

ОТЗЫВ

официального оппонента

на диссертацию Тяпкина Павла Юрьевича на тему:

«Нанокompозиты на основе оксидов железа, синтезированных в порах мезопористого диоксида кремния» на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.21 – химия твердого тела

Диссертационная работа Тяпкина Павла Юрьевича посвящена созданию новых композитных материалов на основе оксидов железа, внедренных в мезопористый диоксид кремния. Рассматриваемые в работе композиты могут найти применение в медицине и биологических приложениях (гипотермия, адресная доставка, клеточная сепарация), оптике и электронике (покрытия, хранение информации, сенсоры), катализе и в природоохранных технологиях (катализаторы, носители, активные сорбенты). В последние годы одним из актуальных направлений в области материаловедения является разработка функциональных металлсодержащих композитных наноматериалов для различных областей применения. Промежуточное положение, которое занимают наночастицы в ряду атом – массивный материал, предопределяет отклонение их физико-химических свойств от свойств изолированных атомов (или молекул), с одной стороны и объемных кристаллитов, с другой. Изменения претерпевают электронные, магнитные, оптические и многие другие характеристики наночастиц, причем характерный диапазон размеров наночастиц, в котором наблюдаются эти изменения колеблется от нескольких десятков до единиц нанометров. Термическое разложение твердых веществ обладает уникальной особенностью – возможностью получения твердого продукта в виде псевдоморфозы, пористого компактного образования, состоящего из частиц продукта превращения и сохраняющего геометрические размеры и форму исходной частицы предшественника. Это обстоятельство дает дополнительное преимущество для применения данного метода при синтезе высокодисперсных наноструктурированных материалов, т.к. организованные наноструктуры, как правило, имеют большую термическую стабильность по сравнению со слабо агрегированными нанопорошками.

Использование различных термически устойчивых матриц для получения нанокompозитов путем разложения одно- или многокомпонентных предшественников, внедренных в поры (каналы и пр.) матрицы является весьма перспективным способом получения новых материалов. Рассмотренные в диссертации мезопористые матрицы на основе диоксида кремния весьма интересны как основы композитов по многим причинам – это и высокая устойчивость (химическая и физическая), и биоинертность и прекрасные сорбционные свойства. Введение в эти высокоструктурированные матрицы наноразмерных частиц железа или его соединений позволит расширить круг композитных наноматериалов и значительно дополнит функциональность матриц на основе диоксида кремния, а также позволит найти новые практические приложения полученных материалов.

Исследование механизмов образования и морфологии частиц различных железосодержащих фаз непосредственно в порах матрицы на основе диоксида кремния представляет собой важную фундаментальную задачу. Матрица играет роль нанореактора и накладывает ограничения на скорость обмена веществом с внешней средой, предотвращает межчастичные контакты и спекание, может взаимодействовать с продуктами термоллиза.

Практически неизученная химия процессов, происходящих при приготовлении подобных композитных материалов не оставляет сомнений в актуальности диссертационной

работы. Дополнительным подтверждением актуальности исследования является его поддержка грантом РНФ № 14-23-00037.

Диссертация изложена на 93 страницах, включает 55 рисунков и 18 таблиц. Работа имеет стандартную структуру и состоит из введения, обзора литературы (гл. 1), экспериментальной части (гл. 2), а также глав посвященных: подробному исследованию предшественника железосодержащей части композитов - оксалата железа (III) (гл. 3); термическому разложению оксалата железа (III) в различных условиях и изучению образующихся продуктов (гл. 4); изучению композитов на основе железосодержащих наночастиц, сформированных в порах кремнезема SBA-15 (гл. 5). Каждая глава имеет обоснованное заключение. В конце диссертационной записки приведены: заключение, выводы, благодарности и список цитируемой литературы из 127 наименований.

Во введении обоснована актуальность работы, связанная с недостаточной изученностью процессов синтеза композитов, сформулированы цели и задачи исследования, научная новизна и практическая значимость работы. Отражена методология исследования, выделены положения, выносимые на защиту, степень достоверности результатов исследований. Кроме того, приведена информация о: личном вкладе соискателя, структуре работы, и даны сведения об апробации работы и публикациях по теме диссертации.

В первой главе («Обзор литературы») представлен весьма обширный материал, касающийся матриц на основе диоксида кремния и железосодержащих прекурсоров. Обзор состоит из 6-ти разделов. Представлены данные о мезопористых силикагелях различной структуры и морфологии, а также способах их получения. Проанализирована литература по физико-химическим свойствам оксалатов железа, их термическому разложению. Охарактеризованы свойства оксидов, гидроксидов и оксигидроксидов железа. Описано такое явление как суперпарамагнетизм, характерное для ферро- и ферримагнитных частиц малого размера (меньше критического размера домена). Рассмотрены данные по синтезу, исследованиям и практическим применениям различных наноразмерных и наноструктурированных систем на основе оксидных фаз железа. Из анализа приведенных литературных данных сделан обоснованный выбор методик, которые позже были развиты диссертантом.

Вторая глава содержит описание использованных в работе исходных материалов и оборудования. Описана методика приготовления прекурсора – оксалата железа(III), приведены характеристики и микрофотографии используемой матрицы – мезопористого кремнезема марки SBA-15, приведены методики синтеза исследуемых образцов – нанокомпозитов на основе соединений железа, полученных внутри мезопор структурированного кремнезема SBA-15. Также подробно описаны методики исследования: синхронный термический анализ; рентгенофазовый анализ; мессбауровская спектроскопия; электронная микроскопия; элементный микроанализ; ИК-спектроскопия; малоугловое рентгеновское рассеяние.

В третьей главе вполне логично излагаются результаты исследования оксалата железа(III) – предшественника для синтеза ультрадисперсных оксидов железа. Автором обнаружена и впервые описана аморфная форма оксалата железа (III) состава $\text{Fe}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, с содержанием молекул воды от 9 до 6. При дегидратации до состава с $n < 6$, фаза кристаллизуется в относительно стабильный (описанный в литературе) $\text{Fe}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, который за длительное время самопроизвольно превращается в дигидрат без значительного изменения физико-химических свойств вещества. Предполагаемый автором механизм дегидратации – удаление межслоевой воды с сохранением структуры. Аморфная фаза имеет специ-

фические мессбауэровский и ИК спектры, отличающиеся от спектров $\text{Fe}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$. Эксперименты по осаждению оксалата железа (III) в порах матрицы на основе диоксида кремния SBA-15 показали, что при высушивании в порах могут формироваться, как кристаллическая, так и аморфная фазы предшественника с физико-химическими характеристиками близкими к свободным оксалатам железа (III). Кроме того, показано, что аморфная фаза может осаждаться в порах и находиться там вместе с раствором при комнатной температуре довольно продолжительное время, препятствуя эффективному заполнению мезопор матрицы прекурсором.

В четвертой главе представлены результаты исследования процессов термического разложения как сводного оксалата железа (III), так и оксалата железа (III) помещенного в поры структурированного кремнезема SBA-15 в различных атмосферах. Основные моменты, полученные в ходе этого исследования изложены автором следующим образом:

- синхронный термический анализ, рентгенофазовый анализ и мессбауэровская спектроскопия показали, что термолиз оксалата железа(III) вне пор и в их объеме протекает по-разному. Потеря массы предшественника хорошо укладывается в теоретически рассчитанные значения 67.9 % и 64.3 % для реакций с образованием FeO (инертная среда) и Fe_2O_3 (окислительная среда), соответственно;

- из помещенного в поры раствора прекурсора частично осаждается аморфный оксалат железа(III), при разложении которого (как в инертной, так и в окислительной атмосфере) в порах формируются фаза аморфного оксида железа. При этом наблюдается снижение температуры начала реакции термолиза (как в окислительной, так и в инертной атмосфере), что возможно объясняется более реакционноспособным аморфным состоянием оксалата железа(III);

- в окислительной среде замедляется скорость протекания термолиза и повышается температура окончания процесса, что связано, по-видимому, с затруднениями газообмена между поровым пространством и внешней газовой средой;

- увеличение количества пропиток приводит к формированию кристаллического тетрагидрата оксалата железа(III) на поверхности матрицы, который разлагается также как свободная соль, формируя более крупные частицы оксидов железа (по крайней мере, в инертных условиях).

В пятой главе автором обсуждаются результаты исследования двух серий образцов, приготовленных с использованием разных методик импрегнирования матрицы раствором прекурсора и концентрирования железосодержащей фазы внутри мезопор. Качественный фазовый состав образцов был исследован и сопоставлен с условиями термолиза и последующего прогрева. Главное отличие этих двух серий использование растворов прекурсора с принципиально разной концентрацией оксалата железа(III) - 45 г/л (серия 2) и 321 г/л (серия 3). Показано, что в обоих случаях после проведения термолиза оксиды железа обнаруживаются и на поверхности матрицы на основе диоксида кремния. В тексте главы обсуждаются различные свойства полученных нанокомпозитов (в том числе и магнитные), которые могут послужить основой для продолжения исследований в этом направлении.

По представленной диссертационной работе и тексту автореферата можно указать следующие **замечания**, имеющие уточняющий характер и не затрагивающие основных результатов и выводов диссертации.

1. Неточности, опечатки, жаргонизмы и т.д.

- в тексте часто употребляется устаревшее несистемное название оксалата железа(III)- **ферриоксалат железа**;

- «автор лично **снимал** дифрактограмму» (стр. 8), «В настоящее время известно 18 фаз оксидов, гидроксидов и оксигидроксидов железа, однако, лишь 15 из них обладают **устойчивой** кристаллической структурой ... оставшиеся три ... **кристаллизуются плохо**.» (стр. 12), «Прибор оснащен масспектрометром, что позволило проанализировать **фазовый состав газообразных продуктов...**» (стр. 46), «...большая часть внутреннего пространства оказывается **заполнена пустотой**.» (стр. 57);

- на стр. 65 в тексте перепутан номера таблицы (вместо 12 указан 11);

- в таблицах 11, 14, 17 параметр относительной площади спектра имеет разные обозначения A_R (%) и R_A (%).

2. **Не очень хорошо смотрится** дословное совпадение четырех абзацев во введении (стр. 4-5) и окончание главы «Обзор литературы» (стр. 40-41), хотя конечно автор имеет право цитировать самого себя.

3. **Описание синтезов оксалата железа(III)** (стр. 43) проведено очень скупо, поэтому возникает несколько вопросов:

Каково соотношение исходных реагентов при получении кристаллической фазы $\text{Fe}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$?

Почему при получении аморфной фазы оксалата железа(III), вещество получается более «водным», чем кристаллический $\text{Fe}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, хотя условия сушки в этом случае более жесткие (эксикатор)?

Как контролировалась чистота целевых продуктов, например, отсутствие свободной щавелевой кислоты?

4. **При описании свойств обнаруженной аморфной формы оксалата железа(III) автор отмечает ее более высокую растворимость по сравнению с кристаллической формой.** Хотелось бы понять в чем суть этого феномена. Если речь идет о равновесии твердое вещество – растворенное вещество, то конечно следует привести доказательства различия в формах существования железа в растворах этих двух веществ. Если таких различий нет, то тогда скорее всего речь идет о кинетике растворения двух этих модификаций оксалата железа(III), что тоже требует доказательства.

5. **На рис. 40(б) приведена дифрактограмма продукта разложения $\text{Fe}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ в окислительной атмосфере. Автор позиционирует его как $5\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$.** Не понятно почему конечный продукт содержит большое количество молекул воды, если вся вода удаляется до начала разложения оксалата железа(III)?

6. **В тексте диссертации** несколько раз упоминается термин **управляемый** носитель катализаторов, хотелось бы узнать, что автор подразумевает под этим.

Диссертационная работа П.Ю. Тяпкина – экспериментальное исследование хорошего уровня, логически спланированное и завершенное. В целом, материал изложен понятным и грамотным языком, хорошо оформлен.

Достоверность представленных в диссертационной работе **новых** данных не вызывает сомнений. Исследования проводились с привлечением современных приборов и методик, обеспечивающих правильность и достаточный уровень точности измерений.

Выводы обоснованы надежными экспериментальными данными, их критическим анализом и сопоставлением с результатами независимых источников, и полностью соответствуют заявленной цели.

Особенно хочется подчеркнуть **практическую значимость** проведенного исследования. Которая заключается в разработке метода получения новых устойчивых композитных материалов с высокой долей железосодержащих фаз.

Материалы представляемой к защите работы достаточно полно опубликованы в научных журналах (4 **статьи**) и обсуждены на 7 **конференциях**, содержат большой объем **неизвестных ранее данных**, имеющих высокую степень достоверности.

Оформление диссертации соответствует требованиям ВАК. Автореферат полностью отражает содержание диссертации.

По актуальности рассматриваемых вопросов, научной и практической значимости полученных результатов, их новизне и достоверности диссертационная работа Тяпкина П.Ю. соответствует требованиям, предъявляемым к кандидатским диссертациям (пункт 9 «Положения о порядке присуждения ученых степеней», утвержденного постановлением правительства РФ №842 от 24.09.2013). Диссертация является научно-квалификационной работой, в которой содержится решение задачи по созданию **нанокompозитов на основе оксидов железа, синтезированных в порах мезопористого диоксида кремния**, имеющей значение для развития современного материаловедения. Автор работы - Тяпкин Павел Юрьевич, заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.21 – химия твердого тела.

Отзыв составлен 6 декабря 2018 г.

Официальный оппонент:

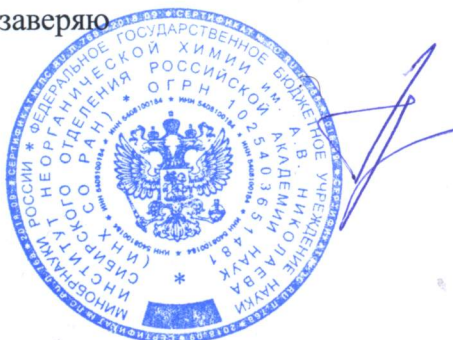
доктор химических наук, профессор,
заместитель директора по научной работе
ФГБУН Институт неорганической
химии им. А.В. Николаева
Сибирского отделения Российской
академии наук (ИНХ СО РАН)



Коренев Сергей Васильевич

630090 г. Новосибирск,
пр. ак. Лаврентьева, 3
Тел. (383) 3309490
e-mail: korennev@niic.nsc.ru

Подпись Коренева С.В. заверяю
Ученый секретарь
ИНХ СО РАН



Герасько О.А.