

Экз. № 1

УТВЕРЖДАЮ
Директор ИПХЭТ СО РАН,
член-корреспондент РАН

С.В. Сысолятин

« 13 » августа 2020 г.

ОТЗЫВ ВЕДУЩЕЙ ОРГАНИЗАЦИИ

Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института проблем химико-энергетических технологий Сибирского отделения Российской академии наук (ИПХЭТ СО РАН) на диссертационную работу Мищенко Ксении Владимировны «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.

Диссертационная работа Мищенко К.В. посвящена исследованию и разработке способов получения формиатов и оксокарбоната висмута (III) высокой чистоты, имеющих низкую температуру разложения, для синтеза оксидов и металлического висмута наноразмерного диапазона.

Цель работы определена автором, как «разработка способов синтеза формиатов, оксокарбоната, оксидов и металлического висмута высокой чистоты...».

Актуальность выбранного направления исследования

Химические соединения на основе висмута отличаются многофункциональностью и находят применение в медицине, электронике, каталитической химии и широком ряде других областей. Разработка методов получения соединений висмута заданного химического и морфологического состава, в том числе в нанодисперсном состоянии, является важной задачей современного материаловедения, поскольку связана с доказанными на сегодняшний день перспективами создания на их основе материалов и изделий с уникальными наборами свойств. Так, композиты на основе наночастиц висмута служат объектом интенсивных исследований, поскольку их оптические и физико-химические свойства существенно отличаются от свойств материалов

на основе массивных частиц. Широкое использование соединений висмута в микроэлектронике и медицине обуславливает, с одной стороны, особые требования по чистоте, а с другой – к простоте и доступности методов их синтеза.

Вместе с тем, имеющиеся в литературе сведения о синтезе целевых соединений висмута недостаточны для полного описания физических и химических изменений в реакционных процессах, что является проблемой при разработке методов синтеза высокочистых веществ заданных морфологических характеристик.

Необходимость развития представлений о химических превращениях соединений висмута и разработки методов синтеза висмутсодержащих соединений заданных свойств обуславливает актуальность темы исследований. Выбор в качестве объектов исследований формиатов и карбонатов висмута, отличающихся низкой температурой разложения, целесообразен с точки зрения доступности их последующего химического превращения в нанодисперсный металлический висмут или его оксид высокой реакционной способности.

Работа выполнена в Институте химии твердого тела и механохимии Сибирского отделения Российской академии наук (ИХТТМ СО РАН) в соответствии с планами НИР по проекту СО РАН и в рамках Федеральной целевой программы «Исследования и разработки в приоритетных областях научно-технического комплекса России на 2014–2020 годы». Работа также поддерживалась грантами РФФИ № 12-03-12157-офи_м и РНФ № 15-13-00113, что является дополнительным свидетельством ее актуальности.

Структура диссертационной работы

Диссертационная работа Мищенко К.В. изложена на 134 стр., состоит из введения, 4 глав, заключения и списка литературы, включающего 188 источников. В приложении представлен акт о промышленных испытаниях технологии получения оксокарбоната и оксида висмута высокой чистоты.

Во введении обоснованы актуальность, теоретическая и практическая значимость исследования, отражены цели, научная новизна и практическая значимость работы, приведены сведения о личном вкладе соискателя.

В первой главе подробно описываются и анализируются данные по синтезу, свойствам и применению висмута и его соединений (формиатов, оксокарбоната висмута, оксидов висмута двух полиморфных модификаций и металлического висмута). Особое внимание уделено нано- и микроструктурам висмута и его соединений. В разделе 3 литературного обзора представлена сводная таблица, в которой проанализированы методы синтеза частиц металлического висмута нанодисперсного диапазона. По результатам литературного обзора автором определены основные проблемы в получении соединений висмута высокой чистоты. Сформулирована цель работы – разработать способы получения формиатов, оксокарбоната, оксидов и металлического висмута высокой чистоты с использованием процессов осаждения из растворов минеральных кислот, реакции твердое – раствор, термической обработки соединений висмута в различных средах, а также с использованием процесса механической активации.

Во второй главе приведены характеристики используемых в работе веществ, методики получения исходных растворов, описание проводимых экспериментов и методов анализа состава растворов и соединений висмута. Методология исследований описана достаточно подробно, достоверность экспериментальных данных обеспечена использованием современных методов исследований, статистической обработки результатов и не вызывает сомнений.

Третья глава посвящена изучению условий получения формиатов и оксокарбоната висмута. В разделе 3.1 изучено влияние предварительной механической обработки реакционной смеси на температуру окисления металлического висмута кислородом воздуха. В разделах 3.2–3.4 представлены результаты изучения процессов осаждения формиатов висмута из растворов хлорной и азотной кислот добавлением к ним муравьиной кислоты или формиата натрия. Приведены данные по получению формиатов висмута обработкой твёрдых оксидгидроксонитрата или оксида висмута растворами муравьиной кислоты.

В разделах 3.5 и 3.6 показано, что при термическом разложении формиатов висмута на воздухе образуется смесь тетрагонального оксида и оксокарбоната висмута. В вакууме формиат висмута восстанавливается до металла, а оксоформиат образует композит оксид/металл. Показана возможность получения тетрагонального оксида путем термического разложения оксоформиата висмута в вакууме с последующим прокаливанием его на воздухе.

В разделе 3.7 рассмотрены условия получения оксокарбоната висмута высокой чистоты осаждением из нитратных растворов и обработкой твердых оксидгидроксонитратов висмута раствором карбоната аммония. Представлены результаты укрупненных лабораторных испытаний, которые подтвердили высокую чистоту конечных продуктов и крайне низкое содержание соединений свинца, меди, серебра, железа, цинка и кадмия.

В разделе 3.8 представлены исследования термических превращений оксокарбоната висмута на воздухе и в вакууме. На основании проведенных исследований разработан способ получения оксокарбоната и оксида висмута высокой чистоты и высокой удельной поверхности.

В четвертой главе описаны методики получения порошков металлического висмута восстановлением формиатов в жидких средах: этиленгликолем, бензиловым спиртом, гидразин гидратом и боргидридом натрия. На основании данных, полученных при исследовании условий образования осадков и их состава, разработана методика получения металлических частиц висмута в виде сферических микроструктур, удлиненных частиц и частиц субмикронного размера.

В заключении приведены основные результаты, полученные в работе, а также предложены перспективы дальнейшей разработки темы диссертационного исследования.

Научная новизна

В ходе диссертационных исследований получен ряд новых научных результатов, которые позволяют определить оптимальные условия синтеза

формиатов и оксокарбоната висмута высокой чистоты, получить порошки металлического висмута и его оксидов тетрагональной и моноклинной модификаций.

Определены условия осаждения оксоформиата висмута из хлорно- и азотнокислых растворов, а среднего формиата висмута из хлорноокислых растворов, при которых получаются соединения монофазного состава.

Впервые получены изотермы растворимости оксида и оксогидроксонитрата висмута в растворах муравьиной кислоты, а также исследован состав твердых фаз.

Показана возможность синтеза оксокарбоната висмута высокой чистоты осаждением из висмутосодержащего азотнокислого раствора, а также по реакции взаимодействия твердого оксогидроксонитрата висмута с раствором карбоната аммония.

Установлено наследование плоскостей подрешетки висмута в превращении оксоформиат – оксокарбонат – β -оксид висмута, а также показано влияние примесного состава на температуру фазового перехода оксида висмута.

Впервые получены псевдоморфозы металлического висмута при термической обработке формиатов висмута в жидких средах.

Показано, что механическая активация смесей висмута с соединениями различного состава позволяет снизить температуру окисления висмута до оксида с 600 до 300°C.

Практическая значимость

По результатам работы разработан способ получения оксокарбоната фармакопейной чистоты, а также оксида висмута высокой чистоты и удельной поверхности, который прошел промышленную проверку на ООО «Завод редких металлов» (г. Новосибирск) и рекомендован к внедрению в производство.

Оптимизированы методики синтеза формиатов висмута осаждением из растворов минеральных кислот и по реакции взаимодействия твердого моногидрата оксогидроксонитрата или оксида висмута с раствором муравьиной кислоты с выходом висмута в целевой продукт не менее 99%.

Получена пористая висмутосодержащая электропроводящая керамика для электродов в результате её пропитки формиатом или каприлатом висмута с последующим прокаливанием в вакууме при 180°C.

Показана возможность применения предварительной механической активации для получения растворов солей висмута в минеральных кислотах со снижением температуры окисления висмута с 600 до 300°C.

Достоверность и обоснованность научных положений и выводов

Обоснованность научных положений и выводов базируется на обширном экспериментальном материале, полученном в лабораторных условиях. Достоверность экспериментальных результатов обусловлена использованием современных физико-химических методов исследования: оптической, ИК- и КР-спектроскопии, рентгенофазового анализа (в т.ч. высокотемпературного), термического анализа, масс-спектрометрии, сканирующей и просвечивающей

электронной микроскопии высокого разрешения, гранулометрии и метода БЭТ, а также апробированными методиками химического анализа.

Апробация работы

Основные результаты работы опубликованы в 13 статьях в изданиях, рекомендованных ВАК, индексируемых в базах Web of Science и Scopus, 1 главе в монографии, 24 тезисах докладов на российских и зарубежных научно-практических конференциях.

К представленной работе **имеются следующие замечания:**

1. Из диссертации (с. 56) и автореферата (с. 12) следует, что при взаимодействии оксогидроксонитрата висмута с растворами муравьиной кислоты могут быть получены растворы с концентрацией висмута 30,80 г/л при температуре 22°C и 22,85 г/л при температуре 55°C, а в случае оксида висмута 3,26 г/л (22°C) и 9,08 г/л (55°C). Неясно, чем обусловлена более высокая концентрация висмута в растворе в случае использования оксогидроксонитрата.

2. В разделе 3.6 (с. 78) констатируется факт получения висмутсодержащей электропроводящей пористой керамики и того, в каком виде там находится висмут. В тексте диссертации было бы целесообразно пояснить, какова конечная цель данного исследования и, поскольку там же упоминается серебро, привести сравнение полученного материала с подобными, модифицированными серебром. Сможет ли заменить висмутсодержащая электропроводящая пористая керамика аналогичную, модифицированную серебром? Проводились ли измерения электропроводности?

3. Автор делает акцент на чистоту продуктов и экологичность процессов. В разделе 3.2 диссертации (с. 54) о получении форматов висмута осаждением из азотнокислых растворов указаны довольно большие значения отношения формат-ионов к висмуту: 5,4-10,8. После осаждения оксоформата висмута в виде твердого продукта, в растворе остается избыток формат-ионов с концентрацией $[H^+]$ 0,25-0,75 моль/л. Как планируется утилизировать кислый маточный раствор?

4. В разделе 3.5 (с. 66) описаны способы получения тетрагонального оксида висмута термоллизом оксоформата в вакууме с последующим нагревом смеси на воздухе и прокаливанием оксокарбоната висмута на воздухе. На основе проведенных исследований целесообразно предложить оптимальную схему получения тетрагонального оксида висмута.

5. В тексте диссертации имеются немногочисленные орфографические и грамматические ошибки, пропуски слов. Например, стр. 45: «соединения висмута получают растворением его гранул в азотной кислоте» - гранул чего?; на стр. 105 приведено обозначение – рисунок 55в, тогда как в диссертации всего 53 рисунка. К сожалению, нельзя не отметить несовпадение названий разделов 1; 1.1; 2.2.6; 3.1; 3.2; 3.5; 3.8 в оглавлении и тексте работы; ошибки в указании номеров страницы в оглавлении (заклечение к главе 3, глава 4).

Перечисленные замечания не снижают научной и практической ценности выполненных исследований.

Общая оценка работы

В целом диссертационная работа Мищенко Ксении Владимировны оставляет впечатление значимого и законченного научного труда с логичными и аргументированными выводами.

Полученные результаты существенно дополняют накопленную к настоящему времени мировую базу знаний о химии висмутсодержащих соединений и могут быть использованы в промышленном освоении технологий высококачественных соединений висмута в нанодисперсном состоянии – оксокарбоната, оксида, металлического висмута.

Основные этапы работы, выводы и результаты представлены в автореферате. Автореферат соответствует основному содержанию диссертации.

Представленная работа по актуальности, объёму материала, научной и практической значимости, новизне и оформлению отвечает требованиям пункта 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, предъявляемым к кандидатским диссертациям. Автор заслуживает присуждения ему степени кандидата химических наук по специальности 02.00.21 – химия твердого тела.

Диссертационная работа Мищенко К.В. обсуждалась на заседании лаборатории физико-химических основ создания энергетических конденсированных систем (лаб. 4) Института проблем химико-энергетических технологий Сибирского отделения Российской академии наук, отзыв одобрен (протокол № 304ПД-01 от 13 августа 2020 г.).

Ст. науч. сотр. лаб. № 4 ИПХЭТ СО РАН, к.т.н.

Казутин Максим Владимирович

Гл. науч. сотр. - зав. лаб. № 4 ИПХЭТ СО РАН, д.т.н.

Козырев Николай Владимирович

Подписи М.В. Казутина и Н.В. Козырева заверяю,
учёный секретарь, к.х.н.



В.В. Мальшин

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт проблем химико-энергетических технологий Сибирского отделения Российской академии наук (ИПХЭТ СО РАН)

Адрес: 659322, Россия, Алтайский край, г. Бийск, ул. Социалистическая, 1

Телефон: +7 (385) 430-59-55

E-mail: admin@ipcet.ru