



МИНОБРНАУКИ РОССИИ
федеральное государственное
бюджетное образовательное учреждение
высшего образования
«Самарский государственный
технический университет»
(ФГБОУ ВО «СамГТУ»)

ул. Молодогвардейская, 244,
гл. корпус, г. Самара, 443100
Тел.: (846) 278-43-11, факс (846) 278-44-00
E-mail: rector@samgtu.ru
ОКПО 02068396, ОГРН 1026301167683,
ИНН 6315800040, КПП 631601001

УТВЕРЖДАЮ
Первый проректор – проректор
по научной работе
д.т.н., профессор



М.В. Ненашев
_____ 2024 года

4.11.24 № *01.12.03/3823*

На № _____ от _____

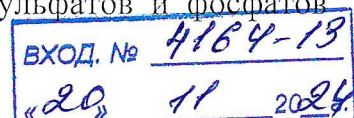
ОТЗЫВ ВЕДУЩЕЙ ОРГАНИЗАЦИИ

на диссертационную работу Ахметшина Булата Салаватовича
«Синтез и закономерности агломерации наноразмерных солей щелочноземельных
металлов (кальция, бария, стронция) и серы, получаемых из полисульфидных
растворов»,
представленную на соискание учёной степени кандидата химических наук
по специальности 1.4.4. Физическая химия

Рассмотрев диссертационную работу Ахметшина Б.С. на тему «Синтез и закономерности агломерации наноразмерных солей щелочноземельных металлов (кальция, бария, стронция) и серы, получаемых из полисульфидных растворов» в соответствии с п. 24 «Положения о присуждении ученых степеней», отмечаем следующее.

Актуальность темы исследования

В связи с развитием нанотехнологий актуальна задача синтеза наночастиц неорганических соединений разного химического состава. Привлекательны с точки зрения применения на практике наночастицы различных щелочноземельных металлов (ЩЗМ), в том числе карбонаты, сульфаты и фосфаты. Эти наносоединения являются основными строительными блоками многих современных материалов, применяемых в таких областях, как электроника, медицина, катализ и др., например, в электронике они могут использоваться для создания нанoeлектронных устройств и квантовых точек, в медицине – для создания наномедицинских препаратов и систем доставки лекарств, а в катализе – для разработки эффективных катализаторов для промышленных процессов. Таким образом, изучение и развитие наночастиц карбонатов, сульфатов и фосфатов



щелочноземельных металлов играет важную роль в создании инновационных материалов и технологий, что открывает новые перспективы для различных отраслей науки и промышленности.

В литературе предложен достаточно большой набор методов, позволяющих получать соединения наноразмерного диапазона. В то же время, эти методы не универсальны и достаточно дороги. В связи с изложенным, актуальна разработка простого и сравнительно дешевого способа получения наноразмерных солей ЩЗМ и серы с возможностью их последующего разделения и контроля за размерами получаемых частиц, представляется крайне важной и актуальной задачей. Синтез наночастиц с контролем их размеров имеет решающее значение, так как дает возможность регулировать потребительские качества наноматериалов и определять направления их применения. Контроль процессов агломерации нанообъектов позволяет эффективнее использовать ресурсы при производстве наноматериалов, так как он способствует формированию более стабильных структур. Это может привести к сокращению потребления ресурсов, уменьшению количества отходов и энергозатрат, что в свою очередь снизит негативное воздействие на окружающую среду. Кроме того, использование наночастиц с контролируемой агломерацией может способствовать созданию более эффективных и экологически чистых технологий и продуктов, что будет способствовать устойчивому развитию общества. Таким образом, актуальной задачей является разработка сравнительно простого способа получения наноразмерных солей ЩЗМ и серы с возможностью их последующего разделения и контроля за размерами получаемых частиц.

В связи с этим можно заключить, что установление закономерностей агломерации наноразмерных солей щелочноземельных металлов (кальция, бария, стронция) и серы, получаемых из полисульфидных растворов, как в смесях, так и в индивидуальном виде, является **актуальной**.

Диссертационная работа изложена на 168 страницах, включает 20 таблиц и 26 рисунков. Диссертационная работа имеет традиционную структуру включая: введение, литературный обзор, экспериментальную часть, обсуждение результатов, заключение и выводы, а также список использованных источников из 245 наименований.

Во введении обоснована актуальность выбранной темы, указаны ее цель и задачи, представлены научная новизна, практическая значимость работы.

Глава 1 (Литературный обзор) содержит обзор полученных результатов в области применения серы и ее композитов, обсуждаемых с точки зрения их потенциала для практического применения. В данной главе исследованы возможности широкого использования солей ЩЗМ и серы в современном промышленном производстве в виде карбонатов, сульфатов и фосфатов вышеуказанных металлов, а также в виде серосодержащих соединений, которые обусловлены такими ценными свойствами, как бактерицидность, гидрофобность, низкая химическая активность при температурах, близких к комнатной. В литературе особое внимание уделяется широкому применению соединений ЩЗМ наноразмерного диапазона в металлургии, керамике, приборостроении. В настоящее время синтез наночастиц соединений ЩЗМ осуществляется с применением различных методов химического синтеза, но в данной работе предлагается универсальный метод, позволяющий получать карбонаты,

сульфаты и фосфаты ЩЗМ совместно с серой. Предложенный метод основывается на применении класса многосернистых соединений, именуемых полисульфидами ЩЗМ, из которых реакцией с соответствующими неорганическими кислотами можно осаждать наночастицы серы и искомые соли ЩЗМ.

Глава 2 (Экспериментальная часть)

Представлены данные исходных материалов и реактивов, использованных в работе, приведена их квалификация. В данной главе содержится описание методов исследования, представлена методика синтеза наночастиц серы и солей ЩЗМ. Приведена методика измерения размеров частиц с применением лазерного анализатора SALT 7101 фирмы «Shimadzu». Анализ размеров и формы частиц проводился также с помощью зондового микроскопа Solver PRO-M и электронно-ионного (двухлучевого) микроскопа Helios NanoLab 660 FEI. Фазовый анализ порошков осуществлен с помощью рентгенофазового дифрактометра Rigaku Ultima IV. ИК-спектры измерялись с помощью Фурье-спектрометра FTIR-8400S фирмы «Shimadzu».

Глава 3. Получение и кинетика агломерации наноразмерных солей щелочноземельных металлов и серы

В главе 3 показано, что самым удачным способом для осуществления соосаждения наночастиц карбонатов ЩЗМ (MeCO_3) и серы (S) является барботаж углекислого газа через водные растворы полисульфидов состава MeS_x , где $\text{Me} = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$. Было обнаружено, что при взаимодействии полисульфидов с углекислым газом карбонаты ЩЗМ и серы осаждаются в виде наночастиц, затем они укрупняются и превращаются в частицы микронного размера. Аналогичные процессы агломерации наблюдаются для наноразмерных частиц сульфатов, фосфатов ЩЗМ и серы, получаемых путем смешения соответствующих полисульфидов с растворами серной и фосфорной кислот. Подробно рассмотрены: 1. Кинетика совместной агломерации солей ЩЗМ и серы. 2. Влияние концентраций кислот на скорость агломерации солей ЩЗМ и серы. 3. Влияние температуры на скорость агломерации смесей 4. Влияние ПАВ на скорость агломерации солей ЩЗМ и серы.

Глава 4. Разделение смесей и кинетика агломерации отдельных компонентов

Для отделения наночастиц S от карбонатов и фосфатов ЩЗМ исходные смеси были обработаны соляной кислотой, а для отделения от сульфатов ЩЗМ – концентрированной серной кислотой. Для получения солей металлов серу удаляли из раствора добавлением смеси (95% гидразингидрата и 5% моноэтаноламина). Серу идентифицировали с помощью рентгенофазового анализа и УФ-спектроскопии, а размеры и форма частиц определялись с помощью лазерного анализатора, зондовой и электронной микроскопии.

Глава 5. Примеры практического применения исследуемых наноразмерных соединений

Полисульфидные растворы кальция проявили себя как хорошие гидрофобизаторы неорганических пористых, в том числе строительных, материалов. Пропитка полисульфидным раствором материала с последующим высушиванием приводит к образованию на поверхности пор слоя из гидрофобных частиц серы, в результате чего материал приобретает водоотталкивающие свойства, что можно использовать для увеличения долговечности строительных материалов.

В Заключении сформулированы основные результаты и выводы, полученные в диссертационной работе.

Область исследования диссертации **соответствует паспорту** научной специальности 1.4.4. «Физическая химия» (пп. 1, 4, 7 и 12).

Оформление диссертации соответствует ГОСТ Р 7.0.11-2011. Автореферат диссертации аккуратно оформлен, выполнен с соблюдением установленных требований, полностью отражает её содержание, полученные в ней практические и теоретические результаты и выводы.

Новизна полученных результатов

1. Предложен сравнительно простой и удобный способ одновременного осаждения нанодисперсных частиц карбонатов, сульфатов, фосфатов щелочноземельных металлов и серы путем смешения растворов полисульфидов ЩЗМ и соответствующих неорганических кислот. Показана возможность разделения получаемых смесей на отдельные компоненты.

2. Выявлены кинетические закономерности агломерации наноразмерных смесей (солей ЩЗМ и серы) и отдельных компонентов этих смесей (солей ЩЗМ, серы), которые позволяют регулировать протекание данных процессов во времени.

3. Проведены исследования по влиянию температуры, концентрации использованных кислот, добавок неанола (поверхностно активного вещества) на скорости совместной агломерации смесей. Полученные результаты открывают возможности для контроля за размерами изучаемых смесей.

Степень достоверности результатов исследования

Достоверность полученных результатов, теоретических и экспериментальных исследований не вызывает сомнений и обеспечивается корректностью используемых апробируемых методов и компьютерной обработки данных рентгенофазового анализа, электронного и зондового микроскопа. Общие выводы и конкретные результаты не противоречат современным представлениям из области синтеза наноразмерных агрегатов, методов их исследования и структуры и хорошо согласуются эквивалентными результатами, полученными другими исследователями.

Диссертационная работа прошла очень хорошую *апробацию*. Соискателем опубликовано 29 научных работ, из них по теме диссертационной работы опубликованы 11 статей в рецензируемых научных изданиях, рекомендованных ВАК (из которых 5 статей – в журналах, индексируемых в Web of Science и Scopus), 5 статей – в изданиях, входящих в базу данных РИНЦ, и 12 тезисов докладов в сборниках Всероссийских и Международных конференций. Получен 1 патент РФ на изобретение. Публикации *полностью отражают* содержание диссертационной работы, соответствующей паспорту научной специальности 1.4.4. Физическая химия.

Замечания по работе.

Диссертационная работа Ахметшина Б.С. выполнена на высоком теоретическом и экспериментальном уровнях. Вместе с тем, по работе имеется ряд замечаний, вопросов и пожеланий.

1. В научной новизне не отражено, что агломерация наноразмерных отдельных компонентов и смесей протекает по экспоненциальному закону (вывод 2

диссертации и автореферата). Также в научной новизне не нашло отражение конкретное влияние неанола на скорость агломерации наноразмерных смесей (вывод 3 автореф. и дис.).

2. По нашему мнению, слишком подробный раздел «Обзор литературы» можно было бы сократить без ущерба для основного содержания диссертации. Вместе с тем, обращаем внимание диссертанта, что выполненный подробный анализ литературных источников, может быть опубликован как отдельное сообщение в виде обзора в профильном научном издании.
3. В списке литературы в подавляющем числе случаев указаны работы иностранных авторов. Следует ли из этого, что в нашей стране работы в данном направлении практически не ведутся и ссылок на отечественные публикации нет? Кроме того, в диссертации отсутствуют ссылки на собственные работы.
4. Вызывает вопрос, что происходит с растворами после извлечения твердых компонентов, исследовался ли состав этих растворов и как они используются или выбрасываются? Также не совсем ясно, по какой причине карбонаты имеют более завышенные характеристики по сравнению с сульфатами и фосфатами.
5. Какова погрешность определения размера синтезируемых наночастиц? Проводилась ли оценка параметров распределения наночастиц по размеру в исследуемых системах от их состава?
6. Кажущиеся константы скорости агломерации имеют размерность $[\text{мин}^{-1}]$, что соответствует первому порядку реакции. Как это было установлено и согласуется ли это с данными других авторов? Зависит ли порядок реакции от соотношения компонентов, присутствия ПАВ или других веществ?
7. Имеется ли связь между энергией активации агломерации и работой адгезии образующихся наночастиц?
8. В выводах не нашли отражения данные по применению анионного ПАВ сульфанола, а приведены лишь данные для неионногенного неанола. Существует ли разница в оказываемым этими разными ПАВами эффекте?
9. По тексту диссертации встречаются некоторые опечатки и неточности. Так, не на всех рисунках приведены наименования осей и в тексте диссертации имеются некоторые опечатки (с.49, с.138 и др.) и неточности в оформлении ряда ссылок.

Следует отметить, что сделанные замечания и возникшие вопросы не снижают общего положительного впечатления о диссертационной работе Б.С. Ахметшина и по ряду позиций могут рассматриваться лишь как элементы научной дискуссии.

Заключение.

Оценивая диссертацию Ахметшина Б.С. в целом, следует сказать, что работа производит хорошее впечатление. Выполнен большой объем теоретических и экспериментальных исследований на высоком научном уровне. Работа хорошо структурирована, оформлена, изложена ясно и последовательно. Основные результаты и выводы по обширному экспериментальному материалу, связанному с кинетикой синтеза наноструктурных смесей карбонатов (сульфатов, фосфатов) щелочноземельных металлов и серы и их агломерации, соответствуют поставленной цели и задачам работы.

Полученные результаты вносят существенный вклад в развитие физической химии растворов. Диссертационная работа отвечает требованиям ВАК РФ, предъявляемым к кандидатским диссертациям п.п. 9-14 «Положения о присуждении ученых степеней», утвержденного Постановлением Правительства Российской Федерации № 842 от 24 сентября 2013 года, а её автор – Ахметшин Булат Салаватович – заслуживает присуждение ему ученой степени кандидата химических наук по научной специальности 1.4.4. Физическая химия.

Отзыв на диссертацию и автореферат Ахметшина Б.С. составлен Заслуженным деятелем науки РФ, доктором химических наук (специальность 02.00.04 - физическая химия) профессором кафедры «Общая и неорганическая химия» Гаркушиным Иваном Кирилловичем и доктором химических наук (специальности 02.00.04 – физическая химия; 02.00.02 – аналитическая химия) профессором кафедры «Аналитическая и физическая химия» Яшкиным Сергеем Николаевичем Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Самарский государственный технический университет».

Отзыв рассмотрен и утверждён на расширенном заседании кафедры «Общая и неорганическая химия» Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Самарский государственный технический университет», протокол №3 от 21 октября 2024 г.

Блатов Владислав Анатольевич
доктор химических наук (02.00.04 – физическая химия), профессор, заведующий
кафедрой «Общая и неорганическая химия»

 Владислав Анатольевич Блатов

Заслуженный деятель науки РФ, доктор химических наук (02.00.04 – физическая химия),
профессор, профессор кафедры «Общая и неорганическая химия»

 Иван Кириллович Гаркушин

доктор химических наук (02.00.04 – физическая химия, 02.00.02 – аналитическая химия),
профессор кафедры «Аналитическая и физическая химия»

 Сергей Николаевич Яшкин

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Самарский государственный технический университет» (ФГБОУ ВО «СамГТУ»)

443100, Россия, г. Самара, ул. Молодогвардейская, 244, Главный корпус СамГТУ
Тел. +7(846) 278-43-11, e-mail: rector@samgtu.ru, сайт: <https://samgtu.ru>

