**ОТЗЫВ ОФИЦИАЛЬНОГО ОППОНЕНТА**
***о диссертационной работе***
***Коньковой Татьяны Владимировны***
***“Получение и модифицирование пористых наноструктурированных материалов на основе оксидов алюминия и кремния с функциональными свойствами сорбентов и катализаторов”***,
представленной к защите на соискание ученой степени доктора технических наук по специальности 05.17.01 – технология неорганических веществ

**Актуальность темы.** Пористые алюмосиликаты находят широкое применение в различных областях промышленности, прежде всего в катализе, сорбционных процессах, применяются в качестве носителей лекарственных препаратов, при получении композиционных материалов и т.д. Модифицирование природных и синтетических алюмосиликатов различными способами позволяет значительно расширить области их применения. До сих пор остаются нерешенными ряд проблем, связанных с применением модифицированных форм пористых алюмосиликатов. В частности, актуальной является проблема стабильности катализаторов на их основе, возможного вторичного загрязнения сточных вод в процессе катализа растворенными ионам переходных металлов, требуется усовершенствование имеющихся технологий адсорбционного разделения воздуха. В связи с этим задача диссертационной работы Коньковой Т.В., связанная с получением новых высокоэффективных и регенерируемых катализаторов и сорбентов на основе алюмосиликатов для очистки газовых и жидких сред является, безусловно, актуальной.

**Научная новизна и практическая значимость исследований**. В диссертации Коньковой Т.В. представлен целый ряд результатов, обладающих научной новизной и имеющих практическую значимость. В качестве наиболее значимых результатов можно выделить следующие:

- Разработаны научные основы технологии получения и модифицирования пористых материалов на основе оксидов алюминия и кремния природного и синтетического происхождения применительно к процессам очистки и разделения жидких и газовых сред.

- Проведено систематическое исследование катализаторов на основе модифицированных пористых алюмосиликатов для гетерогенного процесса типа Фентона.
- Показана перспективность использования пилларированных алюмосиликатов для селективной сорбции аргона.
- Разработаны технологии модифицирования пористых наноструктурированных материалов на основе оксидов алюминия и кремния с функциональными свойствами адсорбентов и катализаторов для очистки жидких и газовых сред.

**Обоснованность и достоверность защищаемых положений, полнота решения задач.** Обоснованность и достоверность полученных результатов обусловлена использованием комплекса стандартных инструментальных методов исследования и воспроизводимостью экспериментальных данных. Диссертант выносит на защиту ряд новых систематизированных научных положений с разной степенью их обоснованности, включающие экспериментально полученные закономерности, а также методики и технологические решения. Выносимые на защиту положения по своему научного содержанию и методическому исполнению сомнений не вызывают.

**Краткая характеристика основного содержания диссертации.** Диссертация Т.В. Коньковой состоит из введения и пяти глав, итогов работы и выводов, списка литературы и двух приложений, включающих в себя акт о практическом использовании результатов диссертации и акта испытаний. Работа изложена на 362 страницах, содержит 120 рисунков, 80 таблиц и 433 ссылки на литературу.

Во введении обоснована актуальность темы диссертационной работы, отражены цель и задачи исследования, представлены основные положения, выносимые на защиту, описаны апробация результатов и личный вклад соискателя.

В главе 1 представлен обзор литературы по строению, свойствам, методам получения и модифицирования пористых алюмосиликатов, а также

возможностям их применения в каталитических и адсорбционных процессах. В конце главы 1 сформулированы цели и задачи диссертационной работы с учетом современного состояния исследований в данной области.

В главе 2 представлены результаты модифицирования и исследования свойств пористых материалов на основе природных слоистых алюмосиликатов, в частности, представлены результаты исследования адсорбционных и каталитических свойств образцов. Представлены результаты оптимизации условий пилларирования слоистых алюмосиликатов. В конце главы 2 приведено заключение по полученным результатам, а также предложены технологические решения процессов модифицирования и применения исследуемых образцов для очистки и разделения жидких и газовых сред.

Глава 3 посвящена описанию экспериментальных результатов получения и исследования функциональных пористых материалов на основе оксидов алюминия и кремния, полученных золь-гель методом. В главе, в частности, приведено описание синтеза и модифицирования силика- и алюмосиликагелей, результаты изучения влияния условий синтеза на пористую структуру получаемых материалов. А также результаты исследования активности и стабильности катализаторов на основе полученных образцов в водной фазе. В конце главы 3 представлены выводы.

В главе 4 представлены результаты разработки исследования катализаторов на основе оксида алюминия для окислительной деструкции органических веществ в водной фазе. Приведены результаты исследования активности ряда разработанных катализаторов на основе оксида алюминия в окислительной деструкции щавелевой кислоты и органических красителей, а также представлены результаты разработки керамического ячеистого материала на основе оксида алюминия в качестве носителя катализаторов типа Фентона. В конце главы 4 приведены выводы.

Глава 5 посвящена исследованию каталитических и адсоребционных свойств на основе цеолитов и их модифицированных форм. Представлены

результаты изучения каталитической активности цеолитов в реакциях окисления органических красителей, исследования адсорбционных свойств цеолитов в водных растворах, а также в процессах селективной адсорбции азота и аргона. Предложены технологические решения процесса получения чистого кислорода сорбционным методом с использованием полученных образцов.

В целом диссертация Т.В. Коньковой является законченным исследованием, направленным на решение актуальной проблемы разработки новых материалов для решения проблем катализа и экологии, предложены технологические решения, внедрение которых может внести значительный вклад в развитие страны.

**Рекомендации по использованию результатов диссертации.** Опытная партия катализаторов, полученных в работе, а также технология очистки были испытаны на сточных водах, образуемых после окрашивания оксидированных поверхностей (ЗАО “Спектроскопические системы”. Был спроектирован и введен в технологический цикл окислительный каталитический модуль обезвреживания водных стоков гальванического производства (ООО “Водные технологии и Промышленная безопасность”). Таким образом, результаты и материалы, полученные в работе, могут быть использованы в промышленности для решения проблем очистки сточных воды, а также быть использованы в качестве катализаторов. Применение результатов, изложенных в диссертации, целесообразно в подготовке студентов и аспирантов по специальностям «Физическая химия», «Технология неорганических веществ», в научных лабораториях и учреждениях, занимающихся синтезом функциональных материалов для решения проблем катализа и экологии, а также исследующих пористые наноструктурированные материалы. Научные результаты работы могут быть использованы целым рядом научных организаций и учреждений, таких как ФГБУН Институт химии силикатов им. И.В. Гребенщикова РАН, Санкт-Петербургский государственный технологически институт (Технический

университет), ФГБУН Институт химии растворов им. Г.А. Крестова Российской академии наук, РХТУ им. Д.И. Менделеева, Санкт-Петербургский государственный университет и др.

При прочтении диссертации и автореферата возникли следующие **замечания и вопросы**:

1. В диссертационной работе, к сожалению, не представлен список условных обозначений и сокращений.
2. В положениях, выносимых на защиту, и в выводах по работе неоднократно, на мой взгляд, необоснованно, использовано слово “взаимосвязь”. Например, стр. 13 “взаимосвязь природы алюмосиликатного носителя, его состава и характеристик пористой структуры с активностью и стабильностью полученных катализаторов в реакции окислительной деструкции ..” или выводы, стр. 312 “выявлена взаимосвязь между условиями получения пилларированных наноструктурированных материалов … и их текстурными характеристиками…”. Но взаимосвязь здесь не могла быть выявлена, так как этот термин подразумевает взаимное влияние, то есть должно было бы быть обнаружено влияние активности катализатора на природу алюмосиликатного носителя, влияние текстурных характеристик на условия получения материалов и т.д.
3. Также полагаю не совсем корректным использование термина “метастабильные свойства” (стр.84, стр. 291), так как метастабильность обычно используется как определение состояния вещества, а не его свойств.
4. В разделе 2 диссертации представлены характеристики пилларированных глин. Удивляют не очень высокие значения удельной поверхности полученных образцов – 60-70 $м^2/г$. Есть работы, в которых с 29 $м^2/г$ у исходной монтмориллонитовой глины, удельная поверхность пилларированных образцов возрастала до 290-300 $м^2/г$. (например, Aouad A. et al. Applied Clay Science. 2005. V. 28. P. 175-182., Pesquera S. Applied Catalysis. 1991. V. 69. P. 97-104). В связи с этим возникает вопрос – как

производилась оценка эффективности пилларирования. Обычно отслеживают сдвиг положения рефлекса $d_{001}$ в области углов $2\vartheta$=7-9$^{o}$ на рентгеновской дифрактограмме, характеризующего величину межслоевого расстояния монтмориллонита. Сдвиг положения рефлекса в область малых углов свидетельствует об увеличении межслоевого расстояния, позволяет оценить его величину и свидетельствует об эффективности интеркаляции или пилларирования монтмориллонита. В диссертации такие данные почему-то не представлены (за исключением не очень информативных данных на стр.113).

5. К недостаткам диссертации можно отнести практически полное отсутствие в работе данных рентгеновской дифракции. Это относится как к предыдущему замечанию, связанному с оценкой эффективности пилларирования, так и к оценке фазового и минералогического состава исходных образцов природных алюмосиликатов. Указывается, что использованы природные глины с различным содержанием монтмориллонита (от 15 до 95 % в зависимости от месторождения). Каков фазовый состав этих образцов? Было бы интересно сопоставить картину рентгеновской дифракции до и после пилларирования. Это могло бы дать возможность получить дополнительную информацию о происходящих в образцах процессах и о влиянии примесных фаз на ход пилларирования.

6. На стр. 101, рис. 2.5 и стр. 114, рис. 2.16 представлены микрофотографии пилларированных алюмосиликатов, но нет результатов электронной микроскопии исходных образцов. Сравнение микрофотографий позволило бы также сделать выводы об изменениях в текстурных характеристиках образцов и об эффективности пилларирования.

7. Результаты, представленные в разделе 2.2.3. диссертации, и озвученные в выводах о влиянии состава исходных глин на текстурные характеристики пилларированных материалов являются предсказуемыми, и, в принципе, не требовали доказательств. Очевидно, что образец, содержащий 95 % монтмориллонита, лучше подвергается пилларированию, чем образец с содержанием монтмориллонита 5 %. С другой стороны, поскольку фазовый

состав исходных образцов не приведен, то, скорее следует говорить о влиянии содержания монтмориллонита в исходных образцах на характеристики получаемого материала, чем о влиянии состава.

8. Вывод по работе, представленный в п. 2 Итогов работы и выводах отмечается, что “Впервые получен пилларированный слоистый алюмосиликат, содержащий преимущественно микропоры”, требует дополнительных пояснений.

9. Заключение автора, представленное в разделе 2.5, стр. 132, о том, что монтмориллонитовые глины можно рекомендовать для очистки сточных вод преимущественно от катионных красителей является очевидным и не требовал проведения экспериментов.

10. В том же разделе (2.5, стр. 131) представлены результаты исследования сорбционной способности исходных и пилларованных глин. Сорбционная способность обеих форм глин практически одинакова. Если мы имеем пилларированную структуру с частично заполненным межслоевым пространством столбчатыми структурами, то не должны ли мы наблюдать в этом случае снижение сорбционной способности таких образцов относительно исходных не модифицированных форм?

11. В главе 5 представлены результаты исследования свойств цеолитов, модифицированных металлическими наночастицами, полученными в обратно-мицеллярных дисперсиях. Чем обусловлен выбор такого относительно сложного метода для получения наночастиц? Что происходит с используемыми в ходе синтеза ПАВами и реагентами после осаждения обратно-мицеллярных дисперсий на цеолитную подложку и не оказывают ли они впоследствии влияния на свойства получаемых материалов, в частности, на сорбционную способность по отношению к аргону?

12. На стр. 304, рис. 5.15 представлено изображение образца цеолита, модифицированного наночастицами серебра, полученное методом просвечивающей микроскопии. В тексте указано, что наблюдается равномерное распределение частиц на поверхности адсорбента, при этом

средний размер частиц составляет 1-3 нм. Качество представленного изображения не позволяет увидеть ни поверхности адсорбента, ни тем более оценить размер частиц и равномерность их распределения. Для получения более качественного изображения и оценки распределения металлических наночастиц следовало провести исследования методом сканирующей электронной микроскопии в режиме обратно рассеянных электронов (BSE).

13. Вывод о том, что повышенная сорбционная способность по отношению к аргону у цеолитов, модифицированных наночастицами металлов, обусловлен экранированием активных центров адсорбции кислорода (глава 5 и пункт 10 Итогов работы и выводов) ничем не подкреплен, так как в работе отсутствуют какие-либо результаты исследования распределения активных центров на поверхности исследуемых образцов.

Приведенные замечания не снижают общей положительной оценки диссертационной работы Т.В. Коньковой. Диссертация представляет собой завершенную научно-квалификационную работу, в которой решена крупная научная проблема, связанная с разработкой физико-химических и технологических основ получения, модифицирования и применения наноструктурированных пористых материалов на основе оксидов алюминия и кремния с функциональными свойствами катализаторов и адсорбентов для очистки и разделения жидких и газовых сред.

**Апробация работы и публикации**. Материалы диссертации прошли необходимую апробацию. Результаты диссертационной работы Т.В. Коньковой опубликованы в 105 статьях, в том числе в 38 статьях в рецензируемых журналах, входящих в список изданий, рекомендуемых ВАК для защиты диссертаций, 18 публикаций входят в международные научные базы Scopus и Web of Science. Автором диссертации получено 2 патента, написано 3 учебных пособия. Результаты диссертации были представлены на большом количестве научных конференций.

Содержание автореферата полностью отражает содержание диссертационной работы.

Диссертационная работа Коньковой Татьяны Владимировны “Получение и модифицирование пористых наноструктурированных материалов на основе оксидов алюминия и кремния с функциональными свойствами сорбентов и катализаторов”, удовлетворяет требованиям, предъявляемым к докторским диссертациям в «Положении о порядке присуждения ученых степеней», утвержденном постановлением Правительства Российской Федерации № 842 от 24 сентября 2013 г. (раздел II, пункты 9-14), а ее автор Конькова Татьяна Владимировна заслуживает присуждения ученой степени доктора технических наук по специальности 05.17.01 – технология неорганических веществ.

Официальный оппонент
ведущий научный сотрудник
Федерального государственного бюджетного
учреждения науки Ордена Трудового Красного
Знамени Института химии силикатов
им. И.В. Гребенщикова Российской академии наук

доктор химических наук (специальность 02.00.04-
физическая химия)

Голубева Ольга Юрьевна_____

17.09.2018

Почтовый адрес: 199034, Санкт-Петербург, наб. Макарова, д.2
Телефон: (812)325-21-11
E-mail: olga_isc@mail.ru

Подпись Голубевой О.Ю.
удостоверяю

Заведующая отделом кадров

О.В. Круглова