

ОТЗЫВ

официального оппонента
Вельмузова Александра Павловича
на диссертационную работу
Глуховой Ирины Олеговны

«СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ ФОСФАТОВ, ВКЛЮЧАЮЩИХ
d-ПЕРЕХОДНЫЕ МЕТАЛЛЫ, СО СТРУКТУРАМИ ТИПОВ
 $\text{NaZr}_2(\text{PO}_4)_3$ И $\text{Sc}_2(\text{WO}_4)_3$ »,

представленную на соискание ученой степени кандидата химических наук
по специальности 02.00.01 – Неорганическая химия

Сложные фосфаты каркасного строения структурных типов натрий-дицирконий фосфата $\text{NaZr}_2(\text{PO}_4)_3$ (NZP, NASICON) и вольфрамата скандия $\text{Sc}_2(\text{WO}_4)_3$ (SW) привлекают интерес исследователей в связи с комплексом потенциально полезных свойств: каталитическая активность в различных процессах органического синтеза, химическая устойчивость, способность выдерживать действие высоких температур и радиации, ионная проводимость. Варьирование химического состава фосфатов позволяет получать материалы с заданными свойствами, в том числе активные термостабильные катализаторы риформинга спиртов. Поскольку гетерогенно-каталитические реакции обычно проводятся при повышенных температурах, важными параметрами катализаторов являются термическая стабильность и теплофизические характеристики, определяющие их тепловое расширение и устойчивость к перепадам температур.

Синтез, изучение фазообразования, структуры и физико-химических свойств двойных и тройных фосфатов, включающих в свой состав элементы в степенях окисления +2, +3 и +4, в том числе d-переходные металлы, являются актуальными научными задачами. Выбор d-переходных металлов обусловлен их способностью изменять степень окисления, что является важным для каталитических применений.

Диссертационная работа Глуховой И.О. состоит из введения, литературного обзора, экспериментальной части, обсуждения результатов, заключения, списка использованной литературы и 2 приложений. Диссертационная работа изложена на 164 страницах, включает 43 таблицы и 70 рисунков. Список литературы содержит 147 ссылок.

Во введении автором обоснованы актуальность исследования, сформулированы цель и задачи работы, показана научная новизна и практическая значимость, обозначена достоверность результатов исследования, приведены положения, выносимые на защиту, личный вклад автора, данные об

апробации результатов, информация о публикациях по теме диссертации, указаны структура и объем диссертации.

Литературный обзор посвящен обсуждению фосфатов, обладающих октаэдро-тетраэдрическим каркасом структурных типов NZP (NASICON, структура $\text{NaZr}_2(\text{PO}_4)_3$) и SW (структура вольфрамата скандия $\text{Sc}_2(\text{WO}_4)_3$), их способов синтеза, структуры и физико-химических свойств.

Цель диссертационной работы была сформулирована следующим образом: синтез, изучение фазообразования, кристаллической структуры, теплофизических и каталитических свойств сложных фосфатов металлов в степенях окисления +2, +3, +4 и оценка возможных областей их практического использования. Для достижения этой цели автор решал следующие задачи:

- выбор методик синтеза новых фосфатов и твердых растворов на их основе, методов исследования их физико-химических свойств;
- выявление закономерностей фазо- и структурообразования, концентрационно-температурных пределов реализации твердых растворов и границ термической стабильности в рядах синтезированных фосфатов;
- изучение распределения элементов в кристаллической решетке представителей фосфатов, уточнение их структуры методом Ритвельда по данным порошковой рентгенографии;
- установление взаимосвязи между химическим составом фосфатов, характеристиками их поверхности и каталитическими свойствами в реакциях риформинга метанола и этанола;
- выявление зависимости теплофизических характеристик (тепловое расширение, теплоемкость) от состава и структуры фосфатов.

Основная часть работы И.О. Глуховой состоит из результатов синтеза, исследования фазообразования и структурных особенностей индивидуальных соединений и рядов твердых растворов фосфатов, изучения их физико-химических характеристик.

Положения, выносимые на защиту, обладают новизной, научной ценностью и практической значимостью, их достоверность не вызывает сомнений.

Основные научно-практические результаты:

Проведена комплексная работа по исследованию фазо-, структурообразования и физико-химических свойств сложных фосфатов, включающих металлы в степенях окисления +2 (Mn, Co, Ni, Cu, Zn), +3 (Al, Fe) и +4 (Ti, Zr). Разработано несколько высокоселективных катализаторов получения диметилового эфира, ацетальдегида, формальдегида. Синтезирован тройной фосфат, обладающий ультрамалым тепловым расширением.

Полученные сведения о концентрационно–температурных пределах реализации твердых растворов, каталитических и теплофизических свойствах изученных рядов фосфатов могут быть полезны при создании материалов с заданными эксплуатационными характеристиками.

Личный вклад автора заключался в постановке цели и задач исследования, определении способов их решения, проведении основного объема описанных в работе экспериментальных и теоретических исследований, анализе, обработке и интерпретации полученных результатов,

Высокая степень достоверности результатов проведенных исследований подтверждается их воспроизводимостью, согласованностью и достигнута применением совокупности физико-химических методов исследования с использованием современного оборудования.

Выводы диссертационной работы раскрывают ее суть и соответствуют поставленной цели и задачам исследования.

Основное содержание диссертационной работы изложено в 7 статьях, опубликованных в журналах из перечня научных изданий, рекомендованных Минобрнауки РФ для опубликования результатов диссертационных работ, в 2 патентах РФ и 17 тезисах докладов в сборниках международных и всероссийских конференций. Автореферат и публикации полностью отражают содержание диссертации.

Из проведенного анализа диссертации, автореферата и публикаций И.О. Глухой следует, что цель работы достигнута, а поставленные задачи выполнены.

Достоинствами диссертационной работы являются достаточно широкая представительность объектов исследования, в том числе синтезированных впервые, и глубокая проработка влияния состава и структуры на свойства полученных соединений. Исследование каталитических свойств двойных и тройных фосфатов существенно повышает практическую значимость работы.

К содержанию диссертационной работы имеются несколько вопросов и замечаний:

1. Чем обусловлен выбор конкретных составов исследованных фосфатов? Это следовало бы кратко и четко обосновать отдельно для каждой из группы катионов в степенях окисления +2, +3, +4 в разделе 2.1. Объекты исследования.

2. Для синтеза фосфатов в работе использованы реактивы с содержанием основного вещества от 98 до 99.9 мас. %. На стр. 54 утверждается, что: «Отсутствие примесей и посторонних фаз в использованных реагентах подтверждалось методом рентгенографии». В связи с этим возникают следующие вопросы:

2.1. Какова чувствительность рентгенофазового анализа к содержанию посторонних фаз в исходных реактивах и полученных фосфатах при указанных в работе условиях съемки рентгенограмм?

2.2. Какова примесная чувствительность каталитических и теплофизических свойств полученных фосфатов?

3. Работа посвящена синтезу двойных и тройных фосфатов. Механизм образования таких соединений может быть довольно сложным. В исследованных системах возможно образование большого числа промежуточных веществ, в том числе пиро- и метафосфатов, двойных ортофосфатов при синтезе тройных соединений. Однако в диссертационной работе приведены рентгенограммы только конечных продуктов синтеза. Проводились ли автором диссертации исследования формирования фаз в процессе нагревания осажденных фосфатов? Если проводились, каковы результаты этого исследования?

4. На стр. 66 написано: «Результаты ИК-спектроскопических исследований образцов свидетельствуют об...отсутствии рентгеноаморфных примесей». Как методом ИК спектроскопии удастся установить наличие или отсутствие рентгеноаморфных примесей? Какова чувствительность такой методики определения?

5. В работе установлено, что максимальный выход и селективность по формальдегиду и ацетальдегиду при риформинге спиртов достигаются на никель-титан фосфатном катализаторе; по диметиловому эфиру при конверсии метанола – на медь-цирконий фосфатном катализаторе. Однако образцы этих фосфатов имели наибольшую удельную площадь поверхности, что могло быть основной причиной повышения каталитической активности. При сравнении каталитических свойств фосфатов различного химического состава следовало бы использовать образцы с близкими удельными площадями поверхности. Это обстоятельство так же необходимо было учитывать при сравнении характеристик полученных фосфатов с промышленно выпускаемыми катализаторами, приведенном в главе 4 на стр. 112.

6. Из результатов исследования каталитической активности фосфатов при риформинге метанола следует, что фосфаты с NZP структурой проявляют высокую селективность к формальдегиду, а фосфаты с SW структурой – к диметиловому эфиру. Как можно объяснить наблюдаемую закономерность?

7. В пункте 4.2. написано, что необходимость исследования термического расширения фосфатов обусловлена их потенциальным применением в качестве катализаторов. Однако в работе не приведены результаты исследования термического расширения фосфатов, продемонстрировавших лучшие

каталитические характеристики, например, впервые синтезированного $\text{Ni}_{0.5}\text{Ti}_2\text{PO}_4$.

8. Табл. 26. Называется: «Известные значения энтальпий образования некоторых веществ». В заглавии второго столбца приведена стандартная энтропия образования ($\Delta_f S^\circ$). В действительности в таблице приведены стандартные энтропии веществ (S°).

9. В списке литературы для некоторых источников не приведено название работы.

Вышеперечисленные замечания не ставят под сомнение новизну, научную ценность, практическую значимость и достоверность положений, выносимых на защиту, не влияют на содержание выводов, сделанных на основании полученных соискателем результатов.

Диссертационная работа И.О. Глуховой «Синтез и исследование фосфатов, включающих d-переходные металлы, со структурами типов $\text{NaZr}_2(\text{PO}_4)_3$ и $\text{Sc}_2(\text{WO}_4)_3$ » соответствует паспорту специальности 02.00.01 – Неорганическая химия по п. 1 «Фундаментальные основы получения объектов исследования неорганической химии и материалов на их основе», п. 2 «Дизайн и синтез новых неорганических соединений и особо чистых веществ с заданными свойствами», п. 3 «Химическая связь и строение неорганических соединений» и п. 5 «Взаимосвязь между составом, строением и свойствами неорганических соединений. Неорганические наноструктурированные материалы».

Диссертация представляет собой законченную научно-квалификационную работу, которая по актуальности, новизне, научной ценности, практической значимости, достоверности результатов и уровню исполнения полностью удовлетворяет требованиям к кандидатским диссертациям положения «О порядке присуждения ученых степеней», утвержденного постановлением Правительства Российской Федерации от 24.09.2013 № 842 (в действующей редакции). Автор диссертации – Глухова Ирина Олеговна заслуживает присвоения ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.01 – Неорганическая химия.

Официальный оппонент  Вельмузов Александр Павлович

Кандидат химических наук, старший научный сотрудник Лаборатории химии высококчистых бескислородных стекол Федерального государственного бюджетного учреждения науки «Институт химии высококчистых веществ им. Г.Г. Девярых Российской академии наук»

Адрес: 603137, ПФО, г. Нижний Новгород, ул. Тропинина, д. 49

Телефон: +7 (831) 462-75-61

Email: velmuzhov.ichps@mail.ru

« 21 » октября 2020 г.

Подпись Вельмузова А.П. удостоверяю.

Начальник отдела кадров ИХВВ РАН



М.Ю. Федоренко