

ОТЗЫВ

официального оппонента на диссертационную работу Мищенко Ксении Владимировны на тему: «Синтез и термические превращения формиатов и оксокарбоната висмута с получением металлического висмута и его оксидов», представленную на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.21 – химия твердого тела

АКТУАЛЬНОСТЬ ТЕМЫ. Повышенный интерес к получению и исследованию соединений висмута обусловлен многофункциональностью их свойств, а также возможностью применения этих соединений в промышленности и медицине. Соединения висмута широко используются при приготовлении катализаторов, оптических стекол, керамики, люминофоров, пигментов, сегнетоэлектрических, акустооптических, сверхпроводящих, фармацевтических и др. материалов. В качестве исходного соединения используется при этом оксид висмута, полученный термическим разложением оксогидроксонитрата висмута при температуре 600–670 °С. Процесс получения оксида висмута связан с выделением в газовую фазу токсичных оксидов азота. При этом получаемый оксид имеет удельную поверхность 0,2–0,4 м²/г, а размер частиц составляет порядка 100 мкм, что существенно усложняет процесс получения функциональных материалов.

В последнее время наноразмерные материалы на основе наночастиц висмута являются объектом интенсивных исследований, так как их оптические и физико-химические свойства существенно отличаются от свойств материалов на основе массивных частиц, что позволяет широко использовать данные материалы в электронике, оптике, химическом катализе и медицине. Традиционными способами синтеза наночастиц висмута являются термическая ионизация, газовая конденсация, а также электрохимический и жидкофазный методы. Последний метод более популярен, поскольку включает в себя восстановление соответствующих солей металлов с использованием широкого спектра восстановителей в присутствии стабилизаторов, контролирующей морфологию. Реакции термического разложения солей висмута позволяют получать частицы металла либо его оксида наноразмерного масштаба, использовать их при синтезе материалов различного назначения, а также исключить выделение токсичных соединений, загрязняющих окружающую среду.

В связи с этим исследования и разработка эффективных процессов получения мелкокристаллических порошков висмута и его оксида из формиатов и карбоната висмута, имеющих низкие температуры разложения, являются актуальной задачей для современной химии, на решение которой направлена настоящая работа.

Диссертационная работа выполнялась в соответствии с планами НИР ИХТТМ СО РАН, в рамках проекта РФФИ № 12-03-12157-офи_м и при поддержке гранта РНФ № 15-13-00113, что является дополнительным свидетельством ее актуальности.

НАУЧНАЯ НОВИЗНА И ЦЕННОСТЬ РЕЗУЛЬТАТОВ ИССЛЕДОВАНИЙ. В результате проведенных исследований автором определены условия осаждения оксоформиата висмута из хлорно- и азотнокислых растворов, а среднего формиата висмута - из хлорнокислых растворов. Показана возможность синтеза оксокарбоната висмута высокой чистоты и удельной поверхности как осаждением из висмутсодержащего азотнокислого раствора, так и по реакции взаимодействия твердого оксогидроксонитрата висмута с раствором карбоната аммония. Впервые получены изотермы растворимости оксида и оксогидроксонитрата висмута в растворах муравьиной кислоты, а также исследован состав твердых фаз. Установлена связь подрешеток висмута оксоформиата, оксокарбоната и β -оксида висмута, а также обнаружено влияние состава оксокарбоната на температуру фазового перехода $\beta \rightarrow \alpha$ оксид висмута. Показано, что металлический висмут образуется в виде псевдоморфозы при термическом разложении формиатов висмута в жидких средах. Исследовано влияние предварительной механической активации смесей металлического висмута и соединений различного состава на окисление висмута кислородом воздуха и показано, что механическая активация позволяет снизить температуру окисления висмута с 600°C до 300°C.

ПРАКТИЧЕСКАЯ ЗНАЧИМОСТЬ РАБОТЫ. На основании проведенных исследований автором диссертации разработан способ получения оксокарбоната висмута, а также оксида висмута высокой чистоты и с высокой удельной поверхностью, который прошёл промышленную проверку на ООО «Завод редких металлов» (г. Новосибирск) и рекомендован к внедрению в производство. Получена пористая висмутсодержащая керамика для электродов, показана возможность использования механической активации для снижения температуры окисления металлического висмута.

ДОСТОВЕРНОСТЬ ОСНОВНЫХ РЕЗУЛЬТАТОВ И ВЫВОДОВ. Автор подробно обосновал и охарактеризовал целесообразность использования в качестве исходных соединений формиаты и карбонат висмута. Данные по составу и свойствам получены с использованием различных физико-химических методов исследования. Выводы по работе базируются на большом массиве экспериментальных данных, которые получены с помощью современного оборудования (микроскоп JEM-2010 (JEOL), порошковый дифрактометр Bruker D8, Фурье-спектрометр Bruker Vector 22, термоаналитический

комплекс STA 449 F1 Jupiter, масс-спектрометр QMS 403D (Netzsch). Выводы автора основаны на большом объеме экспериментальных данных, подтверждены положительными результатами промышленных испытаний, поэтому достоверность основных результатов работы и правильность шести основных выводов диссертации не вызывает сомнений.

ЗАМЕЧАНИЯ ПО РАБОТЕ

1. В работе для получения оксида висмута предлагается использование процессов механической активации с последующим нагреванием продуктов на воздухе до 400°C . Целесообразно было бы показать, какие преимущества имеет этот метод по сравнению с другими, известными способами, например, при получении Bi_2O_3 из расплава или гранулированного висмута, обработкой растворов минеральных солей висмута гидроксидами щелочных металлов и др.
2. В работе показано, что при добавлении раствора HCOONa (табл.2; с.53) в висмутсодержащий хлорнокислый раствор висмут осаждается в виде $(\text{BiO})\text{HCOO}$, а при добавлении HCOOH - в виде $\text{Bi}(\text{COOH})_3$ (табл.3; с.53). Желательно было бы пояснить в этой части, чем вызвана эта разница, хотя об этом немного сказано ранее (с. 18).
3. Уравнения 1.5 (с.23) и 1.9 (с.24) записаны неверно.
4. Из работы следует, что $(\text{BiO})\text{HCOO}$ растворяется в ЭГ с образованием устойчивых гликолятных комплексов, типа $\text{Bi}_2(\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{O})_3$. Очевидно, что это не единственное комплексное соединения висмута с ЭГ, что вытекает из различного характера кривых на спектрах поглощения висмутсодержащих растворов в присутствии ЭГ (рис.46, с.103).
5. Поскольку, согласно выводам автора работы, висмут в растворе ЭГ находится в виде комплекса $\text{Bi}_2(\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{O})_3$, то восстановление висмута до металла гликальдегидом должно происходить из этого соединения. Однако, в соответствии с уравнением (4.3., с. 104) исходным продуктом для восстановления является $(\text{BiO})\text{HCOO}$, который в растворах этиленгликоля отсутствует или практически отсутствует. Это требует пояснения.

ОБЩАЯ ОЦЕНКА РАБОТЫ. Диссертационная работа Мищенко К.В. представляет собой законченное исследование на актуальную тему, в соответствии с поставленной целью. В ней содержится экспериментальный и теоретический материал, обладающий научной новизной и практической значимостью. В работе содержится новое решение актуальной проблемы – поиск новых и усовершенствование имеющихся методов синтеза формиатов и

оксокарбоната висмута с целью получения высокочистых мелкокристаллических порошков металлического висмута и его оксидов для современной техники и медицины.

Рецензируемая работа удовлетворяет требованиям, предъявляемым к кандидатским диссертациям, а ее содержание соответствует специальности: 02.00.21 – химия твёрдого тела. Работа достаточна по объему, содержит 134 страницы, в том числе 53 рисунка, 6 таблиц, список литературы из 188 наименований и 1 приложение. Сделанные автором выводы соответствуют результатам диссертационной работы, они вполне отражают новизну и достоверность полученных данных. Работа хорошо оформлена, написана четким и ясным языком. Из анализа литературных данных логически следует целесообразность и актуальность получения мелкодисперсных порошков висмута и его оксидов термолизом формиатов в различных средах.

Отмеченные в отзыве замечания не затрагивают основные результаты и выводы работы.

Научные и прикладные результаты диссертации могут быть использованы в организациях, занимающихся исследованиями по синтезу неорганических веществ, в том числе, в Институте общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН (Москва), Институте химии и технологии редких элементов и минерального сырья Кольского научного центра РАН, Институте химии ДВО РАН (Владивосток), Институте химии и химической технологии СО РАН (Красноярск), Российском химико-технологическом университете им. Д.И. Менделеева (Москва), Московской академии тонкой химической технологии им. М.В. Ломоносова (Москва), Санкт-Петербургском государственном техническом университете, ФГУП «Гиредмет» (Москва), ФГУП «Гинцветмет» (Москва), ООО «Завод редких металлов» (Новосибирск).

АПРОБАЦИЯ РАБОТЫ. По теме диссертации опубликованы 13 статей в рецензируемых журналах, 1 глава в монографии и тезисы 24 докладов на конференциях.

АВТОРЕФЕРАТ. В нем достаточно полно и правильно изложены основные результаты и выводы диссертационной работы.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ. Диссертационная работа Мищенко Ксении Владимировны является законченной научно-исследовательской работой, содержащей решение научной проблемы, имеющей важное народно-хозяйственное значение – изучение процессов синтеза мелкодисперсных порошков формиатов и оксокарбоната висмута, их термических

превращений с целью получения металлического висмута и его оксидов для современной техники и медицины.

Представленная работа по актуальности, объему материала, научной и практической значимости, новизне и оформлению отвечает требованиям п. 9 «Положения о присуждении ученых степеней», утвержденного Постановлением Правительства РФ от 24 сентября 2013 г. № 842 (ред. от 01.10.2018, с изм. от 26.05.2020), и другим требованиям ВАК, а её автор заслуживает присвоения ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.21 – химия твёрдого тела.

Ведущий научный сотрудник
Института химии и химической
технологии Сибирского отделения Российской
академии наук – обособленного подразделения
ФИЦ КНЦ СО РАН,
кандидат химических наук
e-mail: fleita@sibnet.ru
660036, г. Красноярск
Академгородок, д. 50, стр. 24
Тел.: +7(391)2051926, +7(391)2051927,
+7(923)2292528
28.07.2020 г.

Исаак Юрьевич Флейтлих

Подпись И.Ю. Флейтлиха заверяю,
Врио учёного секретаря ИХХТ СО РАН,
к.х.н.



Зайцева Ю.Н.