

ОТЗЫВ

Официального оппонента на диссертацию Мирасова Вадима Шафиковича «Формирование нанодисперсного α - Fe_2O_3 , имеющего пластинчатую форму кристаллов, методом окисления соединений железа (II) с последующей гидротермальной обработкой оксигидроксидов железа (III)», представленной на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.04 – «Физическая химия»

Синтез нанодисперсных систем на основе оксидных соединений железа (III), с целью получения новых материалов с уникальными свойствами является одной из актуальных задач для современной науки и техники. Особенностью оксидных соединений на основе железа (III) является существование довольно широкого спектра веществ, различающихся по составу, структуре и свойствам, например: α -, β -, γ -, δ - FeOOH , α - и γ - Fe_2O_3 , Fe_3O_4 и др. Указанные соединения, особенно в микро- и нанодисперсном состоянии, широко используются в качестве пигментов, в том числе и с антикоррозионными свойствами, катализаторов химических реакций, магнитных материалов, сорбентов и т.д. Особую роль в этом списке играет оксид железа (III) α -модификации с пластинчатым габитусом кристаллов, так называемая «железная слюдка», которая обладает ярко выраженными защитными свойствами в составе различных покрытий. Однако, в известных до сих пор способах синтеза, «железную слюдку» получают в виде порошка с размером кристаллов в поперечнике не менее 3-5 мкм, что из-за седиментационных проблем не позволяет эффективно использовать данный пигмент в связующих с низкой вязкостью, например, в воднодисперсионных антикоррозионных красках. В связи с этим, научный поиск методов синтеза нанодисперсной «железной слюдки» представляет собой важную научную и практическую задачу, а тема диссертационного исследования является актуальной.

Представленная автором диссертация состоит из введения, четырех глав, заключения, выводов, списка цитируемой литературы из 119 наименований. Работа изложена на 129 страницах, содержит 4 таблицы и 29 рисунков, 2 приложения.

Во введении излагаются предпосылки для выбора темы диссертации, обосновывается актуальность работы, обосновывается научная новизна и практическая значимость проведенных исследований.

Первая глава посвящена обзору научной литературы по выбранной проблеме, приведены основные сведения о методах получения высокодисперсных оксидов р- и 3d-элементов на примере соединений железа. Анализируются основные физико-химические процессы, реализующиеся при синтезе оксидных систем в растворах различными способами: гидролиз; окисление водных растворов солей; термообработка неравновесных соединений в водных растворах электролитов, включая гидротермальные условия. анализируются механизмы и лимитирующие стадии фазо- и кристаллообразования оксидных систем в различных дисперсионных средах. На основании анализа литературных данных сформулированы цель и задачи исследования.

Во второй главе описаны методики проведения экспериментов по окислению в системах $\text{FeSO}_4 - \text{H}_2\text{O} - \text{MOH} - \text{H}_2\text{O}_2$ ($\text{M} = \text{Li}, \text{Na}, \text{K}$) и последующей гидротермальной обработки продуктов окисления и гидролиза в различных дисперсионных средах - воде и водных растворах MOH. Подробно описаны методы исследования и обработки полученных результатов. Для исследования химического, фазового и дисперсного составов образцов использовали комплекс современных физико-химических методов анализа: рентгенографию; растровую электронную микроскопию и рентгенофлуоресцентный спектральный анализ; термогравиметрию, термоанализ и масс-спектрографию; ИК-спектрографию. Ионный состав растворов определяли методами химического анализа.

В третьей главе приведены экспериментальные данные по окислению в квазистационарном режиме водных растворов сульфата железа (II) и суспензий гидроксида железа (II) водным раствором пероксида водорода с использованием в качестве щелочного агента растворов гидроксидов лития, натрия и калия. Изучено влияние основных параметров синтеза (температура и pH реакционной среды) на химический, фазовый и дисперсный состав (включая

морфологию кристаллов) образующегося осадка. Исследованы фазовые и химические превращения индивидуальных фаз, формирующихся в системе $\text{FeSO}_4 - \text{H}_2\text{O} - \text{KOH} - \text{H}_2\text{O}_2$, при термообработке на воздухе в интервале температур 20 – 900 °С, на основании которых уточнен брутто-состав этих соединений. Сделан вывод о том, что при квазистационарном режиме процесса окисления ($\text{pH} = \text{const}$; $t = \text{const}$) и близких в различных опытах значениях концентрации и средней скорости окисления химический, фазовый и дисперсный составы продуктов, формирующихся в системе $\text{FeSO}_4 - \text{H}_2\text{O} - \text{MOH} - \text{H}_2\text{O}_2$ (M – Li, Na, K) зависят от двух основных параметров: величины pH реакционной среды и температуры. Влияние вышеуказанных параметров на процессы фазообразования в исследуемых системах с точки зрения термодинамики обусловлено зависимостью степени гидролиза аквагидроксикомплексов железа (II) и железа (III) от величины pH и температуры. Впервые показано, что в зависимости от величины pH и температуры в системе $\text{FeSO}_4 - \text{H}_2\text{O} - \text{KOH} - \text{H}_2\text{O}_2$ могут образовываться фазы ярозит, оксигидроксиды железа (III) α -, γ - и δ -модификаций и оксид железа (III) γ -модификации.

В четвертой главе приведены экспериментальные данные по исследованию фазовых и химических превращений оксигидроксидов железа (III), при гидротермальной обработке в воде и водных растворах MOH (M – Na, K). На основании полученных результатов и литературных данных анализируются возможные механизмы и лимитирующие стадии протекающих процессов, а также основные факторы, влияющие на кинетику и механизм превращений неравновесных FeOOH при термообработке в растворах. Установлено, что фазовый и дисперсный (включая форму кристаллов) составы формирующегося при гидротермальной обработке неравновесных FeOOH в воде и водных растворах MOH (M = Na, K) продукта зависят от трех основных факторов: ионного состава раствора, температуры термообработки, а также фазового состава FeOOH . Выявлены условия синтеза монодисперсного нанодисперсного α - Fe_2O_3 с пластинчатой формой кристаллов.

В заключении рассматривается практическая значимость работы. Указывается, что результаты исследований были использованы при разработке гидротермального способа синтеза нанодисперсного оксида железа (III) α -модификации с пластинчатой формой кристаллов (нанодисперсной «железной слюдки»), оформлена заявка и получено решение о выдаче патента на изобретение.

Содержание диссертационной работы Мирасова В. Ш. отражено в 14 научных работах, в том числе 7 статей в рецензируемых научных журналах, рекомендованных ВАК для публикации основных научных результатов диссертации, тезисы 7 докладов на Международных и Всероссийских конференциях. Подана заявка на выдачу патента на изобретение (получено положительное решение).

Вопросы и замечания по работе

1. В разделе 3. 2 исследовался и уточнялся состав фаз, образующихся в системе $\text{FeSO}_4 - \text{H}_2\text{O} - \text{KOH} - \text{H}_2\text{O}_2$. В частности, § 3.2.2 посвящен оксигидроксида железа(III) δ -модификации. В связи с этим, не понятно, почему для исследований был выбран двухфазный образец, представляющий собой по данным РФА смесь оксигидроксидов железа(III) α - и δ -модификаций, а не однофазный δ - FeOOH , как, например, в главе 4 при изучении закономерностей превращений оксигидроксидов железа (III) при гидротермальной обработке в воде и водных растворах МОН?

2. Образование при окислении растворов и суспензий железа(II) фазы со структурой γ - Fe_2O_3 при столь низких температурах, является действительно нетривиальным фактом, но вместе с тем хотелось бы уточнить следующее: является ли эта фаза, по мнению автора, оксидом, или все-таки это оксидное соединение сложного состава, содержащее в своей структуре конституционную воду и сульфат – ионы? Для прояснения ситуации было бы интересным изучить магнитные свойства этого вещества, а так же провести аналогичные исследования образца γ - Fe_2O_3 , полученного традиционным способом.

3. Из диссертации не ясно, чем обусловлено перераспределение интенсивности одноименных дифракционных максимумов на рентгенограммах образцов α - Fe_2O_3 , полученных из смеси α - + γ - FeOOH и из однофазного δ - FeOOH в результате гидротермальной обработки, как воде, так и в растворах щелочей (рис. 4.2 и 4.5)?



4. Вывод по работе №1, на взгляд оппонента, можно считать дискуссионным в плане формулировки, а именно начало было бы лучше переформулировать несколько иначе, например: "Экспериментально подтверждено, что фазовый и дисперсный составы осадка при окислении водных растворов сульфата железа (II)...." и т.д. Это обусловлено тем, что установление факта зависимости фазового и дисперсного составов осадка, формирующегося в квазистационарных условиях, от двух основных факторов(рН и температуры реакционной среды) в литературе ранее уже отмечалось.

Сделанные замечания не снижают ценности выполненных исследований и в большинстве своем носят характер пожеланий. Диссертационная работа представляет собой законченное исследование, представляет научный интерес в области физической химии, а так же практический интерес в сфере производства. Содержание диссертации достаточно полно представлено в научных публикациях. Автореферат так же отражает основное содержание диссертационной работы.

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

Доктор химических наук, профессор
кафедры химической технологии и
вычислительной химии ФБГОУ ВПО
"Челябинский государственный университет"

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


А.В. Толчев

Подпись *Толчева А.В.*
удостоверяю *И.И. Тихонов*
м.п. 29.12.2014