



Минобрнауки России
Федеральное государственное бюджетное
учреждение науки
ИНСТИТУТ ХИМИИ
Дальневосточного отделения
Российской академии наук
(ИХ ДВО РАН)

пр. 100-летия Владивостоку, 159,
г. Владивосток, 690022, Россия
Тел., факс: (423) 2312590
E-mail: chemi@ich.dvo.ru

ИНН 2539007698 КПП 253901001

25.04.2019 № 16145/354

на № _____ от _____

«УТВЕРЖДАЮ»

Директор
Федерального государственного
бюджетного учреждения науки
Института химии Дальневосточного
отделения Российской академии наук
(ИХ ДВО РАН)

чл.-корр. РАН С.В. Гнеденков



«25» _____ 2019 г.

ОТЗЫВ

ведущей организации на диссертацию

Максимова Владимира Владимировича

«Физико-химические закономерности гидрокарбонильных процессов получения порошков меди и палладия и композиционных материалов на их основе для изделий вакуумной и газоразрядной техники», представленную на соискание ученой степени кандидата технических наук по специальности 05.16.06 - Порошковая металлургия и композиционные материалы

Актуальность исследования

Получение композиционных материалов на основе тонкодисперсных частиц из цветных и благородных металлов в настоящее время является предметом активных фундаментальных и прикладных исследований. Актуальность разработок по извлечению меди и палладия из водных растворов и созданию новых технологий для порошковой металлургии определяется стремительным развитием электронной промышленности, которая требует повышенной эффективности извлечения металлов, надлежащей чистоты и необходимых физико-технических параметров получаемых материалов.

Использование агрессивных веществ при переработке жидких концентратов вызывает необходимость поиска новых экологически чистых технологий. Современная технология получения меди и палладия должна включать переработку жидких концентратов цветных металлов различного качества наиболее экологичным способом, которому соответствует, например, процесс гидрокарбонильного (ГК) восстановления этих металлов из растворов.

Актуальность данной работы обусловлена также необходимостью создания источников электронов (электродов) с устойчивыми параметрами работы в вакууме и стабильными при горении в тлеющем разряде, а также обладающих высокими каталитическими свойствами применительно к смесям, применяемым в CO_2 -лазерах. Разработка технологий получения микропорошков для последующего создания композиционных лент, пленок и покрытий позволит создать электроды с особыми вторично-эмиссионными и каталитическими свойствами.

Поиск новых технологических решений, разработка новых способов получения и определение оптимальных параметров процессов получения высокочистых тонкодисперсных порошков из жидких отходов производства с низким их процентным содержанием является актуальной научной и практической задачей.

Общая характеристика работы

Цель и задачи исследования сформулированы достаточно четко, обоснована актуальность, изложена научная новизна и практическая значимость работы, изложены основные положения, выносимые на защиту.

Автором разработана усовершенствованная и адаптированная гидрокарбонильная технология получения высокочистых тонкодисперсных порошков меди и палладия с частицами заданных размеров. Создание методов определения их физико-химических свойств может обеспечить разработку на основе этих порошков структур, долговременно и стабильно эмитирующих электроны в миниатюрных СВЧ ЭВП и CO_2 -лазерах.

Изучено влияние внешних условий на механизм и кинетику гидрокарбонильного процесса.

Изготовленные из композиционной ленты катоды при испытаниях в магнетронных приборах по своим вторично-эмиссионным свойствам не

отличались от тех, которые наблюдались у классических металлосплавных палладий-бариевых катодов.

Наиболее важные полученные результаты

Научная новизна диссертационной работы Максимова В.В. не вызывает сомнения и заключается в следующем:

1. Предложено уравнение реакции гидрокарбонильного каталитического восстановления $\text{Cu(II)} \rightarrow \text{Cu(I)}$ и установлена зависимость кинетики реакции, формы и полноты восстановления Cu(I) от температуры процесса и концентрации ионов хлора. Показано, что механизм ГК каталитического восстановления $\text{Cu(II)} \rightarrow \text{Cu(I)}$ имеет два направления: каталитическое и автокаталитическое.

2. Установлено влияние концентрации палладия и соляной кислоты, а также температуры гидрокарбонильного процесса на размеры частиц, насыпную плотность, термическую устойчивость получаемых порошков палладия.

Показано, что:

- получение устойчивых к окислению до температуры 500 °С порошков палладия с размером частиц более 2 мкм и насыпной плотностью до 2 г/см³ обеспечивается ГК процессом при температуре 80 °С с исходной концентрацией палладия в растворе до 80 г/дм³, а соляной кислоты - 1 моль/дм³;

- для получения порошков палладия, устойчивых к окислению до 200 °С, с размером частиц до 1 мкм и насыпной плотностью 1 г/см³ необходимо проведение ГК процесса при температуре 20 °С, содержании палладия в растворе до 40 г/дм³ и концентрации соляной кислоты в растворе до 10 моль/дм³.

3. Предложен процесс гидрокарбонильного восстановления, приводящий к извлечению из растворов, содержащих Fe, Ni, Co и другие тяжелые цветные металлы, до 95% меди. Процесс обеспечивает степень восстановления $\text{Cu(II)} \rightarrow \text{Cu(I)} \geq 98\%$, степень осаждения $\text{Cu(I)} > 96\%$ и получение порошков с размером частиц в диапазоне 0,5...10 мкм.

Практическая значимость

1. Определены оптимальные параметры ГК процессов, обеспечивающие степень извлечения меди и палладия до 90% и предусматривающие регенерацию исходных растворов.

2. Разработанная ГК технология может быть применена для получения

вторичных порошков меди и палладия заданного гранулометрического состава.

3. Получены положительные результаты при изготовлении из вторичных металлических порошков палладия и меди элементов электронной техники, таких как источники электронов в виде катодов и катализаторы.

4. Теоретические и экспериментальные разработки и методики используются в учебном процессе КФ МГТУ им. Н.Э. Баумана.

Достоверность полученных результатов

Оценка достоверности результатов исследования выявила, что все теоретические положения и полученные результаты согласуются с данными, зарекомендовавшими себя в научном мире как наиболее достоверные.

Замечания:

1. В диссертации не представлены фотографии тонкодисперсных порошков меди и палладия, что затрудняет оценку установленных в диссертации закономерностей.

2. Четвертая глава диссертации перегружена подробным описанием и рисунками образцов композиционных лент, а также качественным спектральным анализом образцов из композиционной палладий-бариевой ленты. Логичнее было бы её разделить, выделив описание образцов композиционных лент в отдельную главу.

3. В работе автор использует не общепринятые термины и характеристики с недостаточно подробным их описанием. Например, степень обезмеживания раствора (стр. 50), теневые дефекты (стр. 99), оксидные покрытия на наноструктурированной наружной поверхности получалось сразу же при «вжигании» пленки (стр. 108). Это затрудняет понимание содержания диссертации.

4. Автором не в полной мере учитывалось комплексное влияние факторов на технические параметры получаемых частиц меди, тогда как для частиц палладия они определены достаточно подробно.

5. На стр. 43, рисунок 2.1, отсутствуют обозначения кривых.

6. Рисунки с 3.1 по 3.7 не несут какой-либо информации, а являются фотографиями оборудования.

7. Излишним представляется описание работы оборудования (стр. 71, 72, 92).

8. В автореферате не все уравнения пронумерованы.

Сделанные замечания не снижают научной и практической ценности диссертации и общей высокой оценки работы.

Заключение:

В целом представленная диссертация выполнена на высоком научно-техническом уровне и представляет собой самостоятельную законченную научно-квалификационную работу, в которой изложены научно обоснованные технические и технологические решения получения тонкодисперсных порошков меди и палладия из жидких отходов гальванических и гидрометаллургических производств разработанной технологией, в основу которой положен усовершенствованный гидрокарбонильный способ переработки. Подобранные в процессе работы оптимальные режимы и способы выделения порошков меди и палладия с заданными физическими, в том числе гранулометрическими, параметрами позволили предложить усовершенствованную технологию создания изделий из высокочистых микродисперсных порошков для разработки современных малогабаритных вакуумных СВЧ-приборов и газоразрядных CO₂-лазеров.

Результаты диссертационной работы, выносимые на защиту, прошли апробацию на 18 научных, научно-практических, научно-технических конференциях, семинарах и симпозиумах. По теме диссертации опубликованы 24 печатные работы, из которых 6 – в рецензируемых журналах перечня, рекомендованного ВАК РФ, в том числе входящих в Международную библиографическую и реферативную базу данных Scopus, Chemical Abstracts Service.

Особую актуальность комплексная переработка минерального сырья и соответствующие физико-химические технологические процессы с конечным созданием элементной базы радиоэлектронной промышленности получили в связи политикой импортозамещения и диверсификацией экономики в Российской Федерации. Для преодоления зависимости от зарубежных технологий в диссертационном исследовании сформулированы и решены задачи, практическая значимость которых может быть использована в прикладных (практических) областях аналитической химии, гидрометаллургии, порошковой металлургии,

материаловедения и радиоэлектроники.

Автореферат и опубликованные работы полностью отражают содержание диссертации.

По научному уровню, полученным результатам, содержанию и оформлению представленная работа удовлетворяет всем требованиям пп. 9-14 Положения о присуждении ученых степеней, утвержденного постановлением Правительства РФ от 24 сентября 2013 г. № 842, а ее автор, Максимов Владимир Владимирович, заслуживает присуждения ученой степени кандидата технических наук по специальности 05.16.06 - Порошковая металлургия и композиционные материалы.

Отзыв на диссертацию рассмотрен на заседании расширенного научного семинара лаборатории переработки минерального сырья, протокол № 3 от 23 апреля 2019 года. На заседании присутствовало 19 человек. Результаты голосования: «за» 19, против – нет, воздержавшихся - нет.

Заведующий лабораторией переработки минерального сырья
доктор химических наук (специальность 02.00.04 – физическая химия),
профессор

Медков Михаил Азарьевич

Подпись д.х.н., проф. Медкова М.А. заверяю.
Зам. директора, ИХ ДВО РАН
ученый секретарь к.х.н.



Д.В. Маринин

Адрес организации: 690022, г. Владивосток, проспект 100-летия Владивостока, д. 159,
Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт химии
Дальневосточного отделения Российской академии наук (ИХ ДВО РАН),
Электронный адрес: chemi@ich.dvo.ru; referent@ich.dvo.ru
Телефон: (423) 2312590