

ОТЗЫВ

официального оппонента на диссертационную работу Петриева Ильи Сергеевича «Структура и газоразделительные свойства мембран на основе палладий-серебряных пленок», представленной на соискание ученой степени кандидата технических наук по специальности 01.04.15 - физика и технология наноструктур, атомная и молекулярная физика.

В настоящее время происходит резкое увеличение потребления водорода, связанное, в частности, с особой ролью, которая отводится прямому, минуя тепловой цикл, преобразованию химической энергии водорода в электричество с помощью топливных элементов, для работы которых требуется водород с чистотой не ниже 99,00-99,999%. Одним из распространенных способов выделения водорода из газовых смесей является его диффузионная очистка с помощью различного типа металлических мембранных фильтров, которые изготавливают на основе палладия и его сплавов, обладающих уникальными свойствами в отношении транспорта водорода. В литературе обсуждается вопрос о предельном значении плотности потока водорода через металлическую мембрану. Экспериментальное достижение наивысших значений плотности потока водорода сквозь металлическую мембрану представляет интерес как для понимания механизмов переноса водорода металлами, так и с практической точки зрения для разработки высокоэффективных мембранных фильтров, водородных электродов и устройств для разделения изотопов водорода. Сказанное указывает на то, что выбранное Петриевым И.С. направление исследований, нацеленное на разработку высокоэффективных по отношению к транспорту водорода палладий содержащих мембран, является **актуальным.**

Общая характеристика работы.

Диссертационная работа состоит из введения, трех глав, заключения и списка цитируемой литературы из 161 наименования. Работа изложена на 117 страницах, включает 26 рисунков и 16 таблиц.

Во введении обоснована актуальность темы диссертационной работы, сформулированы основные цели и задачи работы, показана научная новизна и практическая значимость основных результатов и выводов, представлены основные научные положения, выносимые на защиту, апробация работы и личный вклад автора.

Первая глава диссертации посвящена обзору и анализу литературных данных по теме диссертации, в частности механизмам диффузии и хемосорбции водорода с металлами, кинетике и механизму процесса водородопроницаемости через металлические мембраны, методам получения тонких пленок из металлических сплавов, а так же применению созданных в работе мембран для разделения изотопов водорода. В конце главы автор делает вывод о том, что наиболее оптимальными материалами для разработки диффузионного водородного электрода являются сплавы системы палладий-серебро, в которых проницаемость водорода достигает максимума при содержании серебра 15-25 %.

Во второй главе приводится краткая характеристика методов и методик экспериментов. Представлены методы получения тонких палладий содержащих пленок для разрабатываемых водородопроницаемых палладий-серебряных мембран - электротермического и магнетронного напыления. Также приводятся методы модифицирования поверхности пленок: осаждение мелкодисперсного палладия химическим восстановлением из водного раствора соли, осаждение мелкодисперсного палладия электролитическим восстановлением из водного раствора соли и магнетронное напыление палладия с последующим диффузионным отжигом и травлением.

На основании проведенного анализа, автор выбрал для решения своих задач взаимодополняющие методы анализа поверхности, состава и свойств полученных образцов тонких палладий содержащих пленок. В данной главе также представлены технические характеристики используемых экспериментальных установок и приведено подробное описание разработанной автором установки для измерения водородопроницаемости металлических мембран, на основе микрогазоволюметрического метода.

В третьей главе изложены результаты проведенных исследований и их обсуждение. Показано что основной способ формирования фольг мембранных сплавов для создания мембран, прокатка и электротермическое напыление, не всегда приводят к должному результату. В частности при получении фольги мембранного сплава методом прокатки возникает трудность ее изготовления толщиной менее 30 мкм. А при использовании метода электротермического напыления, в сплаве обнаруживаются примесные включения соответствующие металлу вольфрамовой лодочки для нагревания палладий-серебряного сплава. Одним из альтернативных способов создания тонкой (до 5 мкм) фольги мембранных сплавов, является способ взятый автором за основу в данной работе, базирующийся на

магнетронном распылении составной мишени из чистых металлических компонентов, как наиболее полно воспроизводящий в конденсате его элементный состав, с точностью до $\pm 0,7\%$ Можно отметить преимущества разработанной составной мишени: возможность использования чистых металлов – компонентов напыляемого сплава, отсутствие довольно трудоемкой стадии приготовления первичного сплава - мишени, а также более простое изменение соотношения компонентов в сплаве и легкая регенерация и изготовление компонентов мишени, при котором не требуется разделение компонентов сплава.

Прежде чем приступить к изучению кинетических характеристик транспорта водорода через созданные мембраны, автором был произведен сравнительный анализ использованных методов модифицирования полученных тонких палладий-серебряных пленок, на основании которого был сделан вывод о том что, электрохимический метод позволяет за счет контроля тока и времени регулировать удельный расход платиноидов в отличии от химического метода, при котором покрытию подвергается вся поверхность сосуда и расположенные в растворе объекты. В то же время, магнетронно-диффузионно-химический метод модифицирования позволяет получать наименьший удельный расход модификатора из палладия.

Интересный, на наш взгляд, результат был получен в процессе исследования водородопроницаемости модифицированной мембраны, показавший резкое увеличение плотности потока водорода по сравнению с гладкой при избыточном давлении до 0,3 МПа при температуре 298 К, что может свидетельствовать об ограничении процесса транспорта водорода через мембрану диссоциативно-ассоциативными процессами, на скорость протекания которых повлияла поверхностная активация наноразмерным слоем водородного переносчика. Так же из основных результатов работы можно отметить следующие: получены устойчивые к длительному использованию палладий-серебряные пленки, способные пропускать водород при температуре 25-90 °С и давлении 0,1-0,6 МПа; параметры решетки палладий-серебряных пленок указывают на отсутствие β -фазы, обуславливающей устойчивость пленки к дилатации и возможности длительного использования при температуре 20-90 °С и давлении 0,1-0,6 МПа; экспериментально найденное значение энергии активации процесса водородопроницаемости, составившее $47,9 \pm 3,4$ кДж/моль, подтверждает, что хемосорбция является лимитирующей стадией процесса транспорта водорода через мембрану.

Выводы, сделанные автором, представляются вполне обоснованными и отвечают постановке задачи исследования. Полученные автором результаты являются итогом самостоятельной работы или в соавторстве с научным руководителем, представляются оригинальными, новыми и достаточно полно отражены в работе.

Достоверность и обоснованность полученных в ходе исследования результатов обеспечивается применением эффективных и апробированных методов исследования, согласованности экспериментальных данных, сравнением с результатами, полученными с помощью других методов, а также анализе литературных данных в изучаемой и смежных областях исследований.

Научная новизна полученных результатов заключается в том, что впервые получены образцы палладий-серебряных мембран, обладающие плотностью потока водорода до $3,36 \cdot 10^{-1}$ моль/(с*м²) при температуре 20-90 °С и давлении 0,1-0,6 МПа. Для этого разработана составная мишень для магнетронного напыления тонких пленок с использованием чистых компонентов напыляемых металлов – пластинок серебра и палладия с различным соотношением их площадей и с ее помощью созданы образцы мембран гладких палладий-серебряных пленок. А также предложен новый способ интенсификации транспорта водорода через палладий-серебряные мембраны, работающие при температуре 20-90 °С и давлении 0,1-0,6 МПа и пропускающие водород в SLR (surface limited regime) режиме, посредством нанесения слоя из частиц палладия нанометрового размера.

Практическая значимость. Полученные в работе экспериментальные данные значений плотности потока водорода сквозь палладий-серебряную мембрану представляют интерес как для понимания механизмов переноса водорода металлами, так и для разработки высокоэффективных мембранных фильтров, топливных элементов. Результаты работы нашли свое применение на предприятии "Сатурн" и "Протий" г. Краснодара, при производстве цельнометаллического палладиевого мембранного электрода для химических источников тока, а также при модернизации установок для производстве воды с пониженным содержанием дейтерия. По результатам проведенных исследований автором получено 4 патента на изобретение РФ.

По работе имеется ряд замечаний:

1. В пункте 2.3 «Исследование поверхности, состава и свойств образцов» при описании рентгеноспектрального микроанализа гладких палладий-серебряных пленок не приводится методика самого анализа – с какой локальностью по глубине и по плоскости определяли элементный состав сплавов? Как проверялась однородность пленки сплава по химсоставу?
2. В третьей главе автор сравнивает скорость прохождения водорода через гладкую палладий-серебряную мембрану и мембрану с модифицирующим покрытием, в то время как в таблице результатов поток водорода через палладий равен нулю. В этой ситуации некорректно говорить о том, что «поток через модифицированную мембрану больше в 60 раз».
3. Не совсем понятно описана методика получения гладких палладий-серебряных мембран. Интересно было увидеть, как отделяли пленки от подложки, какие из полученных пленок использовали в дальнейшем для выделения водорода?

Указанные замечания не затрагивают основных результатов и не снижают научной и практической значимости диссертационной работы Петриева И.С.

Заключение

В целом, диссертационное исследование Петриева И.С. проведено на высоком профессиональном уровне, является самостоятельным и завершенным.

Тема и содержание диссертации соответствуют паспорту специальности 01.04.15 - Физика и технология наноструктур, атомная и молекулярная физика (пп. 1,2,4,). Основные положения диссертационного исследования достаточно полно опубликованы в открытой печати и апробированы на ряде семинаров и конференций. Основные результаты исследований, выполненных по теме диссертации, опубликованы в 14 работах, в том числе 4 статьи в научных изданиях, входящих в перечень, рекомендованных ВАК РФ, также имеется 4 патента на изобретение РФ. Автореферат диссертации в полной мере отражает ее основное содержание.

Диссертационное исследование «Структура и газоразделительные свойства мембран на основе палладий-серебряных пленок» представляет собой научно-квалификационную работу и удовлетворит требованиям ВАК РФ предъявляемым к кандидатским диссертациям (п.п. 9,10 "Положения о

порядке присуждения ученых степеней" утвержденного постановлением Правительства РФ от 24 сентября 2013 г. № 842), а автор исследования Петриев Илья Сергеевич заслуживает присуждения ему ученой степени кандидата технических наук по специальности 01.04.15 - Физика и технология наноструктур, атомная и молекулярная физика.

Официальный оппонент,
доктор физ.-мат. наук, профессор,
заведующий кафедрой «Физика»
ФГБОУ ВО «СКГМИ (ГТУ)»



Созаев Виктор Адыгеевич

«5» декабря 2016г.

362021, РСО-Алания, г. Владикавказ, ул. Николаева, 44, Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Северо-Кавказский горно-металлургический институт (государственный технологический университет)»
Тел.+7 (8672) 40-74-32
E-mail: sozaeff@mail.ru

Подпись профессора Созаева В.А. заверяю:

Ученый секретарь

Ученого совета СКГМИ (ГТУ)



Л.М.Базаева