

ОТЗЫВ

официального оппонента на диссертационную работу

Попова Антона Александровича «Пористые наносплавы Co-Pt, Cu-Pd, Ni-Pt: синтез, исследование структурно-фазовых превращений, каталитические испытания»,

представленную на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальностям 1.4.4. – Физическая химия и 1.4.1. – Неорганическая химия

Актуальность избранной темы. Диссертационная работа А.А. Попова посвящена получению и исследованию высокодисперсных пористых сплавов платиновых металлов (Co-Pt, Cu-Pd, Ni-Pt). Благодаря наличию уникальных физико-химических свойств такие сплавы получили широкое применение в качестве активных компонентов в гетерогенном катализе. Возможное проявление синергетического эффекта за счет взаимного влияния компонентов сплава позволяет значительно увеличить активность и селективность активных сплавных частиц в химических реакциях. Помимо этого, возможность сверхструктурного (интерметаллидного) упорядочения в изучаемых сплавах открывает возможности по настройке их каталитических свойств и перспективно для создания новых каталитических материалов на их основе. Таким образом, **актуальность** данной работы не вызывает сомнений.

В диссертационной работе синтезированы сверхструктурно-упорядоченные и неупорядоченные пористые наносплавы Co-Pt, Cu-Pd, Ni-Pt в широкой области составов. Для получения пористых наносплавов использовался подход, основанный на термическом разложении специально приготовленных прекурсоров, содержащих компоненты сплава в требуемом соотношении. В качестве прекурсоров выступали микрогетерогенные смеси солей металлов, получаемые соосаждением исходных солей металлов из совместных водных растворов в неравновесных условиях. Выбранные прекурсоры оригинальны, были получены автором диссертационной работы. С целью поиска оптимальных параметров разложения, приводящих к образованию пористых наносплавов требуемой морфологии, проводили исследование стадий восстановления предшественников, процессов формирования сплавных наночастиц и сверхструктурного упорядочения в кристаллической решетке сплавов методами рентгенофазового анализа (РФА) *ex situ* и высокотемпературного РФА *in situ* на синхротронном источнике излучения. Температурные условия разложения прекурсоров изучали методом термического анализа. Фазовый состав и соотношение компонентов в полученных сплавах устанавливали методами РФА, атомно-эмиссионной спектрометрии (АЭС) и атомно-абсорбционной спектрометрии (ААС). Микроструктурные текстурные характеристики сплавов

определяли методами просвечивающей и сканирующей электронной микроскопии (ПЭМ, СЭМ), а также адсорбцией азота по методу Брунауэра-Эммета-Теллера (БЭТ). Каталитические испытания активности пористых сплавов в реакциях разложения этилена и 1,2-дихлорэтана (ДХЭ) проводили, пропуская через кварцевый реактор, в котором находилась навеска катализатора, газовую смесь $C_2H_4/H_2/Ar$ или $ДХЭ/H_2/Ar$.

Проведённые исследования и полученные результаты, включающие подробное исследование процессов формирования пористых сплавов и сверхструктурного упорядочения в изучаемых системах, новые данные о строении диаграмм состояния систем Cu-Pd и Ni-Pt в низкотемпературной области, испытания каталитической активности пористых сплавов Co-Pt, Ni-Pt различного состава и кристаллического строения в реакциях разложения углеводородов с образованием УНВ, а также каталитической активности частиц сплава Ni-Pt, закрепленных в массиве углеродных волокон, позволяют рассматривать работу как комплексное исследование, содержащее значительную долю **научной новизны**.

Диссертационная работа А.А. Попова изложена на 150 страницах (содержит 74 рисунка, 9 таблиц и 1 приложение). Список цитируемой литературы включает 190 наименования и достаточно полно отражает успехи, достигнутые в данной области другими исследователями в последние годы. Структура диссертации соответствует требованиям, установленным ВАК России. Диссертационная работа Антона Александровича написана в традиционном стиле и состоит из 3-х глав: *введение, обзор литературы (гл. 1), экспериментальная часть (гл. 2), описание результатов исследования и их обсуждение (гл. 3), заключение, выводы, список использованной литературы*.

Во *введении* автор обосновывает актуальность научного исследования и определяет цели и задачи работы.

В *литературном обзоре*, состоящем из шести частей, приведен анализ основных публикаций, относящихся к теме работы. В первых двух частях охарактеризованы наносплавы с пористой структурой и описаны способы их получения. В третьей части рассмотрено влияние сверхструктурного (интерметаллидного) упорядочения на каталитические свойства наносплавов. В четвертой, пятой и шестой частях рассмотрены диаграммы состояния систем Cu-Pd, Ni-Pt, Co-Pt. Показано, что данные различных авторов о положении границ областей существования фаз во всех системах не согласуются между собой или являются неполными. В заключении к литературному обзору отмечается, что создание эффективных методик получения пористых сплавов, в том числе сверхструктурно-упорядоченных; уточнение равновесных диаграмм состояния сплавных систем; а также разработка катализаторов на основе интерметаллидов остаются

нерешенными задачами для исследователей и требуют проведения дальнейших исследований.

Во *второй главе (экспериментальная часть)* приводятся методики получения пористых наносплавов. Описана техника экспериментов по исследованию физико-химических свойств синтезированных пористых наносплавов и углеродных материалов, образующихся при использовании полученных сплавных образцов в качестве катализаторов процессов разложения углеводородов. Приведены условия каталитических испытаний образцов пористых наносплавов и композитов на их основе в реакциях разложения этилена и 1,2-дихлорэтана с получением углеродных наноструктурированных волокон (УНВ), окисления СО и электрохимического выделения водорода.

Третья глава (результаты и их обсуждение) состоит из трех частей. Первая часть посвящена синтезу и исследованию структурно-фазовых превращений в пористых наносплавах в системе Cu-Pd. Во второй части приведены результаты исследования системы Ni-Pt. В третьей части представлены результаты исследования фазовых превращений пористых наносплавов Co-Pt. Для каждой из биметаллических систем проведены испытания каталитической активности в различных каталитических процессах (окисление СО, разложение этилена или 1,2-дихлорэтана с получением углеродных нановолокон). В реакции электрохимического выделения водорода испытана каталитическая активность композитного материала «наносплав Ni-Pt – УНВ» (Ni-Pt/УНВ), образующегося на начальной стадии проведения процесса каталитического разложения этилена. Исследование каталитических свойств пористых наносплавов, безусловно, представляет важную часть работы и демонстрирует ее несомненную практическую значимость.

Полученные результаты изложены логично и последовательно, научные выводы сформулированы на основе тщательного анализа данных различных методов и представляются **достоверными. Теоретическую и практическую значимость** работы составляют всестороннее исследование фазовых равновесий в системах Cu-Pd, Ni-Pt, Co-Pt, что имеет практическое значение при выборе условий получения сплавных материалов с желаемым фазовым составом, а также служат основой для проверки работоспособности теоретических моделей. Разработанные методики получения пористых наносплавов могут быть применены для синтеза пористых наносплавов в других системах. Совокупность полученных данных по каталитической активности пористых сплавов в системах Co-Pt, Ni-Pt в реакции разложения углеводородов с образованием УНВ с высокой удельной поверхностью можно использовать для оптимизации процессов синтеза УНВ и модификации их характеристик. с использованием другим углеродных

нановолокон с высокой удельной поверхностью. Морфологические характеристики получаемого углеродного материала позволяют рассматривать его в качестве носителя для катализаторов и компонента для приготовления других материалов.

В диссертационной работе А.А. Попова решён ряд важных научных задач, имеющих существенное значение для развития физической химии и материаловедения: разработаны методики получения биметаллических наносплавов Co-Pt, Cu-Pd и Ni-Pt во всей области составов, основанные на восстановительном термолизе специально приготовленных многокомпонентных предшественников; установлены условия получения гомогенных сплавов Co-Pt, Cu-Pd и Ni-Pt с пористой морфологией; изучена динамика процессов сверхструктурного упорядочения для интерметаллидных фаз CoPt, CoPt₃, Ni₃Pt, NiPt с использованием высокотемпературного метода РФА в условиях *in situ*; на основании полученных данных о равновесном фазовом составе в области температур 300–525 °С скорректированы диаграммы состояния двойных систем Cu-Pd и Ni-Pt. Работа выполнена на высоком экспериментальном уровне с использованием достаточного набора методов исследования, что подтверждает достоверность полученных результатов. Найденные возможности продвижения в область низких температур с целью установления фазовых равновесий в тугоплавких металлических системах следует оценить высоко.

Диссертация А.А. Попова, представленная на соискание учёной степени кандидата химических наук, оформлена в соответствии со всеми требованиями, предъявляемыми ВАК РФ к кандидатским диссертациям. Текст диссертации содержит подробное описание разных аспектов работы, а автореферат полностью отражает основное содержание диссертации. Полученные результаты достаточно полно опубликованы в четырех статьях в рецензируемых международных журналах. Работа также прошла апробацию на конференциях различного уровня.

Диссертационная работа безусловно производит положительное впечатление, однако возникает ряд вопросов и замечаний:

1. Непонятно, почему А.А. Попов проигнорировал публикацию Федоров П.П., Шубин Ю.В., Чернова Е.В. Фазовая диаграмма системы медь-палладий // ЖНХ. 2021. Т. 66. № 5 с. 794-797, в которой фазовая диаграмма системы медь-палладий дополнена до нулевой абсолютной температуры с учетом требований третьего закона термодинамики, и в которой, в частности, продемонстрирована высокая надежность полученных А.А. Поповым экспериментальных данных.
2. Применение методики экстраполяции фазовых равновесий до абсолютного нуля температуры к представленным в диссертации данным (рис. 54) по

фазовым равновесиям в системе никель – платина (см. прилагаемый рисунок) показывает, что для этой системы не удалось добиться равновесия для температур ниже 450 С. Соответствующие сплавы находились в неравновесном (замороженном состоянии). Особенно существенны ошибки в обозначении на диаграмме областей твердых растворов на основе компонентов. Имеются также мелкие неточности в прорисовке участков фазовых диаграмм в окрестностях точек эвтектоидов и дистектоидов (кривые начала и конца процессов превращения в точке максимумов должны иметь общие горизонтальные касательные).

3. Вызывает вопросы отсутствие третьего интерметаллида идеализированного состава CuPd_3 в системе медь палладий. Образование таких фаз типично при упорядочении бинарных твердых растворов *гцк*-структуры. Фундаментальные причины для отсутствия этой фазы неясны. Не является ли наблюдаемая картина следствием кинетических затруднений?

Указанные выше замечания и вопросы носят частный характер, не умаляют достоинств диссертационной работы и не снижают её значимости и общей положительной оценки.

Диссертационная работа А.А.Попова является законченным научно-квалификационным исследованием; оценка актуальности, новизны, значимости, объёма и достоверности работы полностью удовлетворяет требованиям ВАК РФ, предъявляемым к диссертациям на соискание учёной степени кандидата наук согласно пунктам 9–14 «Положения о присуждении ученых степеней», утвержденного Постановлением Правительства РФ от 24.09.2013 №842 в действующей редакции), паспорту специальности 1.4.4 – физическая химия в пунктах: п. 2 Экспериментальное определение термодинамических свойств веществ, расчет термодинамических функций простых и сложных систем, в том числе на основе методов статистической термодинамики, изучение термодинамики фазовых превращений и фазовых переходов, п. 11 Физико-химические основы процессов химической технологии и паспорту специальности 1.4.1 – неорганическая химия в пунктах: п. 1 Фундаментальные основы получения объектов исследования неорганической химии и материалов на их основе, п. 5 Взаимосвязь между составом, строением и свойствами неорганических соединений. Неорганические наноструктурированные материалы.

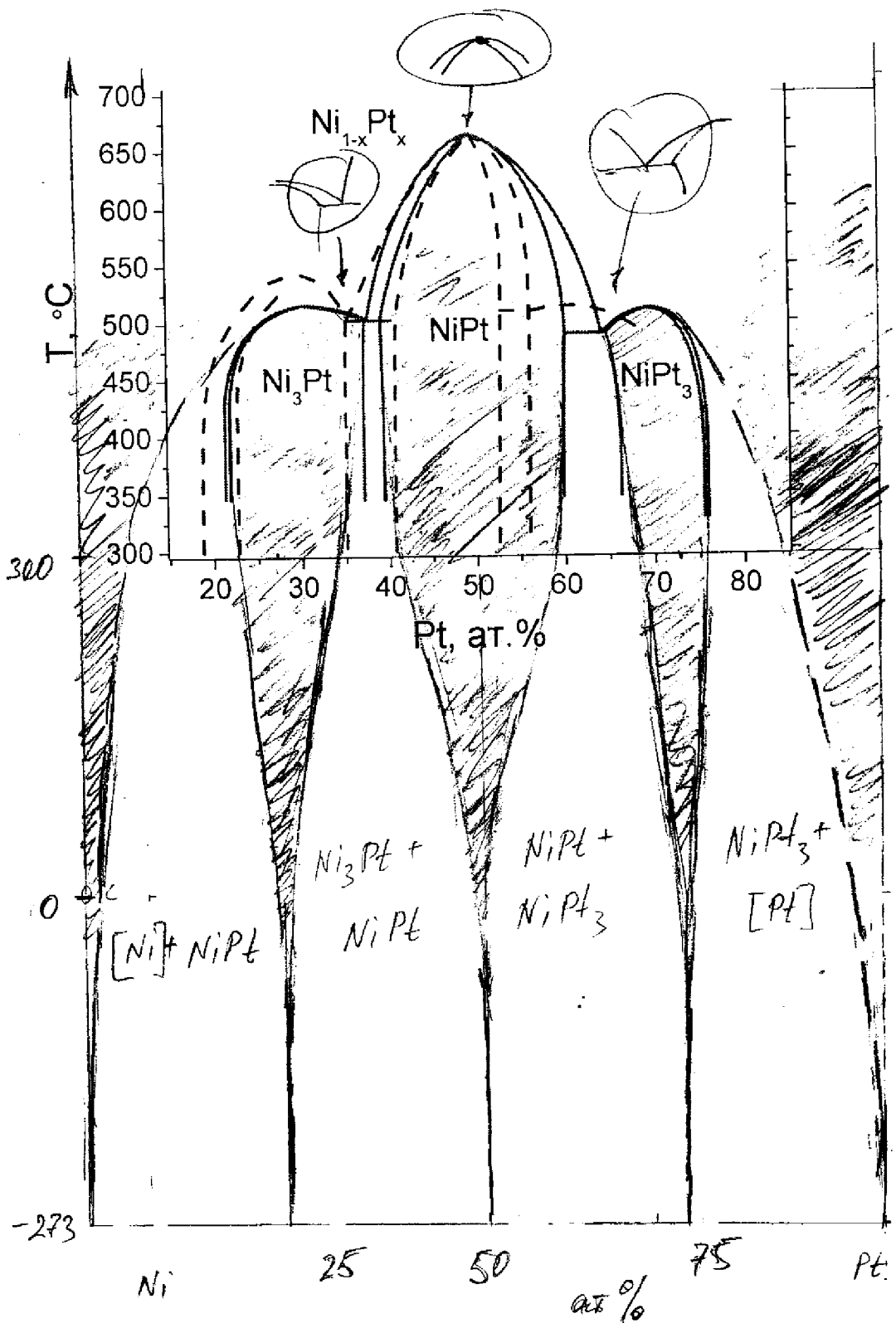


Рис. Низкотемпературные фазовые равновесия в системе никель-платина.

Работа полностью соответствует критериям, предъявляемым к диссертациям на соискание ученой степени кандидата химических наук в соответствии с пунктами 9-11, 13, 14 Положения о присуждении ученых степеней (утверждено Постановлением Правительства РФ от 24.09.2013 г. № 842 в действующей редакции) и требованиям ВАК, предъявляемым к диссертациям на соискание ученой степени кандидата химических наук. Высокая квалификация диссертанта не вызывает сомнений, а сам **Попов Антон Александрович** безусловно заслуживает присуждения ему учёной степени кандидата химических наук по специальности 1.4.4 – физическая химия и специальности 1.4.1 – неорганическая химия.

Согласен на включение моих персональных данных в аттестационное дело и их дальнейшую автоматизированную обработку.

Доктор химических наук, профессор,
главный научный сотрудник Лаборатории технологии наноматериалов для фотоники
ФГБУН Институт общей физики им. А.М. Прохорова РАН, г. Москва

Павел Павлович Федоров

20.01.2022

119991, Москва, ул. Вавилова, 38;

E-mail: ppfedorov@yandex.ru

Тел. +7 (499) 503- 8292

Подпись П.П. Федорова заверяю.

Заместитель директора Института общей физики им. А.М. Прохорова РАН

Д.ф.-м.н



В.В. Глушков