

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 учёной степени кандидата химических наук по специальности: 02.00.21 – химия твердого тела.

Материалы на основе висмута и его соединений широко используются в медицине, катализе, электронике, оптике, твёрдотопливных оксидных элементах и др. При этом форма, размер и структура частиц являются основными параметрами, определяющими рабочие характеристики функциональных материалов. Изучение наночастиц способствует появлению новых, самых разнообразных материалов с уникальными оптическими и физико-химическими свойствами. В связи с чем, диссертационная работа К.В. Мищенко, посвященная исследованию процессов синтеза и термического превращения формиатов и оксокарбоната висмута с получением металлического висмута и его оксидов наноразмерного диапазона, является, без сомнения, актуальной. Работа выполнена в группе неорганического синтеза Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института химии твердого тела и механохимии Сибирского отделения Российской академии наук (ИХТТМ СО РАН) и является логическим продолжением исследований, проводимых в Институте по синтезу соединений висмута высокой чистоты и реакционной способности для техники и медицины. Диссертационная работа выполнялась в соответствии с планом НИР ИХТТМ СО РАН при финансовой поддержке РФФИ (проект № 13-03-12157-офи_м) и гранта РНФ (проект № 15-13-00113), что является дополнительным свидетельством её актуальности.

Диссертационная работа (общий объем 134 стр.) включает введение, четыре главы, заключение с выводами, список цитируемой литературы из 188 наименований и 1 страницу приложения.

Первая глава диссертации (литературный обзор) состоит из трех разделов, обобщающих данные по структуре формиатов, оксокарбоната, оксидов и металлического висмута их свойствам и областям применения, а также методам синтеза. Особое внимание уделено способам получения наноразмерных частиц металлического висмута и его соединений, а также процессам получения и термического разложения формиатов и оксокарбоната висмута. По результатам литературного обзора автором определены основные проблемы, связанные с использованием сложных по составу исходных соединений, а также специального оборудования при получении наноразмерных порошков висмута и его соединений, определена цель и основные этапы выполнения работы.

Вторая глава диссертации посвящена экспериментальной части. Здесь приведены исходные материалы, методики получения растворов и соединений висмута, а также методы исследования. Следует отметить значительное число самых современных методов, используемых автором, особенно в части изучения состава получаемых соединений и их морфологии.

В третьей главе изложены результаты исследований по получению формиатов и оксокарбоната висмута и их термическому разложению на воздухе, в вакууме, а также по влиянию предварительной механической обработки смеси металлического висмута и неорганических соединений на окисление висмута кислородом воздуха. Автором работы показана возможность получения порошкообразного висмута восстановлением формиата висмута в вакууме, а композита оксид/металл восстановлением оксоформиата. На основании проведенных исследований по термическому разложению оксокарбоната висмута разработан способ получения оксида висмута высокой чистоты и с высокой удельной поверхностью.

В четвертой главе представлены результаты по синтезу порошкообразного висмута восстановлением его формиатов в среде этиленгликоля, бензилового спирта, а также с использованием гидразин гидрата и натрий боргидрида. Показано, что восстановление в среде этиленгликоля идёт через стадию образования гликолята висмута.

Изложение научного материала логично завершается главой «Заключение» с выводами, в которой отмечены перспективы дальнейшей разработки темы.

Результаты, представленные в диссертационной работе, имеют существенное значение для технологии соединений висмута, начиная от стадии получения растворов до производства соединений и металлического висмута высокой чистоты.

Практическую значимость представляет разработанный способ получения оксокарбоната и оксида висмута высокой чистоты, который прошёл промышленную проверку на ООО «Завод редких металлов» (г. Новосибирск) и рекомендован к внедрению в производство, а также разработанная методика получения электропроводящей алюмокремниевой керамики модифицированной висмутом.

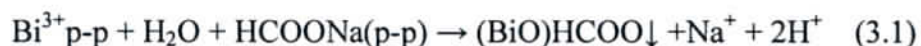
Новизна полученных в работе результатов и выводов обусловлена применением усовершенствованных методик осаждения формиатов висмута из хлорнокислых и азотнокислых растворов, а также получению оксокарбоната висмута высокой чистоты как осаждением из азотнокислых растворов, так и обработкой твердого оксогидроксонитрата висмута раствором карбоната аммония. Исследованы растворимости оксида и оксогидроксонитрата висмута в зависимости от концентрации муравьиной кислоты, что позволили выбрать условия получения оксоформиата и среднего формиата висмута. Автором

определены условия получения псевдоморфозы металлического висмута в виде удлинённо-призматических и сферических частиц с использованием реакции термического разложения формиатов висмута в бензиловом спирте, а также их восстановлением водными растворами натрия боргидрида и гидразин гидрата.

Обоснованность и достоверность полученных в работе результатов и сделанных выводов основана на использовании большого количества различных независимых методов исследования, результаты которых взаимно дополняют и подтверждают друг друга. Согласованность полученных данных не вызывает сомнений. Сомнений также не вызывает трудоёмкость проделанной экспериментальной, теоретической и практической подготовки диссертанта в областях синтеза соединений висмута высокой чистоты и в вопросах термического их разложения в различных средах.

При чтении диссертационной работы возникли следующие вопросы и замечания:

1. В диссертации, приведенные в табл. 5 на стр. 57 данные по растворению оксогидроксонитрата висмута в муравьиной кислоте следовало бы привести в виде рисунка, как это сделано в случае оксида висмута. Из сравнения этих данных видно, что в случае оксогидроксонитрата висмута имеет место более высокая концентрация висмута в растворе, чем в случае оксида. При этом температура процесса оказывает различное влияние на концентрацию висмута в растворе. Следовало бы пояснить, чем это обусловлено?
2. На стр. 52 и далее утверждается, что при добавлении раствора HCOOH к висмутсодержащим хлорнокислым растворам при $n=1$ осадка не образуется, поскольку висмут находится в растворе в виде полиядерного комплекса $[\text{Bi}_6\text{O}_4(\text{OH})_4]^{6+}$ [20]. Тогда почему он образуется при добавлении раствора формиата натрия? Может быть, все дело в кислотности раствора?
3. На стр. 52 указано, что полученные данные свидетельствуют о том, что висмут извлекается в осадок по реакции (3.1).



Некорректно написано уравнение. Если уж начали писать в ионном виде, то и соль формиат натрия следует писать в диссоциированном виде, т.к. эта соль растворима.

4. В главе 4, посвященной восстановлению висмута в жидких средах, не хватает сравнения выбранных восстановителей по их ОВ способности. Следовало бы привести значения их ОВ потенциалов и хорошо бы в зависимости от рН.
5. Есть уравнения реакций требующие правильной расстановки коэффициентов (например, стр. 23 уравнение 1.5, стр. 24 уравнение 1.9).

6. В диссертации имеются опечатки и неточности: соляноорнокислые растворы (стр. 50), фориат-ионов (стр. 63), на рисунок 17 (стр. 63), на рисунок 41 приведены (стр. 94). На стр. 105 диссертации приведена ссылка на рис. 55в, а в диссертации 53 рисунка.

Сделанные замечания не являются принципиальными, не снижают ценности выполненного научного исследования и не уменьшают общего благоприятного впечатления от диссертационной работы.

Основные результаты работы опубликованы в научной литературе. По теме диссертации опубликовано 13 статей в рецензируемых журналах, 1 глава в монографии и тезисы 24 докладов на всероссийских и международных конференциях.

Автореферат диссертации соответствует основным положениям диссертации, её содержанию, выдержан по форме и объёму.

На основании вышеизложенного можно заключить, что диссертационная работа «Синтез и термические превращения формиатов и оксокарбоната висмута с получением металлического висмута и его оксидов» по актуальности темы, научной новизне и практической значимости полученных результатов соответствует требованиям, предъявленным к кандидатским диссертациям, в том числе п.9 «Положения о присуждении ученых степеней», утвержденного Постановлением Правительства РФ от 24 сентября 2013 г. № 842, и другим требованиям ВАК. В работе решена и физико-химически обоснована задача получения растворов солей висмута с использованием процесса предварительной механической активации, а также прекурсоров для получения ультрадисперсных порошков оксидов и металлического висмута. Автор работы, Мищенко Ксения Владимировна, заслуживает присуждения ей учёной степени кандидата химических наук по специальности 02.00.21 – химия твердого тела.

Заведующий лаборатории
Института неорганической химии
им. А.В.Николаева СО РАН,

д.х.н.

e-mail: bulavch@niic.nsc.ru

630090, г. Новосибирск, пр. Ак. Лаврентьева, 3

+7(383) 330-82-48, вн. 57-34

17.08.2020 г.

Подпись А.И. Булавченко заверяю:

Учёный секретарь ИНХ СО РАН

д.х.н.

Булавченко Александр Иванович



Герасько Ольга Анатольевна