

«Утверждаю»

Директор Федерального государственного
бюджетного учреждения науки Института
общей и неорганической химии им.

Н.С. Курнакова Российской академии наук

Химических наук,
К. Иванов

_____ 2019 г.

ОТЗЫВ

ведущей организации на диссертационную работу

ПОРТНЯГИНА Арсения Сергеевича

на тему «Метод анализа кинетики многостадийных температурно-
программируемых процессов и его применение для исследования
морфологии оксидов железа и марганца»,

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

Методы термического анализа прочно вошли в исследовательскую практику при характеристике сорбентов, катализаторов и других функциональных материалов благодаря возможности применения кинетического анализа экспериментальных данных для детального изучения термической стабильности материалов, их реакционной способности в широком температурном диапазоне и механизма протекания многостадийного процесса. Особенно примечательным в данной группе является метод температурно-программируемого восстановления в связи с его высокой чувствительностью к малейшим изменениям в морфологии поверхности исследуемого материала. Однако сложный характер процессов, протекающих в системе, не позволяет в полной мере соотнести изменения в экспериментальных данных со структурными особенностями анализируемых образцов. Количественная обработка результатов эксперимента посредством их кинетического анализа может быть выполнена точно лишь для очень ограниченного числа систем, потому как данная проблема легко достоверно разрешима только для процессов, протекающих в одну стадию. В этом

отношении, поставленная цель разработки универсального метода анализа кинетики температурно-программируемого восстановления и его применения для изучения взаимосвязи структурных и морфологических характеристик оксидных материалов и кинетических параметров восстановления вне всяких сомнений характеризует диссертационное исследование как **актуальное** и **востребованное** практикой.

Для установления **степени обоснованности научных положений, выводов и рекомендаций** необходимо кратко проанализировать содержание диссертации. Работа изложена на 136 стр., содержит 25 рисунков и 7 таблиц и состоит из введения, пяти глав, заключения и списка литературы (122 наименования).

Во введении автор обосновывается актуальность и формулируется цель работы с последующим изложением задач, новизны, теоретической и практической значимости, а также приводятся положения, выносимые на защиту.

В первой главе автор приводит обзор возможностей метода температурно-программируемого восстановления для исследования материалов. Основная часть обзора посвящена методам анализа неизотермической кинетики, которые для удобства восприятия разделены на две группы: изоконверсионные и методы нелинейной минимизации. Также подробно освещено влияние условий эксперимента на конечную кривую изменения концентрации водорода. Кроме того, в обзоре освещается механизм восстановления оксидов железа и марганца, результаты анализа кинетики данных процессов и наиболее яркие приложения температурно-программируемого восстановления (ТПВ) для исследования подобного рода систем. Подводя итог проанализированным литературным данным, автор делает закономерный вывод о том, что для анализа кинетики многостадийных процессов восстановления наиболее перспективным является применение нелинейной оптимизации, которая позволяет не прибегать к каким-либо модельным допущениям о гетерогенном механизме процесса и, тем самым, сочетает сильные стороны изоконверсионных и итерационных методов.

Во второй главе «Экспериментальная часть» автором приводятся данные об использованных для исследования порошков материалов, приведены

ссылки на методы их синтеза, представлены дифрактограммы оксидов, позволяющие их идентифицировать. Приведено подробное описание установки для проведения экспериментов по температурно-программируемому восстановлению. Описан широкий набор физико-химических методов для исследования структурных характеристик порошков: низкотемпературная сорбция азота, ртутная порометрия, СЭМ/ФИП-томография, термогравиметрия и лазерная дифрактометрия. Используемые также в работе современные методы для оптимизации функции нескольких переменных свидетельствуют о высоком научном уровне и достоверности полученных в работе результатов.

Третья глава посвящена описанию разработанного автором метода кинетического анализа, включающего строгий вывод основных положений метода, изложение математической модели системы, введение сплайн-функций для аппроксимации зависимости относительной удельной поверхности от степени завершенности процесса. В конце данной главы приведен пример применения разработанного метода для анализа кинетики ТПВ оксида железа(III) – достаточно сложного объекта для исследования методом температурно-программируемого восстановления в плане кинетики восстановления. Продемонстрированные закономерности изменения значений предэкспоненциального множителя и восстановленные распределения частиц по размерам исследованных образцов гематита доказывают высокую надежность и точность разработанного метода анализа кинетики.

В четвертой главе описано применением разработанного метода анализа кинетики в рамках комплекса физико-химических методов для исследования пористости керамики на основе порошка гематита, консолидированного посредством искрового плазменного спекания (ИПС). В результате разработан комплексный подход к оценке структурной пористости керамик на основе методов ТПВ, низкотемпературной сорбции азота, ртутной порометрии и РЭМ/ФИП-томографии.

В пятой главе автором представлены результаты исследований эволюции морфологии поверхности сорбентов на основе бирнессита методами ТПВ, СЭМ и низкотемпературной сорбции азота. Установлена корреляция между

значениями оптимальных предэкспоненциальных множителей и сорбционными свойствами изученных сорбентов.

Резюмируя, можно сказать, что сформулированные в диссертации научные положения, выводы и рекомендации имеют высокое значение для развития физической химии, базируются на объемном проанализированном и корректно обобщенном экспериментальном материале, полученном с привлечением современных физико-химических методов исследования, и являются полностью научно обоснованными.

Степень достоверности результатов обеспечена корректной постановкой эксперимента, комплексным применением современных методов исследования и обработки полученных данных, согласованностью результатов независимых методов друг с другом и с литературными данными.

Научная новизна и значимость работы состоит в том, что в диссертации предложен новый подход к анализу процессов температурно-программируемого восстановления переходных оксидов (на примере оксидов марганца и железа), основанный на определении набора кинетических параметров (энергии активации, предэкспоненциального множителя, функции относительной удельной поверхности) для каждой стадии восстановления материала без использования модельных допущений о топохимическом механизме процесса. Автором впервые выявлены зависимости морфологических свойств (удельная площадь поверхности, распределение частиц по размерам) от кинетических параметров восстановления (энергия активации, предэкспоненциальный множитель, функции относительной удельной поверхности). Предложенным методом изучено влияние циклической сорбции и процессов восстановления на микроструктуру и сорбционные свойства образцов оксидов марганца, относящихся к кристаллической модификации бирнессита.

Научная и практическая значимость работы состоит в том, что разработанный метод дает возможность провести детальную оценку процесса восстановления и получить данные об изменении морфологии образцов переходных оксидов. Автором выявлены зависимости морфологических свойств (удельная площадь поверхности, распределение частиц по размерам) от кинетических параметров восстановления (энергия активации,

предэкспоненциальный множитель, функции относительной удельной поверхности). Выполненная разработка метода кинетического анализа расширяет возможности применения температурно-программируемого восстановления оксидов металлов, позволяя получать детальную информацию о механизме восстановления и сопутствующих изменениях их морфологических характеристик. Установленные взаимосвязи могут быть применены для направленного синтеза материалов, в том числе при их консолидации методом искрового плазменного спекания.

Публикации отражают основное содержание работы и выполнены в авторитетных научных изданиях, рекомендованных ВАК РФ и включенных в международные базы цитирования Web of Science и Scopus. Результаты работы доложены и обсуждены в рамках международных и российских научных мероприятий.

В диссертации и автореферате имеются необходимые **ссылки на соавторов** в случае проведения совместных исследований. Автореферат и публикации отражают основное содержание диссертационной работы.

Результаты работы А.С. Портнягина представляют интерес исследователей, работающих в области разработки новых функциональных материалов, поэтому основные достижения диссертационного исследования можно рекомендовать для использования в ИОНХ РАН, Институте катализа им. Борескова, химическом факультете МГУ им. Ломоносова, Санкт-Петербургском государственном университете.

По диссертации имеются следующие **замечания**:

1. В рамках применения разработанного метода подразумевается стадийный механизм восстановления оксидов железа и марганца, доказательством которому является большое количество работ, посвященных данной проблеме. Однако проводилось ли соискателем исследование механизма восстановления в условиях, приближенных к условиям ТПВ, ведь течение реакции зависит от множества факторов и может не совпадать с условиями, приведенными в литературных источниках?

2. Оксиды марганца в модификации бирнессит характеризуются нестехиометрическим составом. Влияет ли данный факт на результаты

кинетического анализа, потому как в работе предполагается последовательный стадийный механизм восстановления?

3. В тексте встречаются стилистические ошибки и неточности, весьма часто используются возвратные глаголы и местоимение «мы», что затрудняет чтение текста.

Высказанные замечания носят дискуссионный характер и не влияют на общую положительную оценку диссертационной работы.

Диссертация рассмотрена на заседании секции «Синтез и изучение новых неорганических веществ и материалов» Учёного Совета ИОНХ РАН 05 сентября 2019 г. (протокол № 7).

Таким образом, диссертация Портнягина Арсения Сергеевича «Метод анализа кинетики многостадийных температурно-программируемых процессов и его применение для исследования морфологии оксидов железа и марганца» является законченной и целостной научно-квалификационной работой, в которой решена важная задача современной физической химии, в частности разработан универсальный метод анализа кинетики температурно-программируемого восстановления оксидов переходных металлов, который успешно использован для изучения взаимосвязи структурных и морфологических характеристик оксидных материалов (на примере оксидов железа и марганца) и кинетических параметров восстановления.

Диссертация соответствует паспорту научной специальности 02.00.04 – Физическая химия (химические науки) в пунктах: 5 («Изучение физико-химических свойств систем при воздействии внешних полей, а также в экстремальных условиях высоких температур и давлений»), 7 («Макрокинетика, механизмы сложных химических процессов, физикохимическая гидродинамика, растворение и кристаллизация»), 10 («Связь реакционной способности реагентов с их строением и условиями осуществления химической реакции»).

Диссертационная работа Арсения Сергеевича Портнягина по актуальности выбранного направления, новизне и достоверности научных результатов отвечает требованиям пп. 9-14 «Положения о присуждении ученых степеней», утвержденного постановлением Правительства Российской Федерации № 842 от 24 сентября 2013 года, а ее автор Портнягин Арсений

Сергеевич достоин присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.04 – физическая химия (химические науки).

Главный научный сотрудник,
доктор химических наук
(специальность 02.00.01 – неорганическая химия),
профессор,
член-корреспондент Российской академии наук

Севастьянов Владимир Георгиевич

Ведущий научный сотрудник,
доктор химических наук
(специальность 02.00.01 – неорганическая химия)

Симоненко Елизавета Петровна

Старший научный сотрудник,
кандидат химических наук
(специальность 02.00.04 – физическая химия)

— Козерожец Ирина Владимировна



Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова Российской академии наук (ИОНХ РАН),

119991, г. Москва, Ленинский проспект, д. 31,

Тел./факс: +7 (495) 954-41-26

e-mail: vg_sevastyanov@mail.ru, ep_simonenko@mail.ru, irina135714@yandex.ru