

ОТЗЫВ

научного руководителя на диссертацию

Нго Куок Кхань

на тему «Особенности технологии неорганического синтеза

высокогидрофобных поверхностных соединений металлов с электроноакцепторными модификаторами», представленную на соискание ученой степени кандидата технических наук по специальности 2.6.7. Технология неорганических веществ

Нго Куок Кхань в 2014 году окончил Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Национальный исследовательский Томский политехнический университет» по направлению 241000 «Энерго- и ресурсосберегающие процессы в химической технологии, нефтехимии и биотехнологии» по профилю «Процессы и аппараты химической технологии».

В 2020 году поступил в очную аспирантуру Санкт-Петербургского горного университета на кафедру химических технологий и переработки энергоносителей по специальности 2.6.7 Технология неорганических веществ.

За период обучения в аспирантуре Нго Куок Кхань своевременно сдал кандидатские экзамены на оценку «хорошо» и проявил себя квалифицированным специалистом, способным планировать и проводить экспериментальные исследования. Принимал активное участие в международных и всероссийских научно-практических конференциях: Международный симпозиум «Нанозифика и Наноматериалы» (НиН-2021) (2021 год, Санкт-Петербург); Всероссийской научно-образовательный семинар «Проблемы минерально-сырьевого комплекса глазами молодых ученых» (2022 год, Санкт-Петербург); Международный симпозиум «Нанозифика и Наноматериалы» (НиН-2022) (2022 год, Санкт-Петербург); Международная научно-техническая конференция «Неделя науки-2024. Творчество молодежи – будущему России. Технологии и Инновации» (2024 года, Санкт-Петербург).

В диссертации Нго Куок Кхань рассматриваются разработка и научное обоснование технологических решений для получения высокогидрофобных поверхностных соединений металлов твердотельным синтезом в различных кремнийгидридных газовых средах, а также использование твердых продуктов синтеза в качестве селективных сорбентов и в материалах для электроники.

В процессе обучения в аспирантуре Нго Куок Кхань в установленный срок были выполнены теоретические и экспериментальные исследования по теме диссертационной работы в достаточном объеме, что позволило разработать технологическое решение, которое заключается в обработке исходного твердофазного сырья (оксидов Fe (II), Ni (II) или Cu (II)) парами метилдихлорсилана при 340°C, а затем в токе метана при 600°C, приводит к образованию дисперсного металлического продукта с химически закрепленными на поверхности метил- и карбосилоксановыми структурами, которые

обеспечивают высокие гидрофобные свойства получаемого продукта (величина сорбции воды в насыщенных парах на уровне $0,002 \pm 0,020$ (%) от массы продукта).

Также на основании проведенных изысканий Нго Куок Кхань получил планарные структуры металлов (Ni, Fe, Cu) в условиях твердотельного гидридного синтеза на разных кремнезёмных подложках (силикагель, гидридполисилоксан, пористое стекло) в различных гидридных средах (CH_4 , H_2 , NH_3 , $\text{CH}_3\text{SiHCl}_2$, SiH_4 , органогидридсилоксаны). Это позволяет тонко регулировать процессы стабилизации металла на подложке, высокие гидрофобные свойства (сорбция H_2O в диапазоне $0,01$ - $0,03$ ммоль/ м^2), что использовано для синтеза селективных сорбентов и перспективно для создания термо- и химически стойкого материала для холодных катодов.

Основное содержание диссертации полностью соответствует защищаемым положениям. Все этапы исследований выполнены в соответствии с утвержденным планом.

Результаты диссертационной работы в достаточной степени освещены в 4 печатных работах, в том числе в одной статье из перечня рецензируемых научных изданий, в которых должны быть опубликованы основные научные результаты диссертаций на соискание ученой степени кандидата наук (далее – Перечень ВАК), в 3 статьях – в изданиях, входящих в международную базу данных и систему цитирования Scopus; получено 1 свидетельство на программу для ЭВМ.

Диссертация посвящена актуальной проблеме получения высокогидрофобных металлов ($M=\text{Ni}$, Cu , Fe), содержащих в поверхностном слое хемосорбированные карбосилоксановые соединения, в том числе селективных неорганических сорбентов. В процессе разработки технологического решения проанализированы структурно-кинетические особенности получения поверхностно-модифицированных металлов при восстановлении методом ТГС неорганических соединений (хлоридов и оксидов металла) в средах кремнийгидридных реагентов. Показано, что при восстановлении NiCl_2 в условиях ТГС лучшему восстановителю соответствуют наибольшие нуклеофильные свойства. Для более эффективного восстановления оксидного сырья целесообразно применять метилдихлорсилан (МДХС) вместо моносилана. Достигнутые величины сорбции паров воды для синтезированных образцов имеют низкие значения на уровне $0,01$ - $0,03$ ммоль/ м^2 и не уступают соответствующим характеристикам известных супергидрофобных кремнийорганических адсорбентов. Высокие гидрофобные свойства полученных дисперсных поверхностно-модифицированных металлов, включая нанесенные на подложки, позволяют использовать их как селективные сорбенты для поглощения углеводородных примесей из влажосодержащих газовых сред, достигая высокого поглощения, в частности по гексану не менее 2 ммоль на м^2 сорбента.

Таким образом, результаты диссертационной работы могут быть рекомендованы для синтеза и использования нанесённых металлических сорбентов для селективного поглощения углеводородных примесей в воздушной атмосфере предприятий. Нанесение планарных слоев металла в условиях ТГС в каналы пористого стекла позволяет обеспечить проводимость этого стекла и улучшить эмиссионные характеристики системы

металл-стекло, что перспективно для создания термо- и химически стойких материалов, используемых в холодных катодах.

Основные результаты теоретических и экспериментальных исследований были получены Нго Куок Кхань лично, их достоверность подтверждается применением современных методов исследования, соответствующих поставленной цели и задачам работы. В диссертации содержатся научные выводы, результаты и практические рекомендации, подтвержденные фактическими данными, представленными в таблицах и рисунках, надежность которых дополнительно подтверждена независимыми испытаниями на производстве при внедрении результатов работы. Особо следует отметить самостоятельность и большой труд Нго при написании заявки на Программу для ЭВМ для моделирования режимов синтеза и при составлении обзора литературы по технологии неорганического синтеза супергидрофобных покрытий.

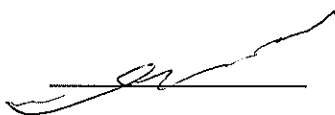
Теоретическая и практическая значимость работы заключается в том, что развиты представления о влиянии электрофильно-нуклеофильных свойств органокремнийгидридных восстановителей на степень восстановления до металла и механизм формирования поверхностных соединений металлов, обеспечивающих защиту металлической поверхности и гидрофобные свойства последней. Результаты квантово-химических расчетов нуклеофильных свойств моносилана и его различных производных с помощью программы NuregChem могут быть использованы как критерий предварительной оценки химической активности кремнийгидридных восстановителей на начальных этапах взаимодействия с твердым дихлоридом никеля. Получен акт о внедрении от 28.12.2023 результатов диссертационной работы в ООО «Евразийская горно-геологическая группа» (ЕГГГ) с экономическим эффектом. В ЕГГГ и на предприятиях-партнерах проведены соответствующие испытания синтезированных образцов; используются разработанные методики синтеза, программа моделирования режимов получения органофильных присадок (свидетельство о гос. регистрации программы № 2022662795) и рекомендации по синтезу и использованию нанесенных металлических сорбентов для селективного поглощения углеводородных примесей в воздушной атмосфере предприятий.

Научная новизна работы заключается в том, что теоретически и экспериментально обоснована целесообразность применения для восстановления оксидного сырья и модифицирования металлического продукта паров метилдихлорсилана. Установлено, что при восстановлении хлоридного сырья (на примере NiCl_2) различными кремнийгидридными реагентами на начальном этапе взаимодействия при прочих равных условиях степень восстановления до металла коррелирует с нуклеофильными свойствами восстановителя и, в зависимости от вида газообразного восстановителя, увеличивается в ряду: метилдихлорсилан, метилгидридсилоксан, этилгидридсилоксан, моносилан. Обосновано с применением современных инструментальных методов технологическое решение, позволяющее получать при последовательном восстановлении в условиях ТГС исходного твердофазного сырья кремнийгидридным реагентом и метаном металлические продукты,

содержащие в поверхностном слое хемосорбированные восстановители, с регулируемой удельной поверхностью (2-60 м²/г) продукта и высокой гидрофобностью, которые определяются химическим взаимодействием металл-кремний на поверхности образца. Систематически изучено состояние металла в кремнеземных сорбентах, металлизированных в условиях ТГС в семи различных гидридных средах; установлена закономерность повышения энергии связи электронов характеристического уровня (M_{2p_{3/2}}) металла, стабилизированного на силикагеле, в зависимости от вида восстановителя (H₂, CH₄, NH₃, CH₃SiHCl₂, SiH₄), а также отобраны металлизированные сорбенты, обладающие супергидрофобными свойствами.

Диссертация «Особенности технологии неорганического синтеза высокогидрофобных поверхностных соединений металлов с электрооакцепторными модификаторами», представленная на соискание ученой степени кандидата технических наук по специальности 2.6.7. Технология неорганических веществ, соответствует требованиям раздела 2 «Положения о присуждении ученых степеней» федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Санкт-Петербургский горный университет императрицы Екатерины II», утвержденного приказом ректора Горного университета от 20.05.2021 № 953 адм, а ее автор – Нго Куок Кхань заслуживает присуждения ученой степени кандидата технических наук по специальности 2.6.7. Технология неорганических веществ.


Научный руководитель, д.т.н., профессор,
профессор кафедры Общей и технической физики
федерального государственного бюджетного
образовательного учреждения высшего образования
«Санкт-Петербургский горный университет императрицы Екатерины II»



Сырко́в Андрей Гордианович

199106, г. Санкт-Петербург,
Васильевский остров, 21 линия, д.2
Телефон: +7 (812) 328-9019
syrkov_ag@pers.spmi.ru




Заведующий отделом
управления делопроизводства
и контроля документооборота

Е.Р. Яновицкая

21 ИЮН 2024