

ОТЗЫВ

на автореферат диссертации Попова Антона Александровича «Пористые наносплавы Co-Pt, Cu-Pd, Ni-Pt: синтез, исследование структурно-фазовых превращений, каталитические испытания», представленной на соискание ученой степени кандидата химических наук

Диссертационная работа Попова А.А. посвящена исследованию каталитических свойств упорядоченных сплавов на основе бинарных систем Co-Pt, Cu-Pd и Ni-Pt (некоторые из которых легированы, к примеру, CeO_2 или закреплены на углеродном носителе). Особенностью исследованных сплавов является их структура: диссертант получает их в виде наноразмерных частиц, связанных поликристаллическими перемычками. Полученный таким образом пористый материал с чрезвычайно развитой поверхностью назван в работе «наносплавом».

Диссертант Попов А.А. комплексно подошел к решению поставленной перед ним задачи: идеологически работа четко разбита на три части. Сначала – разработка методик синтеза наносплавов на основе трех указанных в заголовке бинарных систем; затем – изучение формирования в них атомно-упорядоченных структур различного типа в широком диапазоне концентраций; и, наконец, испытание каталитических свойств синтезированных пористых наносплавов с различающимся набором структур и фазовых составов. Поскольку эта работа представляет интерес для рецензента как с точки зрения описания новых подходов к синтезу сплавов, так и результатов изучения их структуры, диссертация была скачена и изучена. Поэтому представленный отзыв написан не только на основе текста автореферата, но и с учетом материала, изложенного в диссертации.

Ознакомление с авторефератом вызвало у рецензента некоторые вопросы, поэтому сначала был подробно изучен список процитированных в диссертации источников. Предчувствия не обманули рецензента: некоторых, в каком-то смысле знаковых публикаций по тематике диссертации, автором не приведено. Дело в том, что изучением структуры и свойств упорядоченных систем на основе палладия и платины активно занимались в 70-90-х годах прошлого столетия. Бинарные сплавы Cu-Pd, а также тройные сплавы на их основе вызывали интерес у приборостроителей как материал для создания высокопрочных и коррозионностойких проводников слабых электрических сигналов. Упорядоченные сплавы Co-Pt рассматривались в качестве новых магнитотвердых материалов. Система Ni-Pt привлекала как материал с сильной магнитной анизотропией. Поэтому в тот период было опубликовано достаточно много работ, о которых автор диссертации, вероятно, не знает. К примеру, Сюткиным Н.Н. и Телегиным А.Б. (ИФМ УрО РАН, Свердловск-Екатеринбург) было проведено подробное исследование структуры и свойств сплава Cu-40ат.%Pd на различных стадиях упорядочения; изучением сплавов с

более высоким содержанием палладия занимались Гельд П.В., Балина Е.А. и Сидоренко Ф.А. (из Уральского политехнического ин-та). По этому же направлению опубликованы интересные работы Shiraishi T. (Japan). Системе Cu-Pd вблизи эквипотенциального состава также были посвящены работы Клопотова А.А. (Томск). Рассмотрению сплавов вблизи стехиометрии Cu₃Pd посвящены работы Шашкова О.Д., Суханова В.Д. и Буйновой Л.Н. (ИФМ УрО РАН). Цитируемые до сих пор работы по системе Co-Pt были опубликованы Ермаковым А.Е. (ИФМ УрО РАН). Поскольку практические приложения этих сплавов представляли интерес для промышленных предприятий, системам Cu-Pd, Ni-Pt и Co-Pt были посвящены исследования сотрудников ЦЗЛ завода ЭкЗОЦМ, выполненные под руководством Куранова А.А. Все эти работы были в свое время опубликованы в журнале «Физика металлов и металловедение», после чего активный интерес к этим системам несколько угас.

Как это обычно бывает, через какое-то время, на новом витке развития науки и технологий, исследователи вновь обратились к изучению систем Cu-Pd, Ni-Pt и Co-Pt, но уже под несколько иным углом интересов. В настоящее время упорядоченные сплавы Cu-Pd рассматриваются в качестве мембранных материалов для извлечения водорода из газовых смесей; испытываются катализаторы на основе Co-Pt для нефтехимии; а на основе системы Ni-Pt делаются попытки разработать новые сплавы для авиатехники в качестве замены никелевым суперсплавам. Поэтому исследование, выполненное Поповым А.А., является своевременным и без сомнения актуальным.

Понятно, что в наш век цифровизации молодому человеку очень трудно найти в себе силы, чтобы разыскать не новую статью, выложенную в Интернете, а дойти до библиотеки, чтобы прочитать старую работу в твердой (бумажной) версии. Тем не менее, некоторые вопросы, рассмотрению которых диссертант уделил внимание в своей работе, вероятно, были бы сняты после ознакомления с этими (старыми, но не устаревшими) литературными источниками. Эта же претензия распространяется на идею о том, что в работе «Продемонстрирован синергетический эффект при сплавлении меди и палладия, который проявляется в виде повышенной активности сплава Cu-Pd... по сравнению с активностью индивидуальных металлов». Такая синергия продемонстрирована значительно раньше (см., к примеру, работы Бурханова Г.С.).

Далее. В Выводе 3а утверждается: «Установлено, что образование упорядоченной фазы CuPd протекает по механизму зарождения и роста». На самом деле, это было установлено Сюткиным Н.Н. и Телегиным А.Б. на основе электронно-микроскопических исследований ранних стадий упорядочения сплава Cu-40ат.%Pd и опубликовано в ФММ,

1982 г. Вероятно, будет правильнее, если диссертант дополнит эту фразу словами: «В исследованных наносплавах CuPd установлено, что...».

Продолжим. Как 1D-LPS, так и 2D-LPS структуры (в русскоязычной литературе: столбчатая и слоистая, соответственно) четко наблюдались Шашковым О.Д. и Сухановым В.Д. в просвечивающем электронном микроскопе при исследовании фольг, изготовленных из массивных образцов сплавов вблизи стехиометрии Cu_3Pd . Совсем недавно эти результаты были подтверждены Пушиным В.Г. и Гохфельдом Н.В. с использованием более современного оборудования. Поэтому странно читать в Выводах, что «Образование двумерной длиннопериодической структуры в равновесных условиях не зафиксировано». Из этой формулировки не совсем понятно: диссертант хочет сказать, что существующая фазовая диаграмма системы Cu-Pd нуждается в уточнении или что в исследованных им пористых наносплавах 2D-LPS не обнаружена? Хотелось бы надеяться, что автор склоняется ко второму варианту. Действительно, при получении наночастиц сплава по используемой в диссертации методике, на их формирование оказывает влияние множество факторов. На одно из них автор совершенно справедливо указывает: «Необходимо отметить, что при отжиге произошло значительное укрупнение частиц сплавов, что позволяет исключить влияние наноразмерных эффектов на равновесие». Действительно, при формировании наноразмерных структур могут происходить значительные изменения в кристаллическом строении различных материалов (характерный пример: в наноразмерном состоянии магний имеет не ГПУ, а ОЦК кристаллическую решетку). Однако, необходимо также учитывать эффекты, которые могут возникнуть из-за особенностей зарождения и роста исследуемых наночастиц. Рецензенту представляется, что рост наночастиц при соосаждении солей происходит преимущественно в одном направлении. Очевидно, что в этом случае образование одномерной длиннопериодической структуры (т.е. формирующейся вдоль направления роста частицы) является наиболее предпочтительным. Таким образом, диссертантом получены интересные результаты, но они могут быть весьма специфическими в силу выбранной методики синтеза и особенностей строения полученных наночастиц.

В целом, работа очень понравилась рецензенту. Она впечатляет большим количеством использованных методик и объемом полученных результатов. Более того, работа написана прекрасным русским языком, что в наш век СМС-ок, эмодзи и новояза совершенно не характерно для молодого человека: рецензент увидел только одну грамматическую ошибку и один повтор фразы. Однако, некоторые обороты, щедро разбросанные автором по тексту, заставляют остановиться на них более подробно.

К примеру, фраза «Образование интерметаллида Ni_3Pt с низкой степенью упорядочения 0.1-0.2...» показывает, что диссертант не видит различий между интерметаллидом и упорядоченным сплавом. На самом деле, различия есть: интерметаллид образуется сразу из расплава и имеет только высокую степень упорядочения атомов в кристаллической решетке. В свою очередь, упорядоченный сплав формируется из неупорядоченного твердого раствора и на начальном этапе может иметь низкую степень упорядочения (хотя это и не обязательно). Кроме того, область существования интерметаллида, как правило, составляет 1-2 ат.%. Как видно на построенных диссертантом фазовых диаграммах, области существования упорядоченных структур в исследованных им бинарных системах превышают 10 ат.%. Таким образом, все перечисленные выше характерные признаки говорят о том, что диссертантом были получены и изучены не интерметаллиды, а упорядоченные сплавы.

Кроме того, рецензенту совершенно не нравятся часто используемые диссертантом выражения «сверхструктурно-упорядоченные сплавы» и «сверхструктурно-упорядоченная решетка». Такое построение не встречается в русскоязычной литературе. Кроме того, нет подобного и в зарубежных статьях: или “ordered alloy” или “superlattice”. Если автор решил ввести в научный оборот новый термин, то вряд ли он удачный. Фраза «структурно-упорядоченный сплав» еще может быть принята: т.е. это – сплав, имеющий упорядоченную структуру. Однако, фразы «сверхструктурно-упорядоченный сплав» или «сверхструктурно-упорядоченная решетка» по мнению рецензента вообще не имеют смысла: слова, составляющие этот оборот, несут разную смысловую нагрузку. Действительно, вполне понятно, что «упорядоченный сплав» имеет упорядоченное расположение атомов в кристаллической решетке. В свою очередь, термин «сверхструктура» отсылает нас к результату влияния этого упорядоченного расположения атомов на картину РСА, где на фоне обычных, структурных рефлексов возникают дополнительные, сверхструктурные отражения. Т.е. без упорядочения атомов и сверхструктуры-то нет.

В конце своего отзыва рецензент немного покритикует Заключение. Из его 4 абзацев 2 посвящены не описанию полученных результатов, а перечислению запланированных на их основе исследований. Это вызывает удивление, поскольку объем проделанной работы огромен, диссертантом получено много интересных результатов, поэтому ему есть что написать и обобщить. Впрочем, с таким Заключением все же можно согласиться, если диссертант не хочет останавливаться на достигнутом, а уже планирует продолжение исследований на основе полученных результатов.

Фактически, диссертация Попова А.А. проведена на стыке химии и материаловедения. Такой подход резко повышает качество диссертации: большинство исследователей, как правило, сосредоточенно работают в очень узком направлении и не привлекают методики, отработанные в других областях наук. Однако, в данном случае автор сначала освоил химические методы синтеза пористых наносплавов, затем провел подробное изучение их структурно-фазового состава с использованием различных методов структурных исследований, и в завершение работы занялся химией катализа. Как итог, в рецензируемой научно-квалификационной работе решена задача по разработке методик синтеза пористых наносплавов Co-Pt, Cu-Pd и Ni-Pt в широкой области составов, что может быть использовано для разработки катализаторов с повышенной каталитической активностью в реакциях разложения углеводородов и низкотемпературного окисления CO. Результаты проведенной работы представляют интерес для широкого круга исследователей. Остается порадоваться, что в России (а, значит, и в мире тоже) появился еще один специалист в области изучения структуры и свойств интерметаллидов и упорядоченных сплавов.

Сделанные рецензентом замечания не носят принципиального характера и не снижают общей высокой оценки диссертационной работы.

Таким образом, диссертационная работа «Пористые наносплавы Co-Pt, Cu-Pd, Ni-Pt: синтез, исследование структурно-фазовых превращений, каталитические испытания» соответствует критериям, предъявляемым к диссертациям на соискание ученой степени в п.9 Положения о присуждении ученых степеней, а ее автор – Попов А.А. может претендовать на получение ученой степени кандидата химических наук по специальностям 1.4.4. Физическая химия и 1.4.1. Неорганическая химия.

Согласен на обработку персональных данных.

Волков Алексей Юрьевич,
доктор технических наук,
(специальность 01.04.07 – Физика конденсированного состояния)
главный научный сотрудник
зав. лабораторией прочности
ФГБУН Институт физики металлов имени М.Н. Михеева
Уральского отделения Российской академии наук.
620108, Екатеринбург, ул.С.Ковалевской 18,
Тел.: (343) 374-40-54.
volkov@imp.uran.ru,

