

О Т З Ы В

официального оппонента на диссертацию Михайлова Василия Игоревича «Получение и физико-химические свойства материалов на основе нанодисперсных оксидов алюминия и железа(III)», представленную на соискание учёной степени кандидата химических наук по специальности 02.00.04 – «Физическая химия»

Наноструктурированные металлоксидные материалы давно известны как эффективные катализаторы и сорбенты, мембранные материалы и молекулярные сита, основа сверхпрочной керамики, полупроводниковой техники со специальными свойствами и пр. Однако возможности исследования особенностей наноструктурирования появились сравнительно недавно, с развитием вычислительной техники и появлением нового поколения просвечивающих микроскопов высокого разрешения, приборов, основанных на лазерных источниках излучения, спектрометров с Фурье-преобразованием и прочей современной исследовательской техники. Поэтому те особенности структурообразования ультрадисперсных и коллоидных систем, которые были известны давно, в настоящее время получают своё новое развитие и новую интерпретацию. В частности, на протяжении нескольких десятилетий было известно, что ряд композитных (смешанных, допированных) металлоксидных материалов обладают некоторыми практически важными свойствами в значительно большей степени, чем исходные индивидуальные оксиды. Сейчас, на новом этапе развития исследовательской техники, появилась возможность уточнить механизмы формирования наноразмерных материалов и найти новые пути управления их структурообразованием. Поэтому тема диссертационной работы, несомненно, является **актуальной**.

В оппонируемой диссертации применены давно известные, хорошо зарекомендовавшие себя методы синтеза и исследования металлоксидных материалов. Но, используя современные подходы, автор получил новые закономерности и новые зависимости, позволяющие осуществлять направленный синтез порошкообразных, волокнистых и плёночных материалов с заданными наноструктурными особенностями и физико-химическими характеристиками (сорбционными, каталитическими и оптическими). В работе описаны механизмы формирования наноструктурированных материалов, найдены возможные направления их применения. Таким образом, **научная новизна, теоретическая и практическая значимость** оппонируемой работы также не вызывают сомнений.

Диссертация В.И. Михайлова состоит из введения, трёх глав, заключения и списка литературы. Работа изложена на 129 страницах машинописного текста, включает 67 рисунков, 15 таблиц и 213 ссылок на литературные источники. Материалы диссертации опубликованы в 4 статьях, опубликованных в изданиях, входящих в Перечень ВАК и индексирующихся в базах данных Scopus и Web of Science, а также в 35 тезисах докладов конференций разного уровня. Апробацию работы и публикацию результатов можно считать достаточными.

Во введении к диссертации обосновывается актуальность планируемого исследования, показывается степень разработанности данной тематики и место диссертационного исследования в ней, формулируется цель работы, определяются задачи, которые необходимо решить для достижения поставленной цели, формулируется научная новизна, теоретическая и практическая значимость работы, указываются положения, выносимые на защиту, обосновывается достоверность полученных

результатов, указывается личный вклад соискателя, приводятся сведения об апробации работы, указываются структура и объём диссертации, источники финансирования, а также высказываются благодарности коллегам.

В первой главе диссертации представлен обзор литературы по теме предполагаемого исследования. Проанализированы разнообразные по составу и строению оксиды и оксигидроксиды алюминия и железа, описаны особенности их строения и фазовых переходов при различных воздействиях.

Далее приведены основные сведения об имеющихся закономерностях о гидролизе неорганических солей вообще, и алюминия с железом, в частности. Представлены теоретические закономерности (по мнению оппонента слишком подробно), описывающие агрегативную устойчивость дисперсных систем (модели строения гидроксоаквакомплексов, теория ДЛФО и пр.).

Затем описаны известные методы синтеза и способы управления структурообразованием оксигидроксидных систем.

Автор достаточно подробно изучил литературные данные, представленные как в классических основополагающих источниках, так и в современных работах российских и зарубежных исследователей.

Во второй главе приведены использованные методики синтеза образцов и исследования их свойств. В частности, представлены сведения об использованных реактивах, о получении композитных порошков золь-гель методом, гидротермальным, золь-гель с гидротермальным окончанием, темплатным методом. Указано, что золи гидроксидов алюминия и железа получали как отдельно, так и соосаждением, в ряде случаев золи очищали и концентрировали диализом через целлюлозную мембрану. Условия взаимодействия определяли расчётом кривых парного взаимодействия по теории ДЛФО. Отдельно описано получение наноразмерных порошковых материалов, волокнистых и плёночных.

Затем кратко перечислены применённые методы исследования. Свойства полученных материалов характеризованы методами динамического светорассеяния и микроэлектрофореза (золи), рентгенофазового анализа, сканирующей, просвечивающей и атомно-силовой микроскопии, методами термического анализа, ртутной и низкотемпературной азотной порометрии, УФ-видимой спектроскопии, рентгеновской спектроскопии поглощения. Каталитические свойства определены в реакции разложения пероксида водорода, сорбционные свойства – по поглощению бихромат-ионов.

Набор применённых методов и тип использованного исследовательского оборудования можно считать достаточным для решения поставленных в диссертации задач.

Третья глава представляет обсуждение полученных экспериментальных результатов по всем видам синтезированных материалов: порошков, плёнок и волокон (полых и сплошных).

Диссертант, изучив *порошкообразные образцы* $\text{Al}_2\text{O}_3\text{--Fe}_2\text{O}_3$, полученные смешением золь исходных гидроксидов, очищенных диализом, приходит к выводу, что после формирования геля и его сушки порошки представляют агломераты размером до 10 мкм, в которых наночастицы $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ равномерно распределены в матрице $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. Представленные автором результаты позволяют согласиться с этим выводом.

Гидротермальный синтез с использованием смеси растворов хлоридов алюминия и железа не позволил получить композитные материалы, так как без гидролитического агента и при низких pH гидроксид алюминия не образуется даже при повышенных температуре и давлении. Обнаружено,

что присутствие солей алюминия влияет на морфологию порошков $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ – частицы становятся более дисперсными и приобретают цилиндрическую форму.

Применение гидролитического агента (карбамида) приводит к формированию смешанных металлоксидных образцов, в которых морфологические и структурные свойства зависят как от мольного соотношения $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Fe}_2\text{O}_3$, так и от последующей термической обработки. Помимо чистых оксидов данные материалы содержат и промежуточные оксигидроксидные продукты, в ряде случаев метастабильные (например, $\theta\text{-Al}_2\text{O}_3$).

Гидротермальная обработка золя, содержащего частицы гидроксидов алюминия и железа, приводит к формированию разных продуктов, в зависимости от наличия или отсутствия диализа частиц золя. Отсутствие диализа повышает удельную поверхность материалов, но в обоих случаях образующиеся кристаллы не имеют преимущественной ориентации.

Волокнистые материалы на основе данных металлоксидов соискатель получал пропиткой хлопковой целлюлозы отдельными и смешанными зольми гидроксидов алюминия и железа, очищенными на анионитовой колонне и, в ряде случаев, путём диализа на мембране из регенерированной целлюлозы. Автор на основании теоретических расчётов (энергии парного взаимодействия) и экспериментальных результатов (измерение ζ -потенциала) предполагает, что поскольку в подвергнутом и неподвергнутому диализу золях разные рН, в первом случае выше $\text{pH}_{\text{ИЗТ}}$ целлюлозы, а во втором случае ниже, то частицы золя после диализа взаимодействуют и с поверхностью целлюлозы, и её с внутренними полостями. В результате чего образуется сплошное волокно. Не очищенные диализом частицы золя взаимодействуют только с поверхностью волокон целлюлозы и формируют полые волокна металлоксида. Экспериментальные результаты (СЭМ, порометрия) это подтверждают.

Термообработка при невысокой температуре (700°C) приводит к образованию микроразмерных трубок, прокаливание при высокой температуре (1200°C) вызывает спекание трубок, увеличение их прочности и уменьшение удельной поверхности. Роль оксигидроксида железа в получении данных волокнистых материалов в основном сводится к влиянию на размер и дисперсность волокон.

Плёнки на основе системы $\text{Al}_2\text{O}_3\text{--Fe}_2\text{O}_3$ синтезировали с использованием поливинилового спирта в качестве темплата с последующим выжиганием органического наполнителя. Частицы оксидов алюминия и железа распределяются по объёму плёнки более-менее равномерно. Увеличение доли оксида железа приводит к повышению рельефности (шероховатости) образца. Это положительно сказывается на каталитических свойствах плёнок, но отрицательно – на оптических. В диссертации приводится весьма подробное изучение полученных плёнок, которые, по мнению оппонента, имеют наибольшие практические перспективы из всех полученных композитных материалов, поскольку проявляют максимальную и сорбционную, и каталитическую активность, и имеют перспективные оптические свойства. Показано, что варьированием доли оксида железа можно эффективно управлять удельной поверхностью, сорбционной, каталитической активностью плёнок и их оптическими характеристиками.

Так как частицы оксидов в плёнках имеют размеры несколько нанометров, для определения их фазового состояния и валентности железа диссертант применил рентгеновскую спектроскопию поглощения, реализованную на синхротроне Курчатовского института. Оказалось, что в плёнках частицы оксидов сильно разупорядочены (аморфные), а железо находится в степени окисления +3.

В целом, представленный в диссертации анализ полученных экспериментальных результатов, по мнению оппонента, выполнен на высоком уровне.

В **заключении** (в автореферате эта часть названа «основные результаты») автор подвёл итоги проведённых исследований, где ещё раз сформулировал основные положения, полученные в ходе анализа экспериментальных результатов. Наиболее значимыми результатами, по мнению оппонента, является то, что автор показал возможность управления структурообразованием на нано-уровне композитными металлоксидными материалами при помощи простых экспериментальных приёмов, и синтезировал ряд интересных образцов, имеющих хорошие перспективы для практического применения.

В целом работа оставляет хорошее впечатление. Следует отметить незначительное количество ошибок и опечаток в рукописи, высокое качество графического материала. Но в то же время имеется несколько несущественных недостатков. Ниже приведены **замечания** по оппонированной диссертации.

1. Основное недовольство оппонента вызвало описание термического анализа. Калориметрические измерения, конечно, можно назвать тепловым потоком, тем более, что по сути он и измеряется. Но всё же существует два метода измерения теплового потока – ДСК и ДТА, и они существенно различаются как инструментально, так и по результатам. Если использовался метод ДСК, то это должно быть указано, даже несмотря на то, что применённые термоанализаторы выше 700°C не дают возможности количественного определения тепловых эффектов. Для метода ДТА применяются другие типы держателей, другие типы тиглей, другие массы навесок, чем для ДСК. Сюда же относится отсутствие указаний на материал тиглей, тип продувочного газа и скорость продувки. А эти показатели сильно влияют на результат, особенно когда речь идёт об окислительных процессах, протекающих при выжигании органического темплата. Автор справедливо замечает, что скорость нагревания при выжигании темплата сильно сказывается на результате, и при этом пишет «10–20 °/мин» (С. 47). Увеличение скорости нагрева с 10 до 20 К/мин. может дать смещение температурных эффектов на 20–30°C. Затрудняет понимание результатов указание на оси ординат направления изменения теплового потока: на одних графиках «экзо» – вверх, на других – вниз, а на некоторых – вообще без указания.

2. Для расчёта размера частиц автор пользуется известным соотношением $S_{уд} = 6/(d \cdot \rho)$, где $S_{уд}$ – удельная поверхность, d – диаметр частиц, ρ – плотность. Оппонент считает это неверным, так как данная формула применима для неагломерированных, непористых сферических частиц. А, как показано в диссертации, все три условия отсутствуют у исследуемых объектов. Можно было бы согласиться с таким расчётом как с приблизительной оценкой, если бы частицы были довольно крупные, но диссертант пишет, что размеры их составляют несколько нанометров. Во всяком случае даже для приблизительных расчётов необходимо использовать измеренные пикнометрические плотности, а не взятые из справочника.

3. При изучении различных свойств композитных материалов в диссертации не уделено внимания исследованию наличия и доле связей Al–O–Fe и/или Al–OH–Fe. Соответственно нет оценки влияния условий получения на агрегацию/сегрегацию оксигидроксидных частиц разных металлов в композитном материале. Приблизительную оценку таких взаимодействий можно сделать при помощи ИК-спектров.

Сделанные замечания являются частными и не снижают общий высокий уровень проведённого исследования, значимость и научную ценность результатов. В целом, оппонируемая диссертационная работа представляет собой законченное научное исследование, выполненное с привлечением современных методов и исследовательского оборудования мирового уровня. **Полученные результаты представляются достоверными**, а сделанные **выводы – обоснованными**. Содержание диссертации достаточно полно отражено в научных публикациях. Автореферат правильно отражает содержание диссертационной работы.

Диссертационная работа «Получение и физико-химические свойства материалов на основе нанодисперсных оксидов алюминия и железа(III)», соответствует паспорту специальности 02.00.04 – «Физическая химия», а также требованиям п. 9 «Положения о порядке присуждения учёных степеней», утвержденного Постановлением Правительства РФ от 24.09.2013 № 842 (с изменениями от 21 апреля 2016 г. № 335), а её автор – Михайлов Василий Игоревич – заслуживает присуждения учёной степени кандидата химических наук по специальности 02.00.04 – «Физическая химия».

Авдин Вячеслав Викторович, доктор химических наук
по специальности 02.00.04 – «Физическая химия»,
декан Химического факультета Института естественных и точных наук
Федерального государственного автономного образовательного учреждения
высшего образования «Южно-Уральский государственный университет
(национальный исследовательский университет)»



454080, г. Челябинск, пр. Ленина, 76, ФГАОУ ВО «ЮУрГУ (НИУ)»

Рабочий тел./факс +7 (351) 267-95-17, моб. тел. +7 (951) 464-3374, e-mail: avdinvv@susu.ru



Одобрено
Заместитель службы
производства ЮУрГУ
Циулина

