

ОТЗЫВ

Официального оппонента о диссертационной работе

Нестройной Ольги Владимировны

Синтез и свойства слоистых двойных гидроксидов, содержащих в структуре элементы триады железа,

представленной к защите на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.1. Неорганическая химия

Получение синтетических глинистых минералов с хорошо продуманным составом и структурой обеспечивает возможности создания передовых функциональных материалов для новых применений или исследований, требующих однородных и четко определенных образцов. Перспективными с практической и научной точки зрения являются слоистые двойные гидроксиды (СДГ), также известные как анионные глины или гидроталькитоподобные материалы, представляющие собой большое семейство 2D-материалов, состоящих из положительно заряженных пластинок гидроксидов, в пространства между которыми интеркалированы отрицательно заряженные анионы. Природа катионов слоя может варьироваться в широких пределах, а природа межслойного аниона может быть представлена органическими и неорганическими анионами, полиметаллатами, простыми анионными координационными соединениями и т. д. СДГ могут быть синтезированы прямыми и косвенными методами, такими как соосаждение, гидротермальный рост, золь-гель синтез, мягкая химия, электрохимический синтез, анионный обмен и др. Для индуцирования новых структурных особенностей и корректировки физико-химических характеристик СДГ требуется решение проблемы разработки перестраиваемых стратегий синтеза. Это может открыть новые пути и области применения СДГ. Основной целью диссертационной работы Нестройной О.В. являлся синтез новых представителей класса СДГ и определение закономерностей изменения физико-химических свойств слоистых двойных гидроксидов при замещении в структуре гидроталькита трехзарядного иона алюминия на трехзарядный ион никеля, либо одновременной замене двухзарядного иона магния и трехзарядного иона алюминия на двухзарядный ион кобальта и трехзарядный ион железа. Важной задачей, решаемой в диссертации, является поиск возможных путей использования новых свойств разработанных двойных слоистых гидроксидов для получения функциональных материалов. Тема диссертационной работы является актуальной. Она выполнена на кафедре общей химии НИУ «БелГУ» при финансовой поддержке РФФИ (№18-29-12103-МК «Создание магнитных регенерируемых сорбционноактивных материалов на основе гидроталькитоподобных соединений») и в рамках совместной программы Министерства науки и высшего образования РФ и Германской службы академических обменов (DAAD) «Михаил Ломоносов» (грант «Стабилизация Ni(III) в структуре слоистых двойных гидроксидов. Каталитические свойства слоистых двойных гидроксидов, содержащих Ni(III) и /или продуктов их термической обработки»).

Диссертация Нестройной О.В. построена в классическом стиле. Она состоит из глав Введение, Обзор литературы, Экспериментальная часть, Результаты и их обсуждение, Заключение, содержит Списки использованной литературы и условных обозначений. Объем рукописи – 172 страницы, включая 67 рисунков и 22 таблицы, список литературы из 276 наименований. Отмечу, что диссертация хорошо оформлена и содержит минимальное количество опечаток. Поэтому претензий по данному вопросу нет.

Глава Обзор литературы (29 страниц содержательного текста) содержит критический анализ результатов в основном, опубликованных в статьях за последние 10 лет, в области разработки методов синтеза и изучения физико-химических и структурных особенностей СДГ, а также некоторые аспекты практического применения данных материалов. В результате анализа литературных данных поставлены вопросы, лежащие в основу диссертации: поиск путей синтеза слоистых гидроксидов, содержащих одновременно

катионы железа и кобальта, и как условия синтеза влияют на свойства синтезированных СДГ, в особенности – магнитные? - Возможно ли получение слоистых двойных гидроксидов, содержащих в своей структуре трехзарядные ионы никеля, и каковы свойства таких соединений.

Глава Экспериментальная часть (14 страниц содержательного текста) включает 2 раздела. Раздел Методы синтеза слоистых гидроксидов содержит описание особенностей синтеза СДГ методом соосаждения при переменном pH, а также комбинированным методом соосаждения с последующей гидротермальной или микроволново-гидротермальной обработкой. Раздел Физико-химические методы анализа СДГ, описывает методы, использованные автором диссертации, такие, как рентгенофазовый анализ, и высокотемпературный РФА, синхронный термический анализ, просвечивающую электронную микроскопию, сканирующую электронную микроскопию высокого разрешения, энергодисперсионный анализ, рентгеновскую фотоэлектронную спектроскопию, метод температурно-программированного восстановления, низкотемпературную адсорбцию азота, FTIR и in situ DRIFT спектроскопию. Кислотно-основные свойства поверхности образцов изучали методом температурно-программированной десорбции углекислого газа, Каталитические тесты проводили непрерывно при атмосферном давлении и температуре 250-350°C. Проведено изучение сорбционной способности кобальт-железных магнитных материалов по отношению к органическим красителям.

Глава обсуждение результатов (84 страницы содержательного текста) содержит анализ полученных в процессе синтеза СДГ и их испытания в качестве функциональных материалов. При этом глава содержит два раздела, каждый из которых посвящен описанию особенностей синтеза, структуры, состава, физико-химических превращений полученных СДГ.

Образцы СДГ различных составов $Mg_6(Al+Ni)_2(OH)_{16}(CO_3) \cdot nH_2O$ и $(Mg+Co)_6(Al+Fe)_2(OH)_{16}(NO_3) \cdot nH_2O$ были синтезированы с использованием методов соосаждения при переменном pH, гидротермальной обработки и микроволново-гидротермальной обработки.

Раздел, посвященный СДГ, модифицированным катионами никеля, должен был ответить на вопрос: сохранится ли структура СДГ при введении в структуру кристаллической решетки гидротальцита комбинации различных металлов и будут ли устойчивыми металлы в степени окисления +3 в конечном продукте синтеза. Для перевода катионов никеля в степень окисления +3 в реакционную систему вводили окислитель – гипохлорит натрия. Такой подход позволил впервые получить магний-никель-алюминиевые слоистые двойные гидроксиды со структурой гидротальцита, в которых часть катионов никеля имеет заряд 3+. При этом до 25% катионов алюминия в структуре гидротальцита могут быть заменены на трехзарядные катионы никеля с сохранением кристалличности образцов. Термическая деструкция таких гидроксидов протекает по типичной для СДГ схеме в два этапа – дегидратации и дегидроксилирования металл-гидроксидных слоев одновременно с удалением термически разлагаемых анионов из межслоевого пространства. При нагревании никель восстанавливается до состояния 2+. При проведении циклов дегидратации- регидратации установлено, что после прокаливания на воздухе до 500°C слоистая структура восстанавливается после регидратации, однако никель при этом приобретает и сохраняет заряд 2+. Проведена оценка перспективности использования никельсодержащих СДГ в качестве прекурсоров катализаторов гидрирования диоксида углерода водородом с образованием метана, которая показала, что катализатор, полученный восстановлением водородом образца Mg/AlNi-25 при 800 °C, проявляет максимальную селективность по метану, равную 99,5%, при конверсии CO₂ 70%. Наиболее окристаллизованные СДГ получены путем гидротермального синтеза (120 °C). Данный метод обеспечивает оптимальные скорость процесса и время кристаллизации для образования кристаллов с низкой дефектностью.

В разделе, посвященном описанию свойств и эволюции структуры материалов $(\text{Mg}+\text{Co})_6(\text{Al}+\text{Fe})_2(\text{OH})_{16}(\text{NO}_3) \cdot n\text{H}_2\text{O}$, полученных различными методами, методами высокотемпературного рентгенофазового анализа и ТГ-ДТА отмечено, что вне зависимости от метода синтеза формируются образцы с пониженной кристалличностью, содержащие фазу CoFe_2O_4 , обладающую магнитными свойствами. Для слоистых гидроксидов состава MgCo/AlFe , определены параметры кристаллической решетки. Методом термопрограммированного восстановления в потоке H_2/Ar (5:95) с температурным интервалом $10^\circ\text{C}/\text{мин}$ показано, что при температуре более 300°C происходит полная деструкция слоистой структуры, после чего начинают образовываться смешанные оксиды и шпинели типа, а полное восстановление кобальта и железа, входящих в структуру СДГ, происходит при температурах выше 900°C . Проведены испытания $(\text{Mg}+\text{Co})_6(\text{Al}+\text{Fe})_2(\text{OH})_{16}(\text{NO}_3) \cdot n\text{H}_2\text{O}$ -СДГ в качестве магнитных сорбентов. Охарактеризованы их сорбционные свойства по отношению к анионному красителю Конго красный. Максимальным значением скорости адсорбции обладает образец СДГ с наибольшим содержанием катионов кобальта и железа, синтезированный гидротермальным методом, что, вероятно, связано с высокой кристалличностью образцов СДГ, получаемых данным методом.

Анализируя представленные в главе «Обсуждение результатов» диссертации О.В.Нестройной пути синтеза СДГ, структурные особенности синтезированных двойных гидроксидов состава $\text{Mg}_6(\text{Al}+\text{Ni})_2(\text{OH})_{16}(\text{CO}_3) \cdot n\text{H}_2\text{O}$ и $(\text{Mg}+\text{Co})_6(\text{Al}+\text{Fe})_2(\text{OH})_{16}(\text{NO}_3) \cdot n\text{H}_2\text{O}$, а также проведенное изучение возможности их использования в качестве функциональных материалов, оппонент заключает, что О.В. Нестройной решена важная научная задача в области разработки новых подходов для синтеза слоистых двойных гидроксидов, содержащих в составе ион никеля в степени окисления +3 и разработаны новые стратегии перестраиваемого синтеза содержащих ионы железа и кобальта СДГ, обладающих магнитными свойствами. Установленные закономерности и особенности влияния состава и строения СДГ на их свойства имеют существенное значение для развития новых представлений неорганической химии о возможности управления структурой и свойствами слоистых двойных гидроксидов. Диссертация Нестройной О.В. имеет необходимые для кандидатской диссертации качества – она обладает внутренним единством, научной новизной, теоретической и практической значимостью.

Научная новизна работы заключается в том, что О.В.Нестройной впервые синтезированы тремя различными методами и охарактеризованы слоистые двойные гидроксиды состава $\text{Mg}_6(\text{Al}+\text{Ni})_2(\text{OH})_{16}(\text{CO}_3) \cdot n\text{H}_2\text{O}$. Методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии подтверждено значение степени окисления никеля в синтезированных образцах, равное +3. Установлены параметры кристаллической ячейки, поведение при термической обработке, способность к восстановлению слоистой структуры после цикла дегидратации-регидратации. Изучена способность никеля к восстановлению из структуры СДГ в потоке водорода. Впервые синтезированы тремя различными методами и охарактеризованы слоистые двойные гидроксиды состава $(\text{Mg}+\text{Co})_6(\text{Al}+\text{Fe})_2(\text{OH})_{16}(\text{NO}_3) \cdot n\text{H}_2\text{O}$. Установлены фазовый состав, параметры кристаллической ячейки СДГ, поведение при термической обработке, способность к восстановлению слоистой структуры после цикла дегидратации-регидратации. Охарактеризованы магнитные свойства и адсорбционная активность образцов по отношению к анионному красителю.

Теоретическая значимость результатов работы определяется тем, что определены условия синтеза, приводящие к формированию и стабилизации иона никеля в степени окисления +3 в структуре двойных слоистых гидроксидов, что расширяет знания о химических превращениях иона никеля в сложных системах.

Практическая значимость работы заключается в разработке методик и выборе оптимальных методов и условий для получения новых перспективных материалов, способных выступать в качестве магнитных сорбентов и прекурсоров катализаторов.

В целом содержание диссертации Нестройной О.В. соответствует паспорту специальности 1.4.1. Неорганическая химия в разделе 5. Взаимосвязь между составом, строением и свойствами неорганических соединений. Неорганические наноструктурированные материалы.

Достоверность результатов, степень обоснованности научных положений и выводов диссертации О.В.Нестройной обеспечены воспроизводимостью экспериментальных данных, полученных с применением современных физико-химических методов исследования; согласованностью закономерностей и выводов, сформулированных на основе анализа экспериментальных и расчетных данных, как между собой, так и с данными из современных литературных источников.

По теме диссертации опубликовано 18 научных работ, в том числе 8 статей в изданиях, рекомендованных ВАК РФ и индексируемых в базах данных Scopus и Web of Science, 10 тезисов и материалов конференций. Содержание автореферата и публикаций соответствует содержанию диссертации.

При чтении диссертации у официального оппонента возникло несколько вопросов и замечаний по содержанию работы.

1. Название диссертации Нестройной О.В. «Синтез и свойства слоистых двойных гидроксидов, содержащих в структуре элементы триады железа», в тоже время значительная доля работы посвящена изучению термически обработанных образцов, которые не являются слоистыми двойными гидроксидами. Поэтому, более точным, отражающим существо работы, было бы название «Синтез и свойства слоистых двойных гидроксидов и продуктов их термического разложения, содержащих в структуре элементы триады железа».

2. Автор ставит задачу исследовать каталитическую активность СДГ, однако на основе литературных данных, изначально можно было ожидать, что каталитическая активность $Mg_6(Al+Ni)_2(OH)_{16}(CO_3) \cdot mH_2O$ в реакции метанирования CO_2 будет низкой и для этих целей используются металлические или оксидные катализаторы.

3. Полученные в работе данные показывают, что катализатор на основе прокаленного СДГ проявляет высокую эффективность в процессе перевода CO_2 в метан. Вместе с тем, не проведено сравнение эффективности данного катализатора с существующими, в том числе используемыми в промышленности, также высокоэффективными для процессов такого типа.

4. Анализ литературы показывает, что прокаливание гидроталькитов Mg/Al при температурах выше $500^\circ C$ дает смесь MgO и $MgAl_2O_4$. Как эти фазы, возможно образующиеся при прокаливании $Mg_6(Al+Ni)_2(OH)_{16}(CO_3) \cdot mH_2O$, влияют на каталитическую активность продукта?

5. При синтезе СДГ с различной концентрацией катионов никеля +3, в качестве окислителя в систему вводили NaOCl в количестве 1,5-кратного молярного избытка относительно количества катионов никеля. В результате в системе образовывался значительное количество анионов Cl⁻ и непрореагировавших ClO⁻, которые могли быть включены в межслоевое пространство СДГ. Однако о судьбе этих ионов и их роли в формировании структуры СДГ автор ничего не говорит.

6. На снимках электронной просвечивающей микроскопии в диссертации и в автореферате мы видим как отдельные эксфолиированные отдельные шестигранные пластинки $Mg_6(Al+Ni)_2(OH)_{16}(CO_3) \cdot mH_2O$, а также профили слоистых структур. Однако, автор не уточнила, в каких условиях получались эксфолиированные частицы при измерениях на электронном микроскопе, приводящие к расшелушиванию слоистых глин.

7. Автор изучила эволюцию свойств $(Mg+Co)_6(Al+Fe)_2(OH)_{16}(NO_3) \cdot mH_2O$, в процессе термопрограммируемого восстановления. При этом, как показано в диссертации, в структуре материала формируются наноразмерные частицы кобальта и железа или кобальта и магнетита. Эти материалы априори обладают более высокими магнитными

характеристиками, чем их СДГ прекурсоры. Такие объекты могли бы представлять больший интерес для создания магнитных адсорбентов, однако, автор на это не обратила внимания.

Заданные вопросы и сделанные замечания не носят принципиального характера и не влияют на основные положения диссертации.

Считаю, что диссертация Нестройной Ольги Владимировны «Синтез и свойства слоистых двойных гидроксидов, содержащих в структуре элементы триады железа», является законченной научно-квалификационной работой, в которой решена важная научная задача – разработаны научные основы и создана материаловедческая база получения слоистых двойных гидроксидов и продуктов их термического разложения, содержащих в структуре элементы триады железа в качестве функциональных материалов: катализаторов, магнитных адсорбентов. Диссертация удовлетворяет требованиям п.п.9-14 Положения о присуждении ученых степеней и утвержденным Постановлением Правительства РФ №842 от 24 сентября 2013 г., предъявляемым ВАК РФ к кандидатским диссертациям, а ее автор Нестройная Ольга Владимировна заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.1 неорганическая химия.

Официальный оппонент

Агафонов Александр Викторович

Доктор химических наук (02.00.01-неорганическая химия, 02.00.04-физическая химия), заведующий научно-исследовательским отделом «Научные и технологические основы получения функциональных материалов и нанокompозитов», Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института химии растворов им. Г.А.Крестова РАН, г.Иваново, ул. Академическая, д1. Тел. +7(4932) 351859, E-mail:ava@isc-ras.ru

Подлинность подписи д.х.н. Агафонова А.В.
Директор ИХР РАН

Удостоверяю
д.х.н. М.Г.Киселев



17.08.2023

Согласен на обработку персональных данных