

Федеральное государственное автономное образовательное учреждение
высшего образования «Уральский федеральный университет имени
первого Президента России Б.Н. Ельцина»

На правах рукописи



РОЖЕНЦЕВ Данил Александрович

**ТЕМПЕРАТУРНЫЕ УСЛОВИЯ ПОЛУЧЕНИЯ НАНОПОРИСТЫХ
МЕТАЛЛОВ ИЗ СПЛАВОВ Fe-Mn И Pd-In
ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИМ ДЕАЛЛОИНГОМ В ХЛОРИДНЫХ
РАСПЛАВАХ**

Специальность 1.4.4. Физическая химия

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Екатеринбург – 2023

Работа выполнена в лаборатории расплавленных солей Федерального государственного бюджетного учреждения науки Институт высокотемпературной электрохимии Уральского отделения Российской академии наук.

Научный руководитель: доктор химических наук
ТКАЧЕВ Николай Константинович

Официальные оппоненты: **ВИННИК Денис Александрович**, доктор химических наук, доцент, профессор РАН, Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Южно-Уральский государственный университет» (г. Челябинск), заведующий кафедрой «Материаловедение и физико-химия материалов»;
ЖЕВНЕНКО Сергей Николаевич, доктор физико-математических наук, Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Национальный исследовательский технологический университет МИСИС» (г. Москва), профессор кафедры физической химии;
ПОЛОВОВ Илья Борисович, кандидат химических наук, Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина» (г. Екатеринбург), доцент кафедры редких металлов и наноматериалов.

Защита диссертации состоится «9» ноября 2023 г. в 12:00 на заседании диссертационного совета УрФУ 1.4.01.01 по адресу: 620000, Екатеринбург, пр. Ленина, 51, Зал диссертационных советов, комн. 248.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке и на сайте ФГАОУ ВО «Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина», <https://dissovet2.urfu.ru/mod/data/view.php?id=12&rid=5157>

Автореферат разослан « _ » октября 2023 г.

Ученый секретарь диссертационного совета,
кандидат химических наук, доцент



Аксенова Татьяна
Владимировна

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы исследования. Нанопористые металлы являются сравнительно новым классом материалов с многообещающими перспективами применения в самых различных областях. Особый подкласс составляют пористые нано- и микроструктуры, получаемые посредством деаллоинга, которые имеют непрерывный каркас лигаментов (ligaments) с определенными характерными размерами, которые могут варьироваться от нескольких нанометров до нескольких микрон, а также открытую пористость с протяженными каналами [1]. Удаление «жертвенного» металла из сплава, то есть **деаллоинг** (*dealloying: alloy - сплав*), возможно различными физическими и химическими способами. Деаллоинг обозначает группу процессов разделения компонентов металлических сплавов химическим, жидкометаллическим, газофазным или электрохимическим способом.

Известно, что для получения пористых структур сам процесс электрохимического деаллоинга или селективного анодного растворения одного из компонентов сплава должен протекать в перколяционном режиме. Это обеспечивает образование характерных би-непрерывных (bi-continuous) пористых структур, у которых доля объема пространства, занятого порами, сравнима с долей объема металлической фазы. Доля поверхности в нанопористых металлах на единицу объема велика, и протекание жидкости или газа по каналам пор или электричества и/или тепла по металлическому каркасу обеспечивает транспортные пути для проведения химических или электрохимических реакций. Важным технологическим преимуществом описанных процессов является то, что будущим изделиям еще перед деаллоингом можно придать нужную макроскопическую форму стандартными методами металлургии: литьем, прокатом и т.д.

Электрохимическому деаллоингу посвящено большое количество работ, выполненных в водных растворах, но имеется явный дефицит сведений о его проведении в жидкосолевых и ионно-молекулярных средах при повышенных температурах для получения пористых металлов. Между тем, такие электролиты способны не только обеспечить ускорение деаллоинга в режиме перколяции, но и способствовать формированию наноструктур, морфология которых лучше подходит для той или иной практической задачи. Здесь можно отметить три наиболее важных момента: во-первых, из-за более широкого диапазона температур и, во-вторых, как следствие, значительно более высоких скоростей образования пор, в-третьих, желательную стабилизацию структуры благодаря одновременной термообработке.

Понимание физико-химических и электрохимических основ процесса высокотемпературного деаллоинга необходимо для их будущего управления и создания на этой основе инновационных нанотехнологий и

материалов. Естественно, что влияние температуры на формирование пористых структур из сплавов различного состава является в данном контексте важнейшим вопросом физической химии.

Степень разработанности темы. Электрохимический деаллоинг в расплавленных солях является новой областью и фундаментальных (физико-химических, электрохимических и т.д.), и прикладных исследований. К настоящему времени известно менее десятка публикаций по электрохимическому деаллоингу сплавов в расплавленных солях с образованием нанопористых структур. В настоящей работе не случайно сделан фокус на получении нанопористых структур железа и палладия из сплавов Fe-Mn и Pd-In. Во-первых, получение нанопористого железа посредством электрохимического деаллоинга вообще не рассматривалось ранее. Во-вторых, сплавы палладия с индием также не исследовались на предмет получения наноструктур. В-третьих, температуры плавления железа и палладия очень близки ($Fe = 1538\text{ }^{\circ}C$, $Pd = 1554\text{ }^{\circ}C$) и, таким образом, можно ожидать схожих нанопористых структур по размеру пор и лигаментов. Можно исследовать диапазон температур как ниже (от $400\text{ }^{\circ}C$), так и выше (до $700\text{ }^{\circ}C$) типичных температур начала рекристаллизации ($T_p \approx 0,4T_m$) [2]. Дополнительный научный интерес к выбранным исходным сплавам Fe-Mn и Pd-In не случаен еще и потому, что они имеют различающиеся фазовые диаграммы. Ферромарганец представляет из себя твердые растворы замещения на базе ГЦК решетки [3]. В случае фазовой диаграммы Pd-In имеем несколько устойчивых интерметаллидов с высокими температурами плавления, близкими к T_m палладия [4]. Согласно фазовой диаграмме, эти конгруэнтно плавящиеся интерметаллиды имеют довольно высокую температуру плавления Pd_2In ($T_m = 1323\text{ }^{\circ}C$), Pd_3In ($T_m = 1372\text{ }^{\circ}C$), так что можно ожидать появления целого многообразия пористых структур разного химического состава. В этом случае удобно стартовать с эквиатомного интерметаллида PdIn и исследовать вопрос о степени селективности деаллоинга при получении нанопористых металлических структур.

Целями настоящего исследования являлись:

1. Исследование температурных и электрохимических условий деаллоинга сплавов Fe-Mn и Pd-In в расплавленных хлоридах щелочных металлов для получения нанопористых металлов;

2. Описание структуры, морфологии, фазового состава полученных микро- и нанопористых металлов, а также их физико-химических свойств.

Для достижения целей были сформулированы следующие **задачи**:

1. Разработка методики электрохимического деаллоинга в контролируемой инертной атмосфере в среде расплавленных солей;

2. Получение нано- и микропористого железа из ферромарганца различного состава посредством селективного анодного растворения при повышенных температурах;

3. Синтез наноструктур перспективных интерметаллидов Pd_2In и Pd_3In при электрохимическом деаллоинге $PdIn$ при различных температурных и временных условиях;

4. Описание многообразия получающихся пористых металлических структур и их физико-химических свойств (РФА, СЭМ, каталитическая активность, особенности окисления и магнетизм в случае железа, цитотоксичность нанопористого слоя железа).

Научная новизна работы:

1. Впервые получено нанопористое железо из сплавов железо-марганец в расплавленных солях электрохимическим способом;

2. Впервые получен нанопористый интерметаллид Pd_2In , а также смесь на его основе с интерметаллидом Pd_3In ;

3. Получен массив новых экспериментальных данных о структуре и физико-химических свойствах, полученных нано- и микроструктур железа и интерметаллидов палладия с индием.

Теоретическая и практическая значимость работы:

Предложена методика получения нанопористых металлов посредством электрохимического деаллоинга в потенцио- и гальваностатическом режиме в расплавленных солях.

Выявлены неизвестные ранее закономерности сочетания различных факторов (температуры, состава сплава прекурсора, потенциала, силы тока, продолжительности электролиза) на пористость продуктов деаллоинга. Результаты по строению и морфологии полученных нанопористых металлов и данные о физико-химических свойствах для определения областей их наиболее перспективного использования, например: каталитических, магнитных и цитотоксических характеристик нанопористого железа. Дополнительно описаны особенности окисления нанопористого железа, которые заключаются в самопроизвольном образовании нановискеров вюстита на его поверхности уже при комнатной температуре. Полученные данные по морфологии и размерам пор при различных температурах и режимах электролиза должны послужить для развития будущей теории высокотемпературного селективного анодного растворения.

Нанопористое железо рассматривается как перспективный материал для изготовления биоразлагаемых имплантов. В работе получены несколько наноразмерных разновидностей слоя железа на поверхности ферромарганца, которые могут быть далее исследованы для медицинских целей.

Каталитическая активность полученных нанопористых металлов может быть интересной для гетерогенных реакций Фетнона (железо), восстановления оксидов азота до молекулярных N_2 и O_2 , производства метанола, полимеризации (интерметаллиды Pd_2In Pd_3In). Результаты по получению ферромагнитного нанопористого слоя на поверхности

антиферромагнетика могут оказаться полезными для фабрикации магнитных гетеро-структур. Слабая цитотоксичность полученного нанопористого железа может послужить разработке резорбируемых имплантов в травматологии.

Методология и методы исследования. Для проведения эксперимента были изготовлены образцы Fe-Mn заданного состава в печи Таммана, образцы сплава PdIn выплавляли в индукционной вакуумной печи в атмосфере очищенного инертного газа аргона и образцы с покрытием индия на палладии фазы β -PdIn толщиной 46 ± 3 мкм были изготовлены посредством твердофазной диффузии.

Использовались соли квалификации не ниже «ч» и «х.ч.», которые были дополнительно переплавлены и подвергнуты очистке от оксидных и оксихлоридных примесей с помощью хлороводородной фабрики, что позволило избавиться от следов влаги.

Электрохимические эксперименты проводились в трех-электродной ячейке, размещенной в пробирке из кварцевого стекла в дополнительно очищенной от влаги атмосфере аргона. Использовался молибденовый электрод в качестве катода, платиновая проволока в качестве квази-электрода сравнения, анодом в данной системе служили прекурсоры Fe-Mn или PdIn.

Для исследуемых составов сплавов и электролитов зарегистрированы циклические вольтамперные кривые при характерных температурах проведения процесса селективного анодного растворения с помощью потенциостата/гальваностата BioLogic-SP50 для определения характеристических точек по пикам перенапряжений, необходимых для выбора потенциальных режимов электролиза. Во второй главе диссертации подробно излагаются методы и подходы к приготовлению образцов, требования по чистоте материалов и реактивов. Также изложены необходимые сведения про физико-химические методы аттестации полученных пористых материалов: РФА, СЭМ, магнитные измерения, каталитическая активность в гетерогенной реакции Фентона и реакции полимеризации альфа-пинена, цитотоксичность.

Положения, выносимые на защиту:

1. Температурные и электрохимические условия получения нанопористого железа и интерметаллидов Pd₂In, а также Pd₃In-Pd₂In в расплавленных хлоридах щелочных металлов посредством селективного анодного растворения;

2. Массив экспериментальных данных о кристаллической структуре, физико-химических и каталитических свойствах пористых слоев металлов (железо, Pd₂In-Pd₃In, Pd₂In);

3. Свидетельства образования нано-вискеров вюстита на полученной нанопористой поверхности железа при комнатной температуре на воздухе.

Достоверность полученных результатов обусловлена

использованием современных методов и приборов для аттестации полученных пористых образцов: СЭМ и EDS (растровый электронный микроскоп-система микроанализа с безазотным энергодисперсионным детектором X-Act ADD + JSM-5900LV (Jeol, Япония), оснащенный системой волнодисперсионного микроанализатора, шлюзовой камерой и устройством для подавления электромагнитных помех INCA Energy 250 и INCA Wave 500 (Oxford Instruments, Великобритания). РФА (автоматический рентгеновский дифрактометр Rigaku D/MAX-2200VL/PC (Rigaku, Япония). При измерении магнитных свойств полученного нанопористого слоя железа на цилиндрической подложке из Fe-Mn применяли магнитометрическую установку (СКВИД-магнитометр) MPMS-XL-5. При исследовании каталитических свойств частично окисленного полученного нанопористого железа (вискеры вюстита) использовали спектрофотометр (Thorlabs CCS 100, укомплектованный оптоволоконным зондом Thorlabs Transmission Dip Probe TP22) для гетерогенной реакции Фентона. Термогравиметрические исследования нанопористого железа проводились с помощью термоанализатора Netzsch STA 449 F1. Для исследования изменений фазового состава нанопористого железа при нагреве на воздухе был использован рентгеновский дифрактометр Advance Bruker AXS. Полученный продукт полимеризации альфа-пинена изучался посредством ИК-Фурье-спектрометра Nicolet 6700, Thermo Scientific, при этом анализ оставшихся летучих продуктов в водной фазе проводили, используя хроматограф Shimadzu GC-2030 с пламенно-ионизационным детектором и капиллярной колонкой GsBP-5M.

Апробация результатов работы. Результаты работы представлены на всероссийских и международных конференциях: XXI Mendeleev Congress on General and Applied Chemistry (г. Санкт-Петербург, сентябрь 2019 г.), XVIII Российская конференция «Физическая химия и электрохимия расплавленных и твердых электролитов» (г. Нальчик, 21-25 сентября 2020 г.), Международная конференция «MELTS» (г. Екатеринбург, сентябрь 2021 г.), XVIII Российская ежегодная конференция молодых научных сотрудников и аспирантов «Физико-химия и технология неорганических материалов» (г. Москва, 30 ноября-03 декабря 2021 г.), Всероссийская конференция «Химия твёрдого тела и функциональные материалы - 2022» и XIV Симпозиум «Термодинамика и материаловедение» (г. Екатеринбург, 10-13 октября 2022 г.), XXIII International Conference on Chemical Thermodynamics in Russia RCCT-2022 (г. Казань, 22–27 августа 2022 г.).

Публикации. Содержание диссертационной работы отражено в 17 научных публикациях, в том числе 6 статей в рецензируемых научных изданиях, определенных ВАК РФ и Аттестационным советом УрФУ, и в 11 других публикациях.

Личный вклад автора. Общая концепция работы сформулирована научным руководителем д.х.н. Н. К. Ткачевым. Постановка целей и задач

исследования, анализ и обсуждение результатов эксперимента проводились научным руководителем и автором совместно. Личный вклад автора состоит в подготовке и проведении всех экспериментальных исследований по получению пористых металлов, анализе литературных источников, а также обсуждению и описании полученных результатов.

Структура и объем диссертации. Диссертационная работа состоит из введения, четырех глав, заключения и списка литературы, включающего 177 источников. Работа изложена на 153 страницах, содержит 62 рисунка, 9 таблиц и 9 формул.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во **введении** обоснована актуальность исследования, приведена общая характеристика работы, сформулированы цели и задачи, показана степень разработанности темы, научная новизна, научно-практическая значимость, названы факторы, определяющие достоверность результатов.

В **первой главе** излагаются общие сведения о получении и свойствах нанопористых металлов, описаны необходимые определения, классификация пористых тел по размеру пор, морфологии и структуре пористых материалов. Перечислены основные способы получения металлов, которые в пористом состоянии включают в себя разнообразные физические, химические и электрохимические методы, обсуждаются их особенности и границы применимости для тех или иных приложений.

На данный момент разработано несколько методов получения пористых металлов с различной морфологией, структурой, размерами пор и лигаментов, а также реализуемых в разных областях применения. Широкая группа методов необратимого растворения одного из компонентов сплава характеризуется ёмким словом деаллоинг (от английского слова *alloy*). В случае химического деаллоинга применяют кислоты (травление) и щелочи (выщелачивание). При газофазном деаллоинге используется большая разность парциальных давлений паров компонентов сплава (например, сплавы с цинком, кадмием и т.д.). В случае жидкометаллического деаллоинга избирательное растворение одного из компонентов сплава в третьем, жидком металле (например, титан-тантал – в жидкой меди). В этом случае растворимости двух металлов в третьем должны сильно отличаться. Наконец, электрохимический деаллоинг становится возможен при значительной разности потенциалов выделения двух металлов в том или ином электролите. Случай, при котором наблюдается взаимная связность металлического каркаса и пористых каналов особенно интересен, и для такой структуры применяют термин «bi-continuous» или би-непрерывная структура [5].

Во всех случаях для получения нанопористых металлов с би-непрерывной структурой необходимы такие кинетические условия, чтобы

процессы шли в перколяционном режиме. В первую очередь, это накладывает жёсткие требования на состав сплава (обычно, от 30 до 80 ат. %), во-вторых, в случае электрохимического деаллоинга, необходимо задать определенное перенапряжение по отношению к обратимому электродному потенциалу жертвенного металла. В работах по получению нанопористых металлов методами водной электрохимии [1] прямо вводится понятие перколяционного деаллоинга (PD – percolation dealloying) и считается, что эта область протекания коррозионного процесса ограничивается с одной стороны пороговыми составами сплава, а с другой «критическим потенциалом». Собственно, в этом и заключается существо электрохимической задачи – найти или «критический потенциал» или перенапряжение к обратимому электродному потенциалу. К этому можно добавить температуру, которая, очевидно, должна сильно влиять на осуществление перколяционного режима деаллоинга.

Электрохимический деаллоинг можно рассматривать и при высоких температурах, однако до сих пор работ на эту тему известно не много. Для подобного рода деаллоинга перспективными электролитами могут быть расплавленные соли. При использовании эвтектических или эквимольных смесей щелочных металлов можно варьировать температуру процесса приблизительно от 300°C до 900 °C. До наших работ в этой области (или практически одновременно с ними) были сделаны исследования механизмов возникновения би-непрерывных структур в сплавах черных металлов [6]. При селективном анодном растворении сплава Ni-Cr в расплавленной смеси солей KCl-MgCl₂ при 800 °C. В режиме реального времени удалось проследить эволюцию пористой структуры посредством использования синхротронной рентгеновской нанотомографии *in situ* в течение 250 минут. Было выявлено, что продолжительность процесса деаллоинга значительно влияет на получаемую пористую структуру. На начальном этапе (0-20 минут) формировался пористый би-непрерывный слой с размерами пор и лигаментов порядка 1 микрона. Увеличение времени проведения деаллоинга до 40-50 минут привело к образованию пористой би-непрерывной структуры. Дальнейшее увеличение времени (до 200 минут) приводит к укрупнению лигаментов до величины порядка 1.5 микрона, а также спеканию металлической фазы и уменьшению пористости.

С точки зрения фундаментальной науки изучение процессов образования пористых структур при деаллоинге, новые экспериментальные данные о величине потенциалов, поведении динамических токовых кривых, морфологии пористого продукта, химическом и фазовом составе получающихся нанопористых металлов в широком диапазоне температур, который предоставляют расплавленные соли, являются новыми перспективными областями физико-химических исследований. Важно, что вопросы, чаще всего адресуемые к физической химии (температурные

условия получения, термодинамика, кинетика), направлены на решение задач материаловедения – получение нанопористых металлов.

Во второй главе рассмотрены методологические вопросы синтеза металлических сплавов-прекурсоров, очистки и приготовления хлоридных смесей, а также особенности аттестации полученных нано- и микропористых металлов посредством СЭМ, РФА и т.д.

Приготовление сплавов прекурсоров

Образцы ферромарганца различного состава синтезировались в ИМЕТ УрО РАН. Для изготовления образцов были использованы навески карбонильного железа (не менее 97% металлического железа) и электролитического марганца (не менее 99,8% металлического марганца). Для получения заданного состава порошки в требуемых пропорциях взвешивались, перемешивались, а затем помещались в алундовый тигель. Сплавление порошков до гомогенного расплава происходило в печи Таммана при $T \approx 1500$ °С. Для того, чтобы уменьшить содержание кислорода в сплаве и минимизировать испарение марганца, процесс контролировали непрерывным продуванием аргона (99,998%) вблизи расплава. После гомогенизации расплава в течение 60 минут набирали расплавленной смеси в кварцевые трубки длиной 400 мм и диаметром 5 мм и охлаждали на воздухе. В результате внутри трубок получался твердый сплав с заданным содержанием марганца.

Литые образцы PdIn были изготовлены в Институте металлургии им. А.А. Байкова АН СССР. Образцы сплава PdIn выплавляли в индукционной вакуумной печи в атмосфере очищенного инертного газа аргона. Навески индия (кусок) и палладия в виде пластинок размером 0,5x5x10 мм загружали в высокий цилиндрический алундовый тигель, его помещали в печь, затем печь вакуумировали до 200 °С, затем рабочее пространство заполняли очищенным аргоном и продолжали нагревать тигель до 1300 °С - на 15 °С выше температуры конгруэнтного плавления интерметаллида PdIn. После 2-часовой выдержки сплава в жидком состоянии температуру в печи понижали до 1000 °С и проводили диффузионный отжиг твёрдого сплава в течение 24 часов для выравнивания состава. Изготовление индиевого покрытия на палладии осуществляли следующим образом: образец палладия завешивался в расплавленном электролите состава (масс. %): 37,0 Li₂O+55,0 В₂O₃+8,0 In₂O₃ над жидким индием и выдерживался в атмосфере аргона в таком положении при 800 °С в течение 3 часов. За это время сформировался слой покрытия из фазы β-PdIn толщиной 46±3 мкм.

Очистка и приготовление солевых композиций для последующего селективного растворения. Использовались следующие смеси: NaCl-KCl, LiCl, LiCl-KCl, NaCl-KCl-CsCl. Очистка включала в себя переплавление индивидуальных хлоридов щелочных металлов, вакуумную отгонку при повышенной температуре и обезвоживание расплава хлороводородом.

Трех-электродная электрохимическая ячейка

В электрохимической ячейке использовали кварцевую круглодонную колбу в качестве контейнера для расплавленной соли. Молибденовый катод, характеризующийся инертными свойствами в широком диапазоне потенциалов, был выполнен в виде пружинки диаметром 3 мм, и, таким образом, обвивал образец для более равномерного удаления менее благородного металла. Анодом и одновременно рабочим электродом в данной ячейке являлся образец из изучаемых сплавов (Fe-Mn или PdIn). В качестве квази-электрода сравнения использовали платиновую проволоку диаметром 1 мм. Поскольку основной задачей исследования являлось получение пористых металлов, постольку точного определения обратимых электродных потенциалов относительно эталонных электродов не требовалось. В то же время нужна была простая и гибкая схема задания разности потенциалов между катодом и анодом, которую и обеспечивала платиновая проволока. Такой квази-электрод сравнения часто используется в работах по расплавленным солям и ионным жидкостям [7]. Подробная схема электрохимической ячейки приведена на рисунке 1.

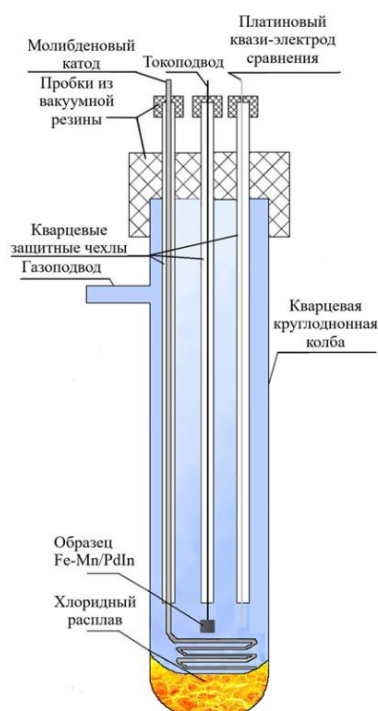


Рисунок 1 – Схема экспериментальной ячейки. Электроды в поднятом состоянии. Токопроводом в случае с Fe-Mn служила нержавеющая сталь, в случае с PdIn молибденовая проволока

Для того, чтобы оценить область потенциалов, подходящую для электрохимического деаллоинга с заметной скоростью (начальная габаритная плотность тока), ставился эксперимент по регистрации циклических вольтамперных кривых. Типичная скорость развертки была 0.2

В/с. В электролит добавлялось 3 масс. % $MnCl_2$ (в случае с растворением Fe-Mn) для того, чтобы исключить эффекты катодной деполяризации на малых временах. Критерий выбора потенциала для последующего электрохимического dealлоинга в потенциостатическом режиме очень прост и отмечен на рисунке 2 максимумами анодной ветви. Также отчетливо видно его изменение при повышении температуры. Для ферромарганца эвдиатомного состава при 400 °С выбранный потенциал составлял -0.05 В, при 500 °С – 0 В, а для 600 °С потенциал был +0.015 В.

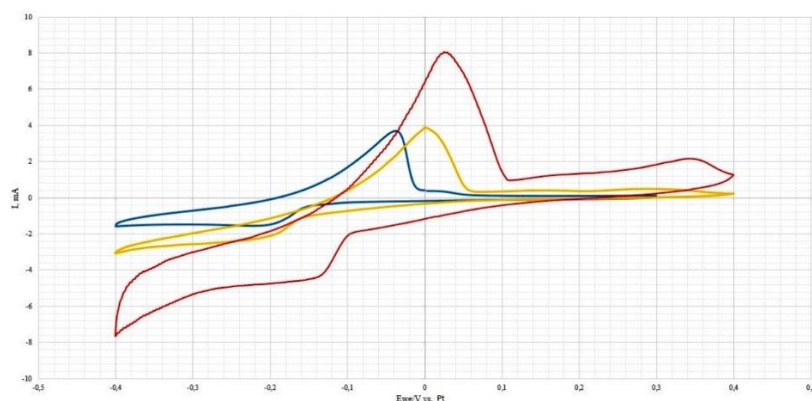


Рисунок 2 – Циклические вольтамперограммы: синие, желтые и красные кривые соответствуют 400°С, 500°С и 600°С

Подробно описывается аттестация исходных образцов и поверхности полученных нанопористых металлов посредством РФА и СЭМ, в том числе энергодисперсионный рентгеновский анализ химического состава.

Описаны методы изучения физико-химических свойств полученных образцов. Большинство методов, которые применялось для изучения физико-химических свойств хорошо известны и описаны в литературе. Например, измерение намагниченности в магнитном поле СКВИД магнетометром, фотометрическое определение скорости гетерогенной каталитической реакции Фентона и т.д. В тексте диссертации дается короткое справочное описание.

В третьей главе описываются полученные результаты о кристаллической структуре, морфологии, физико-химических свойствах пористых образцов железа, полученных посредством селективного анодного растворения в расплавленных солях. Обсуждаются температурные условия получения би-непрерывной пористой структуры при заданных потенциалах. Описываются наблюдения за эволюцией морфологии пористых структур при различных температурах, составе исходного сплава-прекурсора, потенциалах и силе тока.

По логике изложения, принятой в диссертации исследования были начаты с температур заведомо больших температуры начала рекристаллизации железа, 700 °С и более. Для этой цели лучше всего подходит эквимольная смесь NaCl-KCl.

После 75 минут при 700 °С селективного анодного растворения образца Fe₅₀Mn₅₀ и заданном потенциале 0,2 В формируется структура, типичная для картины спекания пористых материалов, для которой пористость перестает быть открытой. Отметим, что результаты отличаются от обычной язвенной коррозии тем, что протяженные каналы соединяющие поры, по-видимому, успевают образоваться при малых временах, однако, указанных условий достаточно для того, чтобы процессы рекристаллизации и спекания привели к их схлопыванию и закрытой пористости.

Лигаменты спекаются в монолитный конгломерат, в котором на достаточно большом расстоянии друг от друга располагаются отдельные поры. Размер пор достигает величину порядка нескольких микрон. Остаточный марганец был определён методом энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии и не превышал величину в 4-5 ат. %.

При понижении температуры до 650 °С процесса растворения образца Fe₅₀Mn₅₀ при 0.05 В в течение 50 минут и использовании чистого хлорида лития можно видеть (рисунок 3), что при таких условиях удастся синтезировать би-непрерывную микропористую структуру: лигаменты связаны друг с другом и образуют связный бесконечный металлокаркас. Лигаменты ярко выражены, имеют толщину порядка нескольких микрон и длину в несколько раз больше. Остаток марганца на поверхности не превышает 2 ат. %.

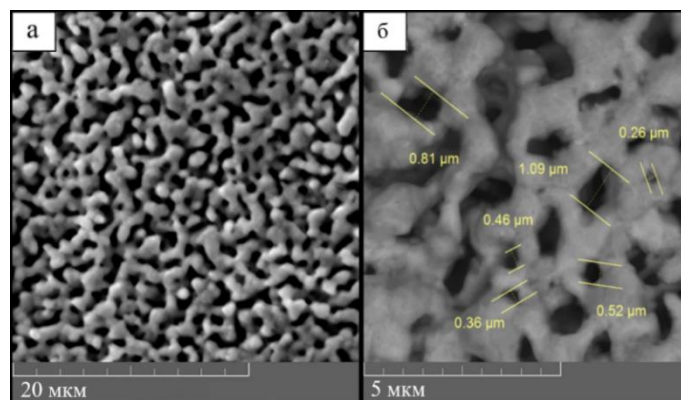


Рисунок 3 – СЭМ изображение поверхности образца Fe₅₀Mn₅₀ после деаллоинга в LiCl при 650 °С vs. Pt: увеличение а) x7000, б) x25000

Дальнейшее понижение температуры процесса деаллоинга осуществляли с использованием эвтектика LiCl-KCl и провели эксперименты при 600 °С, 500 °С и 400 °С, т.е. в окрестности температуры начала рекристаллизации железа.

Из рисунка 4 видно, что при температуре 600 °С образовалась би-непрерывная пористая структура, с размерами пор и лигаментов порядка нескольких микрон. Большинство лигаментов имеет причудливую форму (похожую на корень имбиря), некоторые части которых имеют субмикронный размер; это же касается сужений каналов из пор.

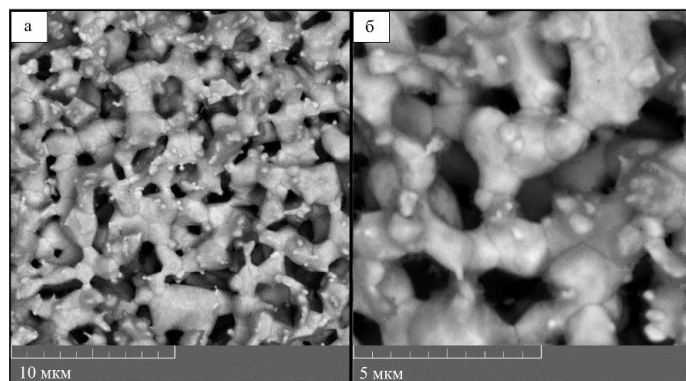


Рисунок 4 – СЭМ изображение поверхности образца $Fe_{50}Mn_{50}$ после деаллоинга в LiCl-KCl при 600 °C при 0 В vs. Pt: увеличение, а) $\times 10000$, б) $\times 23000$

Морфология при 500 °C отличается тем, что поры и лигаменты имеют масштаб от нескольких сотен нанометров до нескольких микрон, то есть, уменьшаются с температурой. Остаточный марганец на поверхности не превышал величину 1-2 ат. %.

Из рисунка 5 видно, что при 400 °C сформировалась би-непрерывная **нанопористая** структура с размерами пор и лигаментов порядка 100 нанометров. Остаточный марганец на поверхности не более 1-3 ат. %.

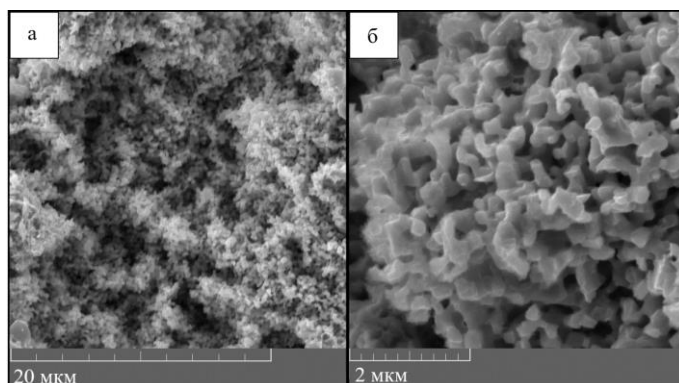


Рисунок 5 – СЭМ изображение поверхности образца $Fe_{50}Mn_{50}$ после деаллоинга в LiCl-KCl при 400 °C при -0,05 В vs Pt; а) увеличение $\times 8000$, б) $\times 37000$

Также были проведены исследования по получению пористых структур из прекурсоров ферромарганца с содержанием марганца 30 ат. % и 70 ат. %.

Было выявлено, что даже 30 ат. % марганца достаточно для формирования пористой структуры при различных температурах в отличие от водных растворов, но с более тонкими лигаментами. Результаты селективного анодного растворения сплава с 70 ат. % марганца схожи с теми, что были получены при 50 ат. %.

Полученные СЭМ изображения для различных температур и исходных составов интерпретировались с помощью упрощенной модели

пористых структур (рисунок 6). Предполагается, во-первых, что пористость (p) = просветности (s), что является математически точным для изотропных пористых тел, а, во-вторых, лигамент характеризуется средней толщиной (d_L) и длиной (L), а пора представлена сферой некоторого среднего диаметра (d_p). Обработка СЭМ изображений проводилась посредством программного обеспечения Fiji ImageJ 3D, которое позволяет оценить просветность, а вместе с ней и долю объема, занимаемого металлической фазой (рисунок 6 (а)). По измерениям 10 лигаментов и пор на каждом изображении вычислялось арифметическое среднее.

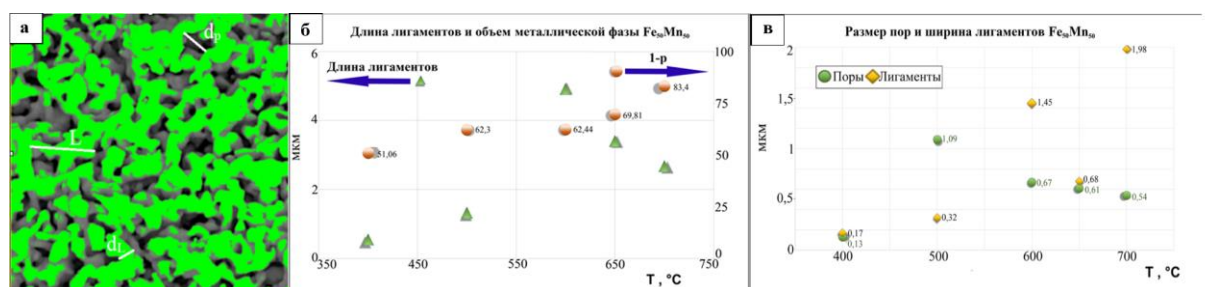


Рисунок 6 – Оценка геометрических размеров пор, лигаментов и объемной доли металлической фазы нано- и микроструктурированных слоев железа по результатам обработки СЭМ изображений при различных температурах: длина лигамента и объемная доля металлической фазы (1-p) (вторая ось Y)

Хорошо видно, что размеры пор и лигаментов закономерно увеличиваются с ростом температуры до 600 °С. При дальнейшем увеличении температуры размеры пор уменьшаются, а толщина лигаментов продолжает расти, то есть, идут типичные процессы спекания. Это основной результат параллельных, но разных диффузионных процессов: селективного анодного растворения (диффузия марганца из объема сплава на поверхность электрода), образование пор за счет диффузии железа по поверхности, и процессов, связанных со сложными процессами высокотемпературной ползучести и залечивания пор [8].

Окисление нанопористого железа

Интересные результаты были получены при высоких разрешениях электронных изображений поверхности полученных образцов железа. Было обнаружено, что на выпуклых частях лигаментов сформировались вискеры вюстита (рисунок 7). В среднем содержание железа на поверхности составило 45,6 ат. % по усредненным данным, полученным с разной локализацией зонда микроанализатора. Таким образом, можно полагать, что наблюдаемые вискеры образованы оксидом железа переменного состава, образующимся на воздухе при комнатной температуре. Переменное содержание кислорода в оксиде характерно для вюстита $Fe_{1-x}O$, являющегося нестехиометрической фазой. Средний размер нановискеров

вюститы составляет 100-200 нм в длину и 10 нм в ширину. На укрупненном участке фото видно, что окисление на воздухе нанопористого железа не ограничивается образованием нановискеров, а проходит дальше в стадию их удлинения и переплетения, образуя наносеть на поверхности металла.

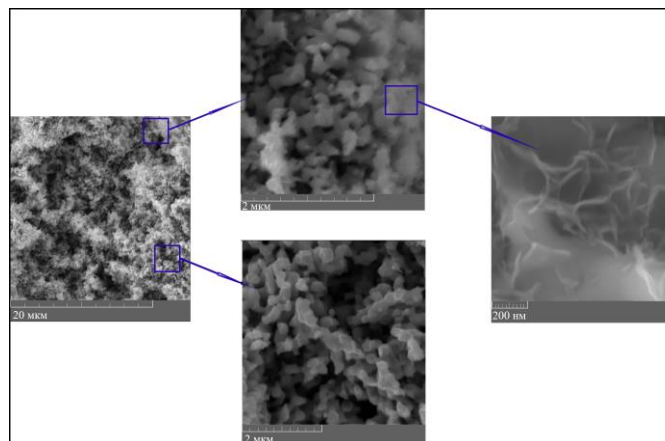


Рисунок 7 – СЭМ изображения поверхности частично окисленного нанопористого железа

Магнитные исследования

Образование слоя нанопористого железа на поверхности после деаллоинга приводит к появлению ферромагнитных свойств. Из рисунка 8 (а) видно, что полученные образцы железа обладают слабой намагниченностью, которая сильно зависит от толщины полученного пористого слоя. Поскольку характерная петля гистерезиса довольно узкая, полученные образцы можно отнести к магнитно-мягким материалам. Определение точки Кюри, полученных пористых образцов железа также косвенно подтверждает образование слоя чистого железа на поверхности, причем в случае нанопор (наиболее низкая температура деаллоинга) толщина слоя, по-видимому, очень мала. На рисунке 8 (б) видно, что для образца с порами микронного размера точка Кюри приблизительно соответствует железу.

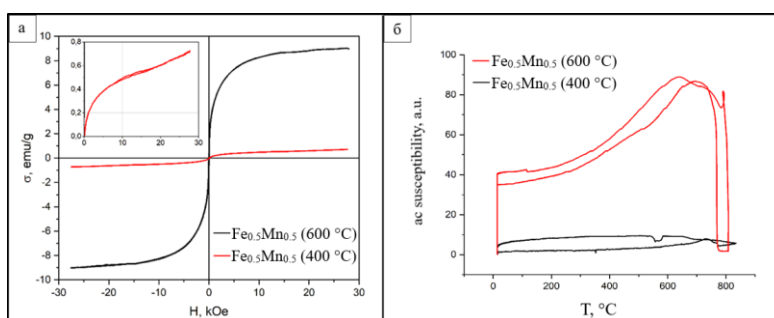


Рисунок 8 – Кривые намагничивания пористых образцов железа после потенциостатического деаллоинга $\text{Fe}_{50}\text{Mn}_{50}$ при 400 °С и 600 °С: кривые намагничивания (а) комнатная температура; (б) зависимость магнитной восприимчивости от температуры

Отметим, что исходные образцы ферромарганца являются антиферромагнетиками с точкой Нееля около 230°C. Таким образом, рассмотренный процесс приводит к фабрикации ферромагнитного пористого слоя на подложке антиферромагнетика.

Каталитическая активность в гетерогенной реакции Фентона

Кинетика обесцвечивания метиленового оранжевого перекисью водорода в присутствии катализатора (гетерогенная реакция Фентона) описывается уравнением реакции первого порядка. Нанопористый образец, полученный при 400 °С, имеет более высокую каталитическую активность, чем микропористый (600 °С). Реакция протекает с диффузионными затруднениями, особенно для нанопористого образца. Хорошо просматривались два участка и две стадии кинетической зависимости на малых и больших (более часа) временах. Были найдены два значения константы скорости на временах больше и меньше часа. Для микропористого образца они составили величины $k_1 = 2.1 \cdot 10^{-5} \text{ c}^{-1}$, $k_2 = 8.6 \cdot 10^{-6} \text{ c}^{-1}$, а для нанопористого образца они оказались заметно больше: $5,16 \cdot 10^{-5} \text{ c}^{-1}$ и $1,22 \cdot 10^{-5} \text{ c}^{-1}$.

Полученная поверхность обладает каталитической активностью в гетерогенной реакции Фентона, сравнимой с активностью наноконпозиций на основе железа и его оксидов, полученных другими методами, такими как темплатный синтез.

Цитотоксичность нанопористого железа

Оценено влияние нанопористого железа на жизнеспособность фибробластов человека (цитотоксичность). Под влиянием образца заметно незначительное снижение жизнеспособности клеток по сравнению с эталоном. Эталон 100 % жизнеспособности фибробластов человека, при контакте с нанопористым образцом относительная жизнеспособность падает до 97,7 %.

Полученные данные вполне ожидаемы. В работах по изучению применимости железа и его сплавов в качестве имплантов отмечается, что железо практически безвредно для организма и костной ткани [9].

В четвертой главе описаны условия получения (гальвано- и потенциостатика), морфология, кристаллическая структура и химический состав пористых продуктов деаллоинга интерметаллида PdIn. Причем растворению подвергались и литые образцы, и образцы с диффузионным покрытием индия на палладии.

Из-за большой разности потенциалов выделения палладия и индия гальваностатический режим выглядит наиболее простым, поскольку эмпирически можно подобрать достаточно большие начальные плотности тока для получения нанопористых структур. Была выбрана температура в 450 °С, можно связать такой выбор температуры со случаем уже полученного нанопористого железа. Логично предположить, что вблизи

температуры начала рекристаллизации, образуется структура с размерами пор порядка 100 нм, также как и в случае с ферромарганцем. В качестве электролита также была выбрана эвтектика LiCl-KCl, так как это позволило снизить температуру процесса селективного анодного растворения.

Из рисунка 9 видно, что получившаяся би-непрерывная структура имеет размеры пор и лигаментов около 100 нм. Даже при этой температуре начинают проявляться эффекты спекания, связанные с активируемыми диффузионными процессами, которые идут при одновременной термообработке. При увеличении начальной габаритной плотности тока до 50 мА/см² средний размер пор уменьшается приблизительно в 2 раза.

Проведенный энергодисперсионный рентгеновский анализ показал значительное содержание индия на поверхности (таблица 1).

Таблица 1 – Химический состав образцов Pd-In после селективного анодного растворения, ат. %

Условие/химический элемент	O	Pd	In
700 °C	9	61	30
600 °C	5	72	23
500 °C	9	68	23
450 °C (30 мА/см ²)	9	65	26
450 °C (50 мА/см ²)	< 5	67	33

Это можно связать с необычным составом пористого продукта деаллоинга. Дополнительный рентгеновский фазовый анализ показал смесь в пропорции 2:1 интерметаллических соединений Pd₂In и Pd₃In (рисунок 9 (б)).

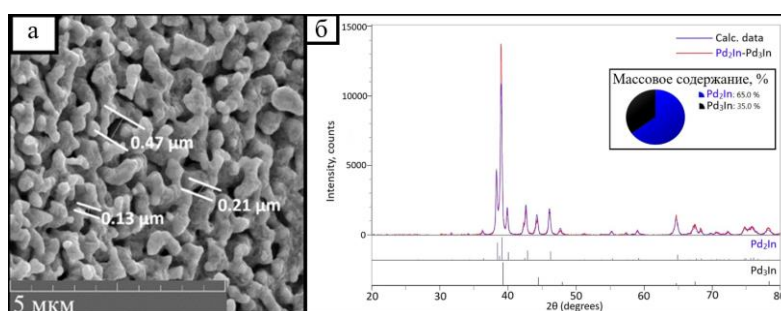


Рисунок 9 – (а) СЭМ изображение поверхности образца PdIn после деаллоинга при 450 °C, 30 мА/см² в течение 40 минут; (б) дифрактограмма поверхности образца PdIn после деаллоинга и массовое содержание фаз

Таким образом, гальваностатический режим деаллоинга показал, что из сплава PdIn можно синтезировать пористый конгломерат интерметаллидов Pd₂In-Pd₃In. Отметим, что ультразвуковая обработка не разрушала нанопористый слой.

Следующей задачей было провести потенциостатический деаллоинг, избирательность которого больше при той же температуре и в том же электролите, но при разных временах. Предварительный эксперимент по ЦВА дал оценку благоприятного значения потенциала для удаления индия равным 0,48 В vs. Pt. За 40 минут успевает сформироваться структура с закрытой пористостью с размером пор 100 ± 20 нм, в то время как размер лигаментов больше и находится на уровне 200-300 нм. Следует отметить неполное удаление индия из сплава (остаточный индий около 40 ат. %).

На рисунке 10 показано СЭМ изображение образца PdIn после 120 минут селективного анодного растворения в потенциостатическом режиме.

Из рисунка видно образование отчетливо выраженной би-непрерывной пористой структуры со средним размер пор и лигаментов порядка 100 нм. Увеличение продолжительности эксперимента в потенциостатическом режиме приводило к большей селективности (остаточная концентрация индия составляла 25 ± 2 ат. %). Это означает, что поверхность пористой структуры теперь представляет из себя практически чистый интерметаллид Pd_3In . Из результатов РФА видно, что интерметаллид Pd_2In присутствует в небольшом количестве, порядка 11 %. По всей видимости он находится глубже вблизи контакта с исходным сплавом прекурсором.

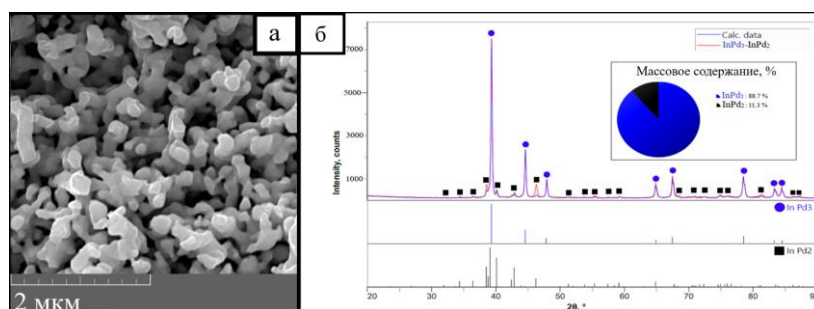


Рисунок 10 – (а) СЭМ изображение поверхности PdIn после деаллоинга при 450 °С и 0,48 В в течение 120 минут; (б) дифрактограмма и массовое содержание фаз нанопористого интерметаллида PdIn

Увеличение продолжительности деаллоинга до 5 часов показало, что процессы спекания начинают преобладать над анодным растворением. Видны протяженные спеченные области и изолированные друг от друга отдельные поры размером около 100-200 нм. Очевидно, что открытая пористость би-непрерывного слоя успевает трансформироваться за это время в структуру с закрытой пористостью. РФА показал наличие единственной фазы: Pd_2In . Отметим, что к настоящему времени не известно других способов получения данного интерметаллида в нанопористом состоянии (рисунок 11).

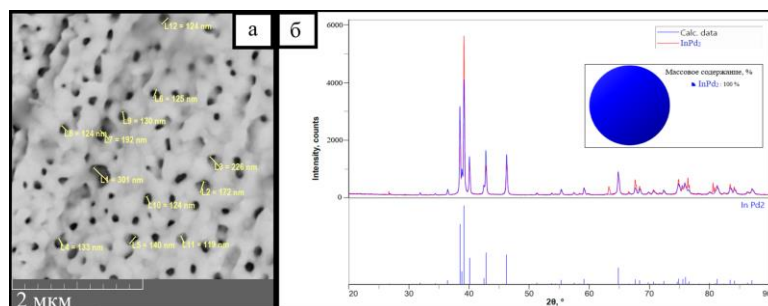


Рисунок 11 – (а) СЭМ изображение поверхности PdIn после деаллоинга при 450 °С и 0,48 В в течение 300 минут; (б) дифрактограмма и массовое содержание фаз нанопористого интерметаллида PdIn

Можно отметить явный вклад спекания и в формирование типа пористости, и в результирующий химический состав пористого слоя на поверхности.

Каталитическая активность пористого образца Pd₂In-Pd₃In в эмульсионной полимеризации скипидара под воздействием персульфата калия

Проведенные эксперименты показали, что в случае с использованием катализатора в виде пористого образца Pd₂In-Pd₃In в реакции полимеризации альфа-пинена получен высокомолекулярный образец политерпеновой смолы (ПТС) в течение 1,5 часов. Инициатором полимеризации служат радикальные частицы распада пероксида, образующегося из персульфата, а нанопористый Pd₂In-Pd₃In катализируют такой распад. При этом выход ПТС с применением катализатора заметно возрос: с катализатором 0,3 г., без катализатора 0,02 г.

ОСНОВНЫЕ ВЫВОДЫ

1. Предложена экспериментальная методика электрохимического синтеза нано- и микропористых металлов в расплавленных хлоридах щелочных металлов в широком температурном интервале.

2. Описана эволюция морфологии продуктов селективного анодного растворения ферромарганца трех составов (Fe₇₀Mn₃₀, Fe₅₀Mn₅₀, Fe₃₀Mn₇₀) в широком температурном интервале от 400 °С до 700 °С. Выявлены свидетельства явлений спекания, которые приводят к закрытой пористости при температуре более 650 °С.

3. Найдены температурные условия образования би-непрерывной нанопористой структуры железа в окрестности температуры начала рекристаллизации чистого железа (400 °С). При более высоких температурах формируются микропористые структуры с 3D-иерархией пор (500 °С), а также с укрупненной би-непрерывной морфологией (600 °С).

4. Найдена особенность окисления нанопористого железа при комнатной температуре на воздухе, а именно: образование нановискеров вюстита толщиной порядка 10 и длиной 100 нанометров.

5. Электрохимический деаллоинг интерметаллида PdIn при $T=450\text{ }^{\circ}\text{C}$ при плотности тока 50 mA/cm^2 позволил получить связную нанопористую структуру, состоящую из конгруэнтных соединений Pd₂In и Pd₃In в соотношении 2:1 с размером пор порядка 100 нанометров.

6. При увеличении продолжительности деаллоинга интерметаллида PdIn при постоянном потенциале 0,48 В при $T=450\text{ }^{\circ}\text{C}$ до 5 часов получен нанопористый интерметаллид Pd₂In с размером пор порядка 100 нанометров.

7. Показана каталитическая активность полученных нанопористых образцов железа, покрытых нановискерами вюстита в гетерогенной реакции Фентона, а также Pd₂In-Pd₃In в реакции полимеризации альфа-пинена. Получены результаты о слабой цитотоксичности образцов нанопористого железа.

Перспективы дальнейшей разработки темы

1. Предложенные методики электрохимического деаллоинга в расплавленных солях при высоких температурах могут быть использованы и для получения других металлов и интерметаллидов в нанопористом состоянии.

2. Заложенные методические основы позволят в будущем более подробно изучить электрохимические особенности высокотемпературного деаллоинга: диапазон потенциалов, времен и температур, которые позволяют получить нанопористые металлы.

3. Полученные пористые образцы железа являются перспективными материалами для дальнейших исследований в области создания биорезорбируемых имплантов.

4. Полученные интерметаллические соединения Pd₂In и Pd₃In могут иметь перспективы для использования в качестве катализаторов в реакциях полимеризации.

Цитируемая литература

1. Weissmüller J. Dealloyed nanoporous materials with interface-controlled behavior / J. Weissmüller, K. Sieradzki // *MRS Bulletin*. 2018. – V. 43. – P.14–19.

2. Горелик С. С. Рекристаллизация металлов и сплавов / С. С. Горелик, С.В. Добаткин, Л.М. Капуткина. – Москва: МИСИС, 2005. – 432 с.

3. Witusiewicz V.T. Reevaluation of the Fe-Mn phase diagram / V.T. Witusiewicz, F. Sommer, E.J. Mittemeijer // *Journal of Phase Equilibria and Diffusion*. – 2004. – V. 25. – P. 346–354.

4. Okamoto H. In-Pd (Indium-Palladium) / H. Okamoto // *Journal of Phase Equilibria*. – 2003. – V. 24. – P. 481.

5. Xiao D. Bi-continuous porous structures from the selective dissolution of ionic solid solutions / D. Xiao, Y. Ke, C. Wang, C. He, Q. Chen // *Scripta Materialia*. – 2021. – V. 199. – P. 113865-1–113865-4.

6. Liu X. Formation of three-dimensional bicontinuous structures via molten salt dealloying studied in real-time by in situ synchrotron X-ray nanotomography / X. Liu, A. Ronne, L.-C. Yu, Y. Liu, M. Ge, C.-H. Lin, B. Layne, P. Halstenberg, D. S. Maltsev, A. S. Ivanov, S. Antonelli, S. Dai, W.-K. Lee, S. M. Mahurin, A. I. Frenkel, J. F. Wishart, X. Xiao, Y.K.C. Wiegart // Nature communications. – 2021. V. 12. – P. 3441-1–3441-12.

7. Bhatt A.I. Reference Electrodes for Ionic Liquids and Molten Salts / A.I. Bhatt, G.A. Snook. – Springer: Berlin, Heidelberg. Handbook of reference electrodes, 2013. – С. 189–227.

8. Гегузин Я. Е. Физика спекания / Я. Е. Гегузин. – Москва: Наука, 1984. – 311 с.

9. Wegene B. Development of a novel biodegradable porous iron-based implant for bone replacement / B. Wegener, A. Sichler, S. Milz, C. Sprecher, K. Pieper, W. Hermanns, V. Jansson, B. Nies, B. Kieback, P. E. Müller, V. Wegener, P. Quadbeck // Scientific reports. – 2020. – V. 10. – P. 9141-1– 9141-10.

Список опубликованных работ по теме диссертации

Статьи, опубликованные в рецензируемых научных журналах и изданиях, определенных ВАК РФ и Аттестационным советом УрФУ:

1. **Роженцев Д. А.** Получение ультрапористого железа посредством электрохимического деаллоинга ферромарганца в расплавленной эквимольной смеси хлоридов натрия и калия / **Д. А. Роженцев**, О. А. Тропин, Д. С. Ренев, Н. К. Ткачев, В. И. Жучков, О. В. Заякин // Расплавы. – 2021. – № 4. – С. 365–375. (0,69 п.л./0,2 п.л.).

2. **Rozhentsev D.** Communication–High-temperature electrochemical synthesis of nanoporous iron by dealloying of ferromanganese in a LiCl–KCl eutectic / **D. Rozhentsev**, N. Tkachev // Journal of The Electrochemical Society. – 2021. – V. 168. – № 6. – 061504. (0,25 п.л./ 0,14 п.л.) (WoS, Scopus).

3. **Rozhentsev D. A.** Synthesis of a Pd₂In–Pd₃In bi-continuous nanoporous structure by electrochemical dealloying in molten salts / **D. A. Rozhentsev**, N. I. Shurov, N. K. Tkachev // Dalton Transactions. – 2021. – V. 50. – № 45. – P. 16720–16725. (0,38 п.л./0,15 п.л.) (WoS, Scopus).

4. **Роженцев Д. А.** Температурные условия получения взаимно-непрерывной структуры нано-пористого железа при электрохимическом деаллоинге ферромарганца в расплавленных солях / **Д. А.Роженцев**, Н. К. Ткачев // Расплавы. – 2022. – № 5. – С. 511–520. (0,63 п.л./0,35 п.л.).

5. **Rozhentsev D. A.** Features of oxidation of nanoporous iron obtained by ferromanganese dealloying in molten salts / **D. A. Rozhentsev**, S. V. Pershina, S. A. Petrova, N. K. Tkachev // Russian Journal of General Chemistry. – 2023. – V. 93. – № 4. – P. 886–891. (0,38 п.л./0,12 п.л.) (WoS, Scopus).

6. **Rozhentsev D. A.** Potentiostatic dealloying of PdIn in molten LiCl–KCl eutectic / **D.A. Rozhentsev**, N. I. Shurov, N. K. Tkachev // International Journal

of Hydrogen Energy. – 2023. – V. 48. – № 59. – P. 22513–22521. (0,56 п.л./0,2 п.л.) (WoS, Scopus).

Другие публикации:

7. **Rozhentsev D.**, Tkachev N. High-temperature electrochemical dealloying of ferromanganese in an equimolar mixture of molten sodium and potassium chlorides / **D. Rozhentsev**, N. Tkachev // Book of Abstracts of the XXI Mendeleev Congress on General and Applied Chemistry. – Saint Petersburg. – 2019. – V. 2b. – P. 354. (0,06 п.л./0,03 п.л.).

8. **Роженцев Д. А.**, Шуров Н. И., Ткачев Н. К. Получение ультрапористого палладия электрохимическим деаллоингом в эвтектике NaCl-KCl-CsCl / **Д. А. Роженцев**, Н. И. Шуров, Н. К. Ткачев // XVIII Российская конференция «Физическая химия и электрохимия расплавленных и твердых электролитов». – Нальчик. – 2020. – С. 56–59. (0,25 п.л./0,1 п.л.).

9. **Rozhentsev D. A.**, Tkachev N. K. Synthesis, structure and physico-chemical properties of nanoporous iron / **D. A. Rozhentsev**, N. K. Tkachev // International conference “MELTS”. – Yekaterinburg, – 2021. – P. 112. (0,06 п.л./0,03 п.л.).

10. **Rozhentsev D. A.**, Shurov N. I., Tkachev N. K. Synthesis of nanoporous structures composed of palladium-rich intermetallids by electrochemical dealloying in LiCl-KCl melt / **D. A. Rozhentsev**, N. I. Shurov, N. K. Tkachev // International conference “MELTS”. – Yekaterinburg. – 2021. – P. 113. (0,06 п.л./0,02 п.л.).

11. Kulik N. P., **Rozhentsev D. A.**, Tkachev N. K., Shurov N. I. High-temperature electrochemical dealloying in molten salts for nanoporous metals fabrication / N. P. Kulik, **D. A. Rozhentsev**, N. K. Tkachev, N. I. Shurov // International conference “MELTS”. – Yekaterinburg 2021, – P. 42. (0,06 п.л./0,02 п.л.).

12. **Роженцев Д. А.** Высокотемпературный синтез нанопористого железа и его свойства / **Д. А. Роженцев** // XVIII Российская ежегодная конференция молодых научных сотрудников и аспирантов «Физико-химия и технология неорганических материалов». – Москва. – 2021. – С. 41–42. (0,12 п.л./0,12 п.л.).

13. **Роженцев Д. А.** Каталитические свойства в гетерогенной реакции Фентона поверхности нанопористого железа, полученного посредством электрохимического деаллоинга в расплавленных хлоридных смесях / **Д. А. Роженцев**, Р. Р. Мансуров, Н. К. Ткачев, О. В. Русских, А. А. Остроушко // Физико-химические аспекты изучения кластеров, наноструктур и наноматериалов. – 2021. – Вып. 13. – С. 919–927. (0,56 п.л./0,13 п.л.) (WoS).

14. Tkachev N. K., **Rozhentsev D. A.**, Pershina S. V., Petrova S. A. Peculiarities of oxidation of nanoporous iron synthesized by dealloying in molten eutectic LiCl-KCl / N. K. Tkachev, **D. A. Rozhentsev**, S. V. Pershina, S. A.

Petrova // XXIII International Conference on Chemical Thermodynamics in Russia. – Kazan. – 2022. – P. 319. (0,06 п.л./0,02 п.л.).

15. **Роженцев Д. А.**, Ткачев Н. К. Синтез, структура и физико-химические свойства нанопористого железа / **Д. А. Роженцев**, Н. К. Ткачев // Всероссийская конференция «Химия твёрдого тела и функциональные материалы - 2022» и XIV симпозиум «Термодинамика и материаловедение». – Екатеринбург. – 2022. С. 293–294. (0,12 п.л./0,06 п.л.).

16. Кулик Н. П., **Роженцев Д. А.**, Ситников Л. В., Ткачев Н. К., Шуров Н. И. Высокотемпературный электрохимический деаллоинг для получения нанопористых металлов / Н. П. Кулик, **Д. А. Роженцев**, Л. В. Ситников, Н. К. Ткачев, Н. И. Шуров // Всероссийская конференция «Химия твёрдого тела и функциональные материалы - 2022» и XIV симпозиум «Термодинамика и материаловедение». – Екатеринбург. – 2022. С. 201–202. (0,12 п.л./0,03 п.л.).

17. Остроушко А. А. Наноструктурированные катализаторы эмульсионной полимеризации скипидара под воздействием персульфата калия / А. А. Остроушко, С. Ю. Меньшиков, **Д. А. Роженцев**, Н. К. Ткачев, А. Я. Голуб, М. О. Тонкушина // Физико-химические аспекты изучения кластеров, наноструктур и наноматериалов. – 2022. – Вып. 14. – С. 829–837. (0,56 п.л./0,1 п.л.) (WoS).