

УТВЕРЖДАЮ

Проректор по науке, инновациям и
цифровизации ФГБОУ ВО «Воронежский
государственный университет», доктор
Физико-математических наук, доцент


Д.В. Костин

«27» декабря 2024 г.



ОТЗЫВ

ведущей организации на диссертацию Кабирова Вадима Рафаиловича на тему: «Физико-химические особенности получения поверхностно-модифицированных металлов с минимальным углеродным следом», представленную на соискание ученой степени кандидата технических наук по специальности 1.4.4. Физическая химия.

1. Актуальность темы диссертации

Гетерогенное восстановление является основой промышленного получения ряда технически значимых металлов. Понимание механизма данного процесса с участием различных восстановителей необходимо для выработки решений, направленных на повышение эффективности синтеза металлов, а также снижение эмиссии нежелательных продуктов.

Создание защитных плёнок на полученных металлах позволяет улучшить их механические и антикоррозионные свойства и на данный момент является актуальной научной проблемой. Особый интерес представляют процессы модификации поверхности, основанные на хемосорбции летучих соединений, например метод наслаивания разноразмерных молекул аммониевых соединений. Подобные методы активно развиваются и имеют разные направления для своего совершенствования.

Несмотря на существенный прогресс в методах определения локальных параметров газофазной адсорбции, данные о распределении зарядовой плотности в системе адсорбат/адсорбент, электронном строении поверхностного слоя металлической фазы, природе и полярности адсорбционной связи пока могут быть получены лишь при помощи квантово-химических расчётов достаточно высокого уровня. В диссертационном исследовании Кабирова В.Р. свойства синтезированных поверхностно-модифицированных металлических образцов

ОТЗЫВ

ВХ. № 3 от 27.01.25
АУ УС

сопоставляются с результатами квантово-химического моделирования адсорбции ряда модификаторов на поверхности меди и железа.

Представленная диссертационная работа, изложенная на 126 страницах, состоит из введения, 4 глав, заключения, списка литературных источников из 113 наименований, списка иллюстративного материала, 4 приложений, содержит 34 рисунка, 17 таблиц. По содержанию литературного обзора можно с уверенностью сказать, что диссертантом проведена большая работа по детальному анализу современного состояния проблемы, что, безусловно, способствовало высокому уровню осмысления автором полученных результатов.

Диссертация и автореферат оформлены согласно требованиям, предъявляемым к ним, и изложены ясным научным языком. Работа грамотно написана и аккуратно оформлена. По каждой главе и работе в целом сделаны чёткие выводы. Автореферат полностью соответствует содержанию диссертации.

Диссертационная работа Кабирова В.Р. представляет собой логично выстроенное, завершённое научное исследование, посвящённое твердотельному гидридному синтезу поверхностно-модифицированных металлов с улучшенными механическими и антикоррозионными свойствами в условиях комбинированного воздействия восстановителей.

Исследование выполнено по программе Фонда содействия инновациям, договор No 16679 ГУ/2021, а также как часть хоздоговора No18017хд и госзадания Минобрнауки РФ по НИР NoFSRW-2020-014.

2. Научная новизна диссертации

Автором в ходе выполнения диссертационной работы получены новые научные результаты, наиболее значимые из которых следующие.

Показано, что при твердотельном гидридном синтезе таких металлов, как Ni, Cu и Fe, использование смеси восстановителей (органогидридсилоксана и водорода) приводит к снижению времени восстановления оксидов до металла, а также снижению эмиссии диоксида углерода.

Установлено, что защитные плёнки, содержащие алкамон и триамон, демонстрируют повышенные гидрофобные и антифрикционные свойства.

Проведённые квантово-химические расчёты адсорбционного взаимодействия поверхностных модификаторов с (111) гранью меди и железа согласуются с данными РФЭ-спектроскопии и могут быть использованы для прогнозирования свойств металлических присадок к техническим смазкам.

3. **Степень обоснованности и достоверности научных положений, выводов и рекомендаций**

Достоверность полученных результатов обусловлена использованием современных физико-химических методов исследования, а также запатентованных методик наслаивания разноразмерных молекул и твердотельного гидридного синтеза.

Квантово-химические расчёты адсорбционного взаимодействия проведены в рамках теории функционала плотности. Функционал B3LYP, на котором автор остановил свой выбор, широко применяется для исследования различных молекулярных систем органической и неорганической природы, включающих и атомы тяжёлых элементов, в частности, переходных металлов. Этот метод довольно хорошо передаёт различные структурные и энергетические характеристики молекул и отличается вполне разумными затратами компьютерных ресурсов по сравнению с другими схемами учёта электронной корреляции.

4. **Научные результаты, их ценность**

В работе проведён твердотельный гидридный синтез Ni, Cu и Fe путём восстановления твёрдых оксидов этих металлов летучими восстановителями. Проанализирован механизм образования диоксида углерода при восстановлении оксидного сырья. Предложено техническое решение для снижения эмиссии диоксида углерода путём последовательного восстановления сырья в парах этилгидридсилоксана и в метане.

Проведена модификация поверхности промышленно-выпускаемых порошков Ni, Cu и Fe с образованием аммониевых и кремнийорганических соединений в поверхностном слое. Измерены сорбционные и антифрикционные свойства модифицированных образцов.

Показано, что поверхностно-модифицированные металлы, получающиеся при твердотельном гидридном синтезе проявляют более высокие водоотталкивающие и антифрикционные свойства, чем адсорбционно-модифицированные чистые металлы.

Проведено квантово-химическое моделирование ряда молекул восстановителей металлов, а также молекул аммониевых поверхностно-активных веществ и поверхностных модификаторов. Полученные ряды усиления электрофильно-нуклеофильных свойств восстановителей и модификаторов могут помочь в прогнозировании их химической активности.

Результаты диссертации в достаточной степени освещены в 23 печатных работах, в том числе в 4 статьях, 2 из которых опубликованы в изданиях, входящих в международные базы данных и системы цитирования Scopus и Web of Science, и 2 – 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 (перечня ВАК), и неоднократно обсуждались на международных и всероссийских конференциях.

5. Теоретическая и практическая значимость результатов диссертации

Уточнённые данные о механизме эффекта комбинированного воздействия смеси гидридных восстановителей, применяющихся при восстановлении металлов из их оксидов, могут быть использованы при разработке эффективных методик получения данных металлов, характеризующихся существенным снижением эмиссии парниковых газов.

Практическая значимость результатов диссертационного исследования подтверждается получением в работе металлических образцов, характеризующихся повышенными гидрофобными и антифрикционными свойствами. Разработанные решения внедрены в компании ГМС (Москва). Предложенная программа моделирования твердотельного синтеза защищена свидетельством о госрегистрации.

6. Рекомендации по использованию результатов работы

Результаты диссертации Кабирова В.Р. могут быть использованы в НПК «Аверс», ЗАО «Металл-Полимер», СКТБ «Технолог», в ПАО «Лукойл», НИЦ «Курчатовский институт» - ЦНИИ КМ «Прометей», ОАО РУП ПО «Беларуськалий», ОАО «Белгорхимпром», ООО «Евразийская горно-геологическая группа», ЗАО «Солигорский институт проблем ресурсосбережения с опытным производством», в ПАО «Норильский никель», ПАО «НЛМК», ООО «ГСК-Шахтпроект», ООО «МК Констракшн», ООО «Джи Эм Си», в СПбГТИ (ТУ), СПбГЭТУ «ЛЭТИ», ВГУ, ВГТУ, ЮЗГУ, ФТИ РАН, ИОНХ РАН, ИМЕТ УрО РАН, ИММС НАН РБ, УрГАУ, УрИ ГПС МЧС РФ, БГТУ. Результаты работы могут быть также рекомендованы иным организациям, которые занимаются снижением парникового эффекта, разработкой, производством и внедрением антифрикционных дисперсных металлических и композитных материалов, поверхностно-модифицированных и наноструктурированных материалов, сорбентов, гидрофобных покрытий с улучшенными свойствами.

7. Замечания и вопросы по работе

Диссертацию в целом можно оценить как работу, выполненную на высоком научном уровне, при этом имеются некоторые замечания и пожелания.

1. Квантово-химическое моделирование изолированных молекул органических модификаторов и моделирование процесса адсорбции проведено в разных моделях. В первом случае использовались полуэмпирическая модель MNDO, а во втором — теория функционала плотности. Из текста работы неясно, чем обусловлена необходимость использовать разные модели.

2. Диссертант проводит сравнение работы выхода металлов с энергией верхней занятой молекулярной орбитали (ВЗМО) кластеров. В методах функционала плотности, в отличие от модели Хартри-Фока, теорема Купманса строго не выполняется. В связи с этим более корректным представляется сравнение работы выхода с разностью полных энергий нейтрального кластера Me_n и его однократно ионизированной формы Me_n^+ . Первый подход, тем не менее, часто даёт результаты, которые лучше коррелируют с экспериментальными. Подобная аномалия может быть объяснена, в частности, конечными (незначительными) размерами кластера. Иными словами, при ионизации кластера электрон «уходит» не из глубинных атомов (как это имеет место в объемном кристалле), а из атомов поверхностных, число которых доминирует над числом глубинных.

3. Чем можно объяснить сильные отличия интегрального показателя трения порошка меди, обработанного в последовательном режиме триамоном и алкамоном, от обработанного в смесевом режиме или отдельными модификаторами?

4. Одним из основных результатов работы является вывод о том, что поверхностно-модифицированные металлы, получающиеся при твердотельном гидридном синтезе, проявляют более высокие водоотталкивающие и антифрикционные свойства, чем адсорбционно-модифицированные чистые металлы. Автор связывает данный результат с отсутствием оксидных слоёв на металле в первом случае. Возможно ли проведение поверхностной модификации с предварительным удалением оксидной плёнки для проверки данной гипотезы?

Отмеченные недостатки не снижают общей высокой теоретической и практической значимости выполненной Кабириным В.Р. работы, а вопросы и замечания могут быть использованы при развитии данного направления исследований.

8. Заключение по диссертации

Диссертация «Физико-химические особенности получения поверхностно-модифицированных металлов с минимальным углеродным следом», представленная на соискание ученой степени кандидата технических наук по специальности 1.4.4. – Физическая химия полностью отвечает 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 Санкт-Петербургского горного университета Екатерины II от 20.05.2021 № 953 адм, а ее автор **Кабиров Вадим Рафаилович** заслуживает присуждения ученой степени кандидата технических наук по специальности 1.4.4. Физическая химия.

Отзыв на диссертацию и автореферат диссертации Кабирова Вадима Рафаиловича обсужден и утвержден на заседании кафедры физической химии федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Воронежский государственный университет», протокол № 1004-12 от 27.12.2024 года.

Председатель заседания
Заведующий кафедрой физической химии
федерального государственного бюджетного образовательного учреждения
высшего образования «Воронежский государственный университет»
доктор химических наук (02.00.04 Физическая химия), доцент

Козадеров Олег Александрович

Секретарь заседания
Доцент кафедры физической химии
федерального государственного бюджетного образовательного учреждения
высшего образования «Воронежский государственный университет»
кандидат химических наук, доцент

Нечаев Игорь Владимирович

Подпись Козадерова О.А. и Нечаева И.В. заверяю
Начальник отдела кадров

Зверева Ольга Ивановна



Сведения о ведущей организации:

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Воронежский государственный университет»

Почтовый адрес: 394018, Воронежская область, г. Воронеж, Университетская площадь, д. 1

Официальный сайт в сети Интернет: <https://www.vsu.ru>

эл. почта: ok@chem.vsu.ru телефон: +7 (473) 220-85-46