлорида алюминия. Синтезированный порошок $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ охарактеризован физико-химическими методами.

Второй раздел посвящен разработке процесса получения наноразмерного порошка бемита (AlOOH) при гидротермальной обработке наноразмерного порошка $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ в 1,5 масс. % растворе HCl при 150°C, 170°C и 200°C. Синтезированный при различных температурах порошок бемита охарактеризован физико-химическими методами.

В третьем разделе исследована кинетика образования наноразмерного порошка бемита (AlOOH) при гидротермальной обработке наноразмерного порошка $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ в 1,5 масс. % растворе HCl при 150°C, 170°C и 200°C и определена энергия активации процесса равная 84 кДж/моль.

В четвертом разделе исследована методом ДСК зависимость изменения энтальпии испарения воды из двухфазной системы $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3/\text{AlOOH}$ и энтальпия превращения $\text{AlOOH} \rightarrow \gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ для бемита, полученного при гидротермальной обработке $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ в 1,5 масс. % растворе HCl в течение разного времени. Показано, что энтальпия испарения воды в диапазоне температур 60-120°C из смеси фаз $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3/\text{AlOOH}$ 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 , а энтальпия превращения $\text{AlOOH} \rightarrow \gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ составляет 3,8; 6,2; 9,4; 10,6; 11,7; 14,5 и 19,4 кДж/моль AlOOH на разных этапах гидротермальной обработки $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$.

Пятый раздел посвящен описанию разработанного диссертантом механизма фазовых превращений при гидротермальной обработке оксидов и тригидроксида алюминия (гидрагиллита) в бемит (AlOOH).

В шестом разделе описан разработанный диссертантом способ получения наноразмерного порошка $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$.

Седьмой раздел посвящен практическому применению синтезированного наноразмерного порошка $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ для получения керамических компактов при выращивании лейкосапфира. Автором получены значения параметров обработки исходной смеси гидрагиллит и $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ для синтеза керамических компактов.

Таким образом, в диссертации Семенова Е.А. представлен единый логический цикл исследования наноразмерных порошков оксидов и гидроксида алюминия: синтез $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, синтез $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ синтез AlOOH , исследование термодинамики превращения $\text{AlOOH} \rightarrow \gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ и кинетики превращения $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3 \rightarrow \text{AlOOH}$, разработка механизма синтеза AlOOH , практическое применение синтезированного порошка $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$.

К наиболее значимым научным результатам следует отнести:

- Результаты определения методом ДСК энтальпии превращения $\text{AlOOH} \rightarrow \gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ при термической обработке в диапазоне температур 450-600°C и энтальпии испарения воды в диапазоне температур 60-120°C из смеси фаз $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3/\text{AlOOH}$;
- Представление механизма фазовых превращений при гидротермальной обработке наноразмерных порошков оксидов и гидроксида алюминия (бемита);
- Выявление роли воды с низким значением теплоты испарения в процессе гидротермальной обработки наноразмерного порошка $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$;
- Разработку физико-химических основ 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: размер частиц в диапазоне 10-40 нм, низкая теплопроводность, низкая насыпная плотность, высокая площадь удельной поверхности и пористость.

В заключительной части диссертационной работы приведены четко сформулированные и обоснованные выводы.

По тексту работы возникают некоторые вопросы и замечания:

1. Приведенные автором низкие значения энтальпии испарения воды, определенные методом ДСК в диапазоне температур 60-120°C из смеси фаз γ - $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{AlOOH}$ являются фундаментальным результатом, согласующимся с литературными данными. Однако автор не приводит теоретического обоснования этого явления.

2. Изменение морфологии и изменение размера частиц при длительной гидротермальной обработке γ - Al_2O_3 в 1,5 масс. % растворе HCl также требует теоретического обоснования. Желательно привести возможные механизмы укрупнения частиц с изменением морфологии при длительной гидротермальной обработке.

3. Полученные диссертантом значения тепловых эффектов испарения воды из двухфазной системы наноразмерных порошков (γ - Al_2O_3 /образующийся AlOOH) представленные на стр. 142 желательно представлять в виде таблицы для лучшего восприятия информации.

Представленные замечания не являются критичными и не снижают ценность и значимость диссертационной работы Семенова Е.А., выполненной как фундаментальное исследование, решающее важные задачи физической химии. Диссертация соответствует паспорту специальности 02.00.04-физическая химия.

Результаты диссертации Семенова Е.А. могут быть рекомендованы к использованию в научно-исследовательских организациях и учебных заведениях, занимающихся проблемами создания наноразмерных материалов: в национальном исследовательском технологическом университете «МИСиС», российском химико-технологическом университете им. Д.И.Менделеева, московском технологическом университете (МИРЭА), национальном исследовательском центре «Курчатовский институт» и ряде других организаций.

Содержание диссертации Семенова Е.А. отражено в публикациях, представленных в автореферате. Текст автореферата соответствует содержанию диссертации. Работа прошла достаточную апробацию – 7 докладов на российских и международных конференциях. По результатам работы опубликовано 9 статей в изданиях, рекомендованных ВАК РФ.

Диссертационная работа Семенова Е.А. представляет собой законченную научно-квалификационную работу, в которой решена задача по разработке физико-химических основ получения наноразмерных порошков оксидов и гидроксида алюминия (бемита).

По объему выполненных на актуальную тему исследований, научной и практической значимости полученных результатов, научной новизне и достоверности 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.

Отзыв на диссертацию рассмотрен и одобрен на совместном семинаре лабораторий радиохимии окружающей среды и методов концентрирования (протокол №1 от 14 мая 2019 года).

Зав. лаб. радиохимии окружающей среды ГЕОХИ РАН

Доктор химических наук  Новиков Александр Павлович
21.05.2019

Почтовый адрес: 119334 г. Москва, ул. Косыгина, 19, стр. 1

Телефон: (499) 137-19-17.

E-mail: novikov@geokhi.ru

Подпись Новикова А.П. заверяю



СВЕДЕНИЯ О ВЕДУЩЕЙ ОРГАНИЗАЦИИ

по диссертационной работе Семенова Евгения Алексеевича «**РАЗРАБОТКА ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ ОСНОВ ПОЛУЧЕНИЯ НАНОРАЗМЕРНЫХ ПОРОШКОВ ОКСИДОВ И ГИДРОКСИДА АЛЮМИНИЯ (БЕМИТА)**» представленную на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.04 – физическая химия

Полное наименование организации в соответствии с уставом	Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Ордена Ленина и Ордена Октябрьской Революции Институт геохимии и аналитической химии им. В.И. Вернадского Российской академии наук
Сокращенное наименование организации в соответствии с уставом	ФГБУН ГЕОХИ РАН
Почтовый индекс, адрес организации	119334 г.Москва, ул. Косыгина, 19, стр. 1
Веб-сайт	http://www.geokhi.ru
Телефон	8 (499) 137-19-17
Адрес электронной почты	info@geokhi.ru
Список основных публикаций работников структурного подразделения по теме диссертации в рецензируемых научных изданиях за последние 5 лет (не более 15 публикаций)	<p>1. Хамизов, Р.Х. Модели кинетики сорбционных процессов в ограниченном объеме/ Р.Х. Хамизов, Д.А. Свешникова, А.Е. Кучерова, Л.А. Синяева//Журнал физической химии 2018 Т.92, №9, С.1451-1460</p> <p>2. Хамизов, Р.Х. Кинетическая модель сорбционных процессов в ограниченном объеме: сравнение расчетных и экспериментальных данных/Р.Х. Хамизов, Д.А. Свешникова, А.Е. Кучерова, Л.А. Синяева// Журнал физической химии 2018 Т.92, №10, С.1619-1625</p> <p>3. Свешникова, Д.А. Описание неоднородности поверхности сорбентов на основе данных по кинетике адсорбции/ Д.А. Свешникова, Р.Х. Хамизов//Известия РАН, Сер. хим. 2018 №6, С.991-996</p> <p>4. Сидкина, Е.С. Термодинамическая модель взаимодействия «вода-порода» при гидротермальном</p>

воздействии на баженовскую свиту//
Е.С. Сидкина, И.А. Бугаев, А.Ю.
Бычков, А.Г. Калмыков//2018
Вестник Московского Университета.
Серия 4. Геология № 3, С. 55–59
5. Шорников, С. И. Масс-
спектрометрическое исследование
твердых растворов шпинели
 $MgAl_2O_4$ /Шорников С. И.//Журн.
физ. Химии 2018 Т. 92, №8, С.1207-
1216

Директор ГЕОХИ РАН

Чл.-корр. РАН



Костицын Ю.А./

21.05.2019 г.