

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

Я, Шляхтин Олег Александрович, доктор химических наук, 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., ведущий научный
сотрудник кафедры
неорганической химии
Химического факультета МГУ
им. М.В. Ломоносова

О.А. Шляхтин



Сведения об официальных оппонентах

1. ФИО оппонента: Шляхтин Олег Александрович

2. ученая степень и наименование отрасли науки, по которым им защищена диссертация: д.х.н., 02.00.21 – Химия твердого тела

3. список публикаций оппонента:

1. Shlyakhtin O.A., Malyshev S.A., Loktev A.S., Mazo G.N., Garshev A.V., Chumakov R.G., Dedov A.G. Synthesis and Decomposition of $Nd_{2-y}Ca_yCo_{1-x}Ni_xO_4$: The Effect of Resynthesis on the Catalytic Performance of Decomposition Products in the Partial Oxidation of Methane // ACS Applied Energy Materials – 2021. – V. 4(8). – P. 7661–7673.
2. Moiseev I.I., Loktev A.S., Shlyakhtin O.A., Mazo G.N., Dedov A.G. New Approaches to the Design of Nickel, Cobalt, and Nickel-Cobalt Catalysts for Partial Oxidation and Dry Reforming of Methane to Synthesis Gas // Petroleum Chemistry – 2019. – V. 59(1). – P. 1–20.
3. Mazo G.N., Shlyakhtin O.A., Loktev A.S., Dedov A.G. Methane oxidation catalysts based on the perovskite-like complex oxides of cobalt and nickel // Russian Chemical Bulletin – 2019. – V. 68(11). – P. 1949–1953.
4. Dedov A.G., Shlyakhtin O.A., Loktev A.S., Mazo G.N., Malyshev S.A., Moiseev I.I. New Metal Oxide Composite Materials as Efficient Catalysts of Partial Oxidation of Methane // Doklady Chemistry – V. 484. – P. 16–18.
5. Kurilenko K.A., Shlyakhtin O.A., Petukhov D.I., Garshev A.V., Valeev R.G. Modification of $Li[Li_{0.13}Ni_{0.2}Mn_{0.47}Co_{0.2}]O_2$ cathode material by layered CeO_2 -C coating // Journal of Solid State Electrochemistry – 2019. – V. 23(2). – P. 433–439.
6. Ulyanov A.N., Vasiliev A.V., Eremina E.A., Shlyakhtin O.A., Savilov S.V., Goodilin E.A. Phenomenological description of doped manganites. Electron bandwidth, crystal local structure and Curie temperature // Ceramics International – 2018. – V. 44(18). – P. 22297–22300.
7. Kurilenko K.A., Petukhov D.I., Garshev A.V., Shlyakhtin O.A. Anionic redox effect on the electrochemical performance of LLNMC- CeO_2 -C nanocomposites // Nanosystems-Physics Chemistry Mathematics – 2018. – V. 9(6). – P. 775–782.
8. Kurilenko K.A., Shlyakhtin O.A., Petukhov D.I., Garshev A.V. Catalytic effect of nanostructured CeO_2 coating on the electrochemical performance of $Li(Li,Ni,Mn,Co)O_2$ // Solid State Ionics – 2018. – V. 324. – P. 59–64.
9. Dedov A.G., Shlyakhtin O.A., Loktev A.S., Mazo G.N., Malyshev S.A., Tyumenova S.I., Baranchikov A.E., Moiseev I.I. Partial oxidation of methane to synthesis gas: Novel catalysts based on neodymium-calcium cobaltate-nickelate complex oxides // Petroleum Chemistry – 2018. – V. 58(1). – P. 43–47.
10. Solomatin A. S., Yakovlev R.Y., Leonidov N.B., Badun G.A., Chernysheva M.G., Kulakova I.I., Stavrianidi A.N., Shlyakhtin O.A. Lisichkin G.V. Obtaining Tritium-Labeled Amikacin and Its Adsorption Immobilization on Functionalized Nanodiamonds // Moscow University Chemistry Bulletin – 2018. – V. 73(3). – P. 91–98.
11. Dedov A.G., Shlyakhtin O.A., Loktev A.S., Mazo G.N., Malyshev S.A., Tyumenova S.I., Baranchikov A.E., Moiseev I.I. New Catalysts of Dry Reforming of Methane into Synthesis Gas // Doklady Physical Chemistry – 2017. – V. 477. – P. 209–211.
12. Kurilenko K.A., Shlyakhtin O.A., Petukhov D.I., Garshev A.V. Effect of CeO_2 coprecipitation on the electrochemical performance of $Li(Li,Ni,Mn,Co)O_2$ - CeO_2 -C composite cathode materials // Journal of Power Sources – 2017. – V. 354. – P. 189–199.

13. Malyshev S.A., Shlyakhtin O.A., Mazo G.N., Garshev A.V., Mironov A.V., Loktev A.S., Dedov A.G. Comparative analysis of NdCaCoO₄ phase formation from cryogel and from solid state precursors // Journal of Sol-Gel Science and Technology – 2017. – V. 81(2). – P. 372–377.
14. Kurilenko K.A., Shlyakhtin O.A., Brylev O.A., Petukhov D.I., Garshev A.V. Effect of nanostructured carbon coatings on the electrochemical performance of Li_{1.4}Ni_{0.5}Mn_{0.5}O_{2+x}-based cathode materials // Beilstein Journal of Nanotechnology – 2016. – V. 7. – P. 1960–1970.
15. Dedov A.G., Loktev A.S., Komissarenko D.A., Parkhomenko K.V., Roger A.C., Shlyakhtin O.A., Mazo G.N., Moiseev I.I. High-selectivity partial oxidation of methane into synthesis gas: the role of the red-ox transformations of rare earth - alkali earth cobaltate-based catalyst components // Fuel Processing Technology – 2016. – V. 148. – P. 128–137.
16. Kurilenko, K.A., Gorbunov D.V., Shlyakhtin O.A. Interaction of Li_{1+x}(Ni,Mn,Co)O₂ cathode materials with single and complex oxides at 900 °C // Ionics – 2016. – V. 22(5). – P. 601–607.

4. полное наименование организации, являющееся основным местом работы на момент написания отзыва: Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова»

5. занимаемая должность: ведущий научный сотрудник кафедры неорганической химии Химического факультета МГУ им. М.В. Ломоносова

Д.х.н., ведущий научный
сотрудник кафедры
неорганической химии
Химического факультета МГУ
им. М.В. Ломоносова

О.А. Шляхтин



Отзыв официального оппонента

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

Оксиды железа являются одним из первых классов веществ, которое человечество научилось использовать в своих интересах ещё тысячи лет назад. Несмотря на уникальный по продолжительности опыт их исследования, оксиды железа и материалы на их основе скрывают ещё немало загадок, изучение которых может привести к открытию новых возможностей для их практического использования. Наглядной демонстрацией скрытых возможностей оксидов железа является недавнее подтверждение существования и разработка методов синтеза $\epsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$ - уникального наноструктурированного оксида железа с гигантскими значениями коэрцитивной силы при комнатной температуре.

В соответствии с этой тенденцией, диссертационная работа Е.М. Костюхина нацелена на ликвидацию ряда пробелов в наших знаниях и представлениях о материалах на основе оксидов железа, а также на поиск и исследование возможностей их использования для решения актуальных задач современности. Одной из таких задач является создание эффективных каталитических систем для химического преобразования N_2O - одного из наиболее опасных отходов химических производств, активно способствующего разрушению озонового слоя Земли. **Актуальность и практическая значимость** решения этой задачи, а, следовательно, и тематики

диссертационной работы Е.М. Костюхина, никаких сомнений не вызывают.

Еще одним важным аспектом, обеспечивающим **актуальность** представленной работы, является активное использование автором микроволнового нагрева при синтезе исследуемых материалов. Сфера использования микроволнового воздействия в химическом синтезе в последние годы стремительно расширяется, однако это применение до сих пор во многом основано на сильно упрощённых эмпирических представлениях о характере и механизме такого воздействия. Во многом это обусловлено сложностью процессов, протекающих в различных веществах при микроволновом воздействии, а также ярко выраженной селективностью микроволнового нагрева по отношению к различным химическим соединениям. При этом следует отметить, что химический состав и структура промежуточных продуктов синтеза многих соединений в большинстве случаев заранее неизвестны. Вследствие этого по-прежнему актуальной остаётся задача получения достоверной экспериментальной информации о поведении практически важных соединений при микроволновом нагреве и целенаправленного использования этой информации для интенсификации процессов химического синтеза, в том числе синтеза оксидных наноматериалов. Решению именно этих задач, важных как с научной, так и с практической точек зрения, посвящена основная часть диссертационного исследования Е.М. Костюхина.

Необходимо отметить, что в ходе решения этой задачи автором получен ряд действительно интересных, а иногда и неожиданных научных результатов, многие из которых справедливо отмечаются автором среди положений, определяющих **научную новизну** работы, и в основных выводах из неё. В частности, несомненный научный интерес представляет впервые обнаруженный автором эффект

существенного увеличения магнитного момента магнетита при его микроволновом синтезе в присутствии органических стабилизаторов различной природы - гумата калия и олеиновой кислоты. Е.М. Костюхиным предложена эффективная методика гидротермального синтеза катализаторов на основе феррита лантана с использованием микроволнового излучения, позволяющая резко сократить продолжительность высокотемпературной стадии синтеза по сравнению с традиционными методами. Весьма необычен и продукт этой реакции - плотные кубические частицы микронного размера, размер областей когерентного рассеяния LaFeO_3 в которых составляет всего несколько десятков нанометров. Не менее интересны и каталитические свойства этих необычных кубических частиц в реакции окисления N_2O , активность которых не уступает или даже превосходит аналогичные свойства нанопорошков магнетита. Не меньший научный интерес представляет и значительно меньшая каталитическая активность магнетита, синтезированного микроволновым сольвотермальным методом в среде бензилового спирта, по отношению к аналогичным порошкам, синтезированным в водной среде, при отсутствии существенных различий в измеримых физико-химических характеристиках этих порошков.

Диссертационная работа изложена на 123 страницах, содержит 8 таблиц и 43 рисунка. Работа состоит из введения, обзора литературы, экспериментальной части, обсуждения результатов, выводов, списка сокращений и условных обозначений и списка литературы. В компактном и содержательном введении автор излагает свою точку зрения на основные формальные аспекты работы - цель и основные задачи исследования, ее научную новизну и практическую значимость. С большинством этих утверждений можно согласиться за исключением того значения, которое автор придаёт сопоставлению влияния

микроволнового и термического нагрева при гидротермальном синтезе. Действительно, полученные автором результаты экспериментально подтверждают преимущества использования микроволнового нагрева, однако наблюдаемые различия не всегда достаточно велики, а сама возможность существования таких преимуществ для ряда других материалов доказана уже достаточно давно и удивления не вызывает.

Описанию эксперимента предшествует весьма обстоятельный обзор литературных данных, широта охвата которых свидетельствует как о научном кругозоре автора, так и о его умении анализировать большие объемы информации (список цитируемой литературы насчитывает 233 литературных источника). Обзор написан хорошим литературным языком и читается с интересом. Физико-химические свойства индивидуальных оксидов железа описаны автором достаточно кратко. При этом, к сожалению, не упоминаются современные работы по синтезу и свойствам ϵ - Fe_2O_3 , хотя вероятность его образования при синтезе в данном случае была действительно невелика. Среди большого количества сложных оксидов железа, различных по структуре и свойствам, для описания выбран только феррит лантана - один из основных и наиболее интересных объектов исследования данной работы. Но даже с учетом этого важного обстоятельства упомянуть в литобзоре о существовании таких больших и широко применяемых классах сложных оксидов железа, как гексаферриты и феррошпинели, по-видимому, стоило бы. В то же время различные аспекты практического применения оксидов железа в современных условиях и существующие методы их синтеза рассмотрены автором весьма подробно. Несомненным достоинством обзора литературы и работы в целом является раздел, посвящённый физико-химическим особенностям микроволнового нагрева и его использования в синтезе материалов. Его отличает как серьёзный научный уровень описания

происходящих процессов, убеждающий в серьезных научных познаниях автора в данной области, так и внимание автора к деталям описания и аппаратурной реализации процессов, что в дальнейшем не раз пригодится ему при анализе собственных экспериментальных данных. Так же внимательно автор описывает в экспериментальной части и условия проводимых им экспериментов, что убеждает в достоверности полученных экспериментальных данных.

Наиболее важный и интересный раздел диссертационной работы посвящён описанию и анализу полученных экспериментальных результатов. Различные разделы этой главы неравноценны по значимости и новизне полученных данных, однако глава в целом оставляет положительное впечатление и свидетельствует о большом объёме и хорошем качестве экспериментальной работы, проделанной автором. Использование достаточно мягких условий синтеза при получении нанопорошков магнетита методом соосаждения оставляло мало шансов на то, что удастся обнаружить значимые различия в свойствах порошков, полученных с использованием традиционного и микроволнового нагрева. При этом, однако, автором проделана качественная и обстоятельная работа по сравнению кристаллохимических и морфологических характеристик синтезированных материалов. При этом трудно согласиться лишь с целесообразностью использования при этом ИК-Фурье спектроскопии. Выводы о наличии в образцах конкретных примесных фаз только на основании слабых размытых эффектов на кривых поглощения не выглядят достаточно убедительными и требуют подтверждения с использованием других инструментальных методов. Не выглядит достаточно обоснованным и вывод о наличии в порошках значимого количества аморфной фазы. Приведённые в работе экспериментальные дифрактограммы явных указаний на ее присутствие не содержат, а

наблюдаемое двукратное различие между размерами ОКР по данным РФА и средним размером кристаллитов по данным электронной микроскопии (Рис. 11, с. 56) указывает, скорее, на поликристалличность частиц осадка, вполне возможную при росте его частиц по известному механизму срастания первичных кристаллитов.

Аналогичные различия между размерами ОКР и кристаллитов наблюдаются и при синтезе магнетита путем пиролиза ацетилацетоната железа в бензиловом спирте. В данном случае они наблюдаются лишь при использовании традиционного конвекционного нагрева, в то время как при микроволновом нагреве значения этих параметров практически совпадают. Наиболее очевидной причиной этого является убедительно доказанное автором значительное сокращение продолжительности синтеза при микроволновом нагреве, что является одной из практически важных находок данной работы.

Наиболее же интересным с научной точки зрения и неожиданным ее результатом является, по моему мнению, значительное увеличение магнитного момента частиц магнетита при введении в ходе его синтеза гумата калия после соосаждения (Табл. 4, с. 59; Рис. 18, с. 66). Аналогичное увеличение наблюдается и при использовании в качестве стабилизатора олеиновой кислоты (Табл. 6, с. 75). Такое изменение магнитного момента обычно связывается либо с более высоким кристаллографическим упорядочением частиц по сравнению с обычными продуктами химических методов синтеза, либо с увеличением их линейных размеров, явных признаков которых ни в одном из этих случаев не наблюдается. Анализ причин наблюдаемого явления требует гораздо более детального исследования с применением ряда инструментальных методов, существенно выходящего за рамки данной диссертационной работы. При этом необходимо отметить, что

сам факт обнаружения такого эффекта является важным научным достижением автора.

Не менее интересным и привлекательным с научной точки зрения является раздел данной работы, посвящённый гидротермальному синтезу феррита лантана. В данном случае, помимо предложенной автором методики гидротермально-микроволнового синтеза LaFeO_3 , позволяющей резко сократить продолжительность последнего, интересен и сам продукт синтеза, состоящий из четко огранённых кубических частиц микронного размера. Удивительно в данном случае и то, что по мере увеличения продолжительности гидротермального синтеза средний размер частиц не растёт, а уменьшается за счёт появления значительного количества более мелких частиц (Рис. 30, с. 82). При дальнейшей оптимизации условий синтеза этой морфологической неоднородности синтезируемого материала удалось избежать. Завершается данное исследование сравнительным анализом каталитических свойств синтезированных материалов в реакции окисления N_2O . Высокая каталитическая активность многих из синтезированных автором материалов еще раз подтверждает практическую значимость этой интересной работы. Выводы из неё конкретны и содержательны и в целом отражают наиболее интересные научные результаты диссертационного исследования. Хорошее впечатление оставляет и автoreферат, содержание которого достаточно полно и адекватно отражает основное содержание диссертационной работы. По ее результатам опубликовано 3 научных статьи в известных научных журналах, входящих в перечень ВАК и индексируемых в базах данных Web of Science и Scopus. Результаты работы прошли достойную апробацию и были представлены на 6 российских и международных научных конференциях.

К представленной работе имеются и некоторые замечания.

1. Одной из наиболее интересных находок данной работы является значительное различие в катализитических свойствах нанопорошков магнетита, синтезированных с использованием микроволнового нагрева в водной среде и в среде бензилового спирта при том, что большинство измеримых физико-химических параметров этих материалов отличается мало или практически совпадает. К сожалению, автор не уделил достаточного внимания анализу возможных причин наблюдаемых различий. Высказанные им предположения о наличии на поверхности продуктов синтеза в бензиловом спирте некой изолирующей плёнки не лишены оснований, но выглядели бы куда более убедительно при наличии экспериментального подтверждения их существования одним из современных инструментальных методов.

2. В соответствии с заявленной темой исследования, при сравнительном анализе физико-химических свойств синтезированных материалов основное внимание автор уделил сравнению наноматериалов одного химического состава, полученных с использованием традиционного и микроволнового нагрева. В то же время при анализе катализитических свойств на примере модельной реакции окисления N_2O трудно удержаться от сопоставления катализитических свойств нанопорошков магнетита и феррита лантана, раз уж автор выбрал именно его в качестве объекта исследования. В этом случае обращает на себя внимание, что при одних и тех же температурах последний демонстрирует сопоставимые или даже более высокие, чем для магнетита, значения степени превращения при том, что по данным электронной микроскопии размер частиц $LaFeO_3$ на три порядка больше.

3. Трудно согласиться с предложенной автором интерпретацией физико-химических превращений, протекающих при полигермическом нагреве порошков магнетита, стабилизованных гуматом калия (Рис.

16, с. 64). Автор считает, что на последней стадии реакции протекает превращение магнетита в гематит, называя этот процесс фазовым переходом. При этом не учитывается тот факт, что в действительности этот процесс является химической реакцией, при которой изменение степени окисления железа должно сопровождаться увеличением массы образца на 3.3%. Согласно Рис. 16, такого увеличения не наблюдалось ни в одном из исследуемых образцов, включая чистый магнетит. Это вполне согласуется с литературными данными, согласно которым окисление магнетита при температурах ниже 600 °C протекает медленно, сопровождаясь лишь незначительным тепловым эффектом. Из этого следует также, что имеющийся на кривой острый экзоэффект при 470-480 °C, скорей всего, относится не к кристаллизации аморфной фазы, доказательств существования которой в работе не приводится, а к интенсивному окислению органических остатков пиролиза гумата.

При этом необходимо отметить, что указанные замечания не влияют на общую высокую оценку этой современной, содержательной и качественно выполненной диссертационной работы. Диссертация Егора Максимовича Костюхина на тему «Микроволновый синтез наноразмерных частиц железосодержащих оксидов и их физико-химические и каталитические свойства» является законченной научно-квалификационной работой, в которой предложено новое оригинальное решение актуальной задачи современной физической химии, связанной с созданием новых эффективных методов синтеза железосодержащих катализаторов, а также получен ряд новых научных результатов, представляющих большой интерес для широкого круга исследователей, работающих в области создания и исследования функциональных наноматериалов.

Диссертационная работа Е.М. Костюхина полностью соответствует критериям, установленным п.9 Положения о присуждении учёных

степеней, утверждённого постановлением Правительства Российской Федерации от 24 сентября 2013 г. № 842, а ее автор является высококвалифицированным специалистом в области синтеза и исследования современных каталитических материалов и несомненно заслуживает присуждения учёной степени кандидата химических наук по специальности 1.4.4. Физическая химия.

Ведущий научный сотрудник кафедры неорганической химии
Химического факультета МГУ имени М.В. Ломоносова,
доктор химических наук


О.А. Шляхтин

15 декабря 2021 года

Почтовый адрес: 119991, Ленинские горы, д.1, стр. 3, Химический факультет МГУ
Телефон: мобильный +7 985 133 5998
рабочий +7 495 939 1671
Электронная почта: oleg@inorg.chem.msu.ru

Подпись Шляхтина Олега Александровича заверяю.

Декан Химического факультета МГУ, чл.-корр. РАН

