

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 темы. Синтез и исследование металл-углеродных нанокompозитов позволяет существенно расширить перечень перспективных материалов и является важным и быстро развивающимся направлением современной науки. Интерес к данным материалам обусловлен как влиянием наноразмерной дисперсной фазы, так и химическим строением углеродного носителя на физико-химические свойства нанокompозита в целом. Эти эффекты вызваны тем, что при образовании связи между наночастицами металла и углеродной матрицей изменяется плотность электронных состояний первых, что отражается на свойствах, обусловленных поведением электронов, в первую очередь – каталитические, магнитные и электрические. Диссертационная работа Васильева А.А. посвящена актуальному исследованию - синтезу металл-углеродных нанокompозитов на основе наночастиц твердого раствора Fe–Co и карбонизированного хитозана с целью применения его в качестве катализатора для получения синтетических углеводородов в реакции Фишера-Тропша. В настоящее время все большее внимание в данной реакции уделяют катализаторам на основе Fe–Co сплава, что обусловлено демонстрацией более высокой каталитической активности и селективности по целевому продукту по сравнению с отдельно взятыми монометаллами. С целью получения наночастиц твердого раствора Fe–Co, равномерно диспергированных в углеродной матрице, с заданными размерами и, как следствие, с заданными каталитическими свойствами необходимо исследовать влияние условий синтеза, таких как температура, концентрация солей металлов в прекурсор и их мольное соотношение, на структурные характеристики и дисперсность металлических наночастиц.

Цель работы связана с установлением оптимальных условий синтеза и изучением особенностей формирования наночастиц твердого раствора Fe–Co, равномерно распределенных в углеродной матрице на основе карбонизированного хитозана, для применения в качестве катализаторов процесса Фишера-Тропша.

Анализ содержания диссертации. Диссертационная работа состоит из шести глав, выводов, списка использованной литературы из 163 наименований и двух приложений. Работа изложена на 134 страницах, содержит 18 таблиц и 65 рисунков.

В первой главе проведен анализ существующих методов синтеза металл-углеродных нанокompозитов, а также перспективы применения биметаллической системы Fe–Co в зависимости от проявления ими всевозможных свойств. Обоснован выбор исследования наночастиц твердого раствора Fe–Co для применения их в качестве катализатора синтеза Фишера-Тропша, выбор хитозана в качестве исходного материала углеродного носителя, а также выбор метода синтеза металл-углеродных нанокompозитов путем термического разложения полимеров, включающие в себя соли

металлов, под действием ИК-излучения. Глава заканчивается обоснованными выводами по литературному обзору.

Во второй главе подробно описаны метод синтеза металл-углеродных нанокompозитов и используемые исходные материалы, а также методики исследований. Размерами частиц управляли за счет введения различного количества солей металлов в прекурсор, варьирования их мольного соотношения, а также температурой синтеза нанокompозитов. Подробно и детально указаны методики анализа структуры и фазового состава наночастиц.

Третья глава посвящена изучению фазового и элементного состава синтезированных порошков различными методами. Большое внимание уделено результатам анализа дифракционных линий, расчету параметров кристаллической решетки и определению состава твердого раствора Fe-Co. Детально проанализирован процесс формирования твердого раствора.

В четвертой главе приведены результаты исследования морфологии синтезированных нанокompозитов, результаты расчетов размерных характеристик наночастиц Fe-Co, анализ их дисперсности, построение распределений наночастиц и кристаллитов по размерам. Установлено, что основная доля наночастиц состоит из одного кристаллита, а также показано, что размеры наночастиц увеличиваются с ростом температуры синтеза, увеличении концентрации солей металлов в прекурсоре и доли железа по отношению к кобальту от 1/9 до 9.

В пятой главе представлены результаты детального изучения оксидной фазы и процессов восстановления металлов в образцах с повышенным содержанием солей в прекурсоре. Предложена схема формирования наночастиц твердого раствора Fe-Co в углеродной матрице из совместного раствора полимера и солей металлов.

Шестая глава посвящена изучению размерной зависимости каталитической активности наночастиц твердого раствора Fe-Co в реакции Фишера-Тропша. Определен оптимальный средний размер наночастиц Fe-Co, при котором достигается максимальная каталитическая активность и производительность катализатора по отношению к жидким углеводородам в реакции Фишера-Тропша.

Выводы по работе полностью соответствуют задачам работы и материалам диссертации.

Достоверность полученных экспериментальных результатов основывается на использовании современного высокоточного аналитического оборудования, использовании классических методов математического и статистического анализа экспериментальных данных, корректным использованием математических методов расчета. Достоверность полученных результатов, основных выводов и научных положений диссертации не вызывает сомнения и подтверждается обоснованной постановкой цели и задач диссертационного исследования. Результаты диссертационной работы докладывались на многочисленных конференциях и опубликованы в реферируемых научных журналах. Имеется свидетельство о государственной регистрации программы для ЭВМ.

Личный вклад автора состоит в том, что непосредственно руководил исследованиями и проводил экспериментальные работы, разрабатывал

стратегию исследований, формулировал цель и задачи эксперимента, проводил анализ всех полученных данных.

К числу наиболее важных и значимых результатов, которые определяют **научную новизну** диссертационной работы, следует отнести следующие: впервые использован природный полисахарид хитозана в качестве исходного материала для получения углеродного носителя металлических наночастиц в одностадийном синтезе металл-углеродных наноматериалов; предложена модель формирования твердого раствора Fe–Co в углеродной матрице из совместного раствора двух солей металлов; впервые обнаружена размерная зависимость каталитической активности наночастиц твердого раствора Fe–Co в реакции Фишера-Тропша.

Практическая значимость результатов работы состоит в том, что путем введения в прекурсор определенного количества солей металлов и их мольного соотношения воспроизводимо синтезируются металл-углеродные нанокомпозиты с заданным составом и размерами наночастиц Fe–Co; в работе определен оптимальный размер наночастиц твердого раствора Fe–Co, равный 9 нм, при котором достигается максимальная каталитическая активность и производительность катализатора в реакции Фишера-Тропша; разработана компьютерная программа «DEAM» для определения размерных характеристик материалов по загружаемым микрофотографиям.

Несмотря на обозначенные выше достоинства, следует выделить и ряд недостатков, заключающиеся в:

1. Вывод 3 необходимо было дополнить конкретными данными по значению переменного состава твердого раствора.

2. При исследовании каталитических свойств в продуктах реакции обнаружены углеводороды различного состава от метана до C₁₉. Однако, в диссертации не представлен детальный хроматографический анализ состава смеси и особенностям разделения компонентов. Проводилась ли калибровка по базовым смесям? Каким образом определялась концентрация компонентов?

3. В диссертации не представлены доказательства о сходимости материального баланса по углероду при исследовании каталитических свойств в реакции Фишера-Тропша.

4. В главе 6 анализируются зависимости каталитической активности от среднего размера наночастиц катализаторов. Однако автор не указывает величину ошибки в определении как активности катализаторов, так и среднего размера частиц. На сколько разница между размером частиц 5 нм и 9 нм частиц является существенной и не входит в интервал ошибки измерения?

5. В работе делается вывод, что катализатор со средним размером частиц 9 нм проявляет максимальную активность, однако не приводится анализ и предполагаемое объяснение причин появления максимума на зависимости активность-размер частиц.

Обозначенные выше недостатки не влияют в целом на уровень работы и научную значимость полученных результатов исследований. Указанные замечания не затрагивают основных выводов работы и положений на защиту, не снижают общей положительной оценки диссертации. Работа представляет завершённое научное исследование, выполнена на хорошем научном уровне, написана в соответствии с установленными требованиями. Автореферат

адекватно отражает основное содержание диссертации, выводы и положения, выносимые на защиту.

В рамках работы опубликовано 15 научных работ в журналах ВАК, а также индексируемых в Scopus и Web of Science.

Результаты апробированы на Российских и международных конференциях. Полученные результаты позволяют считать, что в целом диссертация является завершенной научной работой, в которой получены важные научные данные и выявлены фундаментальные закономерности структурообразования и формирования наночастиц твердого раствора с высокой каталитической активностью в реакции Фишера -Тропша.

В заключение считаю необходимым отметить, что представленная диссертационная работа Васильева А.А. «Формирование наночастиц твердого раствора Fe–Co с регулируемой дисперсностью на углеродном носителе» по экспериментальному, методическому и теоретическому уровню, объему исследований, научной новизне, актуальности и практической значимости полностью отвечает требованиям, установленными в п. 9-14 «Положения о порядке присуждения ученых степеней», утвержденному постановлением Правительства РФ от 24 сентября 2013 года № 842, предъявляемым к кандидатским диссертациям, а ее автор, **Васильев Андрей Александрович**, заслуживает присуждения ученой степени кандидата технических наук по специальности 05.16.09 – Материаловедение (металлургия).

Настоящим даю согласие на обработку персональных данных.

Курзина Ирина Александровна,

доктор физико - математических наук, доцент,
профессор кафедры физической и коллоидной химии химического факультета

Федерального государственного автономного образовательного учреждения высшего образования «Национального исследовательского Томского государственного университета»

(ТГУ, НИ ТГУ) 634055, Россия, Томск, пр. Ленина, 36

e - mail: kurzina99@mail.ru

тел.: 8-913-882-1028

26 мая 2021 г.

Подпись Курзиной И.А. удостоверяю
Ученый секретарь ТГУ

26 мая 2021 г.



Сазонтова Н.А.