



Институт механики
сплошных сред
Уральского отделения
Российской академии наук
филиал
Федерального государственного
бюджетного учреждения науки
Пермского федерального
исследовательского центра
(ИМСС УрО РАН)

614013, г. Пермь, ул. Академика. Королёва, 1
Тел.: (342) 237-84-61, факс: (342) 237-84-87
E-mail: mvp@icmm.ru

29.08.2017 № 17400/01-М170

УТВЕРЖДАЮ
Директор ИМСС УрО РАН
академик


Матвеевко Валерий Павлович

29 августа 2017 г.

Отзыв ведущей организации о диссертации

Ярославцева Романа Николаевича

«Получение, структура, статические и динамические магнитные свойства наночастиц ферригидрита и их модификация термоотжигом, легированием и ультразвуковой обработкой»

по специальностям:

05.16.06 – порошковая металлургия и композиционные материалы

01.04.11 – физика магнитных явлений

представленной на соискание учёной степени кандидата технических наук

Актуальность работы

Использование наночастиц на основе железа – активно развивающееся плодотворное направление с многочисленными выходами в технологии: химический катализ, порошковую металлургию, электромагнитную защиту, биомедицину. Во всех этих случаях важнейшими целевыми характеристиками железосодержащих дисперсий являются свойства поверхности наночастиц – её удельная величина, химический состав, сорбционная способность и т.д.

Неотъемлемой, можно сказать – универсальной, особенностью железо-окисных нанодисперсий является магнетизм составляющих их частиц. Действительно, хотя большинство оксидов, гидроксидов и оксигидроксидов железа представляют собой антиферромагнетики, ввиду малости каждой наночастицы (в ней счётное количество спинов) компенсация магнитных моментов подрешёток оказывается неполной, вследствие чего частица приобретает заметный постоянный магнитный момент. В результате, получается уникальный материал. Во-первых, такая система достаточно сильно взаимодействует с приложенными магнитными полями умеренной величины, во-вторых, это взаимодействие определяется «смесью» кристаллографического антиферромагнетизма (наследуемого от массивного материала) и

нескомпенсированного ферромагнетизма, присущего именно наночастицам. Очень важную роль в таких объектах приобретает обменное взаимодействие между антиферромагнитной сердцевиной и дефектной поверхностью, обуславливающей спонтанную намагниченность.

Диссертационная работа Р. Н. Ярославцева посвящена получению, изучению структуры и свойств наночастиц одного из самых интересных соединений железа с кислородом – ферригидрита. Этот гидроксид широко распространён в природе, в том числе, входит в состав живых организмов (ферритин). С другой стороны, он может быть в больших количествах синтезирован искусственно. Используя ферригидрит в качестве исходного материала, автор показывает, каковы возможности и последствия модификации таких нанопорошков путём термоотжига, легирования и ультразвуковой обработки.

Задачи, решённые в диссертации, можно, хотя и условно, разделить на три класса: технологические, научные и технические, которые логично увязаны между собой. Технологическая сторона – это разработка способа получения порошков ферригидрита, легированных кобальтом. Содержанием научной задачи является установление причин и механизмов, ответственных за кардинальное изменение магнитных свойств порошков после их легирования и отжига. Техническая задача заключалась в поиске способа приготовления водных золь на основе синтезированных порошков ферригидрита. Такие взвеси могут иметь различное применение и, вероятно, первоначальная цель автора была проста: создать надёжную методику получения продукта с заданными свойствами: дисперсным составом, концентрацией и пр. Однако, как оказалось, достижение желаемого результата (гомогенизация взвеси) сопровождается комплексом сонохимических явлений: в определённых условиях из нанодисперсного ферригидрита восстанавливается металлическое ОЦК железо. Таким образом, на ферригидрите продемонстрирована возможность осуществления экологически чистой металлургической технологии: обогащение оксидной нанодисперсии чистым металлом с помощью кавитации.

С учётом изложенного выше, актуальность работы Р. Н. Ярославцева по обеим из заявленных в диссертации специальностям не вызывает сомнений.

Достоверность и обоснованность результатов исследования обеспечивается использованием целого ряда апробированных методик для структурной аттестации и магнитных измерений. Объяснение полученных результатов в части магнитной спектроскопии наночастиц основано на стандартных моделях ансамблей невзаимодействующих суперпарамагнитных наночастиц, а также на развитой Ю.Л. Райхером с сотрудниками (ИМСС УрО РАН) теории ферромагнитного резонанса в таких системах.

Содержание диссертации

Диссертация состоит из Введения, пяти глав, Заключение, Приложения и списка цитируемой литературы; она включает 104 страницы текста, 34 рисунка, 16 таблиц. Библиографический список содержит 149 наименований.

Во Введении кратко обоснована актуальность выбранной тематики, сформулированы цели исследования и сформулированы задачи, решение которых необходимо для выполнения работы; показаны научная новизна и практическая значимость проведённых исследований, а также перечислены основные положения, выносимые на защиту.

Глава I содержит сводку и достаточно подробный анализ литературных данных по исследованию магнитных наночастиц. Рассмотрены свойства наночастиц, в первую очередь, поверхностные и магнитные, а также дан обзор методов синтеза железо-оксидных нанодисперсий.

Глава II посвящена представлению используемых в работе методов получения наночастиц – биогенный (бактериологический) и лабораторный (химический). Охарактеризованы экспериментальные методы изучения структурных и магнитных параметров наночастиц (мёссбауровская спектроскопия, магнитометрия, ферромагнитный резонанс). Приведены параметры ультразвуковой обработки суспензий наночастиц и описано приготовления золя на основе биогенных частиц ферригидрита.

В Главе III выполнено исследование магнитных свойств наночастиц биогенного ферригидрита, прошедших низкотемпературный отжиг в течение различного времени. На основе магнитных измерений, а также с помощью электронной микроскопии установлено, что термообработка вызывает агломерацию наночастиц, что позволяет контролируемо увеличивать размер зёрен дисперсии. Показано, что с ростом размера (объёма) частиц монотонно возрастают температура суперпарамагнитной блокировки, величина коэрцитивной силы (при 4.2 К), характерное пороговое поле раскрытия петли магнитного гистерезиса.

Глава IV содержит результаты сравнительного исследования нанопорошков синтетического чистого ферригидрита и ферригидрита, легированного кобальтом. Измерения проведены методами мёссбауровской спектроскопии, просвечивающей электронной микроскопии, магнитометрии и ферромагнитного резонанса. Построены кривые намагничивания, найдены значения магнитной анизотропии порошков ферригидрита. Методом химического осаждения изготовлены суперпарамагнитные нанопорошки чистого ферригидрита и ферригидрита легированного кобальтом. Исследован ферромагнитный резонанс (ФМР) в Q-полосе, получены температурные зависимости резонансного поля и ширины линии поглощения. Показано, что легирование наноферригидрита кобальтом приводит к формированию поверхностной вращательной анизотропии, что выражается в заметном смещении поля ФМР.

В Главе V методом мессбауровской спектроскопии, исследовано влияние ультразвуковой обработки в режиме кавитации на свойства наночастиц ферригидрита. Установлено, что воздействие ультразвуковой кавитации на наночастицы ферригидрита приводит к частичному восстановлению железа до металлического состояния. Показано, что процесс восстановления идёт только в присутствии органической составляющей.

В Заключении сформулированы основные выводы диссертационной работы, а в приложении описаны процедуры приготовления золь на основе порошков ферригидрита, полученных химическим способом.

Научная новизна полученных результатов заключается в следующем:

Впервые изучено влияние легирования порошков ферригидрита атомами кобальта. Показано что при таком легировании кардинально меняется состояние поверхности наночастиц, а именно: в них формируется поверхностная вращательная анизотропия. Исследовано влияние низкотемпературного отжига на магнитные свойства наночастиц ферригидрита. Установлено, что вызванная отжигом агломерация частиц приводит к увеличению температуры суперпарамагнитной блокировки и коэрцитивного поля. Продемонстрировано, что ультразвуковая кавитационная обработка наночастиц ферригидрита в жидкой среде в присутствии органической составляющей приводит к частичному восстановлению железа до металлического состояния и приведены количественные характеристики обогащения системы металлом.

Практическая значимость работы состоит в том, что:

- 1) разработана методика получения наночастиц ферригидрита легированных кобальтом;
- 2) предложен способ получения устойчивых водных золь на основе химически полученных порошков ферригидрита, с использованием в качестве поверхностно-активного вещества полисахарида арабиногалактана;
- 3) показана возможность восстанавливать металлическое железо из нанодисперсий ферригидрита сонохимическим путём, что может служить обоснованием альтернативной металлургической технологии: восстановление железа из ферригидрита (как биогенного, так и искусственного) с помощью кавитации.

Соответствие паспорту специальности

Диссертация Р. Н. Ярославцева посвящена синтезу нанопорошков ферригидрита, исследованию их магнитных свойств, а также модификации этих свойств посредством термоотжига, легирования и ультразвуковой обработки. В работе, с одной стороны, представлен обширный ряд исследований фундаментальных магнитных свойств нанопорошков одного из распространённых окислов железа, свойства которого в пока мало изучены даже в беспримесном виде и, тем более, при легировании атомами другого переходного металла. Получен ряд новых результатов, касающихся поверхностного магнетизма наночастиц.

С другой стороны, в работе показано, что определённым образом приготовленные нанопорошки ферригидрита являются перспективным сырьём для восстановления при помощи кавитации (в присутствии органических добавок) чистого железа из его оксида. То есть, экспериментально обоснована возможность осуществления металлургического процесса путём сонохимической обработки оксидного нанопорошка взвешенного в растворе, содержащем органические добавки.

Из указанных обстоятельств вытекает, что работа Р. Н. Ярославцева находится на стыке двух специальностей, одна из которых: «05.16.06 – порошковая металлургия

и композиционные материалы», а другая: «01.04.11 – физика магнитных явлений» При этом основная часть работы может быть охарактеризована как «область перекрытия» названных направлений.

Рецензируемая работа не свободна от отдельных недостатков.

1. Автор, при анализе кривых намагничивания $M(H)$ использовал общепринятый подход для систем невзаимодействующих наночастиц. Распределение магнитного момента частиц описывалось логнормальным распределением, см. формулу (17). В данной формуле имеется некоторая величина n (она, определённо, размерная), которая никак не обсуждается в тексте.
2. Выполненные измерения показали, что антиферромагнитная восприимчивость ферригидрита, полученного химическим путём, в два раза превышает соответствующую величину для биогенного ферригидрита. При этом размеры химически полученных частиц превышают размеры частиц бактериального происхождения. В диссертации отсутствует обсуждение данного результата.
3. Согласно ИК-спектрам приведённым в работе, оболочка биогенных наночастиц состоит из белков и полисахаридов. Ультразвуковая обработка этих наночастиц приводит к восстановлению до металлического состояния. Целенаправленный эксперимент с белком альбумином также регистрирует восстановление. В диссертации отсутствует обсуждение результатов ультразвукового воздействия на синтетические наночастицы в растворе арабиногалактана. Однако в приложении сообщается о приготовлении золя на основе арабиногалактана. Какие конкретно органические соединения ответственны за процесс восстановления в биогенных наночастицах, остаётся неизвестным.
4. Изложение материала в главе V выполнено не лучшим образом. Главный недостаток здесь – nepозволительная краткость изложения. Дело в следующем. Результаты гамма-резонансной спектроскопии по каждой серии образцов представлены в виде (а) спектральных линий и (б) соответствующих им таблиц. В качественном отношении спектры достаточно информативны: видно, что амплитуды секстетов сопоставляемых образцов отличаются: усиление линий секстета, очевидно, означает обогащение системы металлической компонентой. Таблица же, видимо, содержит данные, позволяющие оценить эффект обогащения количественно. Однако нигде в диссертации нет внятного «рецепта» пересчёта содержимого таблицы в величины, выражающие рост содержания металла. Сам автор, скорее всего знает, как получать нужные величины: он указывает их в тексте. Но эти сведения приходится принимать на веру, поскольку без нужных формул проверить результаты невозможно; а этих формул нет ни в методической главе II, ни в содержательной главе V.
5. Замечания по оформлению работы:
 - в автореферате на рисунке 4 не обозначены части рисунка;
 - в диссертации и в автореферате в разных местах в качестве разделителя десятичной и целой части используются и запятые и точки;
 - в диссертации используются размерности в различных системах единиц измерения (СГС и СИ), как такое возможно?

Стилистические шероховатости также присутствуют, правда, не в такой мере, чтобы на них специально заострять внимание.

Итоговое заключение

Сделанные выше критические замечания не влияют на общую оценку работы. Диссертация Р. Н. Ярославцева в целом является научно-квалификационной работой достаточно высокого уровня, имеющей как научную ценность, так и содержащей практически значимые выводы. В работе имеется внутреннее единство, решённые задачи расширяют и дополняют нанотехнологические аспекты порошковой металлургии и материаловедения магнитных композитов. Результаты работы хорошо опубликованы и апробированы на российских и международных конференциях.

Диссертация соответствует требованиям п.9 «Положения о присуждении учёных степеней» постановления Правительства Российской Федерации от 24.09.2013 г. № 842, а её автор Роман Николаевич Ярославцев заслуживает присуждения учёной степени кандидата технических наук.

Настоящий отзыв рассмотрен и одобрен на совместном семинаре Лаборатории динамики дисперсных систем и Лаборатории физики и механики мягкого вещества ИМСС УрО РАН 28 августа 2017 г. протокол № 23-17.

Заведующий Лабораторией динамики дисперсных систем
доктор физико-математических наук профессор

Пшеничников Александр Фёдорович

ИМСС УрО РАН
г. Пермь, ул. Академика Королёва, 1
тел.: (342) 237 83 25
e-mail: pshenichnikov@icmm.ru

Личную подпись _____
удостоверяю _____
Специалист по кадрам _____

