

ОТЗЫВ

официального оппонента на диссертационную работу

Роженцева Данила Александровича

«Температурные условия получения нанопористых металлов из сплавов Fe-Mn и Pd-In электрохимическим dealлоингом в хлоридных расплавах»,

представленную на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности

1.4.4 «Физическая химия»

Нанопористые металлы являются сейчас одними из наиболее перспективных и многообещающих новых материалов для разнообразных приложений, таких как: электрохимическая энергетика, катализ, медицина, экология и т.д. Диссертационная работа Д.А. Роженцева посвящена получению пористых металлов посредством селективного анодного растворения ферромарганца и сплавов палладий-индий в среде расплавленных солей. Это позволило поставить актуальные новые задачи об особенностях получаемых нано- и микропористых металлов в зависимости от температурных условий проведения электрохимических процессов в гальвано- и потенциостатических условиях. Цели и задачи диссертационного исследования во многом опираются на достижения и результаты, полученные разными авторами в области водной электрохимии при комнатных температурах. В литобзоре приводятся и обсуждаются многие актуальные источники, из которых следует одна достаточно очевидная идея – расширить диапазон температур до таких значений, где процессы спекания начинают преобладать над порообразованием. Такое исследование, действительно, напрашивалось, и является **актуальным**. Это касается не только сплавов, образующих непрерывный ряд твердых растворов замещения, как в случае ферромарганца, но и сплавов с образованием устойчивых интерметаллидов, как в случае сплавов палладий-индий. Естественно, что реализация расширенных температурных экспериментов потребовала других электролитов – расплавленных солей. Соответственно, много внимания в работе уделяется изучению структуры, морфологии и функциональных свойств полученного нано- и микропористого железа, смесей интерметаллидов Pd₂In и Pd₃In. Помимо исследования необходимых температурных условий для получения пористых металлов, в расчет брались и другие факторы, которые потенциально могут повлиять на морфологию и структуру продукта, например, состав исходного сплава, а также электрохимические характеристики. Можно отметить большую предварительную работу по синтезу сплавов-прекурсоров и стандартными методами металлургии (сплавление в инертной атмосфере в индукционных печах и печах Таммана). Большое внимание в диссертации уделено подготовке хлоридов щелочных металлов, удалению из них следов влаги и примесей, содержащих кислород. Также тщательно готовилась инертная газовая система для проведения электрохимических опытов: аргон подвергался дополнительной сушке.

Температурные условия являются ключевым для физической химии аспектом, поскольку температура влияет и на диффузию компонентов сплава, и в объеме, и на поверхности, определяют скорость электрохимического процесса. Впервые показано, что повышение температуры приводит к смене типа пористой структуры от нанопористой при температурах вблизи температур начала рекристаллизации более «благородного» металла до закрытой пористости при 700 °С.

Помимо температурных условий, в диссертационной работе исследованы другие важные параметры, влияющие на процесс получения пористых металлов, такие как состав прекурсора, время электролиза, электрохимические характеристики (потенциал, сила тока).

Достоверность полученных данных подтверждается использованием современных методы исследования полученных пористых структур, таких как сканирующая электронная микроскопия, рентгеновский фазовый анализ как при комнатной температуре, так и с повышением, который использовался для изучения окисления железа, а также термоанализатор Netzsch STA 449 F1 для проведения термогравиметрических анализов. Для изучения каталитической активности в гетерогенной реакции Фентона пористых образцов железа с нановискерами вюстита на поверхности использовался спектрофотометр Thorlabs CCS 100. СКВИД-магнитометр для изучения магнитных свойств, полученных пористых образцов железа. Нанопористые образцы Pd₂In-Pd₃In изучались посредством ИК-Фурье-спектрометра Nicolet 6700 в реакции полимеризации альфа-пинена.

Среди результатов, составляющих **научную новизну** работы, можно выделить следующие:

- Синтезировано нанопористое железо методом электрохимического деаллоинга из ферромарганца при температуре 400 °С.
- Впервые получены нанопористые интерметаллиды сложных составов Pd₂In-Pd₃In.
- Обнаружено образование нано-вискеро вюстита при комнатной температуре на поверхности нанопористого железа уже после проведения высокотемпературного электрохимического деаллоинга.

Полученные структуры пористых образцов представляют определенную **практическую ценность**. Описаны результаты магнитных, каталитических и цитотоксических экспериментов с полученными образцами пористых металлов. Экспериментально-методические разработки диссертационного исследования Д.А. Рожнецва имеют определенный потенциал для получения новых материалов с полифункциональными свойствами. В частности, могут быть рассмотрены сложные темплатные оксидно-металлические структуры на подложках из нанопористых металлов. Большой интерес представляют исследования нанопористого железа по его биодegradации.

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

Во введении обоснована актуальность работы, сформулированы цели и задачи исследования, отмечены ее научная новизна и практическая значимость.

Первая глава предоставляет собой обзор литературы о процессе синтеза и характеристиках нанопористых металлов, описывает разделение пористых материалов на классы в зависимости от размера пор, морфологии и структуры. Подробно даны сведения об основных методах получения пористых материалов: спекание порошков, газофазный деаллоинг, жидкометаллический деаллоинг, химическое вытравливание без применения внешнего источника тока, а также более подробно описывается электрохимический деаллоинг в водных средах. Указывается на явный пробел, всего несколько работ, в области получения пористых металлов в расплавленных солях.

Во второй главе освещаются особенности приготовления сплавов-прекурсоров, очистке и подготовка солевых смесей хлоридов для последующего электрохимического деаллоинга. Были синтезированы сплавы Fe-Mn с заданным содержанием марганца 30, 50, 70 ат. %, а также литой Pd-In и Pd с диффузионным насыщением индия на поверхности с химическим содержанием элементов близким к эквиполному. Сплавы-прекурсоры аттестовались посредством РФА и сканирующей электронной микроскопии и EDS анализа. Приводится описание трех-электродной электрохимической ячейки, использовавшейся для проведения электрохимических процессов. Даны подробности изучения различных свойств полученных пористых образцов: каталитическая активность, магнетизм, окисление, цитотоксичность. С помощью циклических-вольтамперных кривых приведены примеры выбора параметров электролиза.

В третьей главе представлены полученные диссертантом экспериментальные данные о структуре, морфологии и свойствах пористых образцов железа. Особое внимание уделялось условиям, при которых достигается формирование пористого железа с би-непрерывной пористой структурой в перколяционном режиме. При этом использовался потенциостатический режим селективного анодного растворения. С повышением температуры (при 700 °С) отмечено образование закрытой пористости независимо от времени проведения эксперимента и приложенных потенциалов. Описываются результаты изучения полифункциональных свойств, полученных нано- и микропористых образцов железа. Для пористого железа осуществлены измерения намагниченности и температуры Кюри. Обсуждаются результаты каталитического ускорения гетерогенной реакции Фентона. Подробно описывается дальнейшее окисление пористых образцов железа, на которых образовались нановискеры вюстита. При-

водятся данные термогравиметрии и высокотемпературного РФА, которые свидетельствуют о дальнейшем окислении железа через магнетит к гематиту.

В четвертой главе обсуждается обоснование выбора системы Pd-In, которая имеет три устойчивых интерметаллида на фазовой диаграмме. Приведены результаты селективного анодного растворения сплава близкого к эквиаtomному PdIn в гальвано- и потенциостатических режимах. Показано, что в этом случае нанопористый материал с би-непрерывной пористой структурой можно также, как и в случае ферромарганца, получить при температуре вблизи температуры рекристаллизации палладия. Интересно, что даже при высоких температурах в процессе селективного анодного растворения не удается получить чистый палладий за времена порядка нескольких часов. Однако, неожиданно были получены смешанные нанопористые интерметаллиды Pd₂In-Pd₃In, которые могут быть интересны как каталитические материалы. В частности, проведена оценка каталитической активности в реакции полимеризации альфа-пинена с положительным результатом.

В заключении приводятся основные выводы по работе, а также дальнейшие перспективы применения полученных нано- и микропористых образцов.

Материалы диссертации достаточно полно отражены в 17 научных публикациях, в том числе 6 статьях в рецензируемых научных изданиях, определенных ВАК РФ и Аттестационным советом УрФУ.

Вместе с тем, при ознакомлении с диссертацией возникли **вопросы и замечания**:

1. В диссертации получен большой объем нано- и микропористых материалов, однако не дана оценка площади поверхности посредством адсорбционных методов, например, БЭТ анализа.

2. Поскольку селективное анодное растворение даже при рассмотренных диссертантом температурах, является довольно медленным процессом, контролируемым диффузией в твердом сплаве, следовало бы сосредоточить усилия на оценке толщины нано- или микропористого слоя, убедиться в структурной и композиционной однородности пористой структуры. Другими словами, необходимо охарактеризовать поперечное сечение образцов на предмет микроструктуры и состава.

3. В работе изучается селективное анодное растворение цилиндрических образцов ферромарганца, которые были получены путем быстрого охлаждения на воздухе после сплавления в печи Таммана. Следовало бы рассмотреть вопрос о влиянии исходной микроструктуры сплава (размер зерна, ориентации), полученного другими металлургическими методами (быстрая закалка, предварительный термодиффузионный отжиг) и их влияние на однородность конечной пористой структуры. Возможно ли, например, в будущем изготовить тонкие пластины или фольгу?

4. В диссертационной работе описан полученный нанопористый чистый интерметаллид Pd_2In с закрытой пористостью, но не описывается для какой цели он может быть использован.

5. В диссертационной работе так и не получен чистый палладий из сплава $PdIn$ и не сделаны предположения, что необходимо для достижения этой цели. Какими должны быть условия электрохимического деаллоинга для того, чтобы получить чистый нанопористый палладий из сплава $PdIn$?

Приведенные вопросы и замечания не влияют на общую высокую оценку диссертационной работы. Диссертантом представлено объемное экспериментальное исследование, выполненное по актуальной теме и содержащее новые достоверные результаты по получению нано- и микропористых железа и интерметаллидов Pd_2In , Pd_3In . Рецензируемая работа полностью удовлетворяет требованиям п. 9 «Положения о присуждении ученых степеней в УрФУ», предъявляемым к кандидатским диссертациям, а по актуальности, новизне, достоверности, объему выполненной экспериментальной работы и научной значимости полученных результатов соответствует научной специальности 1.4.4 Физическая химия.

Считаю, что автор диссертационной работы, Роженцев Данил Александрович, заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.4. Физическая химия.

Официальный оппонент
Винник Денис Александрович

Д.А. Винник

10.10.2023

доктор химических наук, доцент, профессор РАН,
Федеральное государственное автономное
образовательное учреждение высшего образования
«Южно-Уральский государственный университет»
Россия, 454080 г. Челябинск, проспект Ленина, д. 76,
заведующий кафедрой «Материаловедение и физико-химия материалов»
тел. + 7 (351) 272-35-55
e-mail: vinnikda@susu.ru

Подпись заведующего кафедрой ЮУрГУ, д.х.н.
Д.А. Винника подтверждаю

ВЕРНО
Ведущий документовед
В. Сапожников

Я, Винник Денис Александрович, согласен на автоматизированную обработку персональных данных, приведенных в документе