

## ОТЗЫВ

официального оппонента о диссертационной работе Роженцева Данила Александровича «Температурные условия получения нанопористых металлов из сплавов Fe-Mn и Pd-In электрохимическим деаллоингом в хлоридных расплавах», представленной на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.4. Физическая химия

Известно, что расплавленные соли и электролиты играют важную роль в качестве перспективных приложений для энергетики и синтеза новых материалов. Использование расплавленных хлоридов в качестве электролитов для получения пористых металлов и сплавов является **актуальной** задачей. Применение высокотемпературных технологий позволяет получить материалы с различной пористостью, а также избежать анодной пассивации из-за небольшого содержания кислорода после тщательной очистки. В диссертационной работе Роженцева Данила Александровича «Температурные условия получения нанопористых металлов из сплавов Fe-Mn и Pd-In электрохимическим деаллоингом в хлоридных расплавах» реализован метод синтеза пористых металлов за счет анодного растворения вышеуказанных сплавов в среде расплавленных солей. Важно отметить, что подобный подход в области деаллоинга является пионерским – несмотря на большое число работ по анодному растворению сплавов в солевых расплавах вопрос получения пористых металлических материалов высокотемпературным электролизом рассмотрена лишь в единичных публикациях. Практическим наиболее **важным результатом** выполнения настоящей работы является разработка высокотемпературного метода получения нано- и микропористых материалов на основе железа и смеси интерметаллидов палладий-индий электрохимическим деаллоингом. Необходимо особо подчеркнуть очевидность того, что наполнение диссертационной работы не ограничивается «Температурными условиями получения нанопористых металлов ...», а представляет собой более широкое научное исследование процесса высокотемпературного деаллоинга, которое включает в себя анализ влияния не только температуры, но и параметров электрохимического процесса (плотность тока, приложенный потенциал, количество пропущенного электричества), а также структуры прекурсоров, подвергнутых электрохимическому травлению. Также положительно характеризует диссертационную работу проработка вариантов практического применения полученных пористых продуктов в химическом катализе, биологических структурах, магнитных композициях.

Несмотря на очевидные преимущества технология электрохимического деаллоинга в расплавленных солях сопряжена со значительными методическими трудностями, большинство из которых диссертант успешно преодолел. В частности, автором были выбраны конструкционные материалы, которые способны выдерживать высокие температуры в условиях агрессивного воздействия коррозионно-активной среды, осуществлена дополнительная очистка солевых смесей от примесей кислорода и влаги, в присутствии которых невозможен синтез высокопористых структур при повышенных температурах. Все электрохимические эксперименты по получению пористых материалов в расплавленных электролитах были проведены в атмосфере аргона, прошедшего дополнительную очистку, для чего были использованы цеолиты и фильтры для улавливания кислорода.

Важно отметить, что процесс электрохимического деаллоинга сплавов в расплавленных солях позволяет избирательно удалить один или несколько элементов, оставляя после себя пористую структуру металла. Сформированная в результате подобного синтеза пористая структура обладает большой площадью поверхности, что критично для многих отраслей использования подобного типа материалов, в частности таких как катализ, фабрикация сенсоров и современных устройств для энергетики, производства материалов для медицинской техники. В качестве объектов исследования автором выбраны однофазные материалы на основе системы Fe-Mn с ГЦК структурой, а также прекурсоры, где основной фазой являются конгруэнтно плавящееся соединение PdIn с широкой областью гомогенности и примитивной кристаллической решеткой типа CsCl. Подобный подход реализует возможность оценки влияния исходной кристаллической структуры и химического состава первичной матрицы на пористость и свойства целевого продукта. Автором также проанализировано влияние таких факторов, как температура, время проведения высокотемпературного деаллоинга, а также электрохимические характеристики анодного процесса (потенциал, плотность тока). Важно отметить, что для систем Fe-Mn установлено влияние температуры начала рекристаллизации железа на результат деаллоинга – автором показано, что выше 650 °С типичные бимодальные структуры неустойчивы и происходит спекание материала и формирование структуры с закрытыми или изолированными порами.

Полученные пористые образцы были аттестованы с помощью сканирующей электронной микроскопии, рентгеновского фазового анализа как при комнатной, так и при повышенной температуре, а также были проведены термогравиметрический анализ и магнитные измерения. В отдельной серии экспериментов исследованы каталитические

свойства пористого железа и композиций палладий-индий. Тщательность проработки проведения экспериментов и применения современных методов физико-химического анализа обуславливает **достоверность** полученных результатов.

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

Во **введении** дано обоснование актуальности исследования, сформулированы цели и задачи работы, обоснованы научная новизна и практическая значимость, приведены сведения о личном вкладе автора и о публикациях по теме диссертации.

В **первой главе** приведены результаты анализа литературных данных по теме диссертационного исследования. В частности, продемонстрировано, что большинство работ по данной тематике выполнены в системах на основе водных растворов.

Во **второй главе** описаны способы синтеза сплавов и прекурсоров, методы их аттестации, способы подготовки солевых смесей для реализации электрохимического синтеза, представлено описание конструкции электрохимической ячейки, приведено обоснование выбора электрохимических параметров электролиза, а также детально раскрыты методики изучения полученных пористых структур.

В **третьей главе** представлены результаты аттестации полученных образцов после селективного анодного растворения сплавов Fe-Mn (30, 50, 70 ат. % Mn) в потенциостатическом режиме при 400-700 °С с помощью сканирующей электронной микроскопии и рентгенофазового анализа полученных пористых структур. Показано, что температура оказывает значительное влияние на синтезируемые пористые материалы: при 400 °С была получена нанопористая би-непрерывная структура, при 500 °С отмечено формирование 3D-иерархии пор и лигаментов, в то время как при 600 °С зафиксировано образование микропористых би-непрерывных морфологий. При более высоких температурах отмечено инициирование процессов спекания пористых материалов, что приводит к уменьшению размеров пор, а результаты при 700 °С указывают на образование структур с закрытой пористостью.

В **четвертой главе** представлены результаты селективного анодного растворения сплава PdIn (интерметаллид близкий к эквиаtomному составу) в гальваностатическом и в потенциостатическом режиме. На примере индиевого покрытия на палладии представлены результаты электрохимического деаллоинга композитного материала – установлено, что в этом случае во всем исследуемом диапазоне температур (500-700 °С) рост температуры

приводит к образованию продукта с закрытой пористостью. Детально исследованы процессы деаллоинга литого сплава PdIn. Показано, что при анодном растворении в гальваностатическом режиме ( $0.05 \text{ A/cm}^2$ ,  $450^\circ\text{C}$ , 40 минут) формируются би-непрерывные нанопористые структуры, которые состоят из фаз Pd<sub>2</sub>In и Pd<sub>3</sub>In. В потенциостатическом режиме изучено влияние времени (выдержки в течение 40, 120 и 300 минут) на пористость и конечный состав пористой структуры. Показано, что в ходе 120 минут потенциостатического растворения при  $-0.48 \text{ В}$  относительно платинового квазиэлектрода сравнения может быть получена би-непрерывная нанопористая структура, включающая в себя фазы Pd<sub>2</sub>In и Pd<sub>3</sub>In (массовое содержание фазы Pd<sub>2</sub>In – 88,7 %), в то время как увеличение времени выдержки до 300 минут ведет к образованию структуры с закрытой пористостью, при этом рентгеновский фазовый анализ свидетельствует о появлении фазы Pd<sub>2</sub>In на поверхности.

**В заключении** сформулированы выводы к работе.

В диссертационной работе также приведены результаты о каталитической активности в гетерогенной реакции Фентона полученных образцов нано- и микропористого железа. Измерения магнитной восприимчивости свидетельствовали о возникновении ферромагнитного отклика, показана слабая цитотоксичность полученных нанопористых образцов на основе железа. Приведенные данные свидетельствуют о **высокой практической ценности** результатов настоящей работы.

Представленные в диссертационной работе сведения о влиянии температуры, времени, состава исходного сплава и электрохимических параметров по получению нано- и микропористых металлов железа и палладия-индия в расплавленных хлоридных смесях имеют **научную значимость и новизну**.

Полученные температурные зависимости по получению материалов в нанопористом состоянии, так и с порами микронного размера имеют **теоретическую значимость**, так как подтверждают верхнюю температурную границу процесса деаллоинга, после которой открытая пористость металлических систем становится нестабильной по отношению к спеканию.

Полученные данные могут служить **справочным материалом** при изучении деаллоинга других систем, в том числе близких по температуре плавления и электрохимическим свойствам.

По материалам диссертации опубликовано 6 статей в журналах, входящих в перечень ВАК, из них 4 статьи, индексируемые в базах Scopus и/или Web of Science и 9 тезисов докладов на международных и всероссийских конференциях.

По диссертации имеются следующие вопросы и замечания:

1. Обоснование выбора потенциалов для организации потенциостатического анодного растворения на основании представленных ЦВА неоднозначно. Во-первых, непонятно каким образом и в каком направлении развертки потенциала осуществлялась первичная поляризация рабочих электродов. Во-вторых, на выбранные параметры процессов деаллоинга, в частности рабочего потенциала, может оказывать влияние присутствие продуктов анодного растворения, что обусловлено использованием недифрагмированного квазиэлектрода сравнения. В-третьих, непонятно, чем руководствовался диссертант, выбирая в качестве рабочего электролита сначала расплав, содержащий ионы жертвенного металла (марганца) для системы Mn-Fe, а потом, исключив добавки более электроположительного хлорида индия в случае деаллоинга с получением пористых структур на основе палладия.
2. В качестве объектов исследования автором выбраны однофазные материалы на основе системы Fe-Mn с ГЦК структурой, а также прекурсоры, где основной фазой являются конгруэнтно плавящееся соединение PdIn с широкой областью гомогенности и примитивной кристаллической решеткой типа CsCl. С одной стороны, надо только поприветствовать такой разноплановый подход к объектам исследования. Однако, с другой стороны, данный выбор не вполне понятен, так как, например, рассчитывать на получение однофазного металлического палладия в системе Pd-In не представляется возможным.
3. Хорошо известно, что хлорид лития характеризуется повышенной гигроскопичностью. Не обусловлено ли образование структур вюстита с взаимодействием высокодисперсного железа с остаточной влагой и кислородом в расплаве? Рассматривает ли диссертант какие-либо иные, по сравнению с обработкой хлороводородом, более технологические способы очистки расплава, содержащего хлорид лития?
4. При деаллоинге ферромарганца диссертантом использованы два фоновых электролита – эвтектические смеси LiCl-KCl и NaCl-KCl-CsCl. Из текста диссертации неясно, к чему в идентичных условиях проведения эксперимента приводит смена базового расплава.

5. Использовал ли диссертант в своей работе иные методы определения пористости получаемых продуктов? Если да, то каковы полученные результаты в сравнении с обработкой СЭМ изображений проводилась посредством программного обеспечения Fiji ImageJ 3D?
6. Каков механизм формирования альфа-железа с ОЦК-кристаллической решеткой из ГЦК твердого раствора Fe-Mn в ходе деаллоинга?

Высказанные вопросы и замечания носят дискуссионный и рекомендательный характер, не снижают общего положительного впечатления от работы. Тематика диссертации соответствует паспорту специальности 1.4.4. Физическая химия, автореферат полностью отражает содержание диссертации. Считаю, что диссертационная работа «Температурные условия получения нанопористых металлов из сплавов Fe-Mn и Pd-In электрохимическим деаллоингом в хлоридных расплавах» представляет собой законченное научное исследование, которое по актуальности и важности решаемых задач, достоверности полученных результатов и обоснованности и значимости сделанных выводов в полной мере соответствует пункту 9 Положения о присуждении ученых степеней в УрФУ, а ее автор, Роженцев Данил Александрович, заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.4. Физическая химия.

Официальный оппонент  
Половов Илья Борисович

И.Б. Половов

31.10.2023

кандидат химических наук,  
Федеральное государственное автономное  
образовательное учреждение высшего образования  
«Уральский федеральный университет имени первого  
Президента России Б.Н. Ельцина»  
620002, Екатеринбург, ул. Мира, 21,  
Физико-технологический институт УрФУ,  
доцент кафедры редких металлов и наноматериалов  
тел. +7 (343) 375-48-13  
e-mail: [i.b.polovov@urfu.ru](mailto:i.b.polovov@urfu.ru)

Подпись доцента кафедры  
редких металлов и наноматериалов И.Б. Половова заверяю:

УЧЁНЫЙ СЕКРЕТАРЬ  
УРФУ  
МОРОЗОВА В.А.



