

ОТЗЫВ

Официального оппонента на диссертацию Хусаинова Азата Наилевича "Физико-химические закономерности образования наночастиц серы, полученных методами измельчения и химического осаждения", представленной на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.04 – «Физическая химия»

Сера, как химический элемент, является одним из самых широко применяемых компонентов в современной химической промышленности. Самыми масштабными потребителями являются производства серной кислоты и минеральных удобрений. Помимо этого, значительная часть серы используется при получении резины и средств защиты растений от насекомых. Вызывают интерес так же гидрофобные свойства серы. В настоящее время наблюдается тенденция к переизбытку производимой элементарной серы, так как появился дополнительный ее источник - нефтегазодобывающий сектор.

В связи с этим, является актуальным проведение исследований и разработка новых направлений применения серы и соединений на ее основе. Именно решению такой проблемы посвящена диссертационная работа Хусаинова Азата Наилевича, что, безусловно, свидетельствует об актуальности темы исследования.

Рецензируемая диссертация состоит из пяти глав, выводов и списка литературы из 156 наименований. Общий объем диссертации составляет 135 страниц, включая 53 рисунка и 12 таблиц.

Во введении (первая глава) обосновывается актуальность темы, излагается постановка цели и задач диссертационного исследования, выбор объектов исследования, приводится научная новизна и практическая значимость работы.

Вторая глава посвящена литературному обзору основных проблем, связанных с получением, свойствами и применением серы. Подробно рассмотрены вопросы, касающиеся ее физико-химических свойств, использования ее товарных и препаративных форм. Освещены вопросы выделения серы из растворов полисульфидов и тиосульфатов щелочных и щелочноземельных металлов высокодисперсной. Рассматривается ее новая разновидность - наноразмерная сера, особенности ее свойств и области применения. Особое внимание уделено способам получения наноразмерной серы методами механохимической активации в мельницах различного типа. Рассмотрены принципы работы и устройство мельниц используемых для измельчения и механической активации.

На основании проведенного литературного обзора сделаны выводы о том, что механической обработкой нельзя получить высокодисперсные субмикронные частицы серы. Особенности серы главным образом низкая температура плавления не позволяет проводить интенсивную механическую обработку, так как при интенсивном измельчении порошок нагревается и частицы серы начинают слипаться и образовывать агломераты. В то же время, наноразмерную серу можно получать химическим осаждением из тиосульфатов и полисульфидов в водной среде и используя метод микроэмульсий, а также используя растворы серы в органических растворителях. Сравнение различных подходов к химическому осаждению частиц серы показывает, что во многом эти методы носят демонстрационный характер и полезны для проведения процесса обучения в виде лабораторных работ, так как позволяют получать частицы серы в малых количествах не пригодных для практического применения. В связи с этим актуальна проблема получения наночастиц серы простым и экологически безопасным методом и достаточно дешевым способом пригодным для практического применения.

В третьей главе рассмотрены объекты и методы исследования. Механическая обработка образцов проводилась в шаровой мельнице LE-101 и центробежной мельнице (ЦМ) Alpine Z-160; измерения размеров частиц осуществлялись лазерным анализатором Shimadzu SALT 7101, форма частиц анализировалась зондовым микроскопом Solver PRO-M, анализ структурных и термических характеристик проводился на рентгеновском дифрактометре Rigaku Ultima IV и дифференциальном сканирующем калориметре (ДСК) DSC1 Mettler Toledo соответственно. Приведены схемы экспериментальных установок и методики синтеза образцов.

В четвертой главе изложены экспериментальные результаты механической активации серы с целью подготовки ее к процессу синтеза полисульфидов щелочных и щелочноземельных металлов, приведены характеристики полисульфидных растворов и полученных из них наночастиц серы.

Установлено, что наилучшие результаты при измельчении в шаровой мельнице получаются при использовании в качестве диспергирующего агента в количестве 5% масс. по отношению к количеству серы. В результате был получен порошок серы со средним размером частиц 8 мкм. Более мелкие частицы серы были получены при использовании центробежной мельницы. В результате измельчения в центробежной мельнице было установлено, что наименьший размер частиц наблюдается для порошка который был дважды пропущен через рабочую камеру центробежной мельницы. Исследования порошка серы, измельченного в центробежной мельнице, рентгеновским ди-

фракционным методом и методами ДСК указал на существенные изменения структурных и термических характеристик. Рентгеновский дифракционный анализ показал, что в процессе обработки в центробежной мельнице происходит не только интенсивное измельчение, но также существенно меняются и структурные характеристики, при этом сохраняется орторомбическая структура, свойственная элементной сере. В тоже время следует отметить, что использовать метод измельчения в центробежной мельнице для получения наночастиц серы не рационально.

Показано, что наиболее перспективным способом получения наночастиц серы является химическое осаждение из полисульфидных растворов, путем смешивания с растворами кислот или разбавления водой. при этом образуются наночастицы серы размерами 20 нм сферической формы и орторомбической структуры. Эти частицы можно получить в виде сухого порошка, который можно использовать для различных целей.

В пятой главе приводятся результаты практического применения наночастиц серы полученных из полисульфидных растворов, в качестве гидрофобизаторов. В качестве основы нового вида гидрофобизирующего состава предложен раствор полисульфида кальция, способ получения которого исследовался в четвертой главе. Установлено, что на стадии пропитки раствор эффективно проникает в поровое пространство, далее на стадии сушки молекулы полисульфида кальция распадаются на элементную серу и гидроокись кальция, которая под действием атмосферного углекислого газа превращается в карбонат кальция. Таким образом, на стадии пропитки используется растворимое в воде вещество (полисульфид кальция), в составе которого молекулы серы попадают в мельчайшие поры материала. На этапе сушки это вещество распадается и на поверхности пор образуется нерастворимый в воде (гидрофобный) слой элементной серы.

По результатам диссертационного исследования опубликованы 32 печатные работы, причем 14 из них - статьи, из которых 10 входят в список ВАК. Получен патент РФ на способ синтеза наноразмерной серы. Основные результаты работы представлены и обсуждены на 16-ти международных и всероссийских научных конференциях и семинарах. Результаты работы представлялись на IV-ой Международной выставке «Rusnanotech Expo-2011» и на специализированной выставке высоких технологий в рамках программы II-го Международного конгресса нанотехнологий, 2011 г., г. Уфа.

Вопросы и замечания по работе

1. Вывод автора о том, что единственной причиной уширения дифракционных максимумов на рентгенограммах механически активированной серы являются микронапряжения, нуждается в уточнении. Как показано в § 4.1.1, после двукратной обработки в центробежной мельнице образцы серы содержат до 20% частиц размером менее 100 нм (причем из работы не ясно, каким из трех заявленных способов эти данные получены). Кроме того, велика вероятность, того, что некоторая доля наночастиц просто слиплась в более крупные агрегаты и не попала в наноинтервал. Следовательно, доля частиц, имеющих размеры областей когерентного рассеяния менее 100 нм, может быть выше, чем заявленные 20%. Наличие столь значительного количества нанокристаллических частиц в образце неизбежно приведет к уширению дифракционных максимумов, добавляя свой вклад в уширение, вызываемое микронапряжениями. Поэтому можно предположить, что рассчитанная в работе величина микродеформаций несколько завышена.

2. Для наночастиц серы объяснение обнаруженных методом ДСК эффектов повышения температуры и энергии структурного превращения $S_{\alpha} \rightarrow S_{\beta}$ и дальнейшего плавления, а так же снижения таковых при последующей полимеризации, за счет того, что наночастицы, полученные из раствора, "имеют меньше дефектов структуры и примесей", чем у исходного образца не подкреплено экспериментально. Так, в работе отсутствуют данные по химическому составу исходной серы, а так же ее модификаций, полученных автором. Что касается дефектности структуры, то для такого вывода сравнения общего вида трех рентгенограмм на рис. 4.4.17 явно недостаточно.

3. В работе не приведены погрешности и точность измерений практически по всем методам исследования. Отсутствует аттестация и квалификация исходных реактивов и реагентов, приведены только их формулы и названия. Кроме того, в 3 главе отмечается, что "рентгеновский анализ" проводился на 3 различных дифрактометрах (ДРОН-3М, ДРОН-4.0-07 и Rigaku Ultima IV) в то же время в начале § 4.1.2 отмечается, что рентгеновские измерения проводились на дифрактометре Rigaku Ultima IV и вообще, рентгенограмм, полученных на двух других приборах в диссертации не обнаружено. Так же не совсем понятно, какой из трех оптических методов измерения размеров частиц, и в каком случае, использовался в работе.

4. Автором показано, что обработка бетона водным раствором полисульфида кальция, полученного с использованием механически активированной серы, приводит к образованию наноразмерных покрытий, уменьшающих коэффици-

ент водопоглощения, увеличивающих прочность и морозостойкость. Возникает вопрос, каков максимальный срок службы такого покрытия, возможна ли повторная пропитка, в случае, если этот срок не достаточно большой?

5. В тексте диссертации часто встречаются неточности, ошибки, опечатки, повторы, например на стр. 6, 10, 12, 13, 14, 18, 19, 20, 21, 24, 25, 27 и т.д. Кроме того, в литературном обзоре часто встречаются исторические экскурсы, не несущие смысловой нагрузки, подводящей к постановке задачи исследования. В 3 главе встречаются излишне подробные описания принципов работы приборов, подменяющие методики их использования, фотографии их внешнего вида (например, дифференциальный сканирующий калориметр, сканирующий зондовый микроскоп, сканирующий туннельный микроскоп и т.д.). Не совсем ясно, с какой целью приведена подробная методика расчета коэффициентов корреляции, известная любому исследователю и с какой целью вычислялись эти коэффициенты в § 4.1.2? Отмечу, что данное замечание носит методический характер и не снижает общего впечатления от работы.

Сделанные замечания не умаляют научной и практической ценности выполненных исследований и, в основном, носят характер пожеланий. Диссертационная работа представляет собой законченное исследование, представляет научный интерес в области физической химии и химии твердого тела, а так же практический интерес в сфере строительства и экологии. Содержание диссертации достаточно полно отражено в научных публикациях. Автореферат отражает основные результаты диссертационной работы.

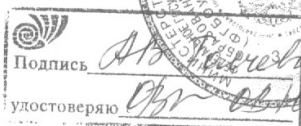
Таким образом, представленная работа отвечает требованиям, предъявляемым к кандидатским диссертациям, а её автор – Хусаинов Азат Наилевич заслуживает присуждения ему ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.04 – физическая химия.

Доктор химических наук, профессор,
и.о. зав.кафедрой химической технологии
и вычислительной химии ФБГОУ ВПО
"Челябинский государственный университет"



А.В. Толчев

Толчев Александр Васильевич. E-mail: tolchev@is74.ru.,
тел.: 9026062988. Челябинск, пр. Победы, 335-449.



5

Подпись *А.В. Толчев*
удостоверяю *А.В. Толчев, елец-м 02*
16.08.2015