

ОТЗЫВ

официального оппонента на диссертационную работу Жужгова Алексея Викторовича «Исследование физико-химических свойств СВЧ-индуцированных гидроксидов Al^{3+} и оксидных соединений, синтезированных на их основе в мягких условиях», представленную на соискание степени кандидата химических наук по специальности 02.00.04 – Физическая химия.

Актуальность избранной темы. Активные формы оксида алюминия являются весьма востребованным продуктом при производстве осушителей, адсорбентов, катализаторов и носителей катализаторов, керамических изделий. Традиционные методы получения активных оксидов алюминия включают осаждение (пересаживание) или гидротермальную обработку, обуславливающих высокий расход воды и энергоёмкость. Новые методы получения активного оксида алюминия – центробежная термоактивация и термохимическая активация, основаны на быстрой передаче тепла от теплоносителя к гидроксиду алюминия. В последнее время для повышения химической активности соединений и осуществления химических реакций применяют СВЧ излучение. Несмотря на большое количество работ, посвященных СВЧ синтезу, в них не описаны процессы, протекающие при СВЧ обработке гиббсита, а также не рассмотрены твердофазные превращения и свойства полученных продуктов. В связи с этим работа Жужгова А.В., посвященная изучению твердофазных превращений в гиббсите под действием СВЧ-излучения с целью повышения их реакционной способности и получения активного оксида алюминия при дальнейшем прокаливании и старении в растворах кобальта, весьма актуальна.

Степень обоснованности научных положений, выводов и рекомендаций. Научные положения, вынесенные на защиту, выводы и рекомендации, изложенные в диссертационной работе Жужгова А.В., подробно аргументированы и логически обоснованы. Обнаруженный автором эффект аморфизации в границах микрокристалла гиббсита под действием СВЧ-излучения, предложенная им схема образования пространственно разделенных Льюисовских кислотных и основных центров, а также получение алюмокобальтовых оксидных соединений со структурой шпинели в форме изогнутых нанолистов являются существенным достижением работы и вносят значимый вклад в изучение фазовых переходов гидроксидов алюминия, повышения и регулирования их реакционной способности под действием СВЧ-излучения.

Достоверность результатов и выводов. Достоверность результатов и выводов диссертационной работы подтверждена использованием комплекса современных независимых взаимодополняющих физико-химических методов, корректной интерпретацией полученных данных и их критическом анализе. Были исследованы твердофазные превращения гиббсита под действием СВЧ-излучения, детально изучены кислотно-основные, текстурные, диэлектрические и электронные свойства СВЧ-активированного гиббсита и продуктов его превращения после прокаливании и старения в кислых и щелочных водных растворах Co^{2+} . Проведен сравнительный анализ этих свойств со свойствами соединений алюминия, полученных известными методами.

Научная новизна. Одним из важнейших результатов, обуславливающих научную новизну работы, было обнаружение у СВЧ-активированных образцов гиббсита кислотно-основных свойств, существенно отличающихся от свойств продуктов термической активации гиббсита. Это обусловлено разрушением кристаллической решетки гиббсита в пределах объема микрокристалла и образованием химически активной аморфной фазы и созданием условий для формирования пространственно разделенных Льюисовских кислотно-основных центров. Кроме того, в работе установлены закономерности протекания твердофазных превращений и изменения диэлектрических и электронных свойств СВЧ-активированных продуктов при нагревании и старении в водных растворах солей кобальта.

Практическая значимость. В работе убедительно показано, что СВЧ-обработка гиббсита в указанных условиях позволяет получать химически активные продукты, способные в мягких условиях превращаться в оксиды алюминия с превосходными текстурными и кислотно-основными характеристиками. С использованием СВЧ-активированного гиббсита получены изогнутые наноллисты алюмокобальтовых оксидных соединений в мягких условиях – при комнатной температуре и атмосферном давлении, при старении в разбавленных растворах солей кобальта. Таким образом, предложен альтернативный термическим методам способ синтеза активного оксида алюминия и соединений на его основе.

Диссертационная работа по объему и структуре отвечает требованиям, предъявляемым к работам, предъявляемым на соискание степени кандидата наук, и состоит из введения, 4 глав, заключения и списка использованных источников из 131 наименования, изложенных на 133 страницах, иллюстрированных 49 рисунками и 10 таблицами. Текст работы ясно и сжато изложен, логично построен и хорошо структурирован, обладает внутренним единством.

Вопросы и замечания по работе не носят принципиального характера и требуют, скорее, уточнений и пояснений:

1. В таблицах 1.3.1 и 1.3.2 приведен фазовый состав продуктов обработки гиббсита, при этом в некоторых случаях сумма фаз составляет более 100 %. Необходимо пояснить, как в данном случае рассчитывался фазовый состав, возможно, это какие-то относительные единицы, либо имела место ошибка.
2. На стр. 77 диссертационной работы приведено число атомов Al^{3+} ($4,2 \times 10^{21}$) и H_2O ($2,1 \times 10^{21}$) в аморфной составляющей 1 г СВЧ-индуцированного продукта, обозначенного ГМВ-1/13. Каким образом производился этот расчет и насколько достоверны полученные цифры?
3. Является ли наличие ионов Co^{2+} в растворе необходимым условием для формирования частиц с морфологией изогнутых 2D-наноллистов или способность формирования подобной структуры при старении в водной среде является особенностью СВЧ-индуцированных образцов? Проводились ли эксперименты по старению в воде? Название п. 2.4 (стр. 49) звучит «Методика проведения процессов старения СВЧ-индуцированных гидроксидов Al^{3+} в водной среде и в растворах азотнокислых солей Co^{2+} », но и в методической части, и в обсуждении результатов данные по старению в воде отсутствуют.

4. Вы проводили старение образцов в растворах с различным значением pH. Контролировалось ли изменение pH в ходе процесса? Не наблюдалось ли изменения pH растворов при добавлении навески образца? Для химически активных гидроксидов и оксидов алюминия и небольшой буферной емкости раствора изменение pH может быть заметным.

Перечисленные выше замечания и вопросы не оказывают существенного влияния на научное содержание работы и не снижают высокую оценку работы Жужгова А.В.

В целом, представленная работа является завершенным исследованием, а ее научная новизна и практическая значимость не вызывают сомнений. Работа написана ясно и логично, практически не содержит опечаток. Задачи, поставленные в диссертационной работе, четко сформулированы, выбор объектов исследования аргументирован, заключения и выводы обоснованы.

Материалы диссертации опубликованы в 4 статьях, которые размещены в рецензируемых изданиях, рекомендованных ВАК РФ, а так же в виде 5 материалов конференций и тезисов докладов. Автореферат и опубликованные работы достаточно полно отражает содержание и результаты диссертации.

Заключение. Диссертационная работа Жужгова А.В. является законченной научно-квалификационной работой, выполненной на высоком научном уровне, и содержит решение задачи выявления изменений в фазовом составе, величине удельной поверхности, кислотно-основных свойствах и гидроксильном покрове гиббсита под действием СВЧ-излучения и связи между этими изменениями и повышением химической активности, имеющей существенное значение для физической химии. По своей научной и практической значимости работа соответствует критериям, предъявляемым к кандидатским диссертациям, установленным п. 9-14 «Положения о присуждении ученых степеней», утвержденного постановлением правительства РФ от 24 сентября 2013 г. № 842, а ее автор, Жужгов Алексей Викторович, заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.04 – Физическая химия.

Старший научный сотрудник лаборатории физикохимии высокодисперсных материалов, кандидат химических наук, Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт физики прочности и материаловедения Сибирского отделения Российской академии наук, (ИФПМ СО РАН), 634021, г. Томск, пр. Академический 2/4, www.ispms.ru, тел. (3822) 491881, nvsv@ispms.tsc.ru

Сваровская Наталья Валентиновна
«03» декабря 2015 г.

Подпись Н.В. Сваровской заверяю
Учёный секретарь ИФПМ СО РАН



Плешанов Василий
Сергеевич