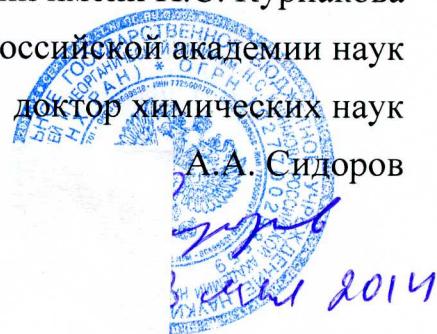


«УТВЕРЖДАЮ»

Заместитель директора Федерального государственного
бюджетного учреждения науки
Института общей и неорганической химии имени Н.С. Курнакова

Российской академии наук
доктор химических наук
А.А. Сидоров



Отзыв

ведущей организации – ФГБУН Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова Российской академии наук (ИОНХ РАН) на диссертационную работу и автореферат диссертации Мостовой Ульяны Леонидовны на тему «Синтез и основные коллоидно-химические свойства золей кислородсодержащих соединений кобальта», представленную на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.11 – Коллоидная химия

Исследования в области нанотехнологий – синтеза и применения наноразмерных объектов – в последние годы являются одним из наиболее интенсивно развивающихся научных направлений. Это связано не только с тем, что наночастицы проявляют уникальные свойства, но и с тем, что использование наносистем позволяет более эффективно решать традиционные технологические задачи. Представленная диссертация посвящена разработке способов синтеза золей (водных дисперсий наночастиц) кислородсодержащих соединений кобальта, пригодных для получения наноструктурированных катализаторов $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{Al}_2\text{O}_3$. Актуальность этой работы определяется тем, что разработанные в ее рамках научные основы получения коллоидных растворов представляют интерес для развития технологий приготовления катализаторов, сенсоров, оптических и магнитных материалов нового поколения.

Научную новизну диссертационной работы выражают следующие впервые установленные факты и положения: диссертантом разработан оригинальный способ синтеза, позволяющий получать агрегативно устойчивые водные дисперсии наночастиц Co_3O_4 , пригодные для получения нанесенных катализаторов. Установлен характер влияния условий синтеза золь на химический состав, форму и размер наночастиц.

Впервые получен комплекс данных об основных коллоидно-химических свойствах золь кислородсодержащих соединений кобальта:

– интервал рН дисперсионной среды, в котором золи обладают агрегативной устойчивостью, составляет 4,0–8,5 единиц;

– определены знак и величина электрокинетического потенциала синтезированных систем, установлено влияние условий синтеза на величины электрокинетического потенциала и порога быстрой коагуляции;

– на основании полученных экспериментальных данных определены сложные константы Гамакера для взаимодействия между частицами золь, а также для взаимодействия частиц золь с поверхностью $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$. С использованием классической теории ДЛФО проведена оценка агрегативной устойчивости синтезированных золь, и оценка возможности протекания коагуляции частиц на поверхности $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, с последующей экспериментальной проверкой.

Теоретическая и практическая значимость работы заключается в том, что в диссертации разработан способ синтеза стабильных золь кислородсодержащих соединений кобальта, позволяющий получать системы с воспроизводимыми свойствами. Определены основные коллоидно-химические свойства золь, необходимые для управляемого получения нанесенных катализаторов. Продемонстрирована возможность прогнозирования формирования нанесенных слоев на основании расчетов по теории ДЛФО. Экспериментально подтверждено, что полученный образец нанесенного катализатора $\text{Co}_3\text{O}_4/\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ проявляет высокую каталитическую активность в реакции полного окисления монооксида углерода.

Диссертация построена по традиционной схеме и состоит из пяти глав. Работа изложена на 152 страницах, содержит 78 рисунка и 20 таблиц, список литературы из 182 позиций.

Первая глава посвящена аналитическому обзору литературных данных. Автор рассматривает большое количество работ, опубликованных как в отечественной, так и в иностранной литературе. Можно констатировать, что автор хорошо ориентируется в современном состоянии рассматриваемой проблемы. Рассмотрены основные области применения и способы получения кислородсодержащих соединений кобальта. Рассмотрена возможность прогнозирования получения нанесенных катализаторов на основе теории ДЛФО, а также оценок скорости нанесения активного компонента при получении катализаторов различными способами.

Во второй главе подробно описаны характеристики исходных материалов и методики определения физико-химических и коллоидно-химических свойств исследуемых гидрозолей и получаемых образцов катализаторов.

Третья глава посвящена разработке различных методик синтеза золей кислородсодержащих соединений кобальта, приведены результаты определения коллоидно-химических свойств золей. Принципиальное различие предложенных методик синтеза заключается в выборе окисляющего агента, температуре проведения синтеза и наличия стадии удаления избыточного количества электролита из дисперсионной среды. Автором определены такие характеристики золей как форма и размер частиц, состав и концентрация дисперсной фазы, состав и ионная сила дисперсионной среды, знак и величина электрокинетического потенциала частиц, а также величина порога быстрой коагуляции в присутствии индифферентного электролита. С помощью классической теории ДЛФО проведена количественная оценка агрегативной устойчивости синтезированных золей. Необходимые для расчетов значения сложной константы Гамакера были рассчитаны на основании полученных автором

экспериментальных данных. Следует отметить, что полученные результаты хорошо согласуются с экспериментальными данными об агрегативной устойчивости исследуемых золей.

В четвертой главе проведен выбор режима термообработки полученных систем. На основании данных термического и рентгенофазового анализа порошков, полученных сушкой золей и их дальнейшей термообработкой при различных температурах, был выбран режим, включающий в себя стадию сушки при 110 °С в течение 8 часов и термообработку при 600 °С (1 час).

Пятая глава посвящена получению нанесенных катализаторов. На начальном этапе проведена оценка вероятности гетероадагуляции частиц используемых золей на поверхности носителя. Диссертантом рассчитаны потенциальные кривые парного взаимодействия частиц дисперсной фазы гидрозолей с поверхностью носителя и сделаны прогнозы относительно возможности протекания гетероадагуляции частиц золей (1) с поверхностью носителя и (2) со слоем из частиц золя, сформировавшемся на носителе при ее контакте с золем. Таким образом, автор не ограничивается рассмотрением нанесения одного функционального слоя, но и делает прогнозы относительно возможности нанесения полислоев дисперсной фазы.

Завершающий этап работы посвящен получению нанесенных катализаторов с использованием синтезированных золей. Автором предложено два способа получения катализаторов. Первый способ основан на приведении носителя в контакт с золем на фиксированное время. Показано, что при получении катализаторов данным способом удалось получить образцы с концентрацией нанесенного слоя не более 0,04 мас. %.

Для интенсификации процесса нанесения диссертантом использован способ, заключающийся в пропускании золя через неподвижный слой носителя. В соответствии с известными модельными представлениям автором рассчитаны теоретические значения скорости нанесения частиц на носитель и содержания активного компонента, и получено несколько

экспериментальных образцов. Показано, что результаты экспериментов хорошо согласуются с рассчитанными значениями.

Выводы из диссертационной работы включают 4 позиции, достаточно полно отражающие ее теоретическое и прикладное значение.

В качестве достоинств диссертации следует отметить стремление автора разобраться в физическом смысле процессов, которые лежат в основе получения зольей кислородсодержащих соединений кобальта, определить взаимосвязь между коллоидно-химическими свойствами используемых зольей, условиями формирования слоев и характеристиками полученных образцов катализаторов.

Вопросы и замечания, которые возникли при анализе диссертации и автореферата:

1. В обзоре литературы не приведены сведения о разработанном в ИОНХ РАН одностадийном методе синтеза наночастиц Co_3O_4 , основанном на использовании гидротермально-ультразвуковой обработки.
2. В диссертации не обсуждается механизм образования Co_3O_4 при действии пероксида водорода на гидроксид кобальта(II). Могут ли формироваться в качестве промежуточных продуктов (в том числе на поверхности твердой фазы) пероксокомплексы кобальта?
3. Наночастицы Co_3O_4 , показанные на рис. 3.34, скорее всего не являются кубическими, а представляют собой плоские пластины, то есть являются анизотропными.
4. Для зольей, полученных по методике 3, следовало бы дополнительно определить средний размер частиц на основании имеющихся в работе данных рентгеновской дифракции.
5. Равномерность распределения наночастиц оксида кобальта по поверхности носителя (оксида алюминия) следовало проанализировать при помощи растровой электронной микроскопии и рентгеноспектрального микроанализа.

Указанные замечания не носят принципиального характера и не влияют на общую положительную оценку работы.

Достоверность научных положений, выводов, прогнозов и рекомендаций, приведенных в диссертации Мостовой Ульяны Леонидовны подтверждается применением комплекса современных взаимодополняющих методов исследования, хорошей воспроизводимостью экспериментальных результатов и их статистической обработкой.

Работа прошла апробацию на международных и отечественных конференциях; в частности, основные результаты работы докладывались на Четвёртой Всероссийской конференции «Химия поверхности и нанотехнология» (Санкт-Петербург, 2009); XXI и XXII Всероссийских совещаниях по температуроустойчивым функциональным покрытиям (Санкт-Петербург, 2010, 2012); Всеукраинской конференции с международным участием «Актуальные проблемы химии и физики поверхности» (Киев, 2011); XIX Менделеевском съезде по общей и прикладной химии (Волгоград, 2011); Международной конференции по химической технологии ХТ'12 (Москва, 2012); XIV Международной научно-технической конференции «Наукоемкие химические технологии 2012» (Тула, 2012); Второй конференции стран СНГ: Золь-гель синтез и исследование неорганических соединений, гибридных функциональных материалов и дисперсных систем «Золь-гель 2012» (Севастополь, 2012); The 44th IUPAC World Chemistry Congress. Material Science (Стамбул, 2013). Всего по результатам работы опубликовано 12 печатных работ, из них 2 статьи в журналах, рекомендованных ВАК. Научные публикации достаточно полно отражают основное содержание диссертации. Общие выводы по результатам работы обоснованы, полностью соответствуют ее целям и положениям, выносимым на защиту. Диссертационная работа хорошо структурирована и иллюстрирована, ее оформление соответствует требованиям ВАК при Минобрнауки РФ.

Автореферат работы адекватно отражает ее основное содержание, научную новизну, практическую значимость, выводы и другие ключевые моменты. Сочетание тематики диссертации, формулировок ее целей, научной новизны, областей приложения результатов, используемых методов и ее общей направленности на разработку способов синтеза зольей кислородсодержащих соединений кобальта подтверждают соответствие диссертации формуле и области исследования паспорта специальности, по которой работа представлена к защите – 02.00.11 – коллоидная химия.

Полученный экспериментальный материал и теоретическое рассмотрение вопросов прогнозирования получения слоев, получаемых на основе зольей оксидов металлов, может быть использован в учебном процессе в высших учебных заведениях, а также в практической работе в организациях, синтезирующих водные дисперсии наночастиц (в том числе золи); получающих функциональные покрытия на поверхности различных носителей; получающих мембранные керамические элементы.

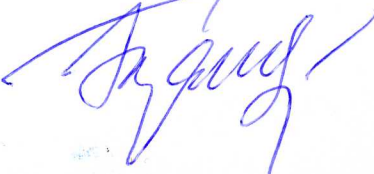
Результаты работы могут быть рекомендованы для использования в фундаментальных проектах и в прикладных работах таких организаций как Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова; Московский государственный университет тонких химических технологий им. М.В. Ломоносова; Санкт-Петербургский государственный технологический институт (технический университет); Санкт-Петербургский государственный университет; Национальный исследовательский Томский государственный университет; Российский государственный университет нефти и газа им. И.М. Губкина; Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН; Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева РАН; Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН.

Считаем, что представленная диссертационная работа У.Л. Мостовой «Синтез и основные коллоидно-химические свойства зольей кислородсодержащих соединений кобальта», представляет собой

законченную научно-квалификационную работу, по своей актуальности, научной новизне, достоверности и практическому значению соответствует требованиям п. 9 «Положения о порядке присуждения ученых степеней» (утверждено Постановлением Правительства РФ от 24.09.2013 № 842), а ее автор – Ульяна Леонидовна Мостовая – заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.11 – коллоидная химия.

Отзыв ведущей организации подготовлен д.х.н., зав. лаб. методов получения и диагностики наноматериалов Ивановым В.К, рассмотрен и утвержден на заседании расширенного семинара лаборатории методов получения и диагностики наноматериалов, протокол №5 от 16 мая 2014 г.

Председатель семинара  д.х.н. В.К. Иванов

Секретарь  к.х.н. А.Е. Баранчиков

Подпись руки тов.

УДОСТОВЕРЯЮ

Зав. канцелярией ИОНХ РАН

