



УТВЕРЖДАЮ
И.О. Директора ФГБУН
ФИЦ ПХФ и МХ РАН
член-корр. РАН И.В. Ломоносов

ОТЗЫВ

ведущей организации на диссертацию Трусова Германа Валентиновича по теме: «Научные основы высокотемпературного синтеза наноструктурированных микросфер Ni из реакционных аэрозолей и создания высокопористых материалов путем искрового плазменного спекания микросфер», представленную на соискание ученой степени кандидата физико-математических наук по специальности 1.3.17 – «Химическая физика, горение и взрыв, физика экстремальных состояний вещества»

Общая характеристика работы

Диссертационная работа Трусова Г.В. посвящена разработке научных основ метода синтеза металлических микросфер никеля на основе комбинации горения растворов и пиролиза аэрозолей, а также созданию высокопористых металлических материалов на их основе. Полученные в ходе работы результаты представляют собой большой интерес, и имеют, как фундаментальное значение для понимания механизма структуро- и фазообразования металлического никеля в ходе синтеза, так и прикладное значение, а именно использование полученных высокопористых материалов в качестве защитных экранов от СВЧ излучения, катализаторов и теплоизоляторов.

Актуальность темы исследования

Наноструктурированные металлические порошки представляют большой интерес в связи с их потенциально широким спектром применений. Стремление создать уникальные порошки и материалы стимулирует создавать новые методы синтеза, характеризующиеся дешевизной исходных реагентов и материалов, быстротой и малостадийностью процессов их создания. Для удовлетворения данных потребностей был создан большой спектр методов их получения, однако поиск новых всё равно продолжается. Одними из популярных методов синтеза, которые и были выбраны в диссертационной работе являются метод пиролиза аэрозолей и метод горения растворов. Пиролиз аэрозолей в свою очередь характеризуется контролируемостью морфологии и структуры получаемых продуктов, а синтез горением растворов быстротой процесса превращений исходных реагентов в конечные кристаллические продукты и стабильностью их фазообразования. Помимо интереса в создании наноструктурированных порошков ведётся поиск способов создания различного рода материалов на их основе. Метод искрового плазменного спекания, который используется в диссертационной работе для создания высокопористых металлических материалов, является несомненно актуальным и перспективным методом консолидации порошков в связи с его рядом преимуществ: контроль микроструктуры и плотности материалов, выбор скорости нагрева и режима нагрева. Используемый при

этом прекурсор никеля и в дальнейшем микросферический порошок никеля, также отражает их высокую применимость в различных родах производств. Настоящая работа направлена на исследование нового метода получения наноструктурированных микросферических порошков путем комбинации пиролиза аэрозолей с синтезом горением растворов, и нового способа создания высокопористых материалов методом искрового плазменного спекания. В связи с вышеизложенным, актуальность диссертационной работы Трусова Германа Валентиновича, не вызывает сомнений.

Структура и основное содержание работы

Диссертация объемом 168 страниц состоит из введения, 5 глав, заключения и содержит 11 таблиц и 92 рисунка. Список литературы содержит 246 наименований работ отечественных и зарубежных авторов.

Во введении обоснована актуальность выбранной темы диссертации, сформулирована цель и задачи исследований, научная новизна и практическая значимость работы, изложены основные положения, выносимые на защиту.

В первой главе проведён анализ литературы, соответствующий тематике диссертационной работы. Литературный обзор включает в себя описание различных способов синтеза нанопорошков никеля. Достаточно подробно разобран и проанализирован метод горения растворов, который является составной частью предложенного диссертантом модифицированного метода синтеза микросферических порошков никеля. Приведены варианты практического использования высокопористых материалов на основе никеля. На основе анализа приведенных литературных данных сформулированы основные цели и задачи исследования.

Во второй главе приведены объекты исследования и их характеристики, описано оборудование, используемое в работе и методики проведения экспериментов, приведены методики исследования получаемых порошков и образцов материалов.

Третья глава посвящена разработке научных основ нового метода синтеза и подробному изучению закономерностей формирования микросфер никеля в трубчатом проточном реакторе. Исследовано влияние различных параметров синтеза – соотношения горючее/окислитель, концентрации реагентов, температуры и атмосферы газа-носителя на фазовый состав, размер кристаллитов, диаметр микросфер, образующихся в процессе горения реакционных аэрозолей. Установлены оптимальные синтетические параметры формирования металлических микросфер. Методом искрового плазменного спекания получены высокопористые материалы на основе микросфер никеля.

Четвертая глава посвящена всестороннему изучению механизма формирования полых микросфер. Было установлено образование промежуточного реакционного геля в виде микросфер при низкотемпературном режиме пиролиза. Методами дифференциальной сканирующей калориметрии и масс-спектропии исследован механизм разложения этого реакционного геля; с помощью динамической рентгенографии определена динамика образования кристаллических фаз продуктов реакции *in situ* в волне горения реакционного геля. Особый интерес представляют эксперименты по исследованию эволюции наноструктуры микросфер реакционного геля в процессе нагрева в колонне просвечивающего электронного микроскопа. На основании полученных экспериментальных результатов разработана новая макрокинетическая модель формирования полых микросфер никеля из микросфер реакционного геля. Также была

проведена оценка прочности микросфер никеля и предложен механизм образования высокопористых материалов в процессе консолидации микросфер методом искрового плазменного спекания.

Пятая глава посвящена исследованию возможностей практического использования синтезированных микросфер никеля и консолидированного из них высокопористого материала. Функциональные свойства порошков и материалов проверялись на способность поглощать электромагнитное излучение, конверсию и селективность разложения этанола, теплофизические свойства и механические характеристики.

Научная новизна

1. По результатам экспериментального исследования закономерностей формирования микрочастиц в трубчатом проточном реакторе впервые определено влияние соотношения горючее/окислитель, концентрации реагентов, температуры и атмосферы газа-носителя на фазовый состав, размер кристаллитов, диаметр микросфер, образующихся в процессе пиролиза и горения реакционных аэрозолей. Показано, в частности, что полые микросферы Ni с наноструктурированными оболочками формируются при температуре выше 500°C и соотношении горючее/окислитель ≥ 2 в инертной атмосфере (Ar, N₂).

2. Впервые исследованы микроструктура и атомно-кристаллическая структура реакционного геля, образующегося из водного раствора нитрата никеля и глицина. Показано, что вначале образуется гель с аморфной структурой, который при термообработке или длительной сушке постепенно кристаллизуется, формируя новый энергетический материал.

3. Исследован механизм пиролиза реакционного геля методами ДСК и МС; с помощью динамической рентгенографии определена динамика образования кристаллических фаз продуктов реакции *in situ* в волне горения частиц реакционного геля. На основании полученных результатов разработана новая макрокинетическая модель формирования полых микросфер из частиц геля.

4. Впервые с помощью искрового плазменного спекания без нагрузки полых никелевых микросфер получены материалы с пористостью до 92% и установлен механизм формирования высокопористых структур в данных системах, заключающийся в одновременном уменьшении пористости стенки микросферы (спекание наночастиц), уменьшении диаметров микросфер (с увеличением толщины их стенок) и образовании шеек между микросферами.

5. Установлено, что полые металлические микросферы никеля после пропускания электромагнитного СВЧ-излучения обладают магнитными потерями в пределах диапазона 1-15 ГГц с максимумом магнитных потерь расположенным на частоте 4 ГГц, отнесённому к ферромагнитному резонансу в магнитных оболочках, сравнимому по поведению с тонкими плёнками с учётом влияния сферической геометрии, что позволяет их считать перспективным материалом для экранирования электромагнитного излучения;

6. Выявлен механизм разрушения спечённых пористых образцов в процессе одноосного сжатия, заключающийся в прохождении линии излома по зонам контакта микросфер в случае высокопористых материалов пористостью $\geq 88\%$ и по серединам микросфер при пористости в интервале 53% – 88%. Впервые определена прочность на сжатие отдельных микросфер методом наномеханического тестирования с одновременным наблюдением в просвечивающем электронном микроскопе; результаты

показали, что модуль упругости и предел прочности отдельной микросферы выше, чем у спеченного высокопористого материала.

7. Установлено, что температуропроводность высокопористого материала на основе полых микросфер никеля составляет 4.2 мм²/с, что в 5 раз ниже, чем температуропроводность беспористого никеля (22 мм²/с), а теплопроводность примерно в 70 раз ниже теплопроводности беспористого никеля (89.8 Вт/(м*К)), что указывает на возможность создания данным методом металлических теплоизолирующих материалов.

Практическая значимость

1. Полученные данные о закономерностях и механизмах горения реакционных гелей и аэрозолей, образующих твердые продукты, вносят вклад в теоретические основы физики и химии горения водных растворов, содержащих органическое горючее и неорганический окислитель.

2. Исследования микроструктуры и атомно-кристаллической структуры реакционных гелей, показывающие формирование новых аморфных и кристаллических энергетических материалов, позволяет по-новому взглянуть на механизмы физико-химических превращений, происходящих в процессе синтеза широкого круга материалов методами горения растворов и гелей.

3. Разработанный и запатентованный модифицированный одностадийный метод синтеза полых металлических микросфер никеля Ni комбинацией методов горения растворов и пиролиза аэрозолей имеет практическое значение для изготовления защитных экранов от СВЧ излучения в диапазоне 1-15 ГГц, катализаторов с высокой активностью, селективностью и стабильностью, что позволяет рекомендовать их для промышленного использования, в том числе замены дорогостоящих импортных катализаторов.

4. Разработанный и запатентованный новый способ создания материала пористостью до 92%, на основе полых микросфер никеля, консолидированных методом искрового плазменного спекания может быть использован для создания легких и прочных материалов и изделий (модуль Юнга 0.4 ГПа при пористости 92% и удельном весе 0.7 г/см³ и др.), обладающих хорошими теплоизолирующими свойствами (в 70 раз ниже теплопроводности беспористого никеля) при нормальной и повышенной температуре.

Достоверность результатов

Достоверность полученных в работе результатов обеспечивается использованием современного комплекса научно-лабораторного оборудования, современных физико-химических методов анализа и высоким теоретическим уровнем исследований с сопоставлением экспериментальных результатов с данными других отечественных и зарубежных авторов. Достоверность полученных результатов подтверждается публикациями в высокорейтинговых научных журналах, а также двумя патентами на способ получения полых наноструктурированных микросфер металлов и высокопористых материалов на их основе.

Замечания по диссертационной работе

- 1) Целесообразно провести оценку возможности масштабирования разработанных методов для применения в промышленных масштабах.

- 2) В работе, в качестве органического горючего, использовался только глицин. С чем это связано? Можно ли использовать другое горючее или с ним не получится желаемый результат?
- 3) Применимы ли разработанные методы для получения микросфер из других металлов и их соединений?

Сделанные замечания не меняют общей научной значимости работы и практической полезности полученных результатов, а являются рекомендательными.

Общая оценка диссертационной работы

Диссертация Трусова Германа Валентиновича представляет собой законченную научно-исследовательскую работу, выполненную на высоком научном и методичном уровне, а указанные замечания не снижают её ценности и значимости. Выводы по результатам работы обоснованы и аргументированы, автореферат полностью отражает содержание диссертации. Материалы диссертационной работы опубликованы в виде 3 статей в реферируемых научных журналах, входящих в Перечень ВАК и баз данных Web of Science и Scopus, 19 тезисов в сборниках трудов конференций, получено 2 патента РФ.

Диссертация Трусова Г.В. является научно-квалифицированной работой и содержит новые научные знания. По объему и оригинальности полученных результатов, научной и практической значимости, актуальности, научной новизне, диссертационная работа «Научные основы высокотемпературного синтеза наноструктурированных микросфер Ni из реакционных аэрозолей и создания высокопористых материалов путем искрового плазменного спекания микросфер» соответствует пункту 9 Положения о присуждении ученых степеней ВАК РФ, предъявляемым к диссертации на соискание ученой степени кандидата физико-математических наук по специальности 1.3.17 – «Химическая физика, горение и взрыв, физика экстремальных состояний вещества», а ее автор, Трусов Герман Валентинович, заслуживает присуждения ученой степени кандидата физико-математических наук.

Отзыв составлен по результатам обсуждения диссертационной работы Трусова Г.В. на заседании Секции №1 Ученого Совета ФИЦ проблем химической физики и медицинской химии Российской академии наук (протокол № 3 от 03 марта 2023 года).


ФИЦ ПХФ и МХ РАН

142432 Черноголовка, пр. академика Осипьяна, д.1

Тел.: +7(49652) 2-44-74 e-mail: office@icp.ac.ru

Ведущий научный сотрудник

ФИЦ ПХФ и МХ РАН, д.ф.-м.н. Салганский Евгений Александрович


06.06.2023

Секретарь Секции №1 УС ФИЦ ПХФ и МХ РАН

к.х.н. Смирнов Владимир Станиславович




06.06.2023

Подписи Е.А. Салганского и В.С. Смирнова удостоверяю

Ученый секретарь ФИЦ ПХФ и МХ РАН, д.х.н. Б.Л. Психа

