

«УТВЕРЖДАЮ»

Директор Федерального государственного
бюджетного учреждения науки Института химии
твердого тела Уральского отделения Российской
академии наук



д.т.н., проф.

В.Л. Кожевников

«29» декабря 2014 г.

ОТЗЫВ

ведущей организации на диссертационную работу **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”.

Диссертационная работа В.Ш. Мирасова посвящена исследованию процессов фазообразования в системах $FeSO_4 - H_2O - MOH - H_2O_2$ ($M = Li, Na, K$) и физико-химических превращений оксигидроксидов железа (III) при гидротермальной обработке $\alpha(\gamma, \delta)$ - $FeOOH$ в воде и водных растворах MOH . **Актуальность** работы определяется, в первую очередь, выбором объектов исследования – оксигидроксидов и оксидов железа (III), из которых α - Fe_2O_3 с пластинчатым габитусом кристаллов – так называемая «железная слюдка» – широко используется в качестве термостойкого пигмента в грунтовках и красках для металлических конструкций. Однако известные способы получения оксида железа (III) α -модификации не позволяют получать нанокристаллические порошки пигмента, что препятствует его использованию в воднодисперсионных антикоррозионных красках. Поэтому

поставленная в диссертационной работе Мирасова В.Ш. цель – выявление закономерностей процесса синтеза нанодисперсного α - Fe_2O_3 с пластинчатой формой кристаллов, – представляется *важной научной и практической* задачей.

Новизна работы В.Ш. Мирасова заключается в том, что на основе *впервые* проведенного детального и систематического исследования фазовых превращений в системах $\text{FeSO}_4 - \text{H}_2\text{O} - \text{MOH} - \text{H}_2\text{O}_2$ ($\text{M} = \text{Li}, \text{Na}, \text{K}$), установления тенденций изменения фазового и дисперсного состава осадков оксигидроксидов и оксидов железа (III) в процессе гидротермальной обработки предложен оригинальный способ получения нанодисперсного α - Fe_2O_3 с пластинчатой формой кристаллов, который позволяет варьировать средний размер кристаллов оксида в интервале 100 – 800 нм в плоскости пластин и 20 – 80 нм – по толщине.

Диссертация состоит из введения, литературного обзора, экспериментальной части и двух глав, посвященных исследованию закономерностей фазообразования в растворах сульфата железа и влияния гидротермальной обработки на физико-химические превращения оксигидроксидов железа. *Во введении* отражена актуальность выбранной темы, сформулированы цель, задачи и научная новизна проведенного исследования, приведены положения, выносимые автором на защиту.

Первая глава представляет собой обзор литературных данных. Приведены сведения о способах получения высокодисперсных оксидов р- и 3d-элементов. Рассмотрены имеющиеся в литературе представления о физико-химических процессах при выделении труднорастворимых оксидных соединений из растворов солей, о механизмах фазо- и кристаллообразования оксидных систем в различных средах. На основании анализа литературных данных показана необходимость дальнейших систематических исследований процессов формирования нанодисперсных оксидов железа, сформулированы цель и задачи исследования.

Во второй главе диссертации дана характеристика объектов исследования, описано проведение экспериментов 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 гидротермальной обработки $\alpha(\gamma, \delta)\text{-FeOOH}$ в воде и водных растворах MOH , кратко приведены основные сведения об использованных в работе методах исследования (рентгеновские методы, растровая электронная микроскопия, термический анализ и колебательная спектроскопия).

В третьей главе представлены результаты исследований фазовых и химических превращений индивидуальных фаз, формирующихся в системах $\text{FeSO}_4 - \text{H}_2\text{O} - \text{MOH} - \text{H}_2\text{O}_2$ при термообработке на воздухе в интервале температур $20 - 900$ °С, на основании которых уточнен брутто-состав этих соединений и определены закономерности фазообразования при квазипостоянных значениях рН реакционной среды, температуры и средней скорости подачи окисляющего агента.

Несомненной заслугой автора можно считать установление 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 рН реакционной среды и температуры. Автором впервые показано, что при окислении суспензии $\text{Fe}(\text{OH})_2$ пероксидом водорода в системе $\text{FeSO}_4 - \text{H}_2\text{O} - \text{KOH} - \text{H}_2\text{O}_2$ формируется фаза $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$.

В четвертой главе диссертации приведены экспериментальные данные исследований химических (ХП) и физических (ФП) превращений оксигидроксидов железа (III), при гидротермальной обработке в воде и водных растворах MOH ($\text{M} = \text{Na}, \text{K}$). На основании полученных результатов и литературных рассмотрены возможные механизмы и лимитирующие стадии протекающих процессов, 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 FeOOH в воде и водных растворах MOH ($\text{M} = \text{Na}, \text{K}$) продукта зависят от

трех основных факторов: ионного состава раствора, температуры термообработки, а также фазового состава FeOОН. Проведенные исследования позволили автору предложить оригинальную методику получения нанодисперсного оксида железа (III) α -модификации.

Научная новизна и практическая ценность диссертационной работы не вызывают сомнений, так как большинство представленных исследований проведены впервые и вносят значительный вклад в развитие научного направления физической химии, включающего вопросы экспериментального исследования формирования оксидных и оксигидроксидных фаз железа (III) с различной кристаллической структурой и дисперсностью. Разработанные подходы и выявленные закономерности могут быть положены в основу разработки промышленных технологий получения пигментов для антикоррозионных красок.

Материал диссертации аккуратно оформлен, хорошо иллюстрирован. Результаты проведенных исследований сформулированы в виде пяти выводов, которые достаточно аргументированы и экспериментально обоснованы.

Достоверность полученных результатов определяется большим объемом полученных и проанализированных экспериментальных данных, их воспроизводимостью, применением широкого перечня взаимно дополняющих методов исследования, таких, рентгеновские дифракционные методы, растровая электронная микроскопия, термический анализ, ИК спектроскопия.

В качестве замечаний и вопросов по работе можно отметить следующие:

Замечания.

1. В базах данных имеются публикации по теме «превращения в системе FeOОН – KOH», не отмеченные автором, например:

-Effects of KOH and temperature on hydrothermal synthesis of α -FeOOH nanowire /By Ou, Ping; Xu, Gang; Hou, Xiao-hong; Han, Gao-rong /From Zhejiang Daxue Xuebao, Gongxueban (2008), 42(7), 1262-1265.

- Preparation and catalytic property of single crystal multiporous α -Fe₂O₃ nanorods / Zhang, Yi; Xu, Gang; Ou, Ping; Han, Gao-Rong /From Wuji Cailiao Xuebao (2008), 23(3), 459-463. | Language: Chinese, Database: CAPLUS /

- Magnetic properties of metastable lithium ion oxides obtained by solvothermal/hydrothermal reaction /Tabuchi, Mitsuharu; Ado, Kazuaki; Kobayashi, Hironori; Matsubara, Ichiro; Kageyama, Kiroyuki; Wakita, Masayuki; Tsutsui, Satoshi; Nasu, Saburo; Takeda, Yasuo; Hirano, Atsushi; et al /Journal of Solid State Chemistry (1998), 141(2), 554-561.

-Manufacture of layered rock salt structure lithium ferrite by hydrothermal reaction of mixed alkalis /Ado, Kazuaki; Tabuchi, Mitsuharu; Kageyama, Hiroyuki; Nakamura, Osamu /From Jpn. Kokai Tokkyo Koho (1998), JP 10139593 A 19980526. | Language: Japanese, Database: CAPLUS

2. Среди задач, сформулированных автором, имеется пункт: «Выявить оптимальные параметры синтеза нанодисперсного α -Fe₂O₃, имеющего пластинчатую форму кристаллов («железной слюдки»)), однако что является предметом оптимизации – автором не сформулировано.

Вопросы:

1. Установлено, что метод PCA по сравнению с ТГ даёт несколько заниженные результаты по соотношению Fe/O в образцах γ -Fe₂O₃. (стр.12 автореферата). В чем причина занижения содержания железа по данным PCA?
2. В таблице 3.1. диссертации для фазы δ -FeOOH при pH=13.0 не указан средний размер кристаллитов d, в чем причина этого?
3. Данные таблицы 3.1 указывают на существование не отмеченной диссертантом линейной корреляции между такими параметрами синтеза и дисперсного состава осадка, формирующегося в системе

«FeSO₄ – H₂O – KOH – H₂O₂», как температура синтеза T(c), K и 1/d, где d - средний размер кристаллитов в продукте, нм. В чём, по мнению диссертанта, причина линейной зависимости температуры синтеза от обратного размера первичных частиц и как она может быть связана с термодинамикой роста зародышей новых фаз при различных рН реакционного раствора, представлениями автора о механизме «растворения – осаждения» и модели кристаллообразующих комплексов при формировании кристаллов оксида железа(III) из растворов перекиси водорода?

Указанные замечания носят частный характер, могут быть пояснены в процессе обсуждения и не снижают в целом научной ценности проведенного диссертационного исследования.

Апробация работы. Основные результаты диссертационной работы Мирасова В.Ш. изложены в 7 статьях, опубликованных в журналах, рекомендованных ВАК РФ, а также были представлены на различных международных и российских конференциях и симпозиумах.

Соответствие работы научной специальности. Диссертационная работа соответствует паспорту специальности 02.00.04 – «физическая химия» (п.1. «Экспериментальное определение и расчет параметров строения молекул и пространственной структуры веществ»; п. 2. «... изучение термодинамики фазовых превращений и фазовых переходов»).

Автореферат. Основное содержание и выводы диссертации полностью отражены в автореферате.

Общая оценка работы. В целом работа представляет собой *законченное научное исследование*, посвященное исследованию процессов формирования оксигидроксидов и оксидов железа (III) различного кристаллического строения и дисперсности. Результаты работы могут быть использованы в практической деятельности научно-исследовательских учреждений, занимающихся синтезом и исследованием оксидов и p- и d-элементов:

ФГБУН Институт химии твердого тела УрО РАН, ФГБУН Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН, ФГБУН Институт проблем химической физики РАН, ФГБУН Институт химии твердого тела и механохимии СО РАН, ФГБУН Институт высокотемпературной электрохимии УрО РАН, ФГАОУ ВПО «Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина» и др.

Диссертация представляет собой научно-квалификационную работу, в которой на основании проведенных исследований установлены основные закономерности формирования нанодispersного $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ с пластинчатой формой кристаллов. Диссертационная работа Мирасова Вадима Шафиковича полностью удовлетворяет требованиям «Положения о порядке присуждения ученых степеней», предъявляемым к кандидатским диссертациям, а В.Ш. Мирасов заслуживает присуждения ему ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.04 – физическая химия.

Отзыв на диссертацию обсужден на совместном семинаре лаборатории квантовой химии и спектроскопии и лаборатории физико-химических методов исследования ИХТТ УрО РАН (протокол № 9 от 25.12.2014).

Заведующий лабораторией физико-химических методов исследования ИХТТ УрО РАН,
доктор химических наук

Поляков Е.В.

Подпись Полякова Е.В. заверяю
ученый секретарь ИХТТ УрО РАН, д.х.н.

Денисова Т.А.

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт химии твердого тела Уральского Отделения Российской академии наук

Адрес: 620990, Екатеринбург, ГСП, ул.Первомайская, 91

Телефон: (343) 374-5219

Факс: (343) 374-4495

E-mail: server@ihim.uran.ru