



Федеральное государственное
бюджетное учреждение науки
ИНСТИТУТ ХИМИЧЕСКОЙ ФИЗИКИ
им. Н.Н. Семенова
Российской академии наук
119991 г. Москва, ул. Косыгина д. 4
Телефон: 8-499-137-29-51
Факс: (495) 651-21-91
E-mail: icp@chph.ras.ru

УТВЕРЖДАЮ

Директор Федерального государственного
бюджетного учреждения науки
Института химической физики
им. Н.Н. Семенова РАН,
академик РАН, доктор химических наук



16.03.2016

№

12107-2171/785

А.А.Берлин

На №

«16» сентября 2016 г.

ОТЗЫВ ВЕДУЩЕЙ ОРГАНИЗАЦИИ

на диссертационную работу Рослякова Сергея Игоревича
**«Получение нанокристаллических порошков Ni и Fe₂O₃ методом
СВС в растворах и исследование их каталитических и магнитных
свойств»**, представленную на соискание ученой степени кандидата
технических наук по специальности 05.16.06 – Порошковая металлургия и
композиционные материалы

Актуальность работы

Диссертационная работа посвящена вопросам синтеза нанокристаллических порошков никеля и оксида железа горением растворов, составленных на основе систем нитрат металла – глицин, и изучению каталитических и магнитных свойств полученных порошков. Нанопорошки Ni и Fe₂O₃, а также материалы на их основе могут найти применение в качестве высокоэффективных катализаторов конверсии спиртов, в качестве фотокатализаторов, для магнитной сепарации, хранения информации в различных устройствах и т.д. Хотя в литературе существует немало работ, посвященных изучению характеристик порошков никеля и оксида железа, синтезированных горением растворов, механизм формирования конечных твердофазных продуктов, в особенности, металлов, во

фронте волны горения оставался открытым. Между тем, именно знание детального механизма формирования конечных и промежуточных продуктов открывает возможность, изменяя параметры синтеза, управлять фазовым составом и микроструктурой нанодисперсных продуктов. Чтобы заложить научные основы получения порошков с заданными размерами и материалов на их основе с заданными свойствами, в диссертационной работе решается ряд задач, связанных с экспериментальным изучением механизма горения в растворах, теоретическим осмыслением полученных результатов, изучением свойств получаемых нанопорошков и их практическим применением.

Подтверждением актуальности диссертационной работы Рослякова С.И. по выбранной теме исследования служит связь темы диссертации с выполнением государственного контракта № 14.А18.21.1944 от 14 ноября 2012 г. «Наноструктурные керамические материалы», а также с грантом НИТУ «МИСиС» № К2-2014-001 и проектом РФФИ № 15-53-04066 от 13 мая 2015 г.

Структура и объем диссертации

Диссертационная работа состоит из введения, 5 глав и выводов. Она изложена на 146 страницах, включая 5 таблиц и 52 рисунка. Список использованной литературы содержит 214 источников.

Во введении автор обосновывает актуальность работы, здесь сформулированы цель работы и задачи исследования, приведены основные научные положения, выносимые на защиту.

В первой главе дан аналитический обзор литературы. Здесь представлены закономерности «классического» твердопламенного метода СВС, а также излагаются особенности синтеза горением в растворах. Рассмотрены преимущества и недостатки существующих подходов. Показана перспективность получения материалов различного назначения, создаваемых на основе нанокристаллических порошков. По результатам анализа литературных данных сформулированы задачи данного исследования.

Во второй главе приводятся характеристики исходных компонентов, рассмотрены методики и оборудование, используемые для синтеза и исследования получаемых нанопорошков Ni и Fe₂O₃.

В третьей главе приведены результаты изучения химических взаимодействий компонентов раствора Ni(NO₃)₂-H₅NC₂O₂, которые позволили предложить механизм

формирования твердофазного продукта. Показано, что изменяя такие параметры синтеза, как коэффициент φ (соотношение восстановитель/окислитель) и температура сушки раствора, можно получать конечный продукт требуемого фазового состава (Me/MeO) с заданными размерами кристаллитов, микроструктурой и высокой величиной удельной поверхности, необходимой для каталитических приложений. Данная возможность стала доступной благодаря практическому изучению механизма формирования твердофазных и газофазных продуктов химического взаимодействия компонентов в волне горения при помощи современных *insitu* методик, включающих ДРФА и ТГА-ДСК-МС. Установлено, что ведущей стадией процесса взаимодействия компонентов является газофазная реакция между N_2O и NH_3 , идущая с высоким экзотермическим эффектом. Теплота этой реакции достаточна для протекания самоподдерживающейся горения. Образование металла при горении составов с избытком восстановителя ($\varphi \geq 1,25$) происходит в ходе двух последовательных реакций. При температуре $\sim 250^\circ C$ за счет разложения нитрата никеля образуются наночастицы NiO (размер частиц $0,8 - 5$ нм), затем при температуре выше $450^\circ C$ происходит восстановление NiO в ходе реакции с избытком NH_3 до Ni . Опираясь на теоретические расчеты и равновесные концентрации Me/MeO, автор приходит к заключению, что рассмотренный механизм может также иметь место при синтезе других переходных металлов (Cu, Co).

Четвертая и пятая главы посвящены изучению фазового состава и морфологии продуктов горения систем $Ni(NO_3)_2-H_5NC_2O_2$ и $Fe(NO_3)_3-H_5NC_2O_2$, нанесенных на высокодисперсный носитель SiO_2 , в том числе с заданной канальной структурой, в зависимости от условий проведения синтеза. Проведенные исследования позволили синтезировать катализатор на основе нанокристаллического порошка Ni на носителе SiO_2 , который хорошо зарекомендовал себя в реакции получения водорода при разложении этанола. Кроме того, были синтезированы ультратонкие порошки $\alpha-Fe_2O_3$ с размером частиц $3,5$ нм, которые продемонстрировали высокую намагниченность по сравнению с порошками, синтезируемыми гидротермальными методами.

В заключении диссертации сформулированы общие выводы по работе.

Достоверность и научная новизна результатов

Научные положения и выводы, сформулированные в диссертации, хорошо обоснованы и экспериментально проверены. Достоверность экспериментальных результатов обеспечивается комплексным использованием современных аттестованных

методов и методик исследования, а также согласием полученных результатов с результатами других авторов.

Научная новизна результатов, полученных автором, состоит в следующем:

1. Определены равновесные концентрации Me/MeO в зависимости от значений коэффициента φ (0,75 – 1,75) и показано, что для систем на основе нитратов никеля, меди и кобальта преимущественное формирование металлической фазы происходит при $\varphi \geq 1,25$.
2. Предложен механизм формирования нанопорошка никеля в системе $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 - \text{H}_5\text{NC}_2\text{O}_2$ при горении в растворах с $\varphi = 0,75 - 1,75$.
3. Установлен эффект роста каталитической стабильности никелиевого катализатора, полученного импрегнированием раствора $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 - \text{H}_5\text{NC}_2\text{O}_2$ в инертный высокодисперсный носитель SiO_2 .
4. Показано, что намагниченность синтезированных ультрамелкодисперсных порошков $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ в присутствии магнитного поля достигает значений 21 эме/г при 300 К, что существенно выше, чем у аналогичных порошков, полученных методами химического осаждения и термообработки.

Практическая значимость работы заключается в разработке одностадийного способа получения никелевого катализатора с высокой удельной поверхностью ($155 \text{ м}^2/\text{г}$), а также способа получения нанопорошков $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ с узким фракционным размером ($\sim 3,5 \text{ нм}$) путем импрегнирования исходного раствора в инертную матрицу с заданной канальной структурой. Проведенные испытания полученных нанопорошков обнаружили их высокие эксплуатационные характеристики, получен патент Российской Федерации.

Результаты диссертационной работы могут быть рекомендованы к использованию в научных организациях и производственно-промышленных предприятиях, занимающихся разработкой и исследованием катализаторов и новых альтернативных источников энергии, включая: Институт структурной макрокинетики и проблем материаловедения РАН (г. Черноголовка), Институт химии твердого тела Уральского отделения РАН (г. Екатеринбург), Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина (г. Екатеринбург), Московский государственный университет имени М. В. Ломоносова (г. Москва), ООО Научно-технический центр "ТАТА" (г. Саров).

Замечания по диссертационной работе

1. На рис. 3.1 диссертации на кривой 3, отвечающей температуре сушки 95С, имеется предвестник амплитудой около 100С и длительностью около 10 сек. Автор не комментирует его происхождение.

2. В таблице 3.1 диссертации приводятся данные, демонстрирующие сильную зависимость удельной поверхности продукта от соотношения компонентов. В чем может быть причина этого эффекта?

3. На 74 странице диссертации приводится текст, из которого следует, что реакция взаимодействия N_2O и NH_3 , образовавшихся при разложении компонентов смеси, протекает при 250 С. Но эта реакция обладает значительным экзотермическим эффектом и в волне горения, скорее всего, охватывает широкий интервал температур. Можно предположить, что 250 С есть температура, при которой эта реакция начинается.

4. В связи с тем, что целью работы является осуществление синтеза нанопорошков, было бы интересно получить данные о том, как начальные свойства исходной смеси (температура сушки раствора и соотношение компонентов) влияют на размер частиц нанопродукта. Таких данных в работе нет.

5. Автор получил экспериментальные данные, которые показывают, что нанопорошки Ni и $\alpha-Fe_2O_3$ на носителе обладают очень высокими каталитическими и магнитными свойствами. Имеет ли автор какие-либо идеи относительно наблюдаемых эффектов? Какие исследования можно рекомендовать для изучения причин эффекта?

6. Текст диссертации и автореферата содержат некоторые опечатки, например, на стр. 70 диссертации в таблице 3.2 вместо HCN и HCNO указано NCN и NCNO.

Заключение

Отмеченные недостатки не снижают теоретической и практической значимости исследований, выполненных Сергеем Игоревичем Росляковым, а полученные в диссертации результаты соответствуют поставленной цели и задачам.

Автореферат отражает содержание диссертации. Научные и практические результаты диссертации представлены в 13 опубликованных работах, в том числе в 4 статьях в журналах из перечня ВАК.

В целом диссертация С.И. Рослякова представляет собой законченное научное исследование, выполненное на высоком профессиональном уровне и содержащее решение актуальной задачи получения нанокристаллических порошков для создания новых материалов на их основе.

Диссертационная работа отвечает всем требованиям к кандидатским диссертациям Положения о присуждении ученых степеней, утвержденного Постановлением правительства РФ № 842 от 24 сентября 2013 г., а ее автор заслуживает присуждения ему степени кандидата технических наук по специальности 05.16.06 – Порошковая металлургия и композиционные материалы.

Отзыв на диссертацию рассмотрен и обсужден на семинаре отдела горения и взрыва ФГБУН Институт химической физики им. Н.Н. Семенова РАН, протокол № 5 от 15 сентября 2016 г.

Б. С. ЕРМОЛАЕВ

16 сентября 2016 г.

Подпись зав. лаб., к. ф.-м. наук Ермолаев Бориса Сергеевича заверяю

Ученый секретарь ИХФ РАН, к.х.н. Стрекова Л. Н.



Ермолаев Борис Сергеевич

Кандидат физико-математических наук (01.04.17 - химическая физика, горение и взрыв, экстремальное состояние вещества)

119991 Москва ул. Косыгина 4, Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт Химической физики им. Н.Н. Семенова Российской академии наук

Тел: 8 (945) 9397231, e-мейл: bse@chph.ras.ru