

ОТЗЫВ ОФИЦИАЛЬНОГО ОППОНЕНТА

на диссертационную работу Мостовой Ульяны Леонидовны «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

Диссертационная работа У.Л. Мостовой относится к важному направлению исследований в коллоидной химии, в задачи которого входит разработка способов синтеза золей кислородсодержащих соединений кобальта, пригодных для получения катализаторов $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{Al}_2\text{O}_3$.

Разработка способов синтеза агрегативно устойчивых золей кислородсодержащих соединений кобальта открывает широкие возможности для использования данного продукта в различных отраслях промышленности – технологии катализаторов, сенсоров, оптических и магнитных материалов нового поколения. К настоящему времени подобные разработки сдерживаются отсутствием доступных для воспроизведения и дальнейшего масштабирования методик синтеза золей, а также отсутствием данных об основных закономерностях использования золей переходных металлов. Поэтому синтез золей кислородсодержащих соединений кобальта и исследование их коллоидно-химических свойств является **актуальной задачей** и перспективным направлением исследований, как с научной, так и с практической точки зрения.

Поставленная цель работы успешно достигнута путем решения взаимосвязанных задач: разработка основных стадий синтеза агрегативно устойчивых золей, получение комплекса данных об основных коллоидно-химических свойствах полученных систем, оценка возможности адагуляции частиц золей на поверхности макропористого носителя, получение образцов нанесенных катализаторов и проведение каталитических испытаний.

Работа У.Л. Мостовой отличается несомненной **научной новизной**; к наиболее значимым научным выводам и результатам можно отнести следующие:

Разработан оригинальный способ синтеза, позволяющий получать агрегативно устойчивые водные дисперсии наночастиц (золи) Co_3O_4 , пригодные для получения нанесенных катализаторов. Установлен характер влияния различных условий синтеза зольей на химический состав, форму и размер наночастиц.

Впервые получен комплекс данных об основных коллоидно-химических свойствах синтезированных зольей:

– 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 величину электрокинетического потенциала и порога быстрой коагуляции;

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

Теоретическая и практическая значимость работы заключается в следующих положениях:

Разработан способ синтеза зольей кислородсодержащих соединений кобальта, позволяющий получать системы с воспроизводимыми свойствами. Определены основные коллоидно-химические свойства, 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 CO .

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

Первая глава посвящена аналитическому обзору литературных данных. Рассмотрены основные области применения и способы получения кислородсодержащих соединений кобальта. Рассмотрена возможность прогнозирования формирования слоя при получении нанесенных катализаторов на основе теории ДЛФО, скорости нанесения активного компонента при получении катализаторов различными способами.

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

Третья глава посвящена описанию предложенных способов синтеза зольей кислородсодержащих соединений кобальта, приведены результаты определения основных коллоидно-химических свойств зольей. Принципиальное отличие методик синтеза заключается в выборе окисляющего агента, температуре проведения синтеза и наличия стадии удаления избыточного количества электролита из дисперсионной среды. Автором подобраны условия получения устойчивых зольей по различным методикам, определены такие характеристики зольей, 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, интервалы величин pH , в которых золи обладают агрегативной устойчивостью. С помощью классической теории ДЛФО проведена количественная оценка агрегативной устойчивости синтезированных зольей. Необходимые для расчетов значения сложной

константы Гамакера были рассчитаны на основании полученных автором экспериментальных данных.

В четвёртой главе описывается выбор режима термообработки полученных систем. Автором проведен дериватографический и рентгенофазовый анализ порошков, полученных сушкой золь и их дальнейшей термообработкой при различных температурах, и 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 золь на поверхности носителя. Автором диссертации были рассчитаны потенциальные кривые парного взаимодействия частиц дисперсной фазы гидрозоль с поверхностью носителя и сделаны выводы относительно возможности протекания гетероадагуляции частиц золь с поверхностью носителя, со слоем из частиц золь, сформировавшемся на носителе при ее контакте с золь.

Следующий этап работы был посвящен получению нанесенных катализаторов с использованием синтезированных золь. В работе предложено два способа получения катализаторов. Первый способ аналогичен методу пропитки и основан на приведении носителя в контакт с золь 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, был предложен способ, заключающийся в пропускании золь через неподвижный слой носителя. В соответствии ячеечной моделью Хаппеля и математическим аппаратом, предложенным Elimelech, автором были рассчитаны теоретические значения скорости нанесения частиц на носитель и содержания активного компонента, и получено несколько экспериментальных образцов. Показано,

что рассчитанные теоретические значения, хорошо согласуются с результатами экспериментов.

Выводы из диссертационной работы включают 4 пункта, полно отражающих ее теоретическое и прикладное значение.

В качестве **вопросов и замечаний** можно отметить следующее:

1. При синтезе зольей кислородсодержащих соединений кобальта, первой стадией была стадия получения $\text{Co}(\text{OH})_2$ путем гидролиза нитрата кобальта в водном растворе аммиака при различных мольных соотношениях $[\text{OH}^-]/[\text{Co}^{2+}]$. В реакции всегда был избыток раствора аммиака, в этом случае на поверхности агрегата потенциалопределяющими должны быть ионы OH^- , соответственно отрицательные значения электрокинетического потенциала. Однако, при обсуждении результатов автор утверждает, что потенциалопределяющими ионами частиц зольей являются ионы Co^{2+} , в связи с этим было бы целесообразно обсуждение строения частицы на всех стадиях получения зольей Co_3O_4 .

2. Непонятно почему в дисперсионной среде существует остаточное количество ионов Co^{2+} .

3. В диссертации на с. 100 в таблице 3.5 приведены значения сложной константы Гамакера для полученных систем, которые изменяются на два порядка в ряду «Co1-Co4». Этот результат в работе не обсуждается. Однако, известно, что для лиофобных зольей значения $A^* > 10^{-19}$ кДж. Если уменьшаются значения A^* до значения 10^{-21} кДж, то, по-видимому, изменяется взаимодействие между фазой и дисперсионной средой.

Следует отметить, что высказанные замечания не влияют на общую высокую оценку работы.

Достоверность научных положений, выводов, прогнозов и рекомендаций, приведенных в диссертации Мостовой Ульяны Леонидовны не вызывает сомнений. Результаты экспериментов получены с применением современных методов исследования и анализа результатов, хорошей

воспроизводимостью результатов экспериментов. Научные положения и выводы, сформулированные автором, теоретически обоснованы.

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 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 соответствуют п.1. Поверхностные силы, устойчивость коллоидных систем, смачивание и адсорбция, п.6. Коллоидно-химические принципы создания нанокompозитов

и наноструктурированных систем, п.8. Электрокинетические явления в дисперсных системах паспорта специальности, по которой работа представлена к защите – 02.00.11 – коллоидная химия.

Считаю, что диссертационная работа является завершенной научно-квалификационной работой, по своей актуальности, научной новизне, достоверности и практическому значению соответствует требованиям п. 9 «Положения о порядке присуждения ученых степеней» (в ред. Постановления 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.

доктор химических наук, профессор
профессор кафедры коллоидной химии
Московского государственного
университета тонких химических
технологий имени М.В. Ломоносова

Симакова Галина Александровна

Подпись Г. А. Симаковой

УДОСТОВЕРЯЮ

Ученый секретарь
МИТХТ им. М.В. Ломоносова

