

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 ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.04 – Физическая химия

В настоящее время со стороны специалистов в области физической химии, а также материаловедения и катализа проявляется повышенный интерес к СВЧ излучению, как к перспективному способу повышения химической активности конденсированных сред, а также скорости твердофазных реакций. По сравнению с традиционными (термическими) способами нагрева, при которых передача тепла от газообразного или твердого теплоносителя к поверхности вещества и далее в его объем происходит контактно, посредством теплопроводности, конвекции и радиационного переноса тепловой энергии, СВЧ-излучение имеет ряд особенностей: обеспечивает возможность избирательного нагрева компонентов смеси; при воздействии СВЧ излучения на вещество нагрев происходит «изнутри» равномерно по всему объему частиц, вследствие проявления эффекта диэлектрических потерь. Анализ особенностей взаимодействия СВЧ излучения с твердым веществом позволил Жужгову А.В. предположить и, в последующем, обнаружить новые эффекты в процессе СВЧ-активации кристаллических модификаций гидроксидов Al , а также проанализированы процессы «старения» СВЧ-активированных продуктов гидроксидов Al^{3+} в контакте с водной средой при различных значениях pH и маточными растворами азотнокислых солей Co^{2+} .

Целью диссертационной работы является разработка нового подхода к повышению и регулированию реакционной способности гидроксидов Al^{3+} методом СВЧ-индуцирования с последующим синтезом на их основе одно- и многокомпонентных гидроксидных (оксидных) соединений при комнатной температуре и атмосферном давлении.

Структура работы

Основные положения диссертационной работы изложены на 133 страницах текста, включая 49 рисунков и 10 таблиц. Работа состоит из введения, четырех глав, заключений, выводов и списка литературы из 131 наименований.

Во введении обоснована актуальность работы, сформулированы цель и задачи исследования.

В первой главе представлен обзор литературных данных, который охватывает широкий круг вопросов. Охарактеризованы способы получения гидроксидов Al^{3+} методом переосаждения, рассмотрены известные методы твердофазных превращений гидроксидов Al^{3+} при обычных и высоких скоростях нагрева («flash»-процессы), а также в гидротермальных условиях. Приведены теоретические основы и особенности взаимодействия СВЧ-излучения с веществом в твердом и жидком агрегатном состояниях.

Вторая глава посвящена описанию объектов исследования, методик проведения экспериментов по СВЧ-индуцированию гидроксидов Al^{3+} и измерения их

диэлектрических характеристик. Приведено описание характеристик использованных в работе физико-химических методов исследования (РФА, ЭСДО, ИКС, ПЭМВР, ТА, ^{27}Al ЯМР) исходных и СВЧ-активированных образцов, а также продуктов их старения.

В третьей главе с использованием комплекса физико-химических методов исследования представлены экспериментальные измерения для исходных, СВЧ-индуцированных гидроксидов Al^{3+} , а также образцов сравнения гидроксидов и оксидов алюминия, синтезированных традиционными методами. Проведены детальные исследования твердофазных превращений при воздействии СВЧ-излучения на кристаллические гидроксиды Al. Обнаружена и охарактеризована необычная объемная аморфизация, происходящая в пределах исходных границ микрокристаллов гиббсита. Комплексом физических и физико-химических методов установлены существенные различия между СВЧ-активированными системами и соединениями, получаемыми традиционными термическими способами нагрева при обычных (десятки $^{\circ}\text{C}/\text{сек}$) и высоких (сотни $^{\circ}\text{C}/\text{сек}$) скоростях нагрева. Установлен механизм твердофазных превращений, а также закономерности изменения диэлектрических и электронных свойств, текстурных характеристик промежуточных и конечных соединений.

В четвертой главе охарактеризован новый подход к получению кристаллического бемита путем воздействия СВЧ излучения на гиббсит. Проанализированы процессы «старения» СВЧ-активированных продуктов гидроксидов Al^{3+} в контакте с водной средой при различных значениях pH и маточными растворами азотнокислых солей Co^{2+} . Установлены закономерности протекания твердофазных превращений СВЧ-активированных продуктов в водных кислых и щелочных растворах Co^{2+} , приводящих к образованию Al-Co оксидных соединений со структурой типа шпинели, состоящих из изогнутых 2D-нанолистов с толщиной 2-5 нм и длиной более 500 нм.

Научная новизна результатов, полученных Жужговым А.В. в рамках выполнения диссертационной работы, не вызывает сомнений.

- В работе впервые проведены детальные исследования твердофазных превращений при воздействии СВЧ-излучения на кристаллические гидроксиды Al. Обнаружена и охарактеризована необычная объемная аморфизация, происходящая в пределах исходных границ микрокристаллов гиббсита (ГБ). Комплексом физических и физико-химических методов установлены существенные различия между СВЧ-активированными системами и соединениями, полученными традиционными термическими способами нагрева при обычных (десятки $^{\circ}\text{C}/\text{сек}$) и высоких (сотни $^{\circ}\text{C}/\text{сек}$) скоростях нагрева.

- Установлен механизм твердофазных превращений, а также закономерности изменения диэлектрических и электронных свойств, текстурных характеристик промежуточных и конечных соединений.

- Методом ИК спектроскопии с использованием низкотемпературной адсорбции CO показано, что свойства поверхности СВЧ-активированных образцов ГБ существенно отличаются от термически активированных, что проявляется в образовании сильных ЛКЦ (с $\nu_{\text{CO}}=2215 \text{ см}^{-1}$) после дегидроксилирования при $100-110^{\circ}\text{C}$, в то время как для формирования таких типов центров на оксидах Al требуются более высокие температуры прокаливания.

- Предложен новый подход к синтезу кристаллического бемита (γ -AlOOH) путем воздействия СВЧ-излучения на ГБ, исключающий необходимые в таких случаях стадии гидротермальной обработки переосажденных гелей или кристаллических гидроксидов алюминия.

- Установлены закономерности протекания твердофазных превращений СВЧ-активированных продуктов в водных кислых и щелочных растворах Co^{2+} , приводящих к образованию Al-Co оксидных соединений со структурой типа шпинели, состоящих из изогнутых 2D-нанолистов с толщиной 2-5 нм и длиной более 500 нм.

Практическая значимость

Совокупность полученных новых научных результатов формирует принципиальную основу для создания нетрадиционных прикладных подходов к синтезу одно- и многокомпонентных оксидных материалов на основе СВЧ-активированных продуктов гиббсита по малоотходным, ресурсо- и энергосберегающим технологиям. Практическое применение результатов диссертации показано на примере процессов старения СВЧ-активированных продуктов в водных растворах Co^{2+} , при комнатной температуре и атмосферном давлении с формированием 2D-нано-алюмокобальтовых соединений со структурой типа шпинели в форме изогнутых листов с толщиной 2-5 нм и длиной более 500 нм. Алюмокобальтовые гидроксо(оксо)соединения находят широкое применение в качестве неорганических пигментов в технологии получения лакокрасочных материалов, носителей, а также катализаторов. Соединения со структурой шпинели, в том числе кобальтсодержащие, являются перспективными материалами, как катализаторы для защиты окружающей среды в реакциях нейтрализации промышленных выбросов SO_x и NO_x . В настоящее время к Al-Co оксидным системам со структурой шпинели (Co_2AlO_4 и CoAl_2O_4) проявляется большой интерес при использовании их в качестве катализаторов в реакции низкотемпературного разложения закиси азота (N_2O) взамен, например, катализаторов на основе благородных металлов или металлоцеолитов. Практическое использование СВЧ-активированных продуктов ГБ и/или их частично дегидратированных форм также может найти при приготовлении, например, Pt, Pd, Au-содержащих катализаторов для ряда низкотемпературных процессов.

Вместе с тем по работе можно сделать следующие замечания:

1. Какова причина образования катионов Co^{3+} в октаэдрической координации при старении СВЧ-активированных образцов гиббсита в щелочных растворах азотнокислого кобальта в условиях комнатной температуре?

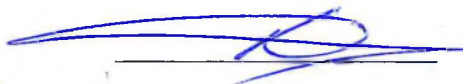
2. Почему в качестве исходных солей Co^{2+} не рассматривались, например, карбонаты, хлориды или сульфаты Co^{2+} ? Чем обусловлено предпочтение $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$?

3. В работе не приведены результаты исследования процессов старения СВЧ-активированных образцов, не содержащих фазу исходного кристаллического гиббсита. С какой составляющей (гиббситом, бемитом и/или аморфной) преимущественно взаимодействует кобальт на стадиях старения, а также при последующем прокаливании на

растворах соли Co^{2+} одно- и многокомпонентных гидроксидных (оксидных) соединений при комнатной температуре и атмосферном давлении, имеющей значение для развития физической химии, по своей научной и практической значимости отвечает требованиям п.9 Положения о присуждении ученых степеней к кандидатским диссертациям, а ее автор – Жужгов Алексей Викторович – заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.04 – Физическая химия.

Заведующий кафедрой «Общая химическая технология», доктор технических наук, доцент, Директор, федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего профессионального образования «Уфимский государственный нефтяной технический университет», Российская Федерация, 453100, г. Стерлитамак, пр. Октября, 2, тел.: +7(3473)24-35-74, <http://ugntu-str.ru/>, e-mail: daminew@mail.ru

Даминев Рустем Рифович



Подпись Р.Р. Даминева заверяю.

Начальник общего отдела

01.12.2015



Власова С.И.