

ФАНО РОССИИ
ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ НАУКИ
ИНСТИТУТ ОБЩЕЙ И НЕОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ им. Н.С.
КУРНАКОВА
РОССИЙСКОЙ АКАДЕМИИ НАУК
(ИОНХ РАН)

119991, г. Москва, Ленинский проспект, 31. Тел. (495) 952-0787, факс (495) 954-1279, E-mail: info@igic.ras.ru

№ _____
на № 143/219 от 03.10.2016

«Утверждаю»
Директор ИОНХ РАН
Д.х.н., проф. В.К. Иванов
« 13 » 10 2016 г.



ОТЗЫВ

ведущей организации

на диссертационную работу Якушко Егора Владимировича
«Разработка основ технологии получения нанокompозитов NiCo/C на
основе солей металлов и полиакрилонитрила под действием ИК-нагрева»,
представленную на соискание ученой степени кандидата технических наук
по специальности 05.27.06 «Технология и оборудование для производства
полупроводников, материалов и приборов электронной техники».

Наночастицы переходных металлов и их сплавов являются
чрезвычайно актуальными объектами изучения, так как имеют уникальные
магнитные свойства (высокую намагниченность насыщения и магнитную
проницаемость, низкую коэрцитивную силу и высокую температуру Кюри),
благодаря которым находят применение для поглощения электромагнитного
излучения, в приборах СВЧ- электроники, в биомедицине, катализе,

фотонике, для создания магнитных сенсоров, записывающих устройств, накопителей данных высокой плотности, медицине.

Проведенный автором литературный обзор современных методов получения наночастиц Ni, Co и NiCo, показал необходимость разработки альтернативных эффективных методов контролируемого синтеза наночастиц бинарных сплавов.

Представленный в работе метод синтеза металлоуглеродных нанокомпозитов из прекурсоров соли металлов - полиакрилонитрил под действием ИК- нагрева является перспективным для создания радиопоглощающих материалов СВЧ- диапазона. Достоинствами предлагаемого автором метода синтеза металлоуглеродных нанокомпозитов Ni/C и NiCo/C с использованием ИК- нагрева является возможность одновременного получения наночастиц Ni и NiCo, за счет восстановления солей металлов восстановителями CO, H₂, NH₃, выделяющимися при разложении ПАН, и стабилизатора (матрицы) – углеродного наноструктурированного материала на основе пиролизованного полимера. При этом процесс формирования наночастиц сплава протекает в твердой фазе, за счет чего достигается как восстановление металлов без дополнительных стадий восстановления и стабилизация наночастиц (защита от окисления), так и равномерное распределение наночастиц в объеме материала с возможностью контроля состава, размера и распределения по размерам наночастиц сплавов.

Кроме того наноразмерное состояние частиц Ni и сплава NiCo приводит к функциональным изменениям магнитных и электрофизических свойств за счет квантово - размерных эффектов.

С учетом вышесказанного, тема представленной диссертационной работы, является весьма актуальной.

Структура и объем диссертации. Диссертация состоит из введения, четырех глав, основных выводов по работе, списка публикаций по теме диссертации, включающего 24 наименования, списка используемой

литературы из 102 наименований и акт об использовании результатов диссертационной работы АО НПП "Алмаз". Общий размер работы составляет 172 страницы. Работа содержит 85 рисунков и 17 таблиц.

Во введении рассматриваются актуальность темы диссертационной работы, цели и задачи, стоящие перед соискателем, научная новизна и практическая значимость полученных результатов, личный вклад автора в результаты работы. В первой главе представлен аналитический обзор современных методов получения наночастиц металлов группы железа, в частности, Ni и сплава NiCo, а также способы защиты наночастиц от воздействия окружающей среды.

Вторая глава посвящена физико-химическим исследованиям процессов, протекающих в системе $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O} - \text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O} / \text{ПАН}$ под действием ИК-нагрева и включает: обоснование выбора исходных компонентов прекурсоров, методику приготовления прекурсоров, результаты изучения кинетики гетерогенных химических реакций в прекурсорах $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O} - \text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O} / \text{ПАН}$ под действием ИК-нагрева, термодинамический расчет химических процессов в прекурсорах методом, минимизации свободной энергии Гиббса, результаты УФ спектроскопии прекурсоров, а также результаты квантово-химического моделирования структуры мтеллоуглеродных нанокомпозитов Ni/C и NiCo/C.

В третьей главе рассмотрен контролируемый синтез нанокомпозитов NiCo/C из прекурсоров $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O} - \text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O} / \text{ПАН}$ с использованием ИК-нагрева, влияние условий синтеза на фазовый состав, структуру, морфологию и химический состав нанокомпозитов NiCo/C.

В четвертой главе рассмотрены электрофизические, магнитные и радиопоглощающие свойства нанокомпозитов Ni/C и NiCo/C в зависимости от условий синтеза и применение нанокомпозитов NiCo/C в качестве дискретного компонента радиопоглощающих материалов в СВЧ - электронике.

Таким образом, диссертационная работа носит завершённый характер, между главами прослеживается логическая взаимосвязь, что позволило достичь желаемой цели.

Основной целью диссертационной работы является разработка основ технологии получения нанокомпозитов NiCo/C из прекурсоров $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ - $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ /ПАН для создания эффективного радиопоглощающего материала. Для достижения поставленной в диссертации цели автором сформулирован и решен ряд научных задач, решение которых позволило сформулировать основы технологии синтеза металлоуглеродных нанокомпозитов на основе солей металлов и ПАН под действием ИК-нагрева.

К числу основных задач можно отнести выполненное на современном уровне изучение химических процессов, протекающих в прекурсорах в процессе ИК-нагрева и приводящих к формированию наночастиц сплава NiCo в углеродной матрице. Изучена кинетика гетерогенных химических реакций в прекурсорах с использованием термогравиметрического анализа и дифференциальной сканирующей калориметрии, УФ - спектроскопии. Выполнен термодинамический расчет выбранной системы соли - металлов - ПАН.

С использованием таких современных методов анализа, как просвечивающая и сканирующая микроскопия, рентгенофазовый и структурный анализ, энергодисперсионный анализ химического состава и рамановская спектроскопия изучены зависимости структуры, морфологии, химического и фазового состава от условий синтеза. Изучены электрофизические, магнитные и радиопоглощающие свойства нанокомпозитов Ni/C и NiCo/C, полученных под действием ИК-нагрева, и проанализированы зависимости этих свойств от условий синтеза.

Такой комплексный подход позволил выявить закономерности образования как наночастиц Ni и NiCo, так и углеродной матрицы, в зависимости от температуры синтеза, состава прекурсоров и концентраций

металлов, что позволяет контролировать состав, структуры и размеры наночастиц и углеродной матрицы.

Кроме того выполнено квантово-химическое моделирование кластеров металлоуглеродных нанокомпозитов Ni/C и NiCo/C, результаты которого позволили объяснить особенности структуры и электронно-энергетического строения синтезированных металлоуглеродных нанокомпозитов Ni/C и NiCo/C.

Вышеперечисленные исследования, проведенные на современном оборудовании, позволили разработать основы технологии синтеза нанокомпозитов Ni/C и NiCo/C под действием ИК-нагрева с контролируемыми свойствами в виде пленок и порошков и применить полученные новые радиопоглощающие материалы в СВЧ - устройствах.

Научная новизна заключается в обоснованности способа синтеза нанокомпозита NiCo/C на основе солей металлов и полиакрилонитрила под действием ИК-нагрева. Впервые изучены особенности химических процессов, протекающих в прекурсорах $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}/\text{ПАН}$ и $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O} \cdot \text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}/\text{ПАН}$ в зависимости от температуры ИК-нагрева, концентрации и соотношения концентраций металлов Ni и Co.

Установлены зависимости структуры, состава и размеров наночастиц металлов в составе нанокомпозитов, а также свойств нанокомпозитов Ni/C и NiCo/C (удельной электропроводности, удельной намагниченности, коэрцитивной силы, остаточной намагниченности) от условий процесса синтеза, что позволило получить нанокомпозиты Ni/C и NiCo/C с контролируемыми свойствами наночастиц Ni и NiCo и углеродной матрицы.

Практическая значимость полученных автором результатов заключается в разработке основ технологии синтеза нанокомпозитов NiCo/C на основе полиакрилонитрила, хлоридов никеля и кобальта под действием ИК - нагрева, что подтверждено патентом РФ №2558887 от 03.06.2014г. "Способ синтеза нанокомпозита CoNi/C на основе полиакрилонитрила".

Показана возможность использования нанокompозитов NiCo/C для изготовления радиопоглощающих материалов с воспроизводимыми свойствами и были достигнуты значения коэффициента поглощения более 90% в диапазоне 20-40 ГГц при максимуме 96,3% на частоте 34 ГГц при концентрации металлов 20 масс. %, что подтверждает результативность выполненной работы по созданию основ технологии синтеза нанокompозита NiCo/C.

Достоверность и обоснованность основных положений и выводов диссертационной работы подтверждены теоретическими расчетами, применением современных методов исследований, воспроизводимостью результатов эксперимента, согласованием полученных результатов с литературными данными, а также практической апробацией полученных в работе результатов, подтвержденной актом использования.

Основные положения и результаты диссертационной работы прошли публичное обсуждение и апробацию на 11 научно-технических конференциях. Автором опубликовано 24 научные работы по данной тематике, в том числе 3 статьи в журналах, рекомендованных ВАК по специальности, 6 статей в журналах, входящих в базу Scopus, 15 статей в журналах, входящих в базу РИНЦ.

В соответствии с поставленной целью, настоящая диссертационная работа является логически завершенным научным исследованием, содержащим новое решение актуальной научной задачи: создание новой энергоэффективной технологии синтеза металлоуглеродных нанокompозитов NiCo/C на основе солей металлов и полиакрилонитрила под действием ИК - нагрева.

Результаты работы могут быть рекомендованы к широкому применению в качестве эффективных материалов для создания поглотителей СВЧ - излучения, для создания безэховых камер, защиты информационных каналов от съема информации. Также в перспективе синтезированные материалы могут найти применение в биологии и медицине. С результатами

работы следует ознакомить АО НПП «Алмаз», АО "НПП "Исток" им. Шокина", Приокский завод цветных металлов (Касимов), ИОНХ РАН, ИНХС РАН, ИМЕТ РАН.

Полученные в диссертационной работе результаты имеют важное фундаментальное значение для развития науки в нашей стране.

Диссертация изложена в логически последовательной форме, а ее содержание соответствует паспорту заявленной специальности 05.27.06: «Технология и оборудование для производства полупроводников, материалов и приборов электронной техники», п.п. 1-4.

Диссертация оформлена в соответствии с требованиями ВАК. Автореферат в достаточной степени полно отражает содержание работы и дает представление о достигнутых результатах.

По диссертационной работе имеются **следующие замечания:**

1. В обзорной главе при анализе возможных применений нанокompозита NiCo/C рассматривается его использование только в качестве радиопоглощающего материала. Было бы целесообразно в литературном обзоре привести и другие области, в которых может применяться синтезируемый материал.

2. Не приведены результаты частотных зависимостей коэффициентов отражения и поглощения от толщины, а также не исследованы радиопоглощающие свойства нанокompозитов NiCo/C для различных соотношений концентраций металлов, что ограничивает возможности его применения в качестве радиопоглощающего материала.

3. Есть опечатки в списке литературы, в частности стр. 167, 168 диссертации.

Данные замечания не снижают общую высокую оценку работы, которая выполнена на современном научно - техническом уровне, а ее результаты могут быть использованы в научном и прикладном плане.

Заключение

Диссертационное исследование Якушко Егора Владимировича представляет завершённую научно - исследовательскую работу, выполненную на актуальную тему: разработка новой энергоэффективной технологии синтеза нанокompозитов NiCo/C на основе солей металлов и полиакрилонитрила под действием ИК - нагрева.

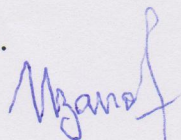
Представленные в работе результаты исследования достоверны, выводы и рекомендации обоснованы. Работа выполнена на высоком теоретическом, экспериментальном и аналитическом уровне.

Диссертационная работа Якушко Е.В. "Разработка основ технологии получения нанокompозитов NiCo/C на основе солей металлов и полиакрилонитрила под действием ИК-нагрева" соответствует требованиям ВАК РФ п.24 "Положение о порядке присуждения ученых степеней" (в редакции Постановления Правительства РФ от 24.09.2013 №842), а ее автор, Якушко Е.В., заслуживает присуждения ему ученой степени кандидата технических наук по специальности 05.27.06 - "Технология и оборудование для производства полупроводников, материалов и приборов электронной техники".

Содержание работы, автореферат и отзыв на диссертацию Якушко Е.В. рассмотрены и одобрены на заседании секции «Синтез и изучение новых неорганических веществ и материалов» Ученого совета Федерального государственного бюджетного учреждения науки Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова Российской академии наук «13» сентября 2016 года, протокол №6.

Главный научный сотрудник, д.х.н.

член-корреспондент РАН



Изотов А.Д.

Зав. лабораторией полупроводниковых

и диэлектрических материалов

д.т.н., профессор



Васильев М.Г.

