

РПКБ<sup>+</sup>

РОССИЙСКАЯ ФЕДЕРАЦИЯ

Акционерное общество

"Раменское приборостроительное конструкторское бюро"  
(АО "РПКБ")140103 Московская обл., г. Раменское, ул. Гурьева, д. 2  
E-mail: rpkb@rpkb.ru, сайт: www.rpkb.ruТел.: +7(495) 992-56-97, +7(495) 556-22-19  
Факс: +7(495) 181-57-95, +7(496) 463-19-7228.05.21г № 1317-НЦЛСТ**УТВЕРЖДАЮ**

Генеральный конструктор АО «РПКБ»

д.т.н., профессор

 Г.И. Джанджгава

«28» мая 2021 г.

**ОТЗЫВ ВЕДУЩЕЙ ОРГАНИЗАЦИИ**

на диссертационную работу **Васильева Андрея Александровича**  
«Формирование наночастиц твердого раствора Fe–Co с регулируемой  
дисперсностью на углеродном носителе», представленной на соискание учёной  
степени кандидата технических наук по специальности  
05.16.09 – Материаловедение (металлургия)

Современный уровень развития науки и техники ставит перед учеными задачи разработки новых перспективных материалов с заданными физико-химическими свойствами. Особое место среди таких материалов занимают металл-углеродные наноразмерные системы, свойства которых определяются, как природой углеродного носителя, так и размером и составом металлических наночастиц. В связи с этим данные материалы перспективны в самых различных областях: в медицине, электронике, промышленном катализе, в качестве сорбентов и некоторых других приложениях.

Целью работы Васильева А.А. являлась установление оптимальных условий синтеза и изучение особенностей формирования наночастиц твердого раствора Fe–Co, диспергированных в углеродной матрице на основе карбонизованного хитозана, с целью применения в качестве катализатора синтеза Фишера-Тропша. Исследованию каталитических свойств биметаллических наночастиц Fe–Co, нанесенных как на оксидные, так и на углеродные носители, в реакции Фишера-Тропша посвящено большое количество работ, однако систематическое описание размерной зависимости каталитической



активности, а также механизм формирования наночастиц твердого раствора Fe–Co в углеродной матрице из совместного раствора двух солей металлов в литературе отсутствует.

Введение определенного количества солей металлов в прекурсор, варьирование мольного соотношения Fe и Co, а также температуры синтеза дает возможность регулировать размеры наночастиц и, как следствие, их свойствами.

Учитывая вышеизложенное, диссертационную работу Васильева А.А., посвященную изучению фазообразования, морфологии, дисперсности и каталитических свойств наночастиц твердого раствора Fe–Co, диспергированных в углеродной матрице, в зависимости от условия синтеза следует считать весьма **актуальной как в фундаментальном, так и в прикладном аспектах.**

**Научная новизна** работы определяется тем, что автором впервые проведены систематические исследования влияния условий синтеза: температуры, соотношения металлов Fe и Co в системе, концентрации исходных солей металлов в прекурсоре – на структурные характеристики и дисперсность биметаллических наночастиц Fe–Co. Впервые построена размерная зависимость каталитической активности наночастиц твердого раствора Fe–Co в реакции Фишера-Тропша. Установлен оптимальный размер биметаллических наночастиц Fe–Co, необходимый для эффективного получения синтетических жидких углеводородов из смеси CO и H<sub>2</sub>. Предложена схема формирования наночастиц твердого раствора Fe–Co в углеродной матрице. Показано, что в результате разложения нитратов железа и кобальта формируются наночастицы твердых растворов оксидов переменного состава, которые при последующем восстановлении и коалесценции образуют наночастицы твердого раствора Fe–Co.

**Практическая значимость** работы определяется тем, что результаты, полученные в диссертационной работе, представляют несомненный практический интерес с точки зрения возможности их использования не только в отрасли катализа, но и других областях.

Результаты диссертационных исследований были апробированы Институтом нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева РАН. Согласно акта об использовании результатов диссертационных исследований синтезированные металл-углеродные нанокomпозиты на основе наночастиц твердого раствора Fe–Co и карбонизованного хитозана обладают потенциалом для применения в качестве катализаторов на предприятиях нефтехимического комплекса.

Также в процессе диссертационного исследования автором разработана компьютерная программа «DEAM», предназначенная для определения размерных



характеристик материалов по загружаемым микрофотографиям, зарегистрированная в виде авторского свидетельства на программу ЭВМ № 2019660702 от 12.08.2019.

Диссертация построена традиционным образом и включает введение, аналитический обзор литературы, экспериментальную часть, четыре главы, содержащие полученные результаты и их обсуждение, выводы, список литературы, состоящий из 163 наименований, и два приложения. Диссертация изложена на 134 страницах печатного текста, содержит 18 таблиц, 65 рисунков, 36 формул.

Во введении обоснована актуальность работы, сформулированы цели и задачи работы, научная новизна полученных данных и практической значимости результатов исследований, указан личный вклад соискателя, сведения об апробации работы.

Обзор литературы, составляющий содержание первой главы, представляет собой критический анализ существующей в настоящее время научной литературы, посвященный методам синтеза металл-углеродных нанокompозитов, свойствам металлов железа и кобальта и их оксидов, содержит описание реакции Фишера-Тропша и используемые металлы в качестве катализаторов, а также обоснование использования природного полимера хитозана в качестве исходного материала углеродного носителя. Обзор дает объективную картину современного состояния в рассматриваемой области материаловедения, написан грамотным языком и читается с интересом.

В экспериментальной части представлены исходные материалы, подробно описана методика синтеза металл-углеродных нанокompозитов, рассмотрена схема лабораторной печи ИК-нагрева, отображены условия синтеза нанокompозитов: температура, концентрации металлических компонентов и их мольное соотношение. В данном разделе также описаны физико-химические методы исследования и охарактеризовано используемое оборудование.

Полученные результаты и их обсуждение составляют содержание третьей, четвертой, пятой и шестой глав диссертации. В третьей части представлены экспериментальные результаты исследования элементного и фазового состава металл-углеродных нанокompозитов. Элементный анализ показал наличие в образцах примесей в виде Na, Ca и Cl в небольшом количестве, а элементное соотношение металлов Fe и Co соответствовало исходно введенному количеству в прекурсор. Большое внимание уделено изучению фазового состава нанокompозитов методом рентгеновской дифракции, расчету периодов решетки фазы Fe-Co и определению состава твердого раствора. С применением программы по аппроксимации и разложению рентгеновских линий сглаживающей функцией псевдо-Фойгта установлено, что при малых концентрациях металлической составляющей в прекурсоре, 2 и 5 %, наночастицы твердого раствора Fe-Co



характеризовались неоднородностью состава. В то время как во всех остальных образцах наблюдалось формирование фазы твердого раствора Fe–Co заданного состава.

В четвертой главе диссертации представлены морфология металл-углеродных нанокомпозитов и результаты размерных характеристик наночастиц Fe–Co, анализ их дисперсности, построение гистограмм распределения частиц и ОКР по размерам. Хорошо показано, что путем варьирования температуры синтеза, содержания солей металлов в прекурсоре, а также мольного соотношения Fe и Co возможно регулировать средний размер формирующихся в углеродной матрице наночастиц Fe–Co, а также их полидисперсность.

В пятой главе представлены результаты изучения формирования твердых растворов оксидов из совместного раствора нитратов железа и кобальта и последующего их процессов восстановления. Формирование смешанных оксидов было подтверждено расчетами параметров кристаллической решетки, а также результатами термогравиметрии, где наблюдалось смещение температуры начала восстановления. По полученным результатам предложена схема формирования наночастиц твердого раствора Fe–Co в углеродной матрице.

В шестой главе рассмотрены результаты исследования каталитических свойств синтезированных металл-углеродных нанокомпозитов в реакции Фишера-Тропша, а также получена размерная зависимость каталитической активности наночастиц твердого раствора Fe–Co. Установлено, что оптимальным размером биметаллических наночастиц Fe–Co, при котором наблюдается максимальная величина удельной активности и производительность катализатора по жидким углеводородам, составляет 9 нм.

В целом диссертационная работа Васильева А.А. представляет собой законченное исследование, выполненное на высоком теоретическом и экспериментальном уровне и вносящее существенный вклад в материаловедение. В диссертации решена важная научная задача, а именно, установлены способы регулирования дисперсности наночастиц твердого раствора Fe–Co, диспергированных в углеродной матрице, путем варьирования температуры синтеза, введения определенного количества солей металлов и их мольного соотношения в прекурсоре.

Оценка достоверности результатов исследования Васильева А.А. подтверждается значительным объемом экспериментальных данных и применением комплекса прецизионных методов исследования, современных методик сбора и обработки информации, прошедших апробацию в ведущих исследовательских коллективах и обеспечивающих статистическую достоверность результатов измерений. Полученные автором экспериментальные результаты в достаточной мере согласованы с результатами, представленными в независимых источниках по данной тематике.



Однако работа не лишена недостатков. Имеются следующие замечания:

1. На схеме лабораторной установки ИК-нагрева не показано место расположения термопары. Из текста не совсем ясно, что значит «спай термопары помещен в графитовый стержень».

2. В разделе 5.4 представлена модель формирования наночастиц твердого раствора Fe–Co с соотношением Fe : Co = 1 : 1. Однако, ничего не сказано про схему формирования твердого раствора в случае других соотношений металлов.

3. В работе не приведены результаты по определению времени дезактивации катализатора в реакции Фишера-Тропша, которое также является одной из важнейших характеристик катализатора.

Сделанные замечания ни в коей мере не снижают высокой оценки проведенных исследований и не уменьшают принципиальной значимости полученных результатов. Текст диссертации изложен в надлежащем стиле и оформлен в соответствии с установленными требованиями. Материалы, представленные в диссертации, свидетельствуют о высокой профессиональной квалификации соискателя. Полученные в диссертационной работе результаты базируются на применении современных методов исследования, дающих достаточно объективную информацию о характере исследованных явлений. Сделанные выводы достаточно аргументированы и находятся в соответствии с существующими теоретическими представлениями. Основные результаты, полученные диссертантом, опубликованы в трех статьях в научных журналах, рекомендованных ВАК, и доложены на девяти конференциях.

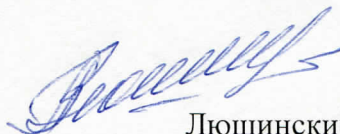
Результаты и выводы, полученные в диссертации, могут быть **рекомендованы к использованию** в практике синтеза металл-углеродных нанокomпозитов различного функционального назначения. Кроме того, полученные экспериментальные результаты и размерные зависимости также могут быть использованы в качестве учебных материалов в курсах лекций по материаловедению и наноматериалам.

По своей актуальности, научной новизне, практической значимости, а также по объему выполненных исследований, использованным экспериментальным подходам, значимости полученных результатов и личному вкладу соискателя диссертационная работа Васильева А.А. полностью отвечает всем требованиям ВАК РФ, предъявляемым к кандидатским диссертациям, установленным п. 9-14 «Положения о присуждения ученых степеней» (Постановление Правительства РФ от 24.09.2013 года № 842), соответствует паспорту специальности 05.16.09 – Материаловедение (металлургия). Ее автор Васильев Андрей Александрович заслуживает присуждения ему искомой ученой степени кандидата технических наук по специальности 05.16.09 – Материаловедение (металлургия).

Автореферат и публикации адекватно и полно отражают основное содержание диссертации.

Диссертация Васильева А.А. обсуждена на заседании НТС АО «РПКБ», протокол №3/21 от 29 апреля 2021 г.

Начальник научно-исследовательской  
Лаборатории АО «РПКБ»  
доктор технических наук, профессор



Люшинский Анатолий Владимирович

АО «Раменское приборостроительное конструкторское бюро»

Адрес: 140103 Московская область, г. Раменское, ул. Гурьева, д. 2

Тел. +7(49646)3-47-52

Электронная почта: nilsvarka@yandex.ru