

ЗАКЛЮЧЕНИЕ ДИССЕРТАЦИОННОГО СОВЕТА ГУ.4  
ПО ДИССЕРТАЦИИ  
НА СОИСКАНИЕ УЧЕНОЙ СТЕПЕНИ КАНДИДАТА НАУК

аттестационное дело № \_\_\_\_\_  
решение диссертационного совета от 26.09.2024 № 6

О присуждении Нго Куок Кхань, гражданину Вьетнама ученой степени кандидата технических наук.

Диссертация «Особенности технологии неорганического синтеза высокогидрофобных поверхностных соединений металлов с электроноакцепторными модификаторами» по специальности 2.6.7. Технология неорганических веществ принята к защите 18.07.2024, протокол заседания № 4, диссертационным советом ГУ.4 федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Санкт-Петербургский горный университет императрицы Екатерины II» Минобрнауки России, 199106, Санкт-Петербург, линия 21-я В.О., дом 2, приказ ректора Санкт-Петербургского горного университета о создании диссертационного совета от 06.02.2023 № 152 адм, с изменениями от 31.03.2023 № 485 адм, от 30.06.2023 №1006 адм, от 13.07.2023 № 1090 адм.

Соискатель, Нго Куок Кхань, 02 сентября 1987 года рождения, в 2014 г. с отличием 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.

С 01.10.2020 года по настоящее время является аспирантом очной формы обучения кафедры химических технологий и переработки энергоносителей федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Санкт-Петербургский горный университет императрицы Екатерины II» Минобрнауки России.

Диссертация выполнена на кафедре химических технологий и переработки энергоносителей и на кафедре общей и технической физики в федеральном государственном бюджетном образовательном учреждении высшего образования «Санкт-Петербургский горный университет императрицы Екатерины II» Минобрнауки России.

Научный руководитель - доктор технических наук, профессор **Сырков Андрей Гордианович**, федеральное государственное бюджетное

образовательное учреждение высшего образования «Санкт-Петербургский горный университет императрицы Екатерины II», кафедра общей и технической физики, профессор.

Официальные оппоненты:

**Марков Михаил Александрович** – доктор технических наук, федеральное государственное унитарное предприятие «Центральный научно-исследовательский институт конструкционных материалов «Прометей» имени И.В. Горынина Национального исследовательского центра «Курчатовский институт», научно-производственный комплекс «Материалы энергетических установок», начальник сектора «Жаростойкая керамика»;

**Барбин Николай Михайлович** – доктор технических наук, доцент, федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Уральский институт Государственной противопожарной службы Министерства Российской Федерации по делам гражданской обороны, чрезвычайным ситуациям и ликвидации последствий стихийных бедствий», учебно-научный комплекс техносферной безопасности, пожаротушения и аварийно-спасательных работ, ведущий научный сотрудник;

дали положительные отзывы на диссертацию.

Ведущая организация – **федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Юго-Западный государственный университет»**, г. Курск, в своем положительном отзыве, подписанном Кувардиным Николаем Владимировичем, кандидатом химических наук, доцентом, заведующим кафедрой Фундаментальной химии и химической технологии, секретарем заседания Пожидаевой Светланой Дмитриевной, кандидатом химических наук, доцентом кафедры Фундаментальной химии и химической технологии, и утвержденном Пахомовой Екатериной Геннадиевной, кандидатом технических наук, доцентом, проректором по научной работе и международной деятельности, указала, что в работе Нго Куок Кхань рассмотрена актуальная тема научного

обоснования и развития технологических процессов получения инновационных неорганических материалов, включая селективные сорбенты, - дисперсных металлов с хемосорбированными метил- и карбосилоксановыми структурами. В диссертации соискателем теоритически обоснована и экспериментально подтверждена целесообразность использования для восстановления оксидного сырья и поверхностного модифицирования дисперсного металлического продукта паров метилдихлорсилана. Установлено, что при восстановлении твердого дихлорида никеля различными кремнийгидридными реагентами на начальном этапе взаимодействия степень восстановления до металла коррелирует с нуклеофильными свойствами восстановителя и в изученном ряду реагентов увеличивается от метилдихлорсилана к моносилану. Обосновано технологическое решение, которое позволяет получать при последовательном восстановлении в условиях твердотельного гидридного сырья (ТГС) исходного сырья кремнийгидридным реагентом и метаном металлические продукты, содержащие в поверхностном слое хемосорбированные восстановители, с регулируемой удельной поверхностью ( $2-60 \text{ м}^2/\text{г}$ ) и высокой гидрофобностью. С применением метода РФЭ-спектроскопии систематически изучено состояние металла (М) на поверхности кремнеземных сорбентов, металлизированных в условиях ТГС в различных гидридных средах; установлена закономерность повышения энергии связи электронов характеристического уровня ( $M2p_{3/2}$ ) для металла, стабилизированного на силикагеле, в зависимости от вида восстановителя ( $\text{H}_2$ ,  $\text{CH}_4$ ,  $\text{NH}_3$ ,  $\text{CH}_3\text{SiHCl}_2$ ,  $\text{SiH}_4$ ). Полученные сведения о значениях энергии связи электронов для металлов на различных кремнеземных подложках, отражающие степень стабилизации металла, могут быть включены в базы данных и справочные издания. Соискателем отобраны металлизированные сорбенты, обладающие высоким гидрофобным эффектом, которые способны эффективно поглощать предельные углеводороды из влажосодержащих парогазовых смесей. Полученные Нго Куок Кхань результаты важны для

развития теоретических представлений технологии неорганического синтеза дисперсных поверхностно-модифицированных металлических сорбентов для поглощения углеводородных примесей из влагосодержащих газовых смесей, а также для получения неорганических материалов, которые перспективны для применения в холодных катодах промышленной электроники. Разработанные в диссертации методы синтеза, технологические решения и полученные поверхностно-модифицированные металлические продукты полезны для использования (и отчасти уже применяются) в перерабатывающей промышленности и на предприятиях минерально-сырьевого комплекса.

Результаты диссертационной работы в достаточной степени освещены в 4 печатных работах, в том числе в 2 статьях – в изданиях из перечня рецензируемых научных изданий, в которых должны быть опубликованы основные научные результаты диссертаций на соискание ученой степени кандидата наук, на соискание ученой степени доктора наук (далее – Перечень ВАК), в 2 статье – в издании, входящем в международную базу данных и систему цитирования Scopus. Получен 01 свидетельство о государственной регистрации программы для ЭВМ.

Общий объем – 2,38 печатных листов, в том числе 1,0 печатных листов – соискателя.

*Публикации в изданиях из перечня рецензируемых научных изданий, в которых должны быть опубликованы основные научные результаты диссертаций на соискание ученой степени кандидата наук, на соискание ученой степени доктора наук:*

1. Syrkov, A.G. Electrophilic-nucleophilic properties as a factor in the formation of antifriction and hydrophobic properties of surface-modified metals with ammonium and organosilicon compounds / A.G. Syrkov, V.R. Kabirov, Pomogaibin A.P., **Ngо Quoc Khanh** // Kondensirovannye Sredy Mezhfaznye Granitsy. – 2021. – Vol. 23. – №2. – P. 282-290. DOI: 10.17308/kcmf.2021.23/3478 (ВАК-МБД №677 от 31.03.2021, Scopus).

Сырков, А.Г. Электрофильно-нуклеофильные свойства как фактор формирования антифрикционных и гидрофобных свойств металлов, поверхностно-модифицированных аммониевыми и кремнийорганическими соединениями / А.Г. Сырков, В.Р. Кабиров, А.П. Помогайбин, Нго Куок Кхань. – 2021. – 23. – №2. – с. 282-290. DOI: 10.17308/kcmf.2021.23/3478 (ВАК-МБД №677 от 31.03.2021, Scopus).

*Соискателем проведен анализ электрофильно-нуклеофильных свойств молекул-модификаторов, применяемых при получении пленок на дисперсных металлах, и эффекта гидрофобизации поверхности модифицированных дисперсных металлов.*

2. Сырков, А.Г. Формирование гидрофобных поверхностных соединений металлов твердотельным синтезом с применением кремнийгидридных реагентов / А.Г. Сырков, **К.К. Нго**, В.В. Тарабан, В.В. Томаев // Известия Санкт-Петербургского государственного технологического института (технического университета). – 2024. – № 68(94). – С. 33-39. DOI: 10.36807/1998-9849-2024-68-94-33-39 (ВАК №1293 ред. 23.04.2024).

*Соискателем проведены анализ структурных особенностей поверхностного слоя металла с нанесенными гидрофобными группами, используя метод РФЭ-спектроскопии, и определение скорости сорбции  $H_2O$   $da/dt$  в насыщенных парах воды во временном интервале 50-216 ч (на примере дисперсной меди). Экспериментально подтверждена более высокая гидрофобность металлических продуктов твердотельного гидридного синтеза по сравнению с промышленными порошками никеля и меди, модифицированными из газовой фазы известными гидрофобизаторами на основе аммониевых и кремнийорганических соединений. Предложено объяснение снижения нелинейных эффектов во временных зависимостях  $a(t)$  для дисперсных металлов – продуктов твердотельного гидридного синтеза.*

*Публикации в изданиях, входящих в международные базы данных и системы цитирования Scopus*

3. Фам, К.Т. Получение и применение наноксида цинка для антибактериальных покрытий / К.Т. Фам, А.Г. Сырков, М.О. Силиванов, **К.К. Нго** // Цветные металлы. – 2023. – V. 9. – P. 51-56. DOI: 10.17580/tsm.2023.09.06.

*Соискателем показано, что стойкость покрытий к воздействию воды в случае их нанесения на поверхность катодного никеля может быть усилена путем модифицирования исходного металла катионоактивными препаратами на основе четвертичных аммониевых соединений (триамона и алкамона) или органогидридсилоксанами и путем обработки ZnO триамоном. При этом антибактериальные свойства наноксида цинка не ухудшаются.*

4. Кущенко, А.Н. Особенности технологии неорганического синтеза высокогидрофобных металлов, содержащих поверхностные соединения с электроноакцепторными модификаторами / А.Н. Кущенко, А.Г. Сырков, **К.К. Нго** // Цветные металлы. – 2023. – № 8. – С. 62-72. DOI: 10.17580/tsm.2023.08.11.

*Соискателем проведены анализ структурно-кинетических особенностей получения металлических продуктов в различных кремнийгидридных средах, а также - состояния металла, восстановленного в условиях ТГС на кремнеземных подложках, и перспектив практического использования синтезированных композитных материалов типа двумерный слой металла - подложка. Показано, что последовательное восстановление исходных соединений (сырья) в парах метилдихлорсилана и в метане приводит к формированию металлического продукта ( $M = \text{Cu}, \text{Ni}, \text{Fe}$ ) с высокогидрофобной поверхностью. Впервые методом РФЭ-спектроскопии систематически изучены возможности регулирования энергии связи электронов характеристического уровня металла ( $M2p_{3/2}$ ), восстановленного в условиях ТГС на кремнеземных подложках. Установлено, что наиболее сильные водоотталкивающие свойства, сопоставимые со свойствами супергидрофобного кремнийорганического адсорбента*

*полиметилсилоксана, демонстрируют образцы силикагеля, металлизированные никелем в условиях ТГС.*

*Свидетельство о государственной регистрации программы для ЭВМ*

5. Свидетельство о государственной регистрации программы для ЭВМ № 2022662775 Российская Федерация. Программа моделирования режимов модифицирования присадок для достижения высоких потребительских свойств: № 2022662354: заявл. 04.07.22: опубл. 07.07.2022 / **К.К. Нго, А.Г. Сырков**; заявитель федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Санкт-Петербургский горный университет». – 1 с.: ил. – Текст: непосредственный.

*Соискателем описана экспериментальная модель, разработанная для оценки влияния поверхностно-модифицированных высокогидрофобных порошков (присадок) на основе металлов ( $M = Al, Cu, Ni$ ) на антифрикционные свойства индустриального масла. Программный комплекс позволяет выбирать необходимые режимы модифицирования (адсорбционные параметры или скорости окисления) присадки для диагностики, прогнозирования и формирования высоких антифрикционных и гидрофобных свойств в трибосистеме.*

Апробация диссертационной работы проведена на научных конференциях международного и всероссийского уровня:

- Международный симпозиум «Нанозифика и Наноматериалы» (24-25 ноября 2021 года, Санкт-Петербургский горный университет, г. Санкт-Петербург).

- Всероссийской научно-образовательный семинар «Проблемы минерально-сырьевого комплекса глазами молодых ученых» (8 апреля 2022 года, Санкт-Петербургский горный университет, г. Санкт-Петербург).

- Международный симпозиум «Нанозифика и Наноматериалы» (23-24 ноября 2022 года, Санкт-Петербургский горный университет, г. Санкт-Петербург).

- Международная научно-техническая конференция «Неделя науки-2024. Творчество молодежи – будущему России». Технологии и инновации, (22-24 апреля 2024 года, Санкт-Петербургский государственный технологический институт (технический университет), г. Санкт-Петербург).

В диссертации Нго Куок Кхань отсутствуют достоверные сведения об опубликованных соискателем работах, в которых изложены основные научные результаты диссертации.

На диссертацию и автореферат поступили отзывы от:

**В.Н. Нараева**, д.х.н., профессора, заведующего кафедрой технологии неорганических веществ ФГБОУ ВО «Санкт-Петербургский государственный технологический институт (технический университет)»; **В.И. Марголина**, д.т.н. профессора, профессора кафедры микрорадиоэлектроники и технологии радиоаппаратуры ФГАОУ ВО «Санкт-Петербургский государственный электротехнический университет «ЛЭТИ» им. В.И. Ульянова (Ленина)»; **Ю.К. Ежовского**, д.х.н., профессора, профессора кафедры химической нанотехнологии и материалов электронной техники ФГБОУ ВО «Санкт-Петербургский государственный технологический институт (технический университет)»; **С.А. Немова**, д.ф.-м.н., профессора, профессора высшей школы физики и технологий материалов ФГАОУ ВО «Санкт-Петербургский политехнический университет Петра Великого»; **С.Н. Салтыкова**, д.х.н., руководителя по направлению разработки ПАО «Норникель»; **Н.Н. Рожковой**, д.х.н., старшего научного сотрудника, заведующего лабораторией физико-химических исследований наноматериалов Федерального государственного бюджетного учреждения науки «Институт геологии Карельского научного центра РАН»; **Н.Р. Прокопчука**, д.х.н., профессора, члена-корр. НАН Беларуси, профессора кафедры полимерных композиционных материалов Белорусского государственного технологического университета; **Е.А. Тутова**, д.х.н., доцента, профессора кафедры физики ФГБОУ ВО «Воронежский государственный технический университет».



В отзывах дана положительная оценка диссертационного исследования, отмечена актуальность выбранной темы, научная новизна, теоретическая и практическая значимость диссертационного исследования, логическое построение работы с использованием актуальной научной и статистической информации, однако отмечены ряд замечаний:

1. Из текста автореферата неясно, по какой схеме и в каких условиях измерялись эмиссионные характеристики синтезированных образцов пористого стекла, содержащих в каналах планарные структуры меди? (д.т.н. **В.И. Марголин**).

2. Из автореферата неясно, предпринимались ли попытки анализировать стехиометрию полученных в диссертации поверхностных соединений и вывести, например, химическую формулу, показывающую, по В.Б. Алесковскому, сколько структурных единиц металлического остова приходится на одну функциональную группу кремнийорганического происхождения? (д.х.н. **Ю.К. Ежовский**).

3. Первое слово в названии работы «Особенности...». В выводах работы говорится о проанализированных структурно-кинетических особенностях изученных процессов (см. стр. 17). Есть ли еще какие-нибудь особенности, важные, по мнению соискателя, для разработанного неорганического синтеза поверхностно-модифицированных дисперсных металлических продуктов? (д.ф.-м.н. **С.А. Немов**).

4. По тексту автореферата есть вопрос. В выводе 4 стр. 18 указывается, что поглощение паров гексана полученным металлизированным сорбентом находится на уровне  $2 \text{ ммоль/м}^2$ . Каково поглощение гексана в пересчете на 1 г сорбента и является ли эта величина поглощения конкурентноспособной по сравнению с известной для кремнийорганических сорбентов (полиметил или полигидрид-силоксанов)? (д.х.н. **С.Н. Салтыков**).

Выбор официальных оппонентов и ведущей организации обосновывается наличием исследований и публикаций по теме

диссертационной работы и их компетентностью в области диссертационного исследования.

**Диссертационный совет отмечает, что на основании выполненных соискателем исследований:**

**разработано** научное обоснование технологических решений для получения высокогидрофобных металлизированных сорбентов твердотельным синтезом в различных кремнийгидридных газовых средах, а также использования металлических продуктов синтеза в качестве селективных сорбентов и в материалах для электроники;

**предложено** использовать кремнийгидридные реагенты и их сочетание в качестве модификатора-восстановителя для формирования химически устойчивых высокогидрофобных металлизированных сорбентов;

**доказана** целесообразность применения полученных высокогидрофобных поверхностных соединений металлов и нанесенных металлических продуктов ТГС в различных областях, в том числе для селективной сорбции углеводородов из влагосодержащих газовых смесей, а также в качестве материала для изготовления холодных катодов;

**введены** современные представления для описания природы и строения дисперсных металлических сорбентов, используя термин «поверхностные соединения» и основную гипотезу В.Б. Алесковского.

**Теоретическая значимость исследования обоснована тем, что:**

**доказано** влияние электрофильно-нуклеофильных свойств органокремнийгидридных восстановителей на степень восстановления до металла и механизм формирования поверхностных соединений металлов, обеспечивающих защиту металлической поверхности и гидрофобные свойства последней;

применительно к проблематике диссертации результативно (эффективно, то есть с получением обладающих новизной результатов) **использованы** современные инструментальные методы характеристики состава и структуры получаемых металлических продуктов: РФА, РФЛА,

химический анализ, РФЭ-, ИК-, EDX-спектроскопии, электронная микроскопия, многоточечный метод БЭТ, а также методология определения (расчета) нуклеофильно-электрофильных свойств молекул активных веществ модификаторов поверхности металлов методом квантово-химического моделирования с применением программного продукта HyperChem;

**изложены** результаты структурно-кинетических исследований восстановления до металла оксидного и хлоридного сырья в разных газовых средах (моносилан, метилгидридсилоксан, этилгидридсилоксан, метилдихлорсилан, метан, аммиак, водород), в том числе результаты изучения получения металлизированных сорбентов на различных кремнеземных подложках (силикагель, гидридполисилоксан и пористое стекло);

**раскрыты** особенности механизма формирования поверхностных соединений металлов (Ni, Fe, Cu) с кремнийгидридным восстановителем-модификатором, обладающим электроноакцепторными свойствами, в условиях ТГС;

**изучено** состояние металла в кремнеземных сорбентах, металлизированных в условиях ТГС в семи различных гидридных средах, а также установлена закономерность повышения энергии связи электронов характеристического уровня ( $M2p_{3/2}$ ) металла, стабилизированного на силикагеле, в зависимости от вида восстановителя;

**проведена модернизация** технологических решений для получения высокогидрофобных поверхностно-модифицированных дисперсных металлических продуктов ( $S_{уд.}$  2-60  $m^2/g$ ), которые перспективны для применения в сорбционной технике, для охраны окружающей среды, а также в устройствах промышленной электроники;

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

**разработаны и внедрены** с экономическим эффектом в ООО «Евразийская горно-геологическая группа» (ЕГГГ) и на предприятиях-

партнерах ЕГГГ соответствующие синтезированные образцы, разработанные технологические решения и методики синтеза, программа моделирования режимов получения органофильных присадок, а также металлизированные сорбенты для селективного поглощения углеводородных примесей в воздушной атмосфере предприятий;

**определены** перспективы использования нанесенных в каналы пористого стекла планарных слоев металла (в условиях ТГС) с улучшенными эмиссионными характеристиками для создания термо- и химически стойких материалов, используемых в холодных катодах.

**создана** программа ЭВМ для отбора необходимого режима модифицирования дисперсной металлической присадки, прогнозирования и формирования улучшенных потребительских свойств (гидрофобных и антифрикционных) модифицированного металлического продукта;

**представлены** научно-технологические основы получения металлизированных сорбентов, данные о влиянии рецептурно-технологических характеристик на структуру металла, состояние химических элементов в образующихся поверхностных соединениях, на свойства дисперсного металлического продукта, а также даны рекомендации по синтезу и использованию нанесенных металлических сорбентов для селективного поглощения углеводородных примесей в техногенной атмосфере предприятий.

Оценка достоверности результатов исследования выявила:

**для экспериментальных работ** - результаты получены на поверенном оборудовании, в.т.ч. на установках Центра коллективного пользования высокотехнологичным оборудованием, Научного центра «Проблем переработки минеральных и техногенных ресурсов» Санкт-Петербургского горного университета; обоснованы калибровки, показана воспроизводимость результатов исследования в различных условиях, включая условия промышленных испытаний при внедрении разработок по диссертации.

**Теория** построена на известных, проверяемых данных, фактах, в т.ч. для предельных случаев, согласуется с опубликованными экспериментальными данными по теме диссертации или по смежным отраслям.

**идея базируется** на использовании для формирования химически устойчивых высокогидрофобных поверхностных соединений металлов органометаллические гидридные реагенты-модификаторы, которые сочетают в себе восстановительную функцию и выраженные электроноакцепторные свойства.

**использованы** общенаучные и частно-научные методы сравнения и аналогий, анализа и синтеза, а также современные методы исследования, соответствующие поставленной цели и задачам работы.

**установлены** соответствие полученных результатов поставленной цели исследования и отсутствие противоречий выводов и рекомендаций соискателя положениям теоретико-методологической базы по теме диссертации;

**использованы** современные методики сбора и обработки исходной информации, представительные выборочные совокупности с обоснованием подбора объектов (единиц) наблюдения и измерения, а также аппарат математической обработки данных.

**Личный вклад соискателя состоит** в участии при постановке цели и задач научного исследования; в анализе зарубежной и отечественной научной литературы, посвященной методам получения поверхностно-модифицированных дисперсных металлических материалов; проведении экспериментальных и теоретических исследований, необходимых для синтеза металлических продуктов; в разработке программы для моделирования процессов модификации поверхностей металлических материалов с целью улучшения их потребительских характеристик; участии в написании научных статей по теме диссертации.

В ходе защиты диссертации критических замечаний высказано не было.

Соискатель Нго Куок Кхань ответил на задаваемые ему в ходе заседания вопросы и привел собственную аргументацию по обоснованию положений диссертационной работы.

На заседании 26 сентября 2024 диссертационный совет принял решение присудить Нго Куок Кхань ученую степень кандидата технических наук за решение важной научно-технической задачи - разработку и научное обоснование технологических решений для получения дисперсных высокогидрофобных поверхностных соединений металлов (Ni, Fe, Cu), которые обладают селективными сорбционными свойствами, имеющей важное значение для промышленного развития страны.

При проведении тайного голосования диссертационный совет в количестве 12 человек, из них 3 доктора наук (по научной специальности рассматриваемой диссертации), участвовавших в заседании, из 18 человек, входящих в состав совета, проголосовали: за 12, против - нет, недействительных бюллетеней - нет.

Председатель  
диссертационного совета

Ученый секретарь  
диссертационного совета



Карапетян  
Кирилл Гарегинович  
Герасимов  
Андрей Михайлович