



РОССИЙСКАЯ АКАДЕМИЯ НАУК
Федеральное государственное
бюджетное учреждение науки
ИНСТИТУТ ХИМИИ ТВЕРДОГО ТЕЛА
Уральского отделения Российской академии наук
(ИХТТ УрО РАН)
Первомайская ул., 91,
г. Екатеринбург, 620990
тел. (343) 374-52-19, факс (343) 374-44-95
e-mail: server@ihim.uran.ru

УТВЕРЖДАЮ

Директор Института химии твердого тела

УрО РАН

доктор химических наук

М. В. Кузнецов

«6» декабря 2018 г.



10.12.2018 № 16351-1256.2-396

На № _____ от _____

ОТЗЫВ

ведущей организации Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института химии твердого тела Уральского отделения Российской академии наук на диссертационную работу Тяпкина Павла Юрьевича «Наноккомпозиты на основе оксидов железа, синтезированных в порах мезопористого диоксида кремния», представленную на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.21 – химия твердого тела

В настоящее время наноразмерные и наноструктурированные материалы, содержащие переходные элементы, в том числе железо и его оксиды, благодаря своим уникальным свойствам привлекают большое внимание исследователей. Сочетание химической и физической устойчивости, биоинертности и высокой сорбционной емкости структурированных матриц с магнитными и каталитическими свойствами высокодисперсных оксидов железа позволяет получать материалы, востребованные в медицине, биологических исследованиях, в катализе, оптике и электронике. Вместе с тем, недостаточно внимания уделяется изучению влияния матрицы на процессы, приводящие к формированию оксидных наночастиц. В частности, остается не ясным при каких условиях термолиза прекурсора формируются наноккомпозиты с необходимым химическим и фазовым составом соединений железа. Поэтому тема диссертационной работы Тяпкина П.Ю. и решаемые в ней задачи, направленные на углубленное исследование условий получения железосодержащих наноккомпозитов на основе мезопористого структурированного кремнезема, особенностей их строения и физико-химических свойств имеют большую актуальность, научную и практическую значимость.

Структура работы и основные результаты.

Диссертация состоит из *введения, обзора литературы, описания экспериментальных методик, 3 глав с результатами и их обсуждением, выводов и списка цитируемой литературы*. Работа изложена на 93 страницах печатного текста, содержит 55 рисунков и 18 таблиц, а также 127 наименований цитируемой литературы. Работа хорошо методологически построена, подробно изложены литературные данные, использующиеся в работе методы исследований и полученные результаты.

Во *Введении* четко и логично обосновывается актуальность работы, формулируются ее основная цель и конкретные задачи исследований. Там же выделена

научная новизна и практическая значимость полученных результатов. Эта часть заканчивается положениями, выносимыми на защиту, и описанием личного вклада автора.

В *Главе 1* приводится информативный аналитический обзор литературных данных. Прежде всего, в ней рассмотрены мезопористые кремнеземы различной морфологии и структуры, а также способы их получения. Особое внимание автор уделил физико-химическим свойствам оксалатов железа и исследованиям их термоллиза. Обобщены данные о структуре и физических свойствах различных оксидов, гидроксидов и оксигидроксидов железа, в том числе о параметрах мессбауэровских спектров соединений железа. Приведены сведения о синтезе и применении различных наноразмерных и наноструктурированных оксидных фаз железа. Дано описание суперпарамагнетизма, как явления характерного для рассматриваемых систем.

В *Главе 2* описаны методы получения оксалата железа(III) в кристаллическом и аморфном состояниях и свойства мезопористого кремнезема марки SBA-15. Описана техника проведения синтеза исследуемых образцов – нанокомпозитов на основе оксидов железа, синтезированных в порах мезопористого диоксида кремния. Перечислены аналитические методы, использованные для изучения и аттестации образцов. Квалифицированный подход к выбору современных методов исследований позволил диссертанту трех следующих главах, обсуждать и интерпретировать полученные результаты и формулировать выводы.

В *главе 3* представлены результаты исследований прекурсора – оксалата железа(III), синтезированного для получения высокодисперсных оксидов железа. Как кристаллическая, так и аморфная формы рассматриваемой соли были охарактеризованы с помощью методов РФА, ИК- и мессбауэровской спектроскопии, оптической и электронной микроскопии. Сделан акцент на отличиях этих форм оксалата железа(III). Соискателем установлена близость параметров мессбауэровских спектров аморфной формы оксалата железа(III), замороженного водного раствора $\text{Fe}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ и матрицы, пропитанной этим раствором. Предложен механизм дегидратации $\text{Fe}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$.

Экспериментальные результаты по исследованию термоллиза оксалата железа(III) в окислительной и инертной атмосферах приведены в *главе 4*. Значительное снижение температуры начала термического разложения аморфного оксалата железа(III) в порах мезопористого кремнезема (SBA-15) объясняется его высокой реакционной способностью. Установлено, что фазовый состав оксидных частиц не зависит от атмосферы и состоит из гематита и ферригидрита.

В *5 главе* обсуждаются результаты исследования образцов, после многократной пропитки мезопористой матрицы водным раствором $\text{Fe}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, низкотемпературного окислительного термоллиза и последующего обжига в различных атмосферах. С использованием методов РФА, малоуглового рассеяния, просвечивающей электронной микроскопии, энергодисперсионного анализа и адсорбции азота установлена морфология оксидных частиц. Дана интерпретация мессбауэровских спектров, снятых при 83 и 298 К. Также в этой главе приводятся результаты изучения образцов, полученных двукратной пропиткой матрицы SBA-15 высококонцентрированным водным раствором свежеполученного оксалата железа(III) с промежуточным низкотемпературным окислительным термоллизом (после каждой пропитки) и спеканием в различных условиях. Установлено, полученные нанокомпозиты содержат частицы различных оксидов железа, расположенных как на поверхности матрицы, так и внутри пор. Обнаружено суперпарамагнитное поведение оксидных частиц с высоким содержанием железа.

Все результаты работы оригинальны и опубликованы в 4 статьях, а также доложены на отечественных и международных конференциях. Цели и задачи, заявленные автором диссертации, соответственно достигнуты и решены, в работе есть **новизна и практическая значимость**. Диссертационная работа вносит вклад в разделы химии твердого тела, относящиеся к исследованию реакционной способности и созданию композиционных материалов, обладающих новыми функциональными свойствами.

Содержание автореферата полностью отражает содержание диссертационной работы, а тема диссертации полностью соответствует заявленной научной специальности 02.00.21 – химия твердого тела.

Рекомендации по использованию результатов работы. Материалы и результаты диссертационной работы Тяпкина П.Ю. могут быть рекомендованы к использованию в научных организациях: Институте катализа СО РАН, Институте неорганической химии СО РАН (Новосибирск), Институте химии твердого тела УрО РАН (Екатеринбург), Институте химии и химической технологии СО РАН (Красноярск); в образовательных учреждениях: Новосибирской государственном университете, Новосибирской государственном техническом университете, Московском государственном университете им. М.В. Ломоносова, Сибирском Федеральном университете (Красноярск) и др. Полученные соискателем теоретические результаты диссертационной работы могут применяться в учебном процессе при изучении курса «Химия твердого тела».

Вместе с тем, при ознакомлении с диссертационной работой возникли следующие вопросы и замечания:

- 1) В литературном обзоре (стр. 21) было отмечено, что при превращении оксалата железа(III) в оксалат железа(II) и далее – в тот или иной оксид железа происходит усадка образца. Наблюдался ли такой эффект в настоящей работе?
- 2) На кривой ионного тока (рис.39, стр.61), имеется пик, соответствующий наличию СО в продуктах разложения тетрагидрата оксалата железа (III) в инертной атмосфере на первой стадии. Вместе с тем, реакция (5) не предполагает образование данного оксида углерода. Какова причина этого эффекта?
- 3) Согласно данным электронной микроскопии высокого разрешения (рис.48, стр.71), часть полученных нанокompозитов содержит частицы оксидов железа на поверхности матрицы. Могут ли такие частицы затруднять применение данных материалов?

Указанные замечания не затрагивают основных положений и выводов диссертационной работы Тяпкина П.Ю. и не снижают положительную оценку диссертации.

Заключение. Диссертационная работа Тяпкина П.Ю. представляет собой законченное научное исследование, выполненное по актуальной тематике на высоком экспериментальном и теоретическом уровне. Достоверность результатов обеспечена использованием современного, в том числе уникального оборудования, и согласованностью теоретических расчетов и результатов, полученных разными методами. Работа содержит достаточное количество экспериментальных данных, литературный материал глубоко проработан, по каждой главе сделаны выводы. Результаты исследования опубликованы в рецензируемых журналах, количество публикаций соответствует требованиям, установленным ВАК.

Диссертационная работа Тяпкина Павла Юрьевича полностью удовлетворяет требованиям п.п. 9-14 (раздел II) «Положения о порядке присуждения ученых степеней», утвержденного постановлением Правительства РФ №842 от 24.09.2013, предъявляемым к диссертациям на соискание ученой степени кандидата наук, а её автор заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.21 – химия твердого тела.

Отзыв на диссертационную работу обсужден и утвержден на семинаре Лаборатории оксидных систем Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института химии твердого тела Уральского отделения Российской академии наук, протокол № 8 от 27 ноября 2018.

Ведущий научный сотрудник
Лаборатории оксидных систем
Федерального государственного
бюджетного учреждения науки
Института химии твердого тела
Уральского отделения Российской
академии наук, кандидат химических
наук, leonidov@imp.uran.ru

Илья
Аркадьевич
Леонидов

Подпись И. А. Леонидова заверяю.

Ученый секретарь Федерального
государственного бюджетного
учреждения науки Института химии
твердого тела Уральского отделения
Российской академии наук, доктор
химических наук



Татьяна
Александровна
Денисова

Адрес:
Институт химии твердого тела УрО РАН,
ул. Первомайская 91,
Екатеринбург, Россия, 620990,
e-mail:
Тел./факс: (343) 374-52-19 / (343) 374-44-95