

ОТЗЫВ

официального оппонента на диссертацию А.С. Портнягина «Метод анализа кинетики многостадийных температурно-программируемых процессов и его применение для исследования морфологии оксидов железа и марганца», представленной на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.04 – физическая химия.

Диссертационная работа А.С. Портнягина посвящена разработке нового способа описания процесса температурно-программируемого восстановления оксидов железа и марганца, связанного с оценкой характеристик пористой структуры и выявлением влияния морфологии на функциональные свойства материалов на примере извлечения имитаторов радионуклидов из морской воды.

Актуальность работы. В диссертационном исследовании автором затрагивается ряд научных тем, имеющих важное фундаментальное и прикладное значение. Во-первых, осуществлена успешная попытка описать данные неизотермических экспериментов с последующей оценкой морфологических характеристик материалов. Разработка метода решения подобных задач для многостадийного неизотермического восстановления является актуальной проблемой ввиду того, что восстановление большей части оксидов переходных металлов протекает через несколько стадий. Во-вторых, было продемонстрировано оригинальное применение комплекса физико-химических методов для оценки пористости функциональной ИПС керамики на основе гематита. В-третьих, был затронут вопрос об очистке морской воды от радионуклидов стронция. Данная технологическая проблема является актуальной и многовариантной задачей.

Для достижения поставленной цели соискатель сформулировал следующие задачи:

- разработать математическую модель, учитывающую физико-химические особенности восстановления произвольного оксида металла при изменяющейся температуре;
- оценить влияние морфологии исследуемых образцов на устойчивость результатов метода обработки экспериментальных данных ТПВ на примере модельных систем оксидов железа;
- провести физико-химические исследования пористой керамики на основе оксида железа (III) с применением метода ТПВ;
- исследовать влияние морфологии оксидов марганца на основе бирнесита на кинетические параметры ТПВ в зависимости от типа восстановительной обработки.

В результате проведенных исследований были получены *новые результаты*, которые были опубликованы в 6 рецензируемых журналах, входящих в перечень Высшей аттестационной комиссии, и доложены на 2 конференциях различного уровня:

- метод анализа кинетики ТПВ оксидов, основанный на нелинейной оптимизации функции кинетических параметров (энергии активации, предэкспоненциального множителя и функции относительной удельной поверхности);
- взаимосвязь морфологических характеристик материала и кинетических параметров ТПВ, установленных в результате оптимизации по кривым ТПВ, для количественной оценки морфологии;
- подход к оценке пористости керамики, характеризующейся наличием пор различных типов и размеров.

Обоснованность и достоверность полученных результатов работы определяется использованием аттестованных измерительных приборов и апробированных методик, применением независимых методов исследования, воспроизводимостью результатов и применением новейших методов оптимизации для поиска оптимальных значений кинетических параметров.

Практическая значимость:

– разработанный метод кинетического анализа расширяет возможности применения метода ТПВ, позволяя получать детальную информацию о механизме восстановления оксидных материалов, изменении их морфологических характеристик в процессе восстановления,

– установленные взаимосвязи между результатами кинетического анализа и структурными характеристиками материалов позволяют использовать результаты метода ТПВ для направленного синтеза материалов путем термо-восстановительной обработки.

Список замечаний и вопросов по диссертации:

1. В работе встречаются опечатки и «неудачные» формулировки:

— Например, на стр. 5 при разъяснении температурно-программируемого метода сказано: «Контролируемое изменение температуры образца с одновременной фиксацией какого-либо параметра...». Однако фиксируются все параметры кроме двух: изменяемого, т.е. температуры, и измеряемого, например, концентрации газа на выходе. Скорее всего вместо фиксации имеется в виду измерение.

— На стр. 6 в абзаце «Публикации» предложение начинается с существительного в несогласованном падеже.

— В тексте встречаются опечатки в указании термодинамических параметров. Например, стр. 15 после третьего абзаца должно быть изменение стандартной энергии Гиббса реакции $\Delta_r G^0$. Если речь идет об изменении при конкретной температуре, то должна быть указана температура в Кельвинах индексом или значением в скобках, т.к. энергия Гиббса является функцией состояния температуры и давления. Уравнение 1.24

на стр. 32 имеет вид $G(\alpha) = \int_0^{\alpha} \frac{d\alpha}{f(\alpha)} = \frac{A}{\beta} \int \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right) dt$, хотя скорее всего должно быть

$G(\alpha) = \int_0^{\alpha} \frac{d\alpha}{f(\alpha)} = \frac{A}{\beta} \int_{T_0}^T \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right) dT$. В дальнейших выкладках энергия активации

утрачивает свой индекс.

— В разделе 2.2.2. на стр. 52 второе предложение имеет незаконченный смысл. На стр. 104 в конце 1^{го} предложения отсутствует знак препинания. На стр. 105 в предпоследнем предложении имеет лишний глагол. На стр. 109 имеет опечатка в слове расстоянию.

— На стр. 59 объяснением для перехода от одной дифференциальной переменной к другой служит термин «однозначная функция». Корректнее было бы назвать гладкой непрерывной функцией.

— В уравнении 3.52 на стр. 78 и уравнении 5.2 на стр. 111 не согласуются коэффициенты уравнения со стехиометрическими коэффициентами соответствующих реакций образования оксидных форм. По этому поводу хотелось узнать комментарии автора.

является ли это опечатками, и все модельные расчеты были проделаны с верными стехиометрическими коэффициентами, или же все-таки имеется другое объяснение?

2. На стр.6 говорится, что ТПВ хорошо описывается в случае одностадийного восстановления, и в качестве примера приводится оксид меди и никеля. Однако оксид меди может быть 1⁺ и 2⁺. Что автор имеет в виду?

3. На стр. 16 приведены значения изменения энергии Гиббса для реакций восстановления оксидов ванадия, олова и хрома. Однако не указаны реакции и условия их проведения. Желательно было бы указать их более подробно.

4. На стр. 49 при подготовке материалов говорится о получении порошка бирнессита (δ -MnO₂), однако отсутствуют подтверждения наличия именно этой фазы в данном разделе (2.1).

5. В разделе 2.3 идет речь о проведении сорбционных исследованиях, однако не указываются типичные навески сухих образцов и концентрации Sr²⁺ в очищаемой воде.

6. В разделе 3.1 вводятся понятия абсолютная и удельная молярная площадь поверхности раздела фаз, однако разъяснения, что имеется ввиду, отсутствует.

7. На стр. 76 при объяснении происходящего процесса спекания оксида железа говорится, что его частицы становятся более аморфными. Что автор имеет под этим в виду? Кроме того, не совсем понятно, почему наблюдается такая колоссальная разница в значениях предэкспоненциальных множителей для реакции перехода Fe₂O₃→Fe₃O₄?

Указанные замечания не влияют на очень высокую оценку общего уровня диссертации Арсения Сергеевича Портнягина и носят дискуссионный характер.

Судя по содержанию представленного материала, автор обладает широким кругозором, ориентируется в различных экспериментальных методах, таких как рентгеноструктурный анализ, температурно-программируемые методы и разумно интерпретирует приводимые данные. Особо следует отметить квалификацию автора как специалиста в области физической химии. Найти новый способ моделирования химического процесса, описываемого только в дифференциальной форме с «неберущимся» интегралом в виде элементарных функций, на мой взгляд, является показателем высокой квалификации соискателя, как химика.

Диссертационная работа изложена на 136 страницах, включает 25 рисунков и 7 таблиц. Работа состоит из введения, 5 глав, выводов и списка цитируемой литературы (123 наименования). Замечаний к оформлению нет, диссертация написана ясным и понятным языком. Автореферат и научные публикации правильно и полностью отражают содержание диссертации.

Диссертационная работа Арсения Сергеевича Портнягина является законченной научно-квалификационной работой, содержащей новое решение актуальной научной задачи – разработать универсальный метод анализа кинетики температурно-программируемого восстановления оксидов железа и марганца и использования его для анализа сорбционных свойств этих материалов при очистке воды, имеющей существенное значение для специальности 02.00.04 – физическая химия. Считаю, что работа «Метод анализа кинетики многостадийных температурно-программируемых процессов и его применение для исследования морфологии оксидов железа и марганца» отвечает всем требованиям предъявляемым к диссертациям на соискание ученой степени кандидата химических (пункт

9 постановления Правительства РФ №842 от 24.09.2013 «О порядке присуждения ученых степеней»), а ее автор Арсений Сергеевич Портнягин заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.04 – физическая химия

Официальный оппонент, к х. н. (специальность - 02.00.15 – катализ и адсорбция),

Лысиков Антон Игоревич,

Старший научный сотрудник,

ФГБУН ФИЦ Института катализа им. Г.К. Борескова

Сибирского отделения РАН,

Проспект Академика Лаврентьева, 5, Новосибирск, 630090

Телефон: (905) 935-00-19;

E-mail: lyanig@catalysis.ru, <http://www.catalysis.ru>.

02.09.2019

• ПОДПИСЬ ЗАВЕРЯЮ •