

СВЕДЕНИЯ О РЕЗУЛЬТАТАХ ПУБЛИЧНОЙ ЗАЩИТЫ ДИССЕРТАЦИИ

Диссертационный совет Д 212.267.06, созданный на базе федерального государственного автономного образовательного учреждения высшего образования «Национальный исследовательский Томский государственный университет», извещает о результатах состоявшейся 29 декабря 2015 года публичной защиты диссертации Жужгова Алексея Викторовича «Исследование физико-химических свойств СВЧ-индуцированных гидроксидов Al^{3+} и оксидных соединений, синтезированных на их основе в мягких условиях» по специальности 02.00.04 – Физическая химия на соискание учёной степени кандидата химических наук.

Время начала заседания: 14:00

Время окончания заседания: 16:00

На заседании диссертационного совета присутствовали 14 из 21 члена диссертационного совета, из них 13 докторов наук по специальности 02.00.04 – Физическая химия:

1. Водянкина О.В., председатель диссертационного совета, доктор химических наук, 02.00.04
2. Князев А.С., заместитель председателя диссертационного совета, доктор химических наук, 02.00.04
3. Филимошкин А.Г., заместитель председателя диссертационного совета, доктор химических наук, 02.00.04
4. Мальков В.С., ученый секретарь диссертационного совета, кандидат химических наук, 02.00.04
5. Восмерилов А.В., доктор химических наук, 02.00.04
6. Коботаева Н.С., доктор химических наук, 02.00.04
7. Козик В.В., доктор технических наук, 02.00.04
8. Колпакова Н.А., доктор химических наук, 02.00.04
9. Майер Г.В., доктор физико-математических наук, 02.00.04
10. Мамаев А.И., доктор химических наук, 02.00.04
11. Манжай В.Н., доктор химических наук, 02.00.04
12. Отмахов В.И., доктор технических наук, 02.00.04
13. Соколова И.В., доктор физико-математических наук, 02.00.04
14. Чайковская О.Н., доктор физико-математических наук, 02.00.04

Заседание провела председатель диссертационного совета доктор химических наук, профессор Водянкина Ольга Владимировна.

По результатам защиты диссертации тайным голосованием (результаты голосования: за присуждение ученой степени – 14, против – нет, недействительных бюллетеней нет) диссертационный совет принял решение присудить А.В. Жужгову учёную степень кандидата химических наук.

**Заключение диссертационного совета Д 212.267.06 на базе
федерального государственного автономного
образовательного учреждения высшего образования
«Национальный исследовательский Томский государственный университет»
Министерства образования и науки Российской Федерации
по диссертации на соискание ученой степени кандидата наук
аттестационное дело № _____**

решение диссертационного совета от 29.12.2015 г., № 39

О присуждении **Жужгову Алексею Викторовичу**, гражданину Российской Федерации, ученой степени кандидата химических наук.

Диссертация **«Исследование физико-химических свойств СВЧ-индуцированных гидроксидов Al^{3+} и оксидных соединений, синтезированных на их основе в мягких условиях»** по специальности **02.00.04** – Физическая химия, принята к защите 26 октября 2015 года, протокол № 34, диссертационным советом Д 212.267.06 на базе федерального государственного автономного образовательного учреждения высшего образования «Национальный исследовательский Томский государственный университет» Министерства образования и науки Российской Федерации (634050, г. Томск, пр. Ленина, 36, приказ о создании диссертационного совета № 1986-1419 от 14.11.2008 г.).

Соискатель **Жужгов Алексей Викторович**, 1987 года рождения.

В 2010 г. соискатель окончил государственное образовательное учреждение высшего профессионального образования «Сибирская государственная геодезическая академия».

В 2013 году соискатель очно окончил аспирантуру Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института катализа им. Г.К. Борескова Сибирского отделения Российской академии наук.

Работает в должности ведущего инженера в лаборатории катализаторов и носителей для высокотемпературных процессов Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института катализа им. Г.К. Борескова Сибирского отделения Российской академии наук.

Диссертация выполнена в лаборатории кислотно-основного катализа, в лаборатории катализаторов и носителей для высокотемпературных процессов Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института катализа им. Г.К. Борескова Сибирского отделения Российской академии наук.

Научный руководитель – кандидат физико-математических наук **Ларина Татьяна Викторовна**, Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт катализа им. Г.К. Борескова Сибирского отделения Российской академии наук, лаборатория кислотно-основного катализа, научный сотрудник.

Официальные оппоненты:

Даминев Рустем Рифович, доктор технических наук, доцент по кафедре общей химической технологии, Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего профессионального образования «Уфимский государственный нефтяной технический университет», филиал УГНТУ в г. Стерлитамаке, директор; по совместительству – кафедра общей химической технологии филиала УГНТУ в г. Стерлитамаке, заведующий кафедрой.

Сваровская Наталья Валентиновна, кандидат химических наук, федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт физики прочности и материаловедения Сибирского отделения Российской академии наук, лаборатория физикохимии высокодисперсных материалов, старший научный сотрудник

дали положительные отзывы о диссертации.

Ведущая организация – Федеральное государственное бюджетное учреждение науки **Институт проблем переработки углеводородов Сибирского отделения Российской академии наук**, г. Омск, в своём положительном заключении, подписанном **Мироненко Романом Михайловичем** (кандидат химических наук, научный сотрудник лаборатории каталитических превращений углеводородов) и **Лавреновым Александром Валентиновичем** (кандидат химических наук, временно исполняющий обязанности директора федерального государственного бюджетного учреждения науки Института проблем переработки

углеводородов Сибирского отделения Российской академии наук), указала, что повышенный интерес продолжает вызывать разработка методов получения «новых» алюмооксидных материалов с заранее заданными свойствами. Отмечено, что, несмотря на существование традиционных методов быстрого нагрева, которые позволяют регулировать реакционную способность (гидр)оксидов алюминия, разработка новых более эффективных методов является актуальным. В диссертационной работе автором предложен подход, основанный на использовании СВЧ-излучения для регулирования физико-химических характеристик гидроксидов алюминия с последующим синтезом на основе продуктов СВЧ-активации одно- и многокомпонентных оксидных соединений в мягких условиях. С применением комплекса таких современных инструментальных методов как рентгенофазовый анализ, термический анализ, просвечивающая электронная микроскопия высокого разрешения, твердотельная спектроскопия ЯМР ^{27}Al , электронная спектроскопия диффузного отражения, ИК-спектроскопия автором были исследованы особенности структурных изменений, происходящих в гибbsite при воздействии на него СВЧ-излучения. Показано, что продукты СВЧ-активации по своей структуре и физико-химическим свойствам существенно отличаются от термически активированных алюмооксидных соединений. Автором предложен эффективный подход к синтезу кристаллического бемита, отвечающий требованиям «зеленой» химии. Кроме того, продемонстрирована возможность получения в мягких условиях многокомпонентных оксидных систем на основе продуктов СВЧ-активации гибbsite на примере синтеза алюмокобальтовых шпинелей.

Соискатель имеет 9 опубликованных работ, в том числе по теме диссертации – 9 работ, опубликованные в рецензируемых научных изданиях – 4 (из них 4 статьи в журналах, переводные версии которых включены в библиографическую базу данных цитирования Web of Science), публикаций в материалах всероссийских и международных конференций – 5. Общий объем опубликованных работ – 2,78 п.л., авторский вклад – 1,35 п.л.

Наиболее значимые научные работы по теме диссертации:

1. Криворучко О. П. Необычная объемная аморфизация гиббсита до состояния алюминий-кислородных комплексов атомарного размера, происходящая в границах исходных микрокристаллов при воздействии СВЧ-излучения / О. П. Криворучко, **А. В. Жужгов**, Д. Ф. Хабибулин, Ю. Ю. Танашев, В. А. Болотов, А. В. Ищенко, И. Ю. Молина, В. Н. Пармон // Доклады Академии наук. – 2012. – Т. 445, № 3. – С. 553–558. – 0,38 / 0,18 п.л.

2. Жужгов А. В. Особенности формирования Льюисовских центров при воздействии СВЧ-излучения на гиббсит $\gamma\text{-Al}(\text{OH})_3$ / **А. В. Жужгов**, Е. А. Паукштис, О. П. Криворучко, И. Ю. Молина, Т. В. Ларина, В. Н. Пармон // Журнал физической химии. – 2013. – Т. 87, № 9. – С. 1496–1506. – 0,69 / 0,34 п.л.

3. Криворучко О. П. Появление поглощения в видимой области у СВЧ-индуцированного диэлектрика гиббсита / О. П. Криворучко, **А. В. Жужгов**, Т. В. Ларина, В. Н. Пармон // Доклады Академии наук. – 2013. – Т. 450, № 3. – С. 304–308. – 0,31 / 0,16 п.л.

4. Криворучко О.П., **Жужгов А.В.**, Болотов В.А., Танашев Ю.Ю., Молина И.Ю., Пармон В.Н. Новый подход к синтезу бемита ($\gamma\text{-AlOOH}$) путем воздействия СВЧ-излучения на гиббсит: кинетика твердо-фазных превращений и диэлектрические свойства реагентов // Катализ в промышленности. – 2014. – № 2. – С. 7-16. – 0,63 / 0,31 п.л.

На автореферат поступили 5 положительных отзывов. Отзывы представили:

1. **Н.Л. Лаврик**, д-р хим. наук, ведущий научный сотрудник лаборатории фотохимии, Институт химической кинетики и горения им. В.В. Воеводского СО РАН, г. Новосибирск, с замечаниями: о скорости вращения ОН-групп при термическом нагреве и в СВЧ-поле; здесь было бы уместно количественно указать, каким реальным температурам должна была соответствовать скорость вращения ОН групп при термическом нагреве, чтобы она была такой же, как при СВЧ облучении; о спектрах ^{27}Al ЯМР в твердой фазе; на стр. 11 написано: «наблюдаются 2 линии...., что с учетом поправки на квадрупольное взаимодействие второго порядка соответствует»; вопрос: «а без поправок соответствует». 2. **В.В. Гальвита**, д-р наук, руководитель исследовательской

группы, лаборатория химической технологии, Гентский университет, г. Гент (Бельгия), *с замечаниями*: из автореферата не понятно: проводились ли повторные эксперименты, и какова воспроизводимость полученных результатов; возможно ли масштабирование предложенного процесса; проводились ли испытания материалов в каталитических процессах. 3. **И.Х. Бикбулатов**, д-р хим. наук, профессор, профессор кафедры экологии и рационального природопользования, Уфимский государственный нефтяной технический университет и **Е.И. Бахонина**, канд. техн. наук., доцент кафедры промышленной безопасности и охраны труда, Уфимский государственный нефтяной технический университет, г. Уфа, *с замечаниями*: об источнике СВЧ-излучения и использовании формулировки «мягкие условия»; в автореферате не приводятся никаких характеристик источника СВЧ-излучения, а в названии работы, на наш взгляд, излишне писать в «мягких условиях». 4. **Н.А. Пахомов**, канд. хим. наук, старший научный сотрудник, доцент кафедры общей химической технологии и катализа, Санкт-Петербургский государственный технологический институт (технический университет), г. Санкт-Петербург, *с замечаниями*: в автореферате следует писать не о заводе, на котором получен гиббсит, а о методе его получения, поскольку полученные разными методами гиббситы существенно различаются морфологией частиц, что приводит к заметным различиям в свойствах продуктов термоактивации. В работе утверждается, что после СВЧ обработки гиббсита в образцах присутствует аморфная составляющая (АС) на основании данных РФА и отсутствия полос в ИК-спектрах от кристаллических оксидных фаз, но из представленных дифрактограмм однозначный вывод о наличии аморфной фазы сделать очень сложно; на стр. 10 реферата отмечается отсутствие экзоэффектов в термограммах СВЧ обработанных образцов. Этот результат как раз может указывать на низкое содержание в них аморфной фазы. Известно, что одним из признаков образования такой фазы в ТХА и ЦТА продуктах является наличие экзоэффекта ее кристаллизации при температурах около 800 °С; на стр. 14 автор пишет, что «кристаллический бемит в качестве примесной фазы формируется также при термообработке ГБ на воздухе при пониженных температурах (не ниже

250°C) и атмосферном давлении». Это не совсем корректно, т.к. бемит всегда образуется при прокаливании частиц гиббсита размером больше 1 мкм за счет создания гидротермальных условий внутри этих частиц. О протекании данного процесса свидетельствует наличие эндоэффекта в интервале температур 180-250°C, т.е. ниже температуры полной дегидратации гиббсита. 5. **О.Б. Бельская**, канд. хим. наук, старший научный сотрудник, Институт проблем переработки углеводородов СО РАН, г. Омск, *с замечаниями*: автор заявляет об установлении закономерностей изменения диэлектрических и электронных свойств исследованных соединений, однако данные об этом направлении исследований отсутствуют; не понятно, каким образом на основании изображений ПЭМВР делается вывод об образовании алюминий-кислородных комплексов; авторы не объясняют существенное увеличение удельной поверхности гиббсита при увеличении времени его активации при практически постоянных значениях потерь массы образцов при прокаливании; известно, что при синтезе катализаторов в процессе пропитки низкотемпературных оксидов алюминия (или соответствующих гидроксидов) растворами солей некоторых двухвалентных металлов (кобальта, никеля, др.) даже при нейтральном рН происходит образование слоистых двойных гидроксидов со структурой гидротальцита. В условиях исследования методом ПЭМ данные структуры нестабильны и образуют оксидные соединения со структурой дефектной шпинели. Очевидно, именно эти процессы наблюдают и авторы при «старении» образцов в растворах Co^{2+} и их дальнейшем исследовании. Однако, не понятно, насколько СВЧ-активация способна ускорять синтез двойных слоистых гидроксидов на алюминий-содержащей подложке; в качестве замечания по представлению материала можно указать неудачное выражение «закономерности протекания твердофазных превращений СВЧ-активированных продуктов в водных кислых и щелочных растворах».

Авторы отзывов отмечают актуальность диссертационной работы, связанную с выявлением закономерностей влияния СВЧ излучения на протекание химических реакций в твердой фазе, способов регулирования свойств поверхности оксидов алюминия, как с точки зрения физической химии, как науки, так и прикладного

катализа, особенно в области использования несодержащих благородные металлы шпинельных структур для нейтрализации промышленных выбросов. Отмечен ряд полученных в работе интересных результатов по формированию структурно-химических свойств продуктов СВЧ обработки гиббсита, поверхностных кислотно-основных свойств получаемого продукта. Также указано, что новый способ получения кристаллического бемита путем воздействия СВЧ излучения на гиббсит открывает перспективы промышленного использования разрабатываемых материалов.

Выбор официальных оппонентов и ведущей организации обосновывается тем, что: Р.Р. Даминев является известным специалистом в области исследования влияния СВЧ-поля на физико-химические закономерности каталитических процессов, а также физико-химические основы приготовления металлоксидных катализаторов под действием СВЧ-излучения; Н.В. Сваровская является известным специалистом в области исследования закономерностей формирования алюмооксидных материалов, установления связи между структурой, кислотно-основными и адсорбционными свойствами поверхности алюмооксидных систем без и в присутствии модифицирующих добавок; Институт проблем переработки углеводородов СО РАН известен своими фундаментальными разработками и достижениями в области синтеза и исследования структуры, физико-химических свойств адсорбентов и катализаторов на основе оксидов алюминия и алюмооксидных композиционных материалов, а также разработки способов управления адсорбционными и каталитическими свойствами поверхности оксида алюминия и функциональных материалов на его основе.

Диссертационный совет отмечает, что на основании выполненных соискателем исследований:

установлены закономерности протекания твердофазных превращений продуктов СВЧ-активации гиббсита в водных растворах нитрата кобальта, приводящих к образованию алюмокобальтовых оксидных соединений со структурой типа шпинели;

исследованы структура и физико-химические свойства (диэлектрические, электронные, текстурные, кислотно-основные) промежуточных и конечных продуктов СВЧ-индуцирования;

установлены существенные различия в свойствах поверхности СВЧ-активированных образцов ГБ по сравнению с термически активированными, что проявляется в образовании достаточно сильных ЛКЦ (с $\nu_{\text{CO}}=2215 \text{ см}^{-1}$) после дегидроксилирования при 100-110°C, в то время как для формирования таких типов центров на оксидах Al требуются более высокие температуры прокаливания;

определены кинетические особенности протекания твердофазных превращений при воздействии СВЧ излучения на гиббсит, заключающиеся в формировании аморфной составляющей с одновременным исчезновением фазы гиббсита;

предложена схема формирования Льюисовских кислотных центров, пространственно разделенных с основными центрами при СВЧ-активации гидроксидов Al.

Теоретическая значимость исследования обоснована тем, что:

предложен подход, основанный на использовании СВЧ-излучения для регулирования физико-химических характеристик гидроксидов алюминия с последующим синтезом на их основе продуктов СВЧ-активации: одно- и многокомпонентных оксидных соединений в мягких условиях;

установлены существенные отличия продуктов СВЧ-активации по своим структурным и физико-химическим свойствам от термически активированных алюмооксидных соединений;

исследованы особенности структурных изменений, происходящих в гиббсите при воздействии на него СВЧ-излучения с применением комплекса таких современных инструментальных методов как рентгенофазовый анализ, термический анализ, просвечивающая электронная микроскопия высокого разрешения, твердотельная спектроскопия ^{27}Al ЯМР, электронная спектроскопия диффузного отражения, ИК-спектроскопия.

Значение полученных соискателем результатов исследования для практики подтверждается тем, что:

предложен нетрадиционный подход к синтезу в мягких условиях одно- и многокомпонентных алюмооксидных материалов на основе продуктов СВЧ-активации гиббсита;

предложен новый подход к синтезу кристаллического бемита, заключающийся в воздействии СВЧ-излучения на гиббсит. В отличие от традиционного метода получения бемита предложенный подход исключает стадии гидротермальной обработки переосажденных гелей или кристаллических гидроксидов алюминия;

продемонстрирована возможность получения в мягких условиях многокомпонентных оксидных систем на основе продуктов СВЧ-активации гиббсита на примере синтеза алюмокобальтовых шпинелей. Развиваемый автором подход, который можно охарактеризовать как энерго- и ресурсосберегающий, в полной мере соответствуют принципам «зеленой» химии, значение которых для современного общества признается во всем мире.

Рекомендации об использовании результатов диссертационного исследования. Материал диссертационной работы представляет интерес для специалистов, работающих в области создания и применения новых функциональных материалов, в том числе специального назначения. Результаты работы Жужгова А.В. могут быть использованы в научных учреждениях – Институт органической и физической химии им. А.Е. Арбузова КазНЦ РАН (г. Казань), Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН (г. Москва), Институт нефтехимии и катализа РАН (г. Уфа), Институт проблем переработки углеводородов СО РАН (г. Омск), а также в лекционных курсах ВУЗов соответствующего профиля – Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева (г. Москва), Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова (г. Москва), Омский государственный университет им. Ф.М. Достоевского (г. Омск).

Оценка достоверности результатов исследования выявила: достоверность и надежность полученных в работе результатов обусловлена применением методически обоснованной схемы исследования с использованием современных физических и физико-химических методов. Научные положения и выводы теоретически обоснованы, базируются на полученном экспериментальном материале, находятся в согласии между собой и не противоречат известным физико-химическим закономерностям.

Научная новизна работы заключается в том, что на основе впервые проведенных детальных исследований твердофазных превращений при воздействии СВЧ-излучения на кристаллические гидроксиды Al установлен механизм твердофазных превращений, а также закономерности изменения диэлектрических и электронных свойств, текстурных характеристик промежуточных и конечных соединений; предложен новый подход к синтезу кристаллического бемита (γ -AlOОН) путем воздействия СВЧ-излучения на гиббсит, исключая стадии гидротермальной обработки переосажденных гелей или кристаллических гидроксидов алюминия; впервые показано, что свойства поверхности СВЧ-активированных образцов гиббсита существенно отличаются от термически активированных, что связано с образованием сильных ЛКЦ ($\nu_{\text{CO}}=2215 \text{ см}^{-1}$) после дегидроксилирования при низких температурах 100-110°C по сравнению с термоактивированными материалами.

Личный вклад соискателя состоит в: постановке задач, решаемых в рамках диссертационной работы, проведении синтезов образцов, используемых в данной работе; исследовании синтезированных образцов методами ИК спектроскопии с целью изучения состояния гидроксильного покрова, кислотно-основных свойств поверхности, а также измерений и обработки спектров ЭСДО при анализе электронного состояния катионов кобальта, содержащихся в твердой фазе; участии в обсуждении результатов физико-химических методов исследования, полученных совместно с сотрудниками других подразделений Института катализа им. Г.К. Борескова СО РАН; анализе большого объема литературных источников по тематике диссертации; обобщении и описании

полученных экспериментальных данных; активном участии в подготовке научных публикаций и выступлении на конференциях с материалами работы.

Диссертация соответствует п. 9 Положения о присуждении ученых степеней, является научно-квалификационной работой, в которой содержится решение задачи, направленной на разработку нового подхода к регулированию реакционной способности гидроксидов Al методом СВЧ-индуцирования с последующим синтезом на их основе путем «старения» в водных растворах солей Co^{2+} одно- и многокомпонентных гидроксидных (оксидных) соединений при комнатной температуре и атмосферном давлении, что имеет важное значение для развития физической химии.

На заседании 29.12.2015 г. диссертационный совет принял решение присудить **Жужгову А.В.** учёную степень кандидата химических наук.

При проведении тайного голосования диссертационный совет в количестве 14 человек, из них 13 докторов наук по специальности 02.00.04 – Физическая химия, участвовавших в заседании, из 21 человека, входящих в состав совета, проголосовали: за – 14, против – нет, недействительных бюллетеней – нет.

Председатель

диссертационного совета

Водянкина Ольга Владимировна

Ученый секретарь

диссертационного совета



Мальков Виктор Сергеевич

29.12.2015 г.