

ОТЗЫВ

официального оппонента

на диссертацию Нестройной Ольги Владимировны

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

представленную на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.1. Неорганическая химия

Диссертационная работа посвящена разработке физико-химических основ синтеза слоистых алюмомагниевого двойных гидроксидов со структурой гидроталькита, легированных катионами никеля или кобальта и железа, анализу структуры, состава и функциональных характеристик полученных материалов.

Актуальность работы связана со значительным вниманием к функциональным материалам, имеющим слоистую структуру и вследствие этого обладающим уникальными сорбционными, каталитическими, электрохимическими свойствами. Особенностью слоистых двойных гидроксидов (СДГ) является широкая вариативность химического состава (как катионного, так и анионного), возможность направленного изменения их кристаллической структуры за счет интеркаляции в межслоевое пространство функциональных органических и неорганических анионов, возможность сочетания в одном материале функциональных свойств, обуславливаемых присутствием различных катионов переходных металлов. Несмотря на то, что материалы на основе СДГ считаются достаточно хорошо изученными, их физико-химия продолжает интенсивно развиваться. Перспективы материаловедения СДГ в настоящее время связывают с тремя основными направлениями – получением гибридных материалов, в первую очередь, биомедицинского назначения; композитных каталитических материалов для нужд нефте- и газохимии; многокатионных, или так называемых высокоэнтропийных соединений. Представленная работа непосредственно касается последних двух направлений, в связи с чем ее актуальность, а также практическая и фундаментальная значимость не вызывает сомнений.

Научная новизна представленного исследования обусловлена установлением физико-химических особенностей процессов формирования и свойств СДГ, легированных катионами трехвалентного никеля, а также кобальта(II) и железа(III). Впервые полученные автором соединения охарактеризованы комплексом взаимодополняющих методов, при этом особое внимание уделено анализу функциональных характеристик полученных материалов. В частности, получены новые знания о механизме реакции

синтеза метана гидрированием углекислого газа на поверхности катализаторов на основе алюмомагниевого СДГ, модифицированных металлическим никелем.

В работе успешно **решена научная задача** по синтезу новых функциональных материалов на основе слоистых двойных гидроксидов, а именно впервые синтезированы слоистые алюмомагниевого СДГ, легированные трехвалентным никелем, а также кобальтом(II) и железом(III). Подтверждено, что в полученных материалах никель присутствует в степени окисления +3. Охарактеризованы каталитические, магнитные и сорбционные свойства полученных материалов.

Достоверность и обоснованность положений диссертации подтверждается комплексным подходом к анализу физико-химических свойств полученных материалов, позволившим получить взаимосогласованные экспериментальные данные, представлением результатов исследования в ведущих рецензируемых научных изданиях, в т.ч. Журнале неорганической химии, Журнале общей химии, Неорганические материалы, Journal of Solid State Chemistry, Crystals и др., а также апробацией результатов работы на всероссийских и международных конференциях. Представленные в работе выводы отражают суть полученных результатов и соответствуют проведенным исследованиям.

Практическая значимость работы обусловлена созданием методов получения эффективных гетерогенных катализаторов синтеза метана гидрированием углекислого газа, новых магнитных материалов и сорбентов на основе СДГ.

Диссертация имеет классическую структуру и включает в себя введение, обзор литературы, описание материалов и методов исследования, изложения основных результатов и их обсуждения, заключения (выводов), списка цитируемой литературы, включающего в себя 276 наименований.

Во введении сформулированы цели и задачи проведенного исследования, обоснована актуальность, показана научная новизна и практическая значимость работы, изложены основные положения, выносимые на защиту, представлены сведения об апробации диссертационной работы.

В обзоре литературы описаны сведения о структуре слоистых двойных гидроксидов, известных методах их получения, а также функциональных материалов, получаемых на основе СДГ.

Глава 2 содержит описание методов синтеза исследуемых систем, а также перечень методов и методик исследования физико-химически и функциональных свойств полученных материалов.

В главе 3 приведено обсуждение основных результатов, полученных в ходе выполнения работы, которые отражены в основных положениях, вынесенных на защиту, в том числе описаны результаты разработки физико-химических основ синтеза слоистых двойных гидроксидов со структурой гидроталькита, содержащих трехзарядные ионы никеля в бруситоподобном слое; разработки подходов к воспроизводимому синтезу слоистых двойных гидроксидов со структурой гидроталькита с катионным составом $MgCo/AlFe$; установления катионного и фазового состава, оценки морфологии частиц, анализа спектральных характеристик синтезированных слоистых гидроксидов; изучения поведения слоистых двойных гидроксидов при термической обработке, в цикле дегидратации-регидратации и в процессе термопрограммированного восстановления водородом; оценки каталитических свойств материалов на основе никельсодержащих СДГ в качестве катализаторов реакции синтеза метана гидрированием углекислого газа; определения магнитных и сорбционных свойств кобальт- и железосодержащих магнийалюминиевых СДГ.

Выводы, приведенные в тексте диссертации, основаны на экспериментальных данных, полученных в ходе выполнения работы, отражают суть проделанной работы, их обоснованность не вызывает сомнений.

Результаты исследования, отражающие основные положения диссертационной работы, изложены в 18 научных публикациях, в том числе – в 8 статьях в российских и зарубежных рецензируемых журналах, входящих в список ВАК РФ и 10 тезисах докладов на всероссийских и международных конференциях.

Автореферат и опубликованные работы соответствуют содержанию диссертации и полно отражают его.

Результаты, полученные в ходе работы, представляют интерес для учреждений высшего образования, а также для учреждений и предприятий, специализирующихся на получения каталитически активных, магнитных наноматериалов, и могут быть рекомендованы к использованию в следующих учреждениях высшего образования и науки: Институт химии силикатов им. И.В. Гребенщикова РАН, Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН, Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН.

При ознакомлении с текстом диссертационной работы возник ряд вопросов, которые вынесены в качестве замечаний, имея при этом преимущественно рекомендательный и дискуссионный характер.

1. Некоторые методические замечания к описанию данных рентгенофазового анализа. Использование термина «дублет» при описании дифрактограмм является некорректным, поскольку рефлексы описываемого «дублета» относятся к сигналам от различных систем кристаллографических плоскостей. Результаты вычислений параметров структуры по дифрактограммам необходимо приводить с указанием погрешностей расчета, кроме того, необходимо учитывать целесообразность указания числа значащих цифр (см., напр., табл. 3.2, 3.3). Физический смысл параметра «кристалличность» заключается в содержании кристаллических фаз в смеси с аморфной и не связан с размером кристаллитов (стр. 60). Не совсем понятно, почему при определении размера кристаллитов по формуле Шеррера использовали ширину рефлексов от систем плоскостей и (003), и (110), т.е. усредняли значения, рассчитанные вдоль не связанных друг с другом кристаллографических плоскостей (стр. 61 и, напр., табл. 3.2, 3.3). Результаты расчета методом Ритвельда (см. стр. 45) целесообразно дополнять графическим изображением экспериментальных, расчетных дифрактограмм и разностных кривых. Отмечу, что в формуле Шеррера допущена опечатка, под функцией косинуса должен быть угол θ , а не 2θ (стр. 61). Неясно, зачем при обработке данных рентгеновской дифракции осуществляли «выравнивание и вычитание фона, вычитание $K\alpha$ -линий».
2. При обсуждении результатов рентгенофазового анализа образцов слоистых гидроксидов магния и алюминия, допированных трехвалентным никелем и полученных методом прямого осаждения, автор утверждает, что максимальная степень изоморфного замещения алюминия на никель составляет 25 ат.%. При этом возникает несколько вопросов, связанных с интерпретацией экспериментальных данных. Во-первых, дифрактограммы (см., напр., рис. 3.1 и 3.2) целесообразно было представлять в полулогарифмических координатах ($\log I$), что позволило бы лучше визуализировать рефлексы, относящиеся к примесным фазам на фоне высокоинтенсивных рефлексов серии 00 l СДГ. Во-вторых, утверждение автора о наличии в образцах, полученных при высокой номинальной степени замещения алюминия на никель, фазы NiOOH не следует из экспериментальных данных. Рефлексы второй, не гидроталькитоподобной фазы, могут соответствовать либо бруситу (PDF2 44-1482), что справедливо отмечает автор, либо изоструктурному ему Ni(OH)₂ (PDF2 14-117). В принципе, установить природу этой примесной фазы не должно было составить труда с использованием

полнопрофильного анализа дифрактограмм достаточно простым методом Ле Бейля. В-третьих, рефлекс, относящийся к изоструктурной бруситу фазе, наблюдаются и на дифрактограмме образца с номинальной степенью замещения алюминия на никель 25%. Отмечу, что аналогичный рефлекс присутствует и на дифрактограмме образца, полученного в гидротермальных условиях. В-четвертых, положение рефлексов (110) и (113) само по себе не может служить свидетельством увеличения расстояния между атомами в гидроталькитоподобных структурах. Подтверждение данного предположения необходимо получить методом полнопрофильного анализа дифрактограмм.

3. Достаточно интересным с химической и материаловедческой точки зрения является «эффект памяти», неоднократно описанный для слоистых двойных гидроксидов и других подобных соединений. Природа этого эффекта является достаточно спорной и неясно, насколько правомерно обсуждать в данном контексте «память» материала. Наиболее вероятно, данный эффект связан с обычным химическим взаимодействием оксидных фаз с водой при высоких рН, естественным приводящим к получению гидроксида. Автором проведены исследования возможности наблюдения «эффекта памяти» для никельзамещенного алюмомагниевого СДГ. Не совсем ясно, какую цель преследовали данные эксперименты, поскольку при нагреве до 600°C наиболее вероятно происходит полный переход трехвалентного никеля в двухвалентное состояние (именно такой образец был использован автором в качестве стандарта двухвалентного никеля при исследовании образцов методом РФЭС). Взаимодействие с водой полученного оксидного продукта в принципе не могло привести к получению СДГ, содержащего никель в позиции алюминия.
4. При обсуждении полученных результатов не всегда ясно, какова химическая предыстория тех или иных образцов. В частности, в разделе 2.2.1 указано, что для синтеза никельсодержащих СДГ в качестве осадителя использовали смешанный раствор едкого натра и кальцинированной соды, при этом соотношение осадителей в растворе не указано. В описании синтеза кобальт-железосодержащих СДГ указано, что в качестве осадителя использовали либо раствор едкого натра, либо раствор едкого натра и кальцинированной соды, но в обсуждении результатов анализа соответствующих материалов неясно, с использованием какого именно раствора осадителя они были получены (см., напр., табл. 3.8). Неясно, к каким образцам относится раздел «Ионный обмен» на стр. 42. Отмечу, что синтез СДГ в

присутствии карбонат-анионов должен приводить к ухудшению их ионообменной емкости, что должно негативно сказываться на возможность их использования в качестве сорбентов.

5. На термограмме, приведенной на рис. 3.44, отчетливо видна высокотемпературная (~800–900°C) стадия термического разложения, которая никак не комментируется автором. С точки зрения вероятного химического состава данного образца, ее природа неочевидна.
6. Достаточно интересным вопросом является анализ механизма сорбции анионных красителей анионными глинами и возможность интеркаляции органических соединений в межслоевое пространство СДГ. В работе сорбция Конго красного порошками гидротальцитов была исследована только на основании анализа остаточной концентрации адсорбтива в растворе. На взгляд рецензента, ценную информацию о механизме сорбции Конго красного можно было бы получить, проведя анализ сорбента после завершения сорбционного эксперимента с использованием методов порошковой рентгеновской дифракции и ИК-спектроскопии. Отмечу, что процессы взаимодействия анионных красителей со слоистыми анионообменными материалами являются рН-чувствительными, однако информация о кислотности среды во время проведения адсорбционных экспериментов в работе не приведена.
7. Вызывает определенные сомнения корректность результатов, приведенных в табл. 3.14, поскольку модель БЭТ в принципе неприменима для определения размера и удельного объема пор.
8. Из экспериментальной части не следует, определяли ли реальный химический состав реагентов, используемых при синтезе. В первую очередь это касается содержания воды в используемых солях металлов.
9. Автор описывает различные методы получения СДГ, в том числе синтез прямым осаждением из водных растворов с последующим остариванием. Известно, что СДГ могут быть успешно синтезированы методом как прямого, так и обратного осаждения, однако последний метод не упоминается в обзоре литературы. Для получения объектов исследования автором выбран метод прямого осаждения, выбор данного метода в работе не обсуждается.

Несмотря на большое количество замечаний, диссертационная работа, представленная Нестройной О.В., «Синтез и свойства слоистых двойных гидроксидов, содержащих в структуре элементы триады железа», является обоснованным и важным с фундаментальной и практической стороны исследованием, показывает высокую степень теоретической и практической

