

ОТЗЫВ

официального оппонента на диссертационную работу

Васильева Андрея Александровича

«Формирование наночастиц твердого раствора Fe–Co с регулируемой дисперсностью на углеродном носителе»,

представленной на соискание ученой степени кандидата технических наук

по специальности 05.16.09 – Материаловедение (металлургия)

Актуальность работы. Диссертационная работа Васильева А.А. посвящена определению влияния параметров синтеза на особенности формирования, структурные и размерные характеристики биметаллических наночастиц Fe–Co, диспергированных в матрице пиролизованного хитозана. Исследование процессов формирования и стабилизации металлических наночастиц в углеродной матрицей необходимо и весьма актуально для создания новых перспективных материалов – металл-углеродных нанокомпозитов с заданными свойствами, которые можно варьировать в достаточно широком диапазоне. Данные материалы представляют значительный интерес и уже сейчас активно используются как в модельном, так и в промышленном катализе. Также эти материалы считаются достаточно перспективными в области медицины, электроники, в качестве сорбентов при очистке воды и некоторых других приложениях. Одностадийный ИК-пиролизный синтез металл-углеродных нанокомпозитов, описанный в диссертационной работе, также представляет определенный интерес за счет своей сравнительной простоты и одновременной универсальности.

Синтез Фишера-Тропша известен миру с 1930 года и, несмотря на это, до сих пор остается перспективным промышленным каталитическим процессом в качестве альтернативного способа получения различных углеводородов. В связи с тем, что размерный фактор и состав наночастиц играют ключевую роль в катализе, крайне важной является задача определения параметров синтеза, оперирование которыми обеспечивает возможность контроля размеров биметаллических наночастиц Fe–Co и их состава в металл-углеродных нанокомпозитах.

Для установления **степени обоснованности научных положений, выводов, сформулированных в работе**, необходимо кратко проанализировать содержание диссертации. Работа изложена на 134 страницах, содержит 18 таблиц, 65 рисунков, 36 формул и состоит из введения, шести глав, выводов, списка литературы из 163 наименований и двух приложений.

В **первой главе** автор подробно проанализировал существующие методы синтеза наночастиц металлов, диспергированных в углеродном носителе, привел обоснование использования хитозана в качестве прекурсора углеродной матрицы, описал свойства металлов железа и кобальта и их оксидов, а также привел описание реакции Фишера-Тропша и используемые в качестве катализаторов металлы.

Во **второй главе** описаны особенности метода синтеза металл-углеродных нанокомпозитов, использованные материалы, оборудование и физико-химические методы

исследования. Также представлены методики обработки данных рентгеновской дифракции, электронной микроскопии и низкотемпературной адсорбции-десорбции азота.

В **третьей главе** представлены результаты исследования элементного и фазового состава. Путем аппроксимации рентгеновских линий сглаживающей функцией было обнаружено, что в образцах формируется от одного до трех фаз твердого раствора Fe–Co переменного состава. Показано, что при увеличении количества вводимых солей металлов в прекурсор степень неоднородности формирующегося состава твердого раствора Fe–Co снижается, что было объяснено уменьшением расстояния между зародышами металлических наночастиц, и, следовательно, уменьшением времени до их столкновения и коалесценции. Данная гипотеза подтверждалась теоретическим расчетом среднего расстояния между атомами металлов в прекурсоре при различной концентрации солей металлов.

В **четвертой главе** представлены результаты исследования морфологии металл-углеродных нанокомпозитов и сводные данные по размерным характеристикам биметаллических наночастиц Fe–Co. Сведения о дисперсности металлических наночастиц были получены двумя независимыми методами – средний линейный диаметр частиц по данным ПЭМ и средний линейный диаметр ОКР по данным рентгеновской дифракции. Показано, что управляя количеством вводимых солей металлов, их мольного соотношения и температурой синтеза возможно регулировать дисперсность наночастиц Fe–Co. Установлено, что размер частиц увеличивается при повышении содержания солей металлов в полимере, температуры синтеза и увеличении доли железа в системе по отношению к кобальту.

Пятая глава посвящена детальному изучению процессов восстановления оксидов железа и кобальта. Показано, что при разложении совместного раствора нитратов железа и кобальта в углеродном прекурсоре формируются наночастиц смешанных оксидов, что подтверждено измерением параметров решетки и смещением температурных интервалов их восстановления. Представлена схема формирования наночастиц твердого раствора Fe–Co в углеродной матрице.

В **шестой главе** отражены результаты влияния размерного фактора на каталитическую активность наночастиц твердого раствора Fe–Co в реакции Фишера-Тропша. Показано, что максимум каталитической активности приходится на образец со средним размером частиц Fe–Co 9 нм. При уменьшении размеров частиц наблюдалось снижение активности катализатора. Необходимо также отметить, что выход синтетических жидких углеводородов был сравним с существующими промышленными катализаторами, что также отражает перспективность исследуемых в данной работе металл-углеродных нанокомпозитов.

Резюмируя, можно сказать, что сформулированные в диссертации **положения и выводы являются полностью научно обоснованными**, базируются на объемном проанализированном и корректно обобщенном экспериментальном материале, полученном с привлечением современных методов исследования.

Научная новизна работы состоит, прежде всего, в выполненном систематическом изучении влияния температуры синтеза, концентрации металлических компонентов и их

мольного соотношения на фазовый состав, дисперсность, и, как следствие, каталитические свойства. В рамках диссертационной работы впервые построена размерная зависимость каталитической активности для наночастиц твердого раствора Fe–Co в реакции Фишера-Тропша, а также впервые предложена схема формирования наночастиц твердого раствора Fe–Co в углеродной матрице.

Практическая значимость диссертационной работы определяется высокой потребностью разработки методов синтеза металл-углеродных нанокomпозитов с заданной дисперсностью и, как следствие, с заданными свойствами. Показано, что синтезированные нанокomпозиты имеют потенциал практического применения в качестве катализаторов на предприятиях нефтехимического комплекса, что подтверждается актом об использовании результатов диссертации ФГБУН Институт нефтехимического синтеза РАН. Метод синтеза и оборудование ИК-отжига может быть сконструировано в целях масштабирования для крупнотоннажного производства.

Достоверность полученных результатов подтверждается применением современных методов исследования и корреляцией полученных различными методами результатов.

При общей положительной оценке по диссертации Васильева А.А. можно сделать следующие **замечания** и задать некоторые **вопросы**:

1. В разделе 3.2 «*Исследование фазового состава полученных материалов*» автор анализирует наличие в образцах фазы карбида железа по данным рентгенограмм. В результате автор делает вывод о полном подавлении процесса карбидизации при снижении содержания железа до соотношения металлов Fe:Co=3:1 и высказывает предположение о том, что фаза карбида железа присутствует как на внешних слоях наночастиц Fe-Co, так и в виде отдельных наночастиц. Далее, при более глубоком изучении фазового состава образцов с применением метода мессбауэровской спектроскопии отмечается, что фаза карбида железа присутствует не только в образцах с соотношением Fe:Co=3:1, но также сохраняется и в образцах с соотношением Fe:Co=1:1. Обсуждение результатов анализа содержания данной фазы различными методами, а также исследование фактического распределения наночастиц Fe₃C в получаемом композите для оценки степени влияния карбидной фазы на получаемые свойства безусловно украсило бы диссертационную работу.

2. Для изучения влияния температуры синтеза автор выбирает диапазон от 300 до 800 °С. Из работы не совсем ясно, чем обусловлен выбор верхней границы данного температурного диапазона.

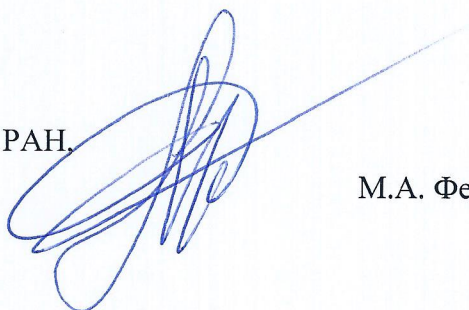
3. В работе содержится незначительное количество ошибок и опечаток.

Указанные выше замечания не снижают общего положительного впечатления от диссертации, не снижают научную и практическую значимость проведенных исследований. Основные выводы не вызывают сомнений. Результаты диссертационной работы прошли апробацию на 9 всероссийских и международных научно-технических конференциях, опубликованы в 15 печатных работах, из них 3 статьи в научных журналах, рекомендованных ВАК Минобрнауки РФ, индексируемых в базах данных Web of Science и Scopus, 2 учебных пособия и авторское свидетельство на программу ЭВМ. Автореферат и

опубликованные статьи полно и адекватно отражают основное содержание диссертационной работы Васильева А.А.

Таким образом, диссертация Васильева Андрея Александровича на тему «Формирование наночастиц твердого раствора Fe–Co с регулируемой дисперсностью на углеродном носителе» представляет собой законченное и целостное научно-квалификационное исследование, которое по своему экспериментальному, методическому и теоретическому уровню, актуальности, теоретической и практической значимости, научной новизне, объему и степени обоснованности полученных результатов соответствует требованиям, установленным п. 9-14 «Положения о порядке присуждения ученых степеней», утвержденного постановлением Правительства РФ от 24.09.2013 года № 842, предъявляемым к диссертациям на соискание ученой степени кандидата наук, а ее автор, Васильев Андрей Александрович, заслуживает присуждения искомой степени кандидата технических наук по специальности 05.16.09 – Материаловедение (металлургия).

Официальный оппонент,
научный сотрудник лаборатории
«Новых металлургических процессов» ИМЕТ РАН,
кандидат технических наук



М.А. Федотов

25.05.2021

Почтовый адрес: 119334, г. Москва, Ленинский проспект, 49
Тел. +7 (499) 135-96-88 E-mail: mfedotov@imet.ac.ru

Подпись научного сотрудника Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института металлургия и материаловедения им. А.А. Байкова Российской академии наук (ИМЕТ РАН), кандидата технических наук Федотова Михаила Александровича заверяю.

Ученый секретарь ИМЕТ РАН, к.т.н.



О.Н. Фомина