

ЗАКЛЮЧЕНИЕ ДИССЕРТАЦИОННОГО СОВЕТА

РХТУ.2.6.06 РХТУ им. Д.И. Менделеева
по диссертации на соискание ученой степени кандидата наук

аттестационное дело № 9/24
решение диссертационного совета
от 26 сентября 2024 г. № 2

О присуждении ученой степени кандидата химических наук Александровой Ольге Александровне, представившей диссертационную работу на тему «Получение и термическое разложение основных карбонатов никеля» по научным специальностям 2.6.7. Технология неорганических веществ, 1.4.4. Физическая химия.

Принята к защите 27 июня 2024 г., протокол № 1 диссертационным советом РХТУ.2.6.06. Состав диссертационного совета утвержден в количестве 24 человек приказами и.о. ректора РХТУ им. Д.И. Менделеева № 269 А от «08» июля 2022 г., № 435 А от «20» октября 2022 г., № 523 А от «28» ноября 2022 г., № 113А от «28» мая 2024 г.

Соискатель Александрова Ольга Александровна 1992 года рождения, в 2014 году окончила специалитет Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева» Новомосковский институт (филиал) диплом серия 107718 номер 0171652.

В 2018 году окончила аспирантуру ФГБОУ ВО «Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева» диплом серия 107731 номер 0177696.

Соискатель работает старшим преподавателем на кафедре общая и неорганическая химия ФГБОУ ВО Новомосковский институт «Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева».

Диссертация выполнена на кафедре «Технологии неорганических веществ и электрохимических процессов» ФГБОУ ВО РХТУ им. Д.И. Менделеева, а экспериментальная часть на кафедре «Фундаментальная химия» Новомосковского института (филиал) ФГБОУ ВО РХТУ им. Д.И. Менделеева.

Научный руководитель доктор химических наук, профессор Добрыдnev Сергей Владимирович, профессор кафедры «Фундаментальная химия» ФГБОУ ВО РХТУ им. Д.И. Менделеева, Новомосковский институт (филиал).

Научный руководитель доктор химических наук, доцент Новиков Александр Николаевич, заведующий кафедрой «Общая и неорганическая химия» ФГБОУ ВО РХТУ им. Д.И. Менделеева, Новомосковский институт (филиал).

Официальные оппоненты:

д.х.н., профессор Новоселов Николай Петрович, директор института прикладной химии и экологии, заведующий кафедрой «Теоретическая и прикладная химия» ФГБОУ ВО «Санкт-Петербургский государственный университет промышленных технологий и дизайна»,
доцент, к.х.н. Макрушин Николай Анатольевич, директор научной части ООО «НИАП-КАТАЛИЗАТОР».

Ведущая организация ФГБОУ ВО «Самарский государственный технический университет».

Основные положения и выводы диссертационного исследования в полной мере изложены в 11 научных работах, опубликованных соискателем, в том числе 1 статья в рецензируемом издании и 2 статьи в изданиях, индексируемых в международной базе данных Scopus.

1. Dobrydnev S.V. Degree of dissolution of nickel(II) hydroxide in mixtures of aqueous solutions of ammonia and ammonium bicarbonate / S.V. Dobrydnev, O.A. Aleksandrova, A.N. Novikov // Russian Journal of Physical Chemistry A: Focus on Chemistry. – 2023. – V. 97. № 1. – P. 96-99. DOI: 10.31857/S0044453723010065

Статья посвящена исследованию степени растворения гидроксида никеля (II) в смесях водных растворов аммиака и гидрокарбоната аммония. Объем статьи 5 страниц.

2. Dobrydnev S.V. Dissolution kinetics of nickel(II) hydroxide in a mixed ammonia-carbonate solution / S.V. Dobrydnev, O.A. Aleksandrova, Yu.G. Rezvov // Theoretical Foundations of Chemical Engineering. – 2022. – V. 56. № 3. – P. 362-366. DOI: 10.31857/S0040357122020063.

Статья посвящена исследованию кинетики растворения гидроксида никеля(II) в аммиачно-карбонатном водном растворе. Объем статьи 5 страниц.

Публикации в рецензируемых изданиях:

3. Добрыднев С.В. Спектрофотометрическое исследование комплексов никеля (II) в аммиачно-карбонатном водном растворе / С.В. Добрыднев, О.А. Александрова // Южно-Сибирский научный вестник. – 2022. – Т.42. – № 2. – С.120-124.

В статье проводится спектрофотометрическое исследование комплексов никеля (II) в аммиачно-карбонатном водном растворе. Объем статьи 5 страниц.

Результаты работы апробированы на 8 международных и всероссийских конференциях.

Также получен патент на изобретение: Пат. 2630956 Российская Федерация, В01J 37/00, В01J 37/02, В01J 21/04, В01J 23/755. Способы получения оксидно-никелевого катализатора / Хатьков В.Ю., Садовников А.А., Земляков Ю.Д., Добрыднев С.В., Молодцова М.Ю., Александрова О.А., Тарасенкова А.Э.; Заявитель Патентообладатель Хатьков В.Ю., Садовников А.А. - №2016135841; заявл.06.09.2016; опубл. 15.09.2017, Бюл. №. 26. – 9 с.

Все работы опубликованы в соавторстве. Личный вклад автора составляет 50-80%, заключается в непосредственном участии в планировании работ, проведении экспериментов, анализе, обсуждении и обобщении полученных результатов, подготовке работ к публикации.

На диссертацию и автореферат поступили отзывы:

1. Отзыв на диссертацию ведущей организации **федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Самарский государственный технический университет»** (протокол №1 от 27 августа 2024 года), одно из основных направлений научно-исследовательской деятельности которой соответствует тематике диссертации. В отзыве отражены актуальность темы, сформулированные и решенные задачи, научная новизна, практическая значимость, конкретные рекомендации по использованию результатов и выводов работы.

Замечания по работе:

1. Исследование кинетики процесса растворения гидроксида никеля (II) проводилось в довольно узком температурном интервале. Чем это обусловлено?
2. В диссертационной работе каталитически активный оксид никеля, полученный на высокоглиноземистом цементе, рекомендуется к использованию при изготовлении анодов для средне- и высокотемпературных топливных элементов, однако, в работе не приведены результаты конкретных практических испытаний для подтверждения данного тезиса.
3. В публикациях указано 8 тезисов конференций, а в апробации работы всего 2.
4. Много используется гравиметрический анализ, но не написано, на каких весах он проводился и с какой точностью.
5. Таблица 3.1. максимальное значение степени растворения достигается в опыте №8, и по тексту далее описывается, что изучение механизма и кинетики проводилось со смесью, соответствующей опыту №8 из таблицы 3.1. Однако, сразу под таблицей сказано, что максимальная степень растворения достигалась в опыте №7.
6. Рисунок 3.3. Почему не использовались растворы с одинаковой молярностью? Либо 0,34М, либо 0,1М для всех.
7. Формула 3.7 какое значение K_a использовалось в расчете — K_{a1} или K_{a2} или это среднее значение?
8. Таблица 3.2. Для какой температуры выполнен расчет и для какой температуры приведены экспериментальные данные?
9. Не совсем понятна цель проведения эксперимента по определению степени растворения при варьировании состава раствора и времени процесса (таблица 3.3). Зачем нужно было

уменьшать количество гидрокарбоната аммония, если это реагент для второй стадии растворения? Если его меньше, то и меньшее количество гидроксида никеля растворится.

10. Стр. 73. Не приведена погрешность в энергиях активации. А также нет графиков логарифмов констант от обратной температуры. Насколько достоверными можно считать результаты, которые получены по двум экспериментальным температурным точкам?

11. Таблица 4.3. Как определялась удельная поверхность катализатора?

12. Почему седиментационный анализ выведен в приложение В, а не приведён в разделе 2?

13. Для лучшего восприятия Таблицы Г.1 необходимо добавить столбец "разница между экспериментом и расчетом".

Заключение по работе положительное.

2. Отзыв на диссертацию официального оппонента доктора химических наук, профессора, ФГБОУ ВО «Санкт-Петербургский государственный университет промышленных технологий и дизайна», директора института прикладной химии и экологии, заведующего кафедрой «Теоретическая и прикладная химия» **Новоселова Николая Петровича**. В отзыве отражены актуальность темы, научная новизна, достоверность и надежность полученных данных, результаты критического анализа существа работы.

Замечания по работе:

1. В работе рассматривается только одна основная соль никеля - дигидрокарбонат диникеля (II);

2. Исследование кинетики процесса растворения гидроксида никеля (II) проводилось в довольно узком температурном интервале, наверно, целесообразно изучить и при других температурах;

3. Результаты эксперимента в диссертационной работе обрабатывались статистическими методами, желательно, на графиках показывать доверительные интервалы;

4. В технологической части (глава 4), не ясно, прошел ли опытно-промышленную апробацию способ пропитки инертных носителей, защищенный патентом РФ № 2630956;

5. В разделе 4.2.2, каталитически активный оксид никеля, полученный на высокоглиноземистом цементе, рекомендуется к использованию при изготовлении анодов для средне- и высокотемпературных топливных элементов. Это не подтверждено результатами конкретных практических испытаний;

6. Принципиальные технологические схемы, представленные в разделах 4.4 и 4.5, желательно построить с применением современных программ автоматизированного проектирования (САПР).

Полученные результаты Александровой О.А. следует активно использовать в учебных курсах неорганической, аналитической, физической химии, а также при разработке химико-технологических профильных процессов производства и в отраслевых институтах.

Заключение по работе положительное.

3. Отзыв на диссертацию официального оппонента, кандидата химических наук, (02.00.04 – физическая химия) доцента, директора научной части ООО «НИАП-КАТАЛИЗАТОР» г. Новомосковск **Макрушина Николая Анатольевича**.

В отзыве отражены актуальность темы, научная новизна, практическая значимость и теоретическая значимость.

Замечания по работе:

1. Термогравиметрическая кривая (TG) разложения основного карбоната никеля при высокой скорости нагрева (15 град/мин) приводится без соответствующей кривой ДТА, а без наличия экзо- (эндо-) эффектов рассматривать реакции разложения данного соединения не совсем корректно. В частности, на кривой TG в области 400 °С наблюдается небольшая прибавка веса, что говорит о процессе окисления. Однако, приведенные ниже уравнения реакции разложения основного карбоната никеля данный эффект никак не объясняют.

2. При изучении процесса пропитки был использован носитель «в форме шара или цилиндра, что дает возможность существенно упорядочить укладку гранул катализатора при загрузке в каталитический реактор и, в свою очередь позволяет уменьшить перепад давления в

реакторе». А почему не рассматривались более сложные (современные) формы носителя?
3. Между стадиями пропитки катализатор промывали дистиллированной водой. Для чего? Ведь, при этом часть нанесенного активного компонента может смыться водой.
4. Автор неоднократно упоминает, что в работе получен «каталитически активный оксид никеля», но конкретные данные о каталитической активности продуктов отсутствуют.
5. Общее положительное впечатление о работе несколько блекнет от стилистических ошибок, повторов и опечаток, имеющих в тексте диссертации (наиболее досадными, на мой взгляд, являются ошибки в уравнении реакции 1.8; выражение на с.34 «... Особое место среди кислородсодержащих солей никеля занимает термическое разложение основных солей никеля, так как побочными продуктами термоллиза являются только углекислый газ и пары воды...»; раздел «Объем и структура диссертации (с.4. автореферата).

Высказанные замечания носят дискуссионный характер и не меняют общей положительной оценки диссертационной работы.

Заключение по работе положительное.

4. Отзыв на автореферат кандидата химических наук, зам. генерального директора ООО «Научно-исследовательский институт Современных материалов и технологий» (ООО «НИИ СМиТ») **Замуруева Олега Викторовича.**

В отзыве отмечена актуальность темы и практическая значимость работы. По работе имеется три замечания:

1. по автореферату не указана экономическая эффективность разработанной технологии;
2. в автореферате не приведено название оборудования для проведения ИК-спектроскопии, рентгенофазового анализа и просвечивающей электронной микроскопии;
3. на стр. 12 и 13 представлены принципиальные технологические схемы, однако, они построены без применения современных программ автоматизированного проектирования (САПР).

Отзыв положительный.

5. Отзыв на автореферат кандидата химических наук, доцента, старшего научного сотрудника научно-производственного центра «Химреактивдиагностика» ФГБОУ ВО «Тульский государственный педагогический университет им. Л.Н. Толстого» **Севастьяновой Надежды Тенгизовны.**

На основании содержания автореферата можно заключить, что работа представляет собой комплексное исследование, выполненное на высоком уровне с использованием современных методов.

В качестве замечаний отмечаются, что автор:

1. в тексте автореферата есть указания на использование гравиметрического анализа, но не указывается на каких весах он проводился и с какой точностью;
2. в таблице 1 автореферата (стр.6) не уточняется для какой температуры выполнен расчет и для какой температуры приведены экспериментальные данные;
3. значения кажущейся энергии активации представлены без диапазона погрешности.

Отзыв положительный.

6. Отзыв на автореферат кандидата химических наук, ведущего химика-хроматографиста отдела исследований ООО «Тульская фармацевтическая фабрика», **Баташева Сергея Александровича.**

В отзыве на автореферат отмечена актуальность темы и практическая значимость работы. Отмечена значимость разработанной технологии для получения порошков ультрадисперсного оксида никеля с узким распределением по размерам частиц сферической формы.

В качестве замечаний можно отметить:

1. В автореферате каталитически активный оксид никеля, рекомендуется к использованию для изготовления анодов для средне- и высокотемпературных топливных элементов, однако, не приводятся результаты конкретные практических испытаний.

2. В тексте автореферата приводятся результаты спектрофотометрических измерений. Однако, не приводится оборудование, на котором были проведены исследования и график зависимости оптической плотности от длины волны для изучаемых водных растворов.

3. Скорости изменения массы реагентов А(тв) (α) и В(гидр. форм) (β) и С(р-р) (γ) в процессе растворения были выражены уравнениями (4–6) (стр. 8). Но не обосновывается на основании каких законов они были выражены.

Отзыв положительный.

7. Отзыв на автореферат кандидата технических наук, технического директора ООО «НИАП–КАТАЛИЗАТОР» г. Новомосковск, **Дульнева Алексея Викторовича**.

Замечания:

1. С какой целью температура прокаливания каталитического слоя ультрадисперсного оксида никеля на поверхности частиц высокоглиноземистого цемента поднималась до 1000 °С (с. 11)? Согласно приведенным данным средний размер частиц оксида никеля при этом увеличивается в четыре раза: от 10 до 38 нм, что говорит о протекании процесса спекания полученного материала, который может привести к снижению его каталитической активности.

2. Отсутствие количественных данных по пористости и каталитической активности материала (с. 11) не позволяет оценить его использования в качестве катализатора.

Отзыв положительный.

8. Отзыв на автореферат доктора химических наук, профессора кафедры биотехнологии, химии и стандартизации ФГБОУ ВО «Тверской государственный технический университет», **Матвеевой Валентины Геннадьевны**.

Замечания:

1. В автореферате диссертации не указан средний диаметр и дисперсность частиц исходного материала ($\text{Ni}(\text{OH})_2$);

2. Не приведено обоснование выбора температурного интервала для исследования кинетики процесса растворения гидроксида никеля (II);

3. В работе упоминается отсутствие влияния размеров частиц нанесенного оксида никеля на каталитические свойства готового материала, но не приводятся данные каталитических испытаний;

4. В автореферате диссертации не приводится математическое выражение эмпирических зависимостей стандартных энергий Гиббса процесса образования основных карбонатов металлов $\Delta_r G^\circ(298)$.

Отзыв положительный.

Выбор официальных оппонентов и ведущей организации основывается на компетентности оппонентов в соответствующей отрасли науки, наличия у них публикаций по научной специальности и тематике защищаемой диссертационной работы. В качестве ведущей организации выбрана организация, широко известная своими достижениями в соответствующей отрасли науки и способная определить научную и практическую ценность диссертации.

Диссертационный совет отмечает, что на основании выполненных соискателем исследований:

разработана методика синтеза основного карбоната никеля ($\text{Ni}_2(\text{OH})_2\text{CO}_3$) стехиометрического состава из растворов аква-аммиакатных комплексов никеля, обеспечивающая при его разложении получение ультрадисперсного порошка NiO с узким распределением по размерам частиц сферической формы ($d_n=10-11$ нм).

разработаны основные стадии получения термически устойчивого слоя ультрадисперсного оксида никеля на поверхности частиц высокоглиноземистого цемента (с повышением температуры от 400 до 1000 °С размер частиц увеличивается от 10 нм до 38 нм).

Теоретическая значимость исследования обоснована тем, что:

выполнены термодинамические расчеты количественно значимых равновесных форм: HCO_3^- , $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$, H_2CO_3 , NH_4^+ , OH^- в реакционной смеси и предложено стехиометрическое уравнение реакции растворения $\text{Ni}(\text{OH})_2$ в растворе NH_4HCO_3 и $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$.

предложен механизм и рассчитаны константы скорости и энергии активации процесса растворения $\text{Ni}(\text{OH})_2$ в аммиачно-карбонатных водных растворах при температурах 20, 30 и 40 °С.

получена эмпирическая зависимость стандартных энергий Гиббса образования основных карбонатов металлов $\Delta_f G^\circ(298)$ от суммы стандартных энергий Гиббса образования $\Sigma \Delta_f G^\circ(298)$ их структурных частей, являющаяся методом сравнительного расчета М.Х. Карапетьянца, на основании которой рассчитаны стандартные энергии Гиббса образования основных карбонатов никеля различного стехиометрического состава, отсутствующие в термодинамических базах данных.

Значение полученных соискателем результатов исследования для практики подтверждается тем, что:

определены условия синтеза по аммиачно-карбонатной технологии основного карбоната никеля стехиометрического состава $\text{Ni}_2(\text{OH})_2\text{CO}_3$ и установлен температурный интервал процесса термолиза ОКН, обеспечивающие образование NiO со средним размером частиц 10–11 нм сферической формы.

разработана технологическая схема получения основного карбоната никеля и ультрадисперсного оксида никеля, работающая в замкнутом цикле.

Оценка достоверности результатов исследования выявила:

экспериментальные данные получены с использованием современного оборудования и стандартизированных аналитических средств;

использованы классические методики обработки данных и литературные данные, свидетельствующие об преимуществах разработанной технологии получения основного карбоната никеля стехиометрического состава.

Личный вклад автора состоит в непосредственном выполнении диссертационного исследования, включая планирование его этапов, монтаж и отладку экспериментальных установок, проведение опытов, обработку и интерпретацию полученных данных, анализ, обсуждение и обобщение итоговых результатов.

По своему содержанию диссертация отвечает паспорту специальности 2.6.7. Технология неорганических веществ в части п. 1 Технологические процессы получения неорганических продуктов: соли, кислоты и щелочи, минеральные удобрения, изотопы и высокочистые неорганические продукты, катализаторы, сорбенты, неорганические препараты и паспорту специальности 1.4.4. Физическая химия в части п. 12 Физико-химические основы процессов химической технологии и синтеза новых материалов.

По актуальности, новизне, практической значимости диссертация соответствует требованиям, установленным Положением о порядке присуждения ученых степеней в федеральном государственном бюджетном образовательном учреждении высшего образования «Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева», утвержденным приказом ректора РХТУ им. Д.И. Менделеева 14 сентября 2023 г. № 103ОД.

На заседании диссертационного совета РХТУ.2.6.06 26 сентября 2024 г. принято решение о присуждении ученой степени кандидата химических наук Александровой Ольге Александровна.

Присутствовало на заседании 16 членов диссертационного совета, в том числе в режиме видеоконференции 8.

Докторов наук по научной специальности 2.6.7. Технология неорганических веществ, отрасли науки рассматриваемой диссертации 5.

Докторов наук по научной специальности 1.4.4. Физическая химия, отрасли науки рассматриваемой диссертации б.

При проведении голосования члены диссертационного совета по вопросу присуждения ученой степени проголосовали:

Результаты тайного голосования:

«за» - 7,

«против» - 0,

недействительные бюллетени - 1.

Проголосовало 8 членов диссертационного совета, присутствовавшие на заседании в режиме видеоконференции:

«за» - 8,

«против» - 0,

не проголосовало - 0.

Итоги голосования:

«за» - 15,

«против» - 0,

недействительные бюллетени - 1;

не проголосовало - 0.

Председатель диссертационного совета

Ученый секретарь
диссертационного совета

Дата «26» сентября 2024 г.



д.т.н, проф. Грунский В.Н.

д.т.н. Стоянова А.Д.

