

«УТВЕРЖДАЮ»
Директор ФГБУН Институт общей
и неорганической химии им. Н.С.Курнакова
Российской Академии Наук
Чл. корр РАН, д.х.н., профессор В.К. Иванов

«26» *Июль* 2021 г.

ОТЗЫВ

ведущей организации на диссертационную работу Казаряна Тиграна Месроповича «Синтез, структура и свойства нанокompозитов FeCoNi/C на основе полимеров», представленной на соискание ученой степени кандидата технических наук по специальности 05.27.06 – «Технология и оборудование для производства полупроводников, материалов и приборов электронной техники»

Актуальность работы

Переход к нанометровому диапазону способствует исследованию новых физических и химических свойств в сравнении с аналогичными материалами в макромасштабе, благодаря чему возможно расширить спектр и возможности применения нанокompозитов в областях информационных технологий, медицины, катализа, материаловедения. Поскольку химическая активность наночастиц высока и приводит к окислению на воздухе, для стабилизации частиц и уменьшению взаимодействия между собой требуется использование стабилизирующей среды, в качестве которой, как правило, используются либо поверхностно активные вещества, либо различного рода оболочки (из благородных металлов, полимеров, оксидов, углерода). Наночастицы можно стабилизировать на различных носителях или в матрицах, в частности – углеродных.

Исследования наноструктурированных композиционных магнитных материалов, способных поглощать сверхвысокие электромагнитные излучения, открывают широкие перспективы для развития прикладных сфер науки, таких как, радиолокация, радиоэлектроника и радиопоглощающие покрытия, в том числе и для спецтехники.

С одной стороны наноразмерные частицы металлов и сплавов обладают более выраженными свойствами по сравнению с ферритами. С другой стороны, углеродное покрытие способствует улучшению поглощения электромагнитных волн наночастицами, благодаря эффектам диэлектрических и магнитных потерь. Взаимодействие между магнитными наночастицами и матрицей зависят от типа, структуры и состава матрицы, определяет величину дипольных взаимодействий между компонентами композита, и также влияют на радиопоглощающие свойства.

В связи с вышеперечисленным, тема представленной диссертационной работы, в которой предлагается подход и представлены основы технологии синтеза наночастиц сплава FeCoNi в составе металлоуглеродных нанокомпозитов на основе различных полимеров, получаемых методом ИК-пиролиза, является весьма актуальной. Разработанный подход в перспективе позволяет получать новые материалы с улучшенными функциональными свойствами.

Новизна результатов исследования, выводов и рекомендаций.

Научная новизна заключается в обоснованности способа синтеза нанокомпозитов FeCoNi/C на основе нитратов металлов, полиакрилонитрила или поливинилового спирта под действием ИК-нагрева. При этом проводится сравнение результатов для того или иного типа полимера, преимущества и недостатки их использования для синтеза нанокомпозитов.

В работе впервые представлено исследование процесса формирования наночастиц в системе из трех металлов в насыщенной углеродной среде, при этом проводятся сравнительные исследования с использованием различных полимеров в качестве прекурсоров, что ранее в литературе не рассматривалось.

Предложен и обоснован механизм образования трехкомпонентных наночастиц FeCoNi в составе нанокомпозитов при ИК – нагреве прекурсоров.

Результаты исследований, включающие особенности протекания процесса пиролиза прекурсоров на основе полиакрилонитрила или поливинилового спирта и нитратов металлов при ИК-нагреве, необходимые для определения температурных режимов процессов получения нанокомпозитов; влияние типа полимеров, температуры ИК-нагрева, процентного соотношения металлов на структуру, состав нанокомпозитов и размер наночастиц, магнитные, электромагнитные и радиопоглощающие свойства нанокомпозитов являются новыми. Выводы и рекомендации обоснованы. Научная новизна сформулирована корректно и в значительной степени отражает результаты проведенных исследований.

Практическая значимость и реализация полученных результатов.

Полученные соискателем результаты диссертационной работы заключаются в разработке основ технологии синтеза нанокомпозитов FeCoNi/C на основе полиакрилонитрила или поливинилового спирта, с использованием гексагидратов нитратов металлов, при помощи ИК-нагрева, что подтверждено зарегистрированным ноу-хау № 3-219-2021.

Проведена апробация полученных нанокомпозитов в АО «НПП Алмаз» в качестве локального поглотителя СВЧ-мощности малогабаритного клистрона сантиметрового диапазона длин волн. Было показано положительное влияние от использования

нанокомпозитов FeCoNi/C для эффективного функционирования устройств СВЧ-электроники. Использование нанокомпозитов как в порошковом виде, так и с пластичными связующими материалами позволило более чем в 2 раза сократить производственные затраты на изготовление экспериментальных образцов поглотителей и уменьшить время, необходимое для проведения экспериментальных работ.

Таким образом, применение нанокомпозитов FeCoNi/C позволяет создавать радиопоглощающие устройства различного назначения, обеспечивающих затухание электромагнитных волн от 1 до 60 дБ в сантиметровом и миллиметровом диапазонах длин волн, в зависимости от поставленных задач. Что подтверждает практическую значимость выполненной научно-исследовательской работы.

Обоснованность и достоверность научных положений, выводов и рекомендаций диссертационной работы не вызывают сомнений, так как они базируются на представленном объеме экспериментальных данных, применением современных методов исследований, подтверждены расчетами, согласованы с литературными данными, обеспечиваются возможностью воспроизводимости результатов экспериментов, а также практической апробацией, что подтверждается актом использования. Результаты работы могут быть рекомендованы к широкому применению при создании эффективных радиопоглощающих материалов для защиты оборудования и человека от вредных техногенных СВЧ-излучений, для создания безэховых камер, защиты информационных каналов от съема информации. Кроме того, полученные в диссертационной работе результаты имеют важное фундаментальное значение для развития науки РФ.

Оценка содержания диссертации. Диссертация содержит введение, 4 главы, заключение, список использованных литературных источников, приложение. Работа содержит 42 рисунка и 12 таблиц. Список используемой литературы включает 107 наименований. Общий объем диссертации составляет 122 страницы. Во введении сформулирована актуальность работы, ее цель, основные научные положения, новизна и практическая значимость результатов исследования, обоснованность и достоверность научных положений, выводов и рекомендаций.

Первая глава посвящена анализу современного состояния способов синтеза наночастиц и нанокомпозитов, влияния используемых для синтеза компонентов на состав нанокомпозитов, размер наночастиц, а также влияния условий синтеза на структурные характеристики и свойства получаемых материалов. В целом обзор составлен грамотно, с использованием современных литературных источников, позволяет оценить актуальность выбранной темы исследования.

Во второй главе приведены описания исходных материалов, представлена методика

синтеза нанокompозитов с использованием различных по структуре и свойствам полимеров (полиакрилонитрил, поливиниловый спирт). Показаны преимущества и недостатки использования того или иного полимера, что важно при разработке технологии. Представлены методики и результаты исследования физико-химических процессов, протекающих в прекурсорах при ИК-нагреве до температуры получения нанокompозитов. Рассмотрены особенности протекания процессов термических превращений в прекурсорах при ИК-нагреве, что также является важным для установления влияния типа полимера на процесс формирования как нанокompозитов, так и пути формирования наночастиц тройного сплава FeCoNi. На основе результатов комплексных исследований методами ТГА и ДСК прекурсоров нанокompозитов выбраны и обоснованы оптимальные режимы ИК-термообработки прекурсоров на основе ПАН или ПВС для достижения воспроизводимых результатов. Результаты исследований в сопоставлении с литературными данными позволили предложить механизм восстановления металлов и формирования наночастиц. Подобные исследования для представленных в работе прекурсоров не встречаются в литературе, что обеспечивает научную новизну.

В третьей главе представлены исследования влияния условий синтеза нанокompозитов и исходного соотношения металлов на структуру и состав нанокompозитов, размер и состав наночастиц. Показана возможность влиять на характеристики полученных материалов варьированием условий синтеза нанокompозитов, т.е. показана возможность управления структурными характеристиками материалов за счет технологических факторов. Установлены условия формирования нанокompозитов с наночастицами тройного сплава FeCoNi с только ГЦК или только ОЦК типом кристаллической решетки. Показано влияние типа полимера, относительного содержания никеля и железа на структуру и состав металлических наночастиц. Использован комплексный подход к исследованиям, в котором данные РФА дополнены результатами ПЭМ, КР-спектроскопии и анализом химического состава нанокompозитов. Приводится значительный объем экспериментальных данных исследований. При этом, что ценно, приводится сравнительный анализ структурных характеристик нанокompозитов полученных на основе разных полимеров (ПАН, ПВС). Результаты также являются новыми и в литературе не встречаются.

В четвертой главе представлены результаты исследования влияния условий синтеза на магнитные свойства, комплексные диэлектрическую и магнитную проницаемости и радиопоглощающие свойства нанокompозитов FeCoNi/C на основе ПАН или ПВС. Показано влияние таких факторов как температура синтеза, относительное содержание Fe и Ni, типа полимера на вышеуказанные характеристики. Также как и в предыдущей главе,

приводится значительный объем экспериментальных данных. Проведено сопоставление магнитных, электромагнитных и радиопоглощающих свойств нанокompозитов со структурными характеристиками и составом, которые определяются технологическими факторами процесса синтеза, что позволило выявить наиболее существенные из них с точки зрения влияния на свойства полученных наноматериалов. Стоит отметить, что такой подход, т.е. сопоставление технологических факторов процесса синтеза, структуры состава полученных материалов и результирующих свойств, важен для разработки технологии синтеза нанокompозитов FeCoNi/C с управляемыми свойствами.

Помимо изучения свойств, показаны области применения полученных материалов в сфере создания радиопоглощающих материалов СВЧ-диапазона и проведена апробация нанокompозитов в реальных устройствах СВЧ-электроники. Составлены рекомендации по применению полученных нанокompозитов.

В целом работа написана ясным технически грамотным языком, хорошо структурирована, отличается логикой изложения и четкой взаимосвязью отдельных частей.

Основные положения работы, полученные результаты и выводы достаточно полно отражены в 3-х печатных статьях в рецензируемых журналах, входящих в список ВАК по специальности, и одновременно, в виде переводных версий, в системе WoS и Scopus. Работа апробирована на конференции «Современные инструментальные системы, информационные технологии и инновации (МТО-49)». Содержание автореферата полностью соответствует основным положениям диссертации.

Замечания по диссертационной работе:

- литературный обзор недостаточно структурирован, что затрудняет возможность д оценки актуальности и новизны;

- во второй главе нет привязки литературным данным с температурах и механизме разложения нитратов металлов, использованных в работе, поэтому трудно отнести эти данные в качестве новых достижени данной работы;

- отсутствуют объяснения, почему для нанокompозитов на основе ПАН при составе 50:40:10 формируется две металлические фазы с разным типом кристаллической решетки, а при использовании ПВС – только одна ОЦК-фаза твердого раствора при том же составе металлов;

- распределение наночастицметаллов по размерам представлено для нанокompозитов на основе ПАН и только для эквиатомного состава, такое распределение важно и для ПВС ;

- в диссертации не рассмотрены механизмы поглощения синтезированных ;

нанокомпозитов в диапазонах менее 3 и более 12 ГГц, что сужает возможности их использования в устройствах радиопоглощения;

- мало уделено внимание климатической стабильности свойств, синтезированных нанокомпозитов;

- использовать в качестве синонимов термины «сплав» и «твердый раствор», не корректно;

- присутствуют опечатки в тексте и в списке литературы.

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

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Диссертационное исследование Казаряна Тиграна Месроповича представляет собой завершенную научно-исследовательскую работу, выполненную на актуальную тему. Представленные в работе результаты исследования достоверны, выводы и рекомендации обоснованы. Работа выполнена на высоком теоретическом, экспериментальном и аналитическом уровне. Содержание автореферата и представленные авторские публикации отражают содержание диссертационной работы.

Диссертационная работа соответствует требованиям Положения о порядке присуждения ученых степеней в НИТУ «МИСиС», которые предъявляются к диссертациям на соискание ученой степени кандидата технических наук.

Автор диссертационной работы – Казарян Тигран Месропович, заслуживает присуждения искомой ученой степени по соответствующей специальности за разработку основ технологии синтеза, исследование новых композиционных наноматериалов и внесение вклада в развитие науки РФ.

Отзыв подготовлен

Главным научным сотрудником ИОНХ РАН,
д.х.н., профессор

С.Ф. Маренкин

Отзыв заслушан и обсужден на Секции неорганического материаловедения Ученого совета ИОНХ РАН заседание от «26» нояб 2021 г., протокол № 1.

Подпись руки
УДОСТОВЕРЯЮ
Зав. протокольным
отд. ИОНХ РАН