

Отзыв

официального оппонента на диссертацию П.Ю. Тяпкина
«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.

Диссертационная работа П.Ю. Тяпкина выполнена в Институте химии твердого тела и механохимии СО РАН и посвящена получению и исследованию наноккомпозитных материалов на основе высокодисперсных оксидов железа в порах мезопористого структурированного кремнезема типа SBA-15.

Оксиды железа широко распространены в природе и активно используются человеком. Они могут применяться в качестве магнитных материалов, сорбентов и т.д. Наноразмерные оксиды железа обладают по сравнению с массивными аналогами рядом уникальных свойств, таких как суперпарамагнетизм, каталитическая активность, высокое магнетосопротивление. Это дополнительно расширяет области применения таких материалов. Известно, что структура и свойства веществ значительно зависят от условий и способа их приготовления. Для приготовления наноразмерных оксидов железа необходимо использовать специальные методики синтеза. Одним из распространенных методов получения оксидов железа является термическое разложение гидроксидов и солей железа. Получение наноматериалов в порах мезопористых матриц дополнительно дает ряд преимуществ: приводит к их стабилизации, дает возможность получать частицы определенной формы и размера, способствует появлению новых перспектив использования таких материалов. В качестве мезопористых матриц широко используются системы на основе диоксида кремния, методики получения которых известны и хорошо отработаны.

Целью данной работы было изучение влияния химической природы и концентрации оксалата железа (III), используемого в качестве прекурсора, морфологических и структурных параметров кремнеземной матрицы, а также условий синтеза, на механизм термолиза, морфологию оксидных частиц и физико-химические свойства получаемых композиционных материалов. Для достижения поставленной цели автором решались следующие задачи: 1) прежде всего получение оксалата железа (III), используемого в качестве прекурсора, исследование его свойств физико-химическими методами, исследование процессов, происходящих при его термолизе в порах мезопористой кремнеземной матрицы SBA-15; 2) разработка методики импрегнирования матрицы SBA-15, позволяющей достичь высокой концентрации железа внутри пор; 3) а также исследование полученных композиционных материалов, полученных термолизом оксалата железа (III) внутри пор матрицы SBA-15.

В результате поэтапного выполнения поставленных задач, автором впервые была получена и охарактеризована аморфная фаза оксалата железа (III). Важной особенностью обнаруженной фазы по сравнению с кристаллическим оксалатом железа (III), является ее высокая растворимость в воде. Это позволяет использовать новую фазу для получения композиционных материалов с высокой долей железосодержащих фаз методом пропитки. Используя оксалатный прекурсор, автору удалось значительно упростить методику получения композиционных материалов на основе железосодержащих фаз в порах мезопористой кремнеземной матрицы, увеличить долю железосодержащих фаз в порах

матрицы, уменьшив при этом долю кристаллических фаз, образующихся на поверхности матрицы. В работе также впервые изучено влияние мезопористой матрицы на протекание термоллиза оксалата железа(III), находящегося в ее порах.

Все поставленные в диссертационной работе задачи были успешно решены. Полученные научные результаты, сформулированные выводы достаточно хорошо обоснованы, их отличает высокая достоверность и новизна.

Диссертационная работа состоит из введения, 5 глав, заключения, выводов, благодарностей и списка цитируемой литературы, который содержит 127 наименований. Общий объем работы составляет 93 страницы, включая 55 рисунков и 18 таблиц.

Во **введении** автор рассматривает актуальность темы, формулирует цель и задачи исследования, научную новизну и практическую значимость работы, излагает методологию и метод диссертационного исследования, приводит положения, выносимые на защиту.

В **Главе 1** приведен обзор литературы. Обзор состоит из 6 разделов, в котором исчерпывающим образом рассмотрены все аспекты выбранной темы. Первый раздел представляет собой вводную часть, в которой обосновывается выбор объектов исследования: оксалат железа (III) в качестве прекурсора для получения наночастиц оксида железа, и мезопористые кремнеземные материалы в качестве стабилизирующей метастабильность наноразмерных частиц матрицы. Во втором разделе рассмотрены известные фазы диоксида кремния, их структура, основные способы получения пористых кремнезёмов. В третьем разделе описываются структуры оксалатов железа (III) и железа (II), приводятся значения параметров мессбауэровских спектров, и имеющиеся данные по термоллизу этих соединений в разных средах. В четвертом разделе представлены имеющиеся в литературе данные по оксидным и гидроксооксидным соединениям железа: структуре, магнитным свойствам, приведена таблица, в которой представлены известные параметры мессбауэровских спектров этих соединений. Пятый раздел посвящён описанию суперпарамагнетизма. В конце этого раздела автор делает заключение о том, что при формировании исследуемых в данной работе частиц оксида железа в порах матрицы, они не должны давать магниторасщепленного мессбауэровского спектра при комнатной температуре. В последнем разделе рассмотрены имеющиеся в литературе данные по синтезу наноразмерных и наноструктурированных систем на основе оксидных фаз железа в порах мезопористого оксида кремния. Каждый раздел литературного обзора содержит полезные для выполнения работы данные и существующие современные представления, касающиеся темы диссертации. В заключении литературного обзора автор делает вывод о том, что механизм образования изучаемых систем изучен недостаточно.

Глава 2 методическая, состоит из трех разделов. В первом разделе представлены полученные характеристики используемой в работе матрицы SBA-15. Описан процесс получения оксалата железа (III), используемого в качестве прекурсора. Во втором разделе приведены условия синтеза трех серий образцов нанокомпозитов, исследуемых в работе. Первая серия образцов была получена для исследования термоллиза оксалата железа (III). Вторая и третья серии были приготовлены для получения и изучения нанокомпозитных материалов, представляющих собой высокодисперсные оксиды железа в порах мезопористой матрицы SBA-15. Третий раздел посвящен методам исследования образцов. В своей работе автор использовал следующие физико-химические методы: 1) синхронный термический анализ, 2) рентгенофазовый анализ, 3) мессбауэровскую спектроскопию, 4)

электронную микроскопию и элементный анализ, 5) ИК-спектроскопию, 6) малоугловое рентгеновское рассеяние, 7) адсорбционные измерения.

В **Главе 3** представлены результаты исследования оксалата железа (III). Автором была впервые получена и охарактеризована новая аморфная фаза гидрата оксалата железа (III) $\text{Fe}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, где $n=6-9$. Оказалось, что аморфная фаза переходит в кристаллическую при самопроизвольной дегидратации, а кристаллическая фаза продолжает терять воду вплоть до $n=2$, что было интерпретировано как потеря межслоевой воды без изменений структуры. В следующем разделе приведены результаты исследования методом мессбауэровской спектроскопии. Автор обнаружил заметное отличие между параметрами мессбауэровских спектров аморфной и кристаллической фаз оксалата железа (III), что показывает различие ближайшего окружения катионов Fe^{3+} в этих двух фазах. Исследование параметров мессбауэровского спектра замороженного раствора оксалата железа (III) позволило сделать вывод о схожести окружения катионов Fe^{3+} в водном растворе оксалата железа (III) и в аморфной фазе. При изучении ИК-спектров аморфной фазы оксалата железа (III) было обнаружено появление дополнительных полос в области валентных колебаний СО-групп, по сравнению со спектрами кристаллической фазы, что было связано с потерей молекулой центросимметричности. Также заметно смещение остальных полос. При исследовании аморфной фазы методом сканирующей электронной микроскопии была замечена ее интенсивная деградация в вакуумной камере электронного микроскопа, в отличие от кристаллической фазы. В заключительном разделе данной главы рассмотрены образцы, полученные пропиткой мезопористой кремнеземной матрицы. Автором сделан вывод о том, что в порах матрицы оксалат железа находится в виде аморфной фазы, а на поверхности матрицы образуется кристаллическая фаза.

В **Главе 4** описаны результаты термолиза чистого кристаллического оксалата железа (III) и помещенного в поры матрицы, в инертной и окислительной атмосферах. Обнаружено, что в матрице при импрегнировании образуется аморфный оксалат железа, который разлагается при нагреве на фазы ферригидрита и аморфного оксида железа, соотношение которых зависит от условия проведения термолиза. Аморфный оксалат железа (III) при помещении в поры кремнеземной матрицы становится более реакционно-способным. Однако, наличие матрицы затрудняет газообмен с внешней средой, что сказывается на времени проведения окислительного термолиза. При термолизе подтвердилось заключение о том, что увеличение количества пропиток при получении нанокомпозитов приводит к формированию кристаллического оксалата железа (III) на поверхности матрицы.

В **Главе 5** приведены результаты исследования образцов, полученных разными методами импрегнирования матрицы раствором оксалата железа (III). При прогревании образцов, полученных многократным повторением импрегнирования матрицы водным раствором оксалата железа (III), в инертной атмосфере, обнаружено присутствие крупнокристаллических частиц, образующихся при разрушении матрицы в результате выхода частиц на поверхность, доля которых невелика. Текстуальные характеристики при этом изменяются незначительно. В результате импрегнирования матрицы высококонцентрированным раствором оксалата железа (III) автору удалось получить образец с содержанием железа в матрице, достигающим 40% по массе. При нагреве таких образцов также происходит выход частиц оксида железа на поверхность матрицы. В конце главы автор приводит сравнительный анализ эффективности использованных в работе методик получения нанокомпозитов.

В конце каждой главы автором перечисляются основные описанные в ней результаты.

В **Заключении** автор делает вывод о том, что использование аморфной фазы оксалата железа (III) для при проведении импрегнирования мезопористой кремнеземной матрицы позволяет значительно упростить методику получения нанокомпозитов на основе этих материалов. Вновь говорится о перспективах использования обсуждаемых композиционных материалов.

Выводы, сформулированные в конце текста диссертации, соответствуют результатам проведенного исследования.

При прочтении текста диссертации возникает ряд вопросов и замечаний:

1. Таблица 8 представляет результаты уточнения структуры образцов методом Ритвельда. Не указано, по какой программе проводилось уточнение. Название таблицы лучше сформулировать по-другому. Написано, что в таблице приведены «параметры образцов». Приведены результаты уточнения параметров и углов элементарной ячейки структуры, уточненные параметры профиля дифрактограммы, R-факторы. Можно написать, например, что таблица содержит результаты уточнения структуры образцов методом Ритвельда.

2. При рассмотрении образца 2-SBA2 автором были получены мессбауэровские спектры как при комнатной температуре, так и при температуре жидкого азота, что позволило подтвердить проявление магнитной сверхтонкой структуры в спектре. Однако для других образцов не приведены результаты измерений при пониженной температуре. Проводились ли такие исследования для других образцов, например, для образца 3-SBA24?

3. Автор пишет о проведении расчетов, показывающих, какое количество железа содержится в порах матрицы после ее импрегнирования. Результаты расчетов приведены в таблице 18, возможно стоило привести их в тексте глав. Проведенные расчеты дают теоретическое значение содержания железа. Интересно было бы сравнить полученные значения с результатами элементного анализа образцов.

4. В главе 5 автор делает интересное заявление о том, что в образце 2-SBA1 образуются частицы, имеющие ядро из ферригидрита, окруженного оболочкой из аморфного оксида железа. Однако, непонятно, каким образом автор пришел к такому выводу. Чем можно подтвердить это предположение?

5. К сожалению, при исследовании образцов нанокомпозитов, автор не воспользовался имеющимся и успешно используемым в Институте катализа СО РАН методом радиального распределения электронной плотности, позволяющим получать информацию о локальной структуре и фазовом составе для рентгеноаморфных образцов.

Приведенные замечания не уменьшают достоинства диссертации. П.Ю. Тяпкиным выполнена объемная исследовательская работа, результаты которой имеют большое научное и практическое значение. Диссертация соответствует паспорту научной специальности 02.00.21 – химия твердого тела (п. 1, 2, 3, 7, 8). Результаты работы обсуждены на 8 конференциях, и опубликованы в 4 статьях в рецензируемых журналах. Автореферат полностью соответствует тексту диссертации.

Диссертационная работа «Наноккомпозиты на основе оксидов железа, синтезированных в порах мезопористого диоксида кремния» соответствует требованиям, предъявляемым ВАК РФ к кандидатским диссертациям, изложенным в пункте 9 «Положения о присуждении ученых степеней». Автор работы, Павел Юрьевич Тяпкин, заслуживает присуждения ему ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.21 – химия твердого тела.

Научный сотрудник
Лаборатории структурных методов исследования
ФГБУН Институт катализа им. Г.К. Борескова
Сибирского отделения РАН
кандидат химических наук
Шефер Кристина Ивановна



К.И.Шефер

630090, г. Новосибирск,
пр. Академика Лаврентьева, 5
Тел. +7 (905) 938-1855, e-mail: shefer@catalysis.ru

Подпись н.с. ИК СО РАН,
к.х.н. Шефер К.И. заверяю.

Ученый секретарь

ФГБУН Института катализа им. Г.К. Борескова

Сибирского отделения РАН,

доктор химических наук

Козлов Денис Владимирович



Д.В. Козлов.

7.12.2018