

ОТЗЫВ

официального оппонента на диссертационную работу Страумал Е. А. "Структура и свойства металлооксидных аэрогелей в зависимости от условий получения и их каталитическая активность в модельных органических реакциях" на соискание ученой степени кандидата наук по специальностям 02.00.04 - физическая химия и 02.00.03 – органическая химия (химические науки)

Актуальность темы. Аэрогели в настоящее время являются одним из актуальных объектов для изучения благодаря ряду ценных свойств, в частности, высокой удельной поверхностью. Одним из ключевых вопросов при изучении физико-химических закономерностей синтеза таких веществ является связь условий синтеза и свойств образующихся веществ. Этот вопрос активно обсуждается в литературе в отношении целого ряда аэрогелей. Кроме того, за счет развитой поверхности и высокой пористости такие материалы являются перспективными носителями каталитических частиц для осуществления органических реакций, такие носители могут существенно облегчать отделение катализатора от реакционной смеси.

В связи с этим, поставленная в работе цель является вполне актуальной.

В рамках поставленной цели получены следующие основные результаты, составляющие **новизну** диссертационной работы:

1. Определено влияние растворителей на каждом из двух этапов синтеза аэрогелей Al_2O_3 , NiO , ZnO , TiO_2 на их основные физико-химические свойства.
2. На основе синтезированных металлооксидных аэрогелей были получены гетерогенные катализаторы различного типа, которые были изучены в практически значимых органических реакциях (гидрирование непредельных соединений, изомеризация алкенов, фотодегградация органических красителей).

Теоретическая значимость. В работе решена задача по установлению влияния природы растворителей на различных стадиях синтеза аэрогелей на их свойства, что является важным для решения одной из проблем физической химии по установлению взаимосвязи способов получения и свойств образующихся веществ.

Практическая значимость. Разработаны методы создания высокоэффективных гетерогенных катализаторов, в которых аэрогели выступают в

роли носителей. Показана принципиальная возможность использования аэрогелей в качестве катализаторов и носителей для катализаторов в практически значимых органических реакциях, что является одной из задач современной науки о катализе.

Достоверность результатов работы подтверждается тем, что при выполнении диссертационной работы использовались современные экспериментальные методы органической химии и физической химии, использованные теоретические подходы не противоречат основным фундаментальным законам, базируются на известных математических уравнениях и удовлетворительно описывают экспериментальные результаты; полученные экспериментальные данные не противоречат известным из научной литературы и прошли апробацию на международных и российских конференциях.

Структура и объем работы. Диссертация изложена на 150 страницах машинописного текста и содержит 46 рисунков, 10 схем и 18 таблиц. Диссертация состоит из введения, 3 глав, заключения и списка литературы, содержащего 174 библиографических наименований.

Автореферат довольно полно отражает содержание диссертации.

Во введении обоснована актуальность темы проблемы, поставлены цель и задачи работы, обоснована ее научная и практическая значимость, выделена новизна работы.

В первой главе проведен обзор научно-технической литературы, посвященной методам синтеза и свойствам металлооксидных аэрогелей.

Во второй главе диссертации, являющейся основной, обсуждается механизм формирования аэрогелей, рассмотрено влияние растворителя, использованного для сверхкритической сушки (СКС), на структуру и свойства получаемых металлооксидных аэрогелей, описано получение аэрогелей Al_2O_3 , NiO и ZnO с помощью сверхкритической сушки в растворителях, различающихся как по химической природе, так и по физическим свойствам. Показано, что изменяя природу растворителя СКС, можно в широких пределах изменять удельную поверхность и фазовый состав аэрогелей оксида алюминия. Были исследованы

ферромагнетные свойства аэрогелей ZnO и было установлено, что они зависят как от растворителя СКС, так и от режима отжига образца после сушки.

Рассмотрено влияние растворителя золя на структуру и свойства образующихся аэрогелей. Для аэрогелей никеля найден эффект и обсуждены причины и механизм восстановления никеля до металлического состояния. Показано, что природа растворителя, использованного для приготовления золя, оказывает существенное влияние как на физические характеристики получаемых металлооксидных аэрогелей, так и на их химический состав.

В заключительном разделе второй главы изучена возможность применения аэрогелей в качестве основы для создания гетерогенных катализаторов, а также продемонстрирована эффективность полученных катализаторов в модельных реакциях органической химии.

В **третьей** главе изложены методики проведения экспериментов и информация о приборах, использованных для изучения получаемых аэрогелей.

Такое расположение глав является логически и по смыслу обоснованным, хотя и отличается от классического.

Найденные экспериментальные и теоретические закономерности полностью отражены в основных **выводах** по диссертационной работе.

По работе можно, тем не менее, сформулировать некоторые **замечания**:

1. При синтезе гетерогенных катализаторов, в которых полученные аэрогели выступали в качестве носителей, утверждается, что хорошие каталитические свойства обеспечиваются за счет развитой поверхности носителя. Тем не менее, автор не определял изменение в пористости носителя после осаждения металлических частиц на оксидные аэрогели.
2. В диссертационной работе анализ полученных результатов осуществляется по системам аэрогелей, что является неудобным для получения общей картины о зависимости состава, структуры и свойств образующихся аэрогелей от использованного при синтезе растворителя.

3. На стр. 62, рис. 17, автор пишет, что полученные методом СКС в работе аэрогели оксида алюминия вплоть до температуры отжига 500 °С представляют собой боэмит, $\text{AlO}(\text{OH})$, тогда как на стр.66 рис.20 по результатам ДСК и ТГА анализов становится ясно, что вода теряется при значительно более низких температурах. Таким образом существует противоречие в объяснениях автором полученных РФА и ДСК результатов.
4. В тексте диссертации в экспериментальной части не описана методика получения аэрогелей на основе оксида олова, тогда как подробно обсуждаются аэрогели на основе оксидов Al, Ni, Ti, Zn.
5. Диссертация и автореферат не лишены некоторого количества опечаток и неудачных выражений.

Сделанные замечания нисколько не умаляют значимости выполненной работы, в которой решена важная для физической химии и катализа научная задача: установлено влияние природы растворителей на различных стадиях синтеза аэрогелей на их морфологию, состав и свойства, а также предложены новые гетерогенные катализаторы для ряда органических практически важных реакций на основе полученных аэрогелей.

Выдвинутые на защиту научные положения и сделанные выводы в полной мере обоснованы. Основное содержание диссертации изложено в 6 статьях в рецензируемых научных журналах, и 8 тезисах докладов.

Заключение. Диссертация Елены Андреевны Страумал "Структура и свойства металлооксидных аэрогелей в зависимости от условий получения и их каталитическая активность в модельных органических реакциях" является законченной научно-квалификационной работой и удовлетворяет всем требованиям пп. 9-14 Положения о присуждении ученых степеней, утвержденного постановлением Правительства Российской Федерации от 24 сентября 2013 г. N 842, сформулированным применительно к кандидатским диссертациям, паспорту специальности 02.00.03 – органическая химия (в п. 7) и паспорту специальности

02.00.04 - физическая химия (в пп. 7, 10), а ее автор заслуживает присуждения
искомой степени кандидата наук по специальностям 02.00.03 – органическая химия
и 02.00.04 - физическая химия (химические науки).

20.03.2018 г.

Официальный оппонент:

Заведующий лабораторией ионики твердого тела

ФГБУН "Институт проблем химической физики

Российской академии наук"

Доктор химических наук, профессор



Добровольский Юрий Анатольевич

142432, г. Черноголовка,
проспект Академика Семенова, 1
www.icp.ac.ru
тел./факс: (49652)21657
E-mail: dobr@icp.ac.ru

"Личную подпись Ю.А. Добровольского заверяю"

Ученый секретарь ИПХФ РАН

Доктор химических наук



Б.Л. Психа