

ОТЗЫВ

официального оппонента на диссертационную работу

Роженцева Данила Александровича

«Температурные условия получения нанопористых металлов из сплавов Fe-Mn и Pd-

In электрохимическим деаллоингом в хлоридных расплавах»,

представленную на соискание ученой степени кандидата химических наук по

специальности 1.4.4 «Физическая химия»

Пористые тела привлекают внимание материаловедов, физиков и химиков в связи с особенными свойствами поверхностей раздела. Разработка различных способов получения тел с развитой поверхностью является важной практической задачей. Металлы обладают высокой каталитической активностью и металлические пористые тела особенно интересны. Температура оказывает существенное влияние на формирование и свойства нанопористых металлов, получаемых различными способами, так как диффузионные процессы на поверхностях становятся существенными. Высокая температура может привести к увеличению скорости селективного растворения, реакции. «Включаются» механизмы, которые стремятся уменьшить поверхность, залечивая поры и рекристаллизуя структуру. В случае электрохимических процессов при высоких температурах появляется множество конкурирующих между собой потоков, и система значительно усложняется в своей эволюции. В этой связи, диссертационная работа Д.А. Роженцева, посвященная получению нанопористых металлов электрохимическим деаллоингом сплавов в расплавленных солях, представляется весьма интересной и **актуальной**. Важно экспериментально найти набор термодинамических параметров (состав сплава прекурсора, температура) и электрохимических условий (потенциал, плотность тока), которые являются существенными при формировании структуры. Для этого необходимо правильно аттестовать полученные пористые структуры, провести комплекс кристаллографических и электронно-микроскопических исследований, описать их функциональные свойства. Нанопористое железо и пористые интерметаллиды палладия-индия важны при катализе, в биомедицинских применениях и т.д. В связи с этим, поиск новых методов создания пористых тел из указанных сплавов и металлов является актуальной практически важной работой.

Ранее методом электрохимического деаллоинга такие нано-материалы получены не были, и это указывает на **новизну** исследования. В результате работы был получен большой объем новых экспериментальных данных в области синтеза и свойств указанных материалов. Заслуживают внимания полученные в работе циклические вольтамперные кривые сплавов Fe-Mn и PdIn в расплавленных хлоридах, сканирующая электронная

микроскопия, микрорентгеноспектральный анализ, рентгеновская дифракция до и после проведения деаллоинга, результаты магнитных измерений, скоростей каталитических реакций в гетерогенной реакции Фентона, тесты на цитотоксичность.

Получение этих результатов не было бы возможно без тщательной подготовки и проработки электрохимических экспериментов, начиная от изготовления рабочих электродов из сплавов прекурсоров и заканчивая ультразвуковой очисткой полученных пористых образцов. Имевшиеся в распоряжении диссертанта методы исследования материалов дают достаточную точность и **достоверность результатов** о структуре и морфологии полученных пористых металлов.

Нанопористые металлы благодаря своим уникальным свойствам привлекают большое внимание как в **практических приложениях**, так и в **теоретических исследованиях**. В качестве катализаторов нанопористые металлы характеризуются высоким отношением площади поверхности к объему. В диссертации представлены результаты каталитической активности нано- и микропористого железа в гетерогенной реакции Фентона. А также каталитическая реакция получения альфа-пинена в присутствии нанопористых железа и интерметаллидов Pd_2In-Pd_3In . Полученные в работе результаты по слабой цитотоксичности пористого железа открывают определенные перспективы использования этого материала в качестве биомедицинского применения. Результаты по морфологии пористых металлов в зависимости от температуры процесса деаллоинга и времени растворения должны послужить разработки будущей теории электрохимического синтеза в широком температурном диапазоне.

Диссертационная работа Д.А. Рожнецва включает в себя введение, четыре главы, заключение и список литературы, в котором указано 177 источников. Объем работы составляет 153 страницы.

Первая глава содержит литературный обзор о пористых телах, их классификацию по морфологическим, структурным признакам, а также описываются основные типы пористых тел. Даны примеры применения различных пористых материалов. Уделено внимание методам аттестации пористых структур. Подробно рассмотрены методы получения нано- и микропористых структур. В конце главы обсуждается электрохимический способ получения нанопористых структур и обращено внимание на актуальность применения расплавленных солей в качестве электролитов для их синтеза.

Во второй главе описаны методы синтеза сплавов прекурсоров и их аттестация посредством сканирующей электронной микроскопии с энергодисперсионным

рентгеновским анализом. Приведены сведения о подготовке солевых смесей для проведения высокотемпературных исследований. Представлена схема трех-электродной электрохимической ячейки и изложена методика проведения эксперимента, в том числе определение потенциалов электролиза. Дано обоснование и описание методов аттестации полученных пористых структур.

В третьей главе представлены результаты селективного анодного растворения ферромарганца разных составов (30, 50, 70 ат. % Mn) в расплавленных хлоридных смесях (NaCl-KCl, LiCl-KCl, NaCl-KCl-CsCl, LiCl). Выявлено, что температура значительно сказывается на конечную пористую структуру и приводит к возникновению к нанопористому материалу при 400 °С, а при 600-650 °С процессы спекания укрупняют поры до микронных размеров. Дальнейшее увеличение температуры ведет к образованию структуры с закрытой пористостью. Полученные СЭМ-изображения анализировались посредством программного обеспечения Fiji Image 3D, были построены графики зависимости размером пор, лигаментов, и занимаемой доли металлической фазы от температуры. Полученные металлические пористые тела изучались на предмет каталитической активности, магнитной восприимчивости, цитотоксичности. На поверхности нанопористого железа были обнаружены нановискеры вюстита, которые изучались на предмет дальнейшего окисления посредством высокотемпературного РФА и термогравиметрии.

В четвертой главе обсуждаются результаты селективного анодного растворения сплава как литого сплава PdIn, так и индиевого покрытия на палладии близкого по составу к эквиаtomному. Эксперименты проводились в гальваностатическом и потенциостатическом режимах в расплавленных солевых смесях хлоридов щелочных металлов. На примере индиевого покрытия на палладии показано, что при увеличении температуры до 700 °С активизируются процессы рекристаллизации и идет спекание металлической структуры. Исследования литого образца PdIn проводились при условно пониженной температуре равной 450 °С, такая температура близка к температуре начала рекристаллизации чистого палладия. В гальваностатическом режиме использовались разные плотности тока равные 30 мА/см² и 50 мА/см², показано, что повышение плотности тока ведет к уменьшению размера пор и лигаментов. Экспериментальный подход в потенциостатическом режиме сводится к изменению времени воздействия потенциала на образец. Было выявлено, что двух часов достаточно для формирования нанопористого образца Pd₂In-Pd₃In, в то время как увеличение времени до пяти часов ведет к смене типа пористой структуры (закрытые изолированные поры) с фазой Pd₂In.

В **заключении** представлены основные выводы по работе и описаны перспективы использования полученных результатов.

Диссертация содержит достаточный объем информации, которая отражена в 17 научных публикациях. Среди них, 6 статей были опубликованы в рецензируемых научных изданиях, рекомендованных ВАК РФ.

По диссертации был сформулирован ряд **вопросов и замечаний**, требующих пояснения:

1. Для получения количественного анализа с погрешностью до сотых долей процента методом энергодисперсионного анализа (или микрорентгеноспектрального анализа) требуется хорошая подготовка поверхности (помимо применения эталонов), она должна быть плоской и гладкой. Структура и форма поверхности на рисунках 2.1, 2.2, 2.3 неудовлетворительна для получения данных по составу с количеством значащих цифр, указанных в соответствующих таблицах.
2. В работе почти не обсуждается влияние времени электрохимического деаллоинга. Только эксперимент по обработке сплава PdIn проведен при различных временах (40 минут, 120 минут и 300 минут). При этом, кинетические данные при различных температурах были бы очень полезны для определения энергии активации процессов. Это могло бы быть интересным направлением дальнейших экспериментальных исследований.
3. В диссертации присутствуют исследования каталитической активности и биосовместимости получаемых материалов. При этом, в литературном обзоре они недостаточно освещены в связи с основной темой.
4. Для исследования электрохимического деаллоинга интерметаллида PdIn автор использовали только методы МРСА и СЭМ. Для получения более детальной информации о наноразмерных структурах поверхности необходимо использовать ПЭМ, ОЭС, АСМ.
5. Следует отметить некоторое количество описок в тексте диссертации (например, на стр. 23 «Дубин М.М. в 1972 году...» - видимо имеется в виду Дубинин М.М.) и недостаточная строгость «языка». Это выражается в применении слов типа «деаллоинг», «фабрикация» и лишних, на мой взгляд, лозунгов типа «Нанопористые металлы – важный класс наноматериалов для технологий будущего» и стилистических ошибок, например, «подвергнутого энергодисперсионному рентгеновскому анализу». Названия одному и тому же даны различными способами, например, вышеуказанный анализ местами назван как EDX. На стр. 61 некорректно использован английский термин: «по возможности, аттестовался в тот же день (или as-prepared)», обычно имеется в виду, без дополнительных операций пробоподготовки. К графикам также следует быть более внимательным: надписи переводить на язык диссертации (русский) и следить за корректностью отображения осей (на дифрактограмме рис. 2.6. отрицательная область интенсивности, на 4.16 не хватает оси)

Вопросы и замечания, которые были представлены, не влияют на общую высокую оценку диссертационной работы. Диссертантом было проведено обширное экспериментальное исследование актуальной темы и предоставляет новые достоверные

результаты в области методов получения нано- и микропористых структур в расплавленных хлоридах при высокотемпературном деаллоинге.

Диссертационная 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
Жевненко Сергей Николаевич

20.10.2023

С.Н. Жевненко

доктор физико-математических наук
Федеральное государственное автономное
образовательное учреждение высшего
образования
«Национальный исследовательский технологический
университет МИСИС»
Россия, 119049, г. Москва, Ленинский пр-кт, д. 4, стр. 1
профессор кафедры физической химии
Телефон: +7 926210090
Эл. почта: zhevnenko@misis.ru

Подпись С.Н. Жевненко заверяю

ПОДПИСЬ _____ ЗАВЕРЯЮ
Проректор по безопасности
и общим вопросам
НИТУ МИСИС _____

