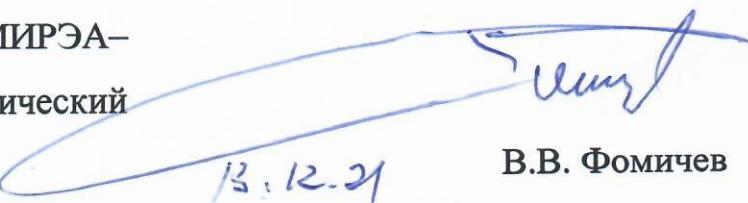


Директору Федерального
государственного бюджетного
учреждения науки
Институт органической химии
им. Н.Д. Зелинского РАН
академику М.П. Егорову

Я, Фомичев Валерий Вячеславович, д.х.н., проф., согласен быть
официальным оппонентом диссертационной работы Костюхина Егора
Максимовича на тему «*Микроволновый синтез наноразмерных частиц
железосодержащих оксидов и их физико-химические и катализические
свойства*», представленной на соискание ученой степени кандидата
химических наук по специальности 1.4.4. Физическая химия в
диссертационный совет 24.1.092.02 при ФГБУН Институт органической
химии им. Н.Д. Зелинского Российской академии наук.

Д.х.н., профессор кафедры ХТРЭ
им. К.А. Большакова Федерального
государственного бюджетного
образовательного учреждения
высшего образования «МИРЭА –
Российский технологический
университет» РТУ МИРЭА


B.B. Фомичев

Подпись В.В. Фомичева заверяю:




Саzikova

Сведения об официальных оппонентах

1.ФИО оппонента: Фомичев Валерий Вячеславович

2. ученая степень и наименование отрасли науки, по которым им защищена диссертация: д.х.н., 02.00.01 – Неорганическая химия

3. список публикаций оппонента:

1. Соколов И.Е., Фомичев В.В., Закалюкин Р.М., Кополова Е.В., Кумсков А.С., Можчил Р.Н. Синтез в сверхкритическом флюиде CO₂ наноразмерных диоксида циркония, оксида кобальта и фаз на их основе // Известия высших учебных заведений. Серия «Химия и химическая технология» – 2021. – Т. 64. – № 5 – С. 24–30.
2. Ageeva, T.A., Golubev D.V., Gorshkova A.S., Ionov A.M., Kopylova E.V., Koifman O.I., Mozhchil R.N., Rozhkova E.P., Rumyantseva V.D., Sigov A.S., Fomichev V.V. XPS and IR Spectroscopic Studies of Titanyl and Vanadyl Complexes with Etioporphyrin II // Macroheterocycles – 2019. – V. 12(2). – P. 148–153.
3. Sokolov I.E., Konovalov I.A., Zakalyukin R.M., Golubev, D.V., Kumskov A.S., Fomichev V.V. Synthesis of nanosized zirconium dioxide and its solid solutions with titanium dioxide from the CO₂ supercritical fluid // MRS Communications – 2018. – V. 8(1). – P. 59–64.
4. Zimina G.V., Tsygankova M., Sadykova M., Spiridonov F.M., Fomichev V.V., Fedorov P.P. Phase Diagram of LiF-Li₃PO₄ System: A New Mechanism of Heterovalent Anionic Isomorphism // MRS Advances – 2018. – V. 3(23). – P. 1309–1317.
5. Ageeva T.A., Golubev D.V., Gorshkova A.S., Ionov A.M., Koifman O.I., Mozhchil R.N., Rumyantseva V.D., Sigov A.S., Fomichev V.V. Synthesis and Spectroscopic Studies of Bismuth(III) Iodide Porphyrins // Macroheterocycles – 2018. – V. 11(2). – P. 155–161.
6. Konovalov I.A., Mavrin B.N., Prokudina N.A., Fomichev, V.V. Synthesis of nanoscale titanium dioxide by precipitation using supercritical anti-solvent // Russian Chemical Bulletin – 2016. – V. 65(12). – P. 2795–2800.
7. Chernysheva M.V., Buslaeva T.M., Pakkanen T., Fomichev V.V. Kopylova E.V. Synthesis of Catalytic Systems based on Nanocomposites Containing Palladium and Hydroxycarbonates of Rare-earth Elements // Nanotechnologies in Russia – 2015. – V. 10(7–8). – P. 576–584.
8. Buslaeva T.M., Kopulova E.V., Popenko V.I., Potalova A.M., Fomichev V.V. Cerium III Carbonate Hydroxide Nanoparticles Encrusted by Metallic Palladium/ Synthesis and Investigation // Тонкие химические технологии – 2016. – V. 11(1). – P. 23–28.
9. Смирнова К.А., Фомичев В.В., Дробот Д.В., Никишина Е.Е. Получение наноразмерных пентоксидов ниobia и тантала методом сверхкритического

флюидного антисольвентного осаждения // Тонкие химические технологии – 2015. – Т. 10 (1). – С. 76–82.

4. полное наименование организации, являющееся основным местом работы на момент написания отзыва: Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «МИРЭА – Российский технологический университет» РТУ МИРЭА

5. занимаемая должность: профессор кафедры химии и технологии редких и рассеянных элементов, наноразмерных и композиционных материалов им. Большакова К.А.

Д.х.н., профессор кафедры ХТРЭ
им. К.А. Большакова Федерального
государственного бюджетного
образовательного учреждения «МИРЭА –
Российский технологический университет» РТУ МИРЭА

В.В. Фомичев

13.12.21

Подпись В.В. Фомичева заверяю:



Cazanova

ОТЗЫВ

официального оппонента на диссертационную работу Костюхина Егора Максимовича на тему: «Микроволновый синтез наноразмерных частиц железосодержащих оксидов и их физико-химические и каталитические свойства», представленную на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.4. Физическая химия

Диссертационная работа Костюхина Егора Максимовича посвящена разработке и усовершенствованию методик синтеза железосодержащих оксидных фаз и композитов в условиях микроволнового нагрева. Использованию нетрадиционных подходов, в том числе СВЧ-нагрева, при получении материалов на основе переходных металлов в последнее время посвящено большое количество научных работ. Микроволновое излучение представляется эффективным альтернативным источником энергии, который позволяет в ряде случаев сократить время синтеза и улучшить физико-химические свойства синтезируемых материалов. Разработка новых высокоэффективных комплексных подходов к синтезу конденсированных систем, в частности железосодержащих оксидных – актуальная задача современной химии.

С точки зрения научной и практической значимости полученных результатов следует отметить, что:

- к преимуществам микроволнового синтеза над конвенционным термическим подходом можно отнести сокращение продолжительности синтеза в десятки раз, уменьшению размера наночастиц и увеличение их монодисперсности, что приводит к увеличению их удельной поверхности;
- сочетание микроволнового синтеза с *in-situ* стабилизацией наночастиц магнетита как гидрофильным (гуминовым веществом природного происхождения), так и гидрофобным (олеиновая кислота) стабилизатором

оказывает благоприятное влияние на физико-химические свойства: наблюдается нехарактерное увеличение намагниченности насыщения образцов до значений, присущих объемному магнетиту, увеличение коллоидной стабильности в модельном физиологическом растворе, а также уменьшение размера наночастиц;

– проведение гидротермального синтеза сложного оксида со структурой перовскита LaFeO_3 в условиях микроволнового нагрева при относительно мягких условиях (220°C , 60 бар) значительно сокращает время гидротермальной реакции, приводит к уменьшению размера частиц более чем в два раза в сравнении с классическим гидротермальным синтезом;

– у образцов, синтезированных в микроволновом поле, наблюдается увеличение каталитической активности в реакции разложения закиси азота (N_2O) в сравнении с образцами, синтезированными при термическом типе нагрева.

Диссертация изложена на 123 страницах, содержит 8 таблиц, 43 рисунка, 1 схему. Работа состоит из введения, трех глав, выводов, списка сокращений и условных обозначений и списка литературы. Диссертация написана хорошим русским языком, и изложение подчиняется единой логике.

Во введении обоснована актуальность диссертационной работы, обозначены цель и задачи исследований, продемонстрированы научная новизна и практическая значимость работы, а также личный вклад автора.

Первая глава диссертации посвящена обзору литературы, в котором приведены основные физико-химические свойства синтезируемых в работе материалов, области их применения, методы синтеза железосодержащих оксидных систем, включая нетрадиционные подходы. Уделено отдельное внимание микроволновому синтезу наноматериалов, довольно подробно описаны физические основы взаимодействия микроволнового поля с веществом, представлены доказательства эффективности микроволнового синтеза над классическим термическим нагревом. Отдельным разделом выделено каталитическое разложение закиси азота (N_2O), в котором

описывается проблематика растущей антропогенной эмиссии данного соединения, рассматриваются эффективные подходы его переработки, описываются известные каталитические системы, эффективные в процессе разложения N_2O . В заключении к главе представлено обоснование выбранных направлений диссертационной работы.

Во второй главе диссертации приведены методики синтеза железосодержащих оксидных систем в условиях термического и микроволнового нагрева, описаны методики стабилизации поверхности наночастиц органическими соединениями, представлено описание каталитической установки по разложению закиси азота. Для подтверждения состава и строения синтезированных в работе наноматериалов использован комплекс современных физико-химических методов анализа.

Третья глава представляет собой обсуждение результатов диссертации. В качестве наиболее значимых результатов диссертации можно выделить следующее:

На первом этапе работы автором на основании результатов физико-химических методов анализа (РФА, ИК-Фурье спектроскопия, ПЭМ, БЭТ) было подтверждено положительное влияние микроволнового способа нагрева реакционной смеси в процессе синтеза наночастиц магнетита на их физико-химические свойства. Данный феномен наблюдался как при синтезе наночастиц магнетита из водных растворов, так и из растворов органического растворителя, бензилового спирта. Кроме того, использование микроволнового излучения во время синтеза приводило к заметному сокращению продолжительности синтеза. Также было продемонстрировано, что использование микроволнового излучения не оказывает влияния на фазовый состав синтезируемых наночастиц Fe_3O_4 .

В работе уделено большое внимание процессу *in-situ* стабилизации наночастиц магнетита в процессе микроволнового синтеза как гидрофильным, так и гидрофобным стабилизаторами. Было продемонстрировано, что использование гумата калия и олеиновой кислоты в качестве

стабилизирующих агентов оказывает значительное влияние на морфологические и магнитные свойства синтезируемых материалов. Значения намагниченности насыщения у инкапсулированных наночастиц достигают значений объемного магнетита. В работе также показано, что использование гидрофобного стабилизатора приводит к увеличению его колloidной стабильности в водных и модельных физиологических растворах.

Далее в работе был представлен оригинальный гидротермальный синтез LaFeO_3 в микроволновых условиях. В сравнении с известными гидротермальными подходами разработанный микроволновый подход позволяет сократить время синтеза до 3 часов (в 16 раз), снизить температуру гидротермальной реакции, увеличить выход целевого продукта и уменьшить размер частиц более чем в два раза.

В последней части работы представлены результаты каталитического разложения закиси азота на синтезированных образцах Fe_3O_4 и LaFeO_3 , синтезированных в условиях микроволнового и термического нагрева. Показано, что синтезированные в микроволновых условиях железосодержащие образцы демонстрируют более высокую каталитическую активность в данной реакции в сравнении с образцами, полученными в результате термического синтеза.

Выводы, сделанные автором по результатам проведенных исследований, отражают содержание работы и являются обоснованными.

При ознакомлении с текстом работы возникли некоторые **замечания и вопросы**, требующие уточнения:

Автор не является специалистом в области неорганической кристаллохимии, вследствие этого неудивительно присутствие в тексте некоторого количества неточностей с формальной точки зрения и, в частности, при представлении фактического материала. Так, в тексте встречаются не корректные выражения; «образцы перовскита», «кристаллическую структуру полученных перовскитных соединений установили при помощи рентгенофазового анализа» (стр.85) и пр. Следует напомнить, что перовскитом

называется минерал состава CaTiO_3 и в данном случае правильнее говорить «образцы со структурой перовскита». Далее, рентгенофазовый анализ может установить фазовый состав образца, его принадлежность какому-либо структурному типу и позволяет определить параметры кристаллической решетки. Установить кристаллическую структуру, т.е. определить координаты атомов в элементарной ячейке возможно воспользовавшись рентгеноструктурным анализом. Впрочем, диссертант такого исследования и не проводил, отнеся полученные фазы к определенным структурным типам. Это конечно же не влияет на оценку работы в целом. Приводя значения параметров элементарной ячейки принято указывать (в скобках) погрешность определения. Диссертант этого не делает. Однако погрешность может дать основание переоценить полученные результаты.

Представленные автором ИК спектры образцов (напр. рис.10) не всегда достаточно информативны. Это общая проблема спектроскопического исследования наноразмерных образцов и, в частности, анализа их поверхности. Личный опыт оппонента говорит, что в данном случае приемлемые результаты могут быть получены с использованием техники зеркального отражения.

Вызывает вопрос интерпретация автором результатов термогравиметрического анализа магнетита, стабилизированного гуматом калия. Экзотермический эффект при 470°C , на наш взгляд, не имеет никакого отношения к тому, что автор называет «фазовым переходом», а на самом деле представляет собой процесс окончательного выгорания органической составляющей с потерей массы. А «фазовый переход» является процессом окисления Fe_3O_4 с образованием новой фазы $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$. При этом масса образца должна возрастать. Вероятно, этот процесс, согласно результату рентгенофазового анализа образца, подвергнутого длительному отжигу, идет при температурах, близких 600°C . К сожалению, результаты термического анализа представлены именно до 600°C , а относительно высокая скорость

нагрева не позволила зафиксировать начало процесса окисления и образования новой фазы.

Высказанные замечания не носят принципиального характера и не снижают высокую оценку работы, которая сложилась во время знакомства с текстом диссертации и научными публикациями автора. Диссертация представляет собой завершенную научно-квалификационную работу. Экспериментальные данные, полученные с использованием современных физико-химических методов исследования, достоверны, а их интерпретация проводится на высоком уровне. Представленные в диссертационной работе результаты содержат научную новизну, обладают практической значимостью, и вносят значимый вклад в решение актуальной задачи - разработка способов получения новых функциональных наноразмерных материалов. Автореферат полностью отражает содержание диссертации.

Основные результаты работы Костюхина Е.М. опубликованы в 5 рецензируемых научных изданиях, индексируемых в базах данных Web of Science, Scopus, РИНЦ: «Ceramics International», «Nanomaterials», «Journal of the American Ceramic Society», «Mendeleev Communications», «Журнал физической химии» («Russian Journal of Physical Chemistry A») и представлены на 6 российских и международных конференциях.

На основании вышеизложенного можно считать, что диссертация Костюхина Егора Максимовича «Микроволновый синтез наноразмерных частиц железосодержащих оксидов и их физико-химические и каталитические свойства» характеризуется актуальностью и достоверностью полученных результатов, обладает научной новизной и практической значимостью. По своему содержанию диссертация полностью соответствует «Положению о присуждении ученых степеней» (Постановление Правительства РФ от 24.09.2013 № 842, пункты 9–14 с изменениями от 21.04.2016 № 335), предъявляемым к диссертациям на соискание ученой степени кандидата химических наук, а ее автор, Костюхин Егор Максимович, заслуживает

присуждения искомой ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.4. Физическая химия.

Официальный оппонент:

Профессор кафедры химии и технологии редких и рассеянных элементов, наноразмерных и композиционных материалов им. Большакова К.А. Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «МИРЭА – Российский технологический университет» РТУ МИРЭА



Фомичев Валерий Вячеславович, доктор химических наук (специальность 02.00.01 – «Неорганическая химия»)

15 декабря 2021 г.

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования "МИРЭА - Российский технологический университет", ИТХТ им. М.В. Ломоносова.

Почтовый адрес: 119571, Москва, проспект Вернадского, д. 86

Рабочий телефон: +7 (495) 2460555

Электронная почта: valeryfom@rambler.ru

Подпись оппонента заверяю

