

ОТЗЫВ

официального оппонента о диссертации Мирасова Вадима Шафиковича «Формирование нанодисперсного α -Fe₂O₃, имеющего пластинчатую форму кристаллов, методом окисления соединений железа (II) с последующей гидротермальной обработкой оксигидроксидов железа (III)», представленной на соискание учёной степени кандидата химических наук по специальности 02.00.04 – «Физическая химия»

Актуальность темы исследования заключается в важности разработок высокоэффективных и экологически чистых способов получения новых материалов с высокими потребительскими свойствами и воспроизводимым набором физико-химических свойств. В частности, оксид железа (III) α -модификации с пластинчатым габитусом кристаллов – «железная слюдка» – один из важных компонентов лакокрасочных материалов, широко применяющихся для защиты от коррозии металлических конструкций. Однако, известные способы позволяют получать «железную слюдку» с размером кристаллов в плоскости пластины – кристаллографическое направление (001) – более 3 мкм, что из-за седиментации не позволяет эффективно использовать данный пигмент в связующих с низкой вязкостью. Поэтому разработка технологии получения наноразмерной «железной слюдки» представляет важную научную и практическую задачу.

Структура и объем диссертации. Диссертация состоит из введения, четырех глав, выводов, списка цитируемой литературы из 119 наименований. Работа изложена на 129 страницах, содержит 4 таблицы, 29 рисунков и 2 приложения.

Во введении кратко излагаются предпосылки для разработки темы диссертации, обосновывается актуальность выполненной работы, рассматривается научная новизна и практическая значимость проведенных исследований.

В первой главе представлены основные сведения о методах получения высокодисперсных оксидов р- и 3d-элементов. Анализируются физико-химические процессы, реализующиеся при синтезе оксидных систем различными способами в растворах: гидролиз; окисление водных растворов солей; термообработка неравновесных соединений в водных растворах электролитов, включая гидротермальные условия. Рассмотрены 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 в системах FeSO₄ – H₂O – MOH – H₂O₂ (M = Li, Na, K) и гидротермальной обработки $\alpha(\gamma,\delta)$ -FeOOH в воде и водных растворах MOH, а также методы исследования и обработки полученных результатов.

В третьей главе приведены экспериментальные данные по окислению в квазистационарном режиме водных растворов сульфата железа (II) и (или) суспензий гидроксида железа (II) водным раствором пероксида водорода с использованием в качестве щелочного агента водных 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.

В четвертой главе приведены экспериментальные данные исследований химических (ХП) и фазовых (ФП) превращений оксигидроксида железа (III), при гидротермальной обработке в воде и водных растворах МОН (М – 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.

Научной новизной обладают следующие результаты:

- закономерности фазообразования в системе $\text{FeSO}_4 - \text{H}_2\text{O} - \text{KOH} - \text{H}_2\text{O}_2$ при квазипостоянных значениях pH реакционной среды, температуры и средней скорости подачи окисляющего агента: в координатах pH – температура построены области образования фаз ярозита, оксигидроксида железа (III) α -, γ - и δ -модификаций, $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$;

- зависимости среднего размера кристаллов фаз, формирующихся в квазистационарных условиях в системе $\text{FeSO}_4 - \text{H}_2\text{O} - \text{KOH} - \text{H}_2\text{O}_2$, от величины pH реакционной среды и температуры;

- закономерности фазовых и химических превращений неравновесных фаз γ - и $\delta\text{-FeOOH}$ при гидротермальной обработке в дистиллированной воде и водных растворах КОН с концентрацией C_{KOH} от 1 до 5 моль/дм³ в интервале температур 150 ÷ 220 °С;

- зависимости среднего размера и габитуса кристаллов $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ от концентрации МОН в растворе, температуры ГТО, а также фазового состава FeOOH .

Практическая значимость работы состоит в следующем:

- установлены диапазоны температуры и pH реакционной среды образования нанодисперсных оксидных соединений железа (III) при окислении водных растворов сульфата железа (II) и (или) суспензии гидроксида железа (II) определенного фазового и дисперсного состава;

- разработан оригинальный способ получения нанодисперсного α - Fe_2O_3 с пластинчатой формой кристаллов («железной слюдки»), включающий две основные стадии: окисления суспензии гидроксида железа (II) с получением фазы δ - FeOОН и ее последующей гидротермальной обработки в растворах МОН с концентрацией не менее 3 моль/дм³. Нароботан укрупненный образец данного пигмента, который направлен для испытаний в антикоррозионных покрытиях в специализированную организацию.

Достоверность полученных результатов и сделанных на их основе выводов гарантируется применением комплекса взаимодополняющих экспериментальных методов исследования, а также выполненным на современном научном уровне всесторонним анализом протекающих, в том числе, накладывающихся друг на друга, физико-химических процессов.

Публикации и апробация результатов диссертации:

Основные результаты и положения диссертационного исследования докладывались и обсуждались на VI Международном симпозиуме: Фундаментальные и прикладные проблемы науки (с. Непряхино, Челяб. обл., 2011), на 5-м Международном симпозиуме «Химия и химическое образование» (г. Владивосток, 2011), на VIII Российской ежегодной конференции молодых научных сотрудников и аспирантов «Физико-химия и технология неорганических материалов» (г. Москва, 2011), на Всероссийской конференции «Химия твердого тела и функциональные материалы» (г. Екатеринбург, 2012), на II Всероссийской молодежной научной конференции «Химия и технология новых веществ и материалов» (г. Сыктывкар, 2012), на VIII Всероссийской научной конференции «Керамика и композиционные материалы» (г. Сыктывкар, 2013).

По теме диссертации опубликовано 14 научных работ, 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 РФ и получено положительное решение.

Содержание работы достаточно полно раскрыто в печатных работах, в том числе в изданиях, рекомендованных ВАК. Автореферат в полной мере соответствует содержанию диссертационной работы.

При чтении диссертации и автореферата у оппонента возникли следующие **замечания и вопросы:**

1. Необходимо, я думаю, в диссертации исследовать влияния природы и активности окисляющего агента на фазовые и химические превращения в системе.
2. В третьей главе описаны экспериментальные данные по системам $\text{FeSO}_4 - \text{H}_2\text{O} - \text{МОН} - \text{H}_2\text{O}_2$ ($\text{M} = \text{Li}, \text{Na}, \text{K}$). Известно, что катионы Li, Na и K при осаж-

дении очень трудно десорбируются при отмывании водой в конечном продукте. Почему выбраны именно эти катионы и не используется аммиак?

3. Не совсем понятна роль осадителя на стадии окисления?

4. Почему в работе средний размер кристаллов FeOОН в основном оценивают по данным рентгенофазового анализа и не сопоставляются с данными растровой электронной микроскопии?

5. Имеются опечатки по тексту, например, разночтения в тексте диссертации на стр. 7 и автореферата на стр. 5.

Указанные выше замечания не носят принципиального характера и не влияют на общую высокую оценку диссертационной работы, а представленные научные результаты являются интересными и практически перспективными.

В целом диссертационная работа «Формирование нанодисперсного $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, имеющего пластинчатую форму кристаллов, методом окисления соединений железа (II) с последующей гидротермальной обработкой оксигидроксидов железа (III)» удовлетворяет требованиям, предъявляемым к кандидатским диссертациям в «Положении о порядке присуждения ученых степеней», утвержденном постановлением Правительства Российской Федерации № 842 от 24 сентября 2013 г., а Мирасов Вадим Шафикович заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.04 – «Физическая химия».

Доктор химических наук, профессор,
кафедра физики и методики обучения физике
ФГБОУ ВПО «ЧГПУ»

В.В. Викторов

ФИО: Викторов Валерий Викторович
Почтовый адрес: 454080, Россия, г. Челябинск, пр. Ленина, 69
Телефон: (351) 216-56-19
E-mail: viktorovvv.cspu@mail.ru



ПОДПИСЬ ЗАВЕРЯЮ:
СПЕЦИАЛИСТ ОК

Машинкина Е.?