

«УТВЕРЖДАЮ»



И.о. ректора РХТУ им. Д.И. Менделеева
Доктор технических наук, профессор,
И.В. Ворстынцев

И.В. Ворстынцев

2024 г.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Диссертация на тему: «Получение и термическое разложение основных карбонатов никеля» по научной специальности 05.17.01 - Технология неорганических веществ (2.6.7 – Технология неорганических веществ (химические науки) и научной специальности 02.00.04 – Физическая химия (1.4.4 – Физическая химия (химические науки) на соискание ученой степени кандидата химических наук выполнена в ФГБОУ ВО РХТУ им. Д.И. Менделеева на кафедре «Технологии неорганических веществ и электрохимических процессов», а экспериментальная часть в ФГБОУ ВО РХТУ им. Д.И. Менделеева на кафедре «Фундаментальная химия» Новомосковского института (филиал).

В процессе подготовки диссертации Александрова Ольга Александровна (23 апреля 1992 года рождения) была аспирантом РХТУ имени Д.И. Менделеева очной формы обучения с 2014 по 2018 годы.

Удостоверение о сдаче кандидатских экзаменов (диплом об окончании аспирантуры) выдан РХТУ им. Д.И. Менделеева в 2018 году, справка о сдаче кандидатского экзамена по специальности 1.4.4 - «Физическая химия» выдана РХТУ им. Д.И. Менделеева в 2024 году.

Для подготовки диссертации на соискание ученой степени кандидата наук без освоения программы подготовки научно-педагогических кадров в аспирантуре по научной специальности 2.6.7 - Технология неорганических веществ с 1 октября 2023 года Александрова О.А. прикреплена к РХТУ им. Д.И. Менделеева на срок с 01.10.2023 г. по 30.03.2024 г.

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

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

По результатам рассмотрения диссертации на тему: «Получение и термическое разложение основных карбонатов никеля» принято следующее заключение.

И.В. Ворстынцев

Актуальность темы диссертационной работы обусловлена тем, что в настоящее время ультрадисперсные оксиды металлов представляют особый интерес, в частности оксид никеля, который в применяется в качестве полупроводников; сенсорных элементов газовых датчиков; компонентов ферритов; в качестве материалов анодов в электрохимических устройствах и твердооксидных топливных элементах; а также как каталитически активный компонент катализаторов в целом ряде химических синтезов. Использование в качестве исходного реагента основных карбонатов никеля для получения ультрадисперсных частиц является предпочтительным, с экологической точки зрения, по сравнению с другими солями. Производство порошков ультрадисперсного оксида никеля путем термолиза основных солей не требует применения сложного оборудования, а возвращение диоксида углерода и паров воды обратно в цикл позволяет сделать технологическую схему малоотходной.

Научная новизна заключается в следующем. Впервые исследована растворимость грубодисперсного гидроксида никеля в аммиачно-карбонатном водном растворе в зависимости от начальных концентраций и мольных соотношений гидрокарбоната аммония и водного раствора аммиака, а также времени и температуры процесса. Дано аналитическое описание состава аммиачно-карбонатных водных растворов. Выполнены термодинамические расчеты 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 гидроксида никеля в аммиачно-карбонатном растворе. Получены эмпирические зависимости стандартных энергий Гиббса образования гидратов основных карбонатов металлов $\Delta_f G^\circ(298)$. Рассчитаны стандартные энергии Гиббса образования основных карбонатов никеля, отсутствующие в термодинамических базах данных. Предложен механизм и рассчитаны кинетические параметры процесса растворения гидроксида никеля в аммиачно-карбонатных водных растворах при температурах 20, 30 и 40 °С. Изучен процесс получения основного карбоната никеля стехиометрического состава $\text{Ni}_2(\text{OH})_2\text{CO}_3$ из растворов аква-аммиакатных комплексов никеля. Получены порошки ультрадисперсного оксида никеля со средним размером частиц сферической формы диаметром 10–11 нм.

Теоретическая и практическая ценность работы состоит в определении условий синтеза и получения по аммиачно-карбонатной технологии основного карбоната никеля стехиометрического состава $\text{Ni}_2(\text{OH})_2\text{CO}_3$. Установлен температурный интервал проведения процесса термического разложения ОКН, в котором образуются порошки оксида никеля со средним размером частиц 10–11 нм. Разработан способ пропитки инертного алюмооксидного носителя аммиакатных комплексов никеля с получением каталитически активного слоя оксида никеля с заданной толщиной (выдан патент РФ № 2630956). Предложена технология получения термически устойчивого каталитического 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). Разработана технологическая схема получения ультрадисперсного оксида никеля, работающая в замкнутом цикле.

Результаты работы могут быть использованы в производстве оксидно-никелевых катализаторов на предприятиях: ООО «Экат», ООО «НИАП-КАТАЛИЗАТОР», ОАО «Ангарский завод катализаторов и органического синтеза», ЗАО "ЦТК-ЕВРО", «HaldorTopsoe», а также в аккумуляторных системах: ООО «ИнЭнерджи», ООО «Мир аккумуляторов», ООО «Курский аккумуляторный завод» и в производстве анодов для твердооксидных топливных элементов на ЗАО «НЭВЗ-КЕРАМИКС», ОАО «Чепецкий механический завод», ООО «Международная Энергосберегающая Корпорация», ООО «ИнтехГмбХ».

Практическая значимость работы подтверждена выдачей патента РФ на изобретение № 2630956, дата поступления: 06.09.2016 г, дата выхода: 15.09.2017 г.

Работа характеризуется логичностью построения, аргументированностью основных научных положений и выводов, а также четкостью изложения.

Основные положения диссертации получили полное отражение в 4 публикациях в рецензируемых изданиях, из них 2 статьи с журналах, индексируемых в международных базах данных *Web of Science* и *Scopus*, 1 статья в издании, рекомендованном ВАК, 1 патент на изобретение, диплом победителя программы «Участник молодежного научно-инновационного конкурса» (УМНИК).

Результаты диссертации представлены на международных и всероссийских конференциях, в том числе на международных конференциях: VII Международная научная конференция «Новые функциональные материалы и высокие технологии» (Черногория, 2019 г.), Foreign International Scientific Conference «Scientific in the Era of challenges and Global Changes» (Caracas, Venezuela, май 2023); на всероссийских конференциях: III и IV Всероссийская научно-практическая конференция «Инновации и "зелёные" технологии в газохимии и нефтепереработке» (Самара, 2022-2023), XLVII Всероссийская научно-практическая конференция по химии, посвящённая достижениям в области медицины (Санкт-Петербург, 2023), Материалы Всероссийской научно-технической конференции «Проблемы науки» НИ РХТУ. Химия, хим. технология и экология (Новомосковск, 2022), XXII и XXIII научно-техническая конференция молодых ученых, аспирантов и студентов. Тезисы докладов. Химические науки (Новомосковск, 2020-2021).

Публикации в изданиях, индексируемых в международных базах данных:

1. **Aleksandrova O.A.**, Dobrydnev S.V., Novikov A.N. Degree of Dissolution of Nickel(II) Hydroxide in Mixtures of Aqueous Solutions of Ammonia and Ammonium Bicarbonate // Russian Journal of Physical Chemistry A: Focus on Chemistry. – 2023. – Vol 97. No. 1. – pp. 96-99. – DOI: 10.31857/S0044453723010065 (*Scopus*).

2. **Aleksandrova O.A.**, Dobrydnev S.V., Rezvov Yu.G. Dissolution Kinetics of Nickel(II) Hydroxide in a Mixed Ammonia–Carbonate Solution // Theoretical Foundations of Chemical Engineering. – 2022. – Vol 56. No. 3. – pp 362-366. – DOI: 10.31857/S0040357122020063 (*Scopus*).

Публикации в рецензируемых изданиях:

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

2. 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., Добрыдnev 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.

Публичные доклады на всероссийских и международных научных мероприятиях (конференциях, съездах, симпозиумах, конгрессах):

1. **Alexandrova O.A.**, Dobrydnev S.V., Novikov A.N. Calculo de la Energia Gibbs estandar de formacion de carbonatos de niquel basicos calculation of the standard Gibbs Energy og the formation of basic nickel carbonates // Colección temática de artículos de la Conferencia Científica Internacional Extranjera «La ciencia en una era de desafíos y cambios globales» por INIH «Desarrollo nacional» en cooperación con AFR (Puerto cabezas, Nicaragua). Mayo de 2023. – Caracas (Venezuela): INIH «Desarrollo nacional», 2023. – P. 102-104.

2. **Александрова О.А.**, Добрыдnev С.В. Получение оксидно-никелевого катализатора на основе высокоглиноземистого цемента // «Новые функциональные материалы и высокие технологии». VII Международная научная конференция. 23-27 сентября 2019. Тиват, Черногория. 2019. – С. 110-112.

3. **Александрова О.А.**, Добрыдnev С.В. Сравнительный анализ никельсодержащих соединений для приготовления аква-аммиачных комплексов никеля // «Инновации и "зелёные" технологии в газохимии и нефтепереработке». IV Всероссийская научно-практическая конференция. 9 ноября 2023. Самара. – С. 61-64.

4. **Александрова О.А.**, Шевченко Ю.Т. Катализаторы на основе ультрадисперсного оксида меди // XLVII Всероссийская научно-практическая конференция по химии, посвящённая достижениям в области медицины. 24 - 27 март 2023 Санкт-Петербург. 2023 – С.61-63.

5. **Александрова О.А.**, Добрыдnev С.В. Термическое разложение дигидрата оксалата никеля (II) // Инновации и "зелёные" технологии в газохимии и нефтепереработке. III Всероссийская научно-практическая конференция. 2022. Самара. – С. 28-34.

6. **Александрова О.А.**, Новиков А.Н., Бондарев В.П., Киселева Н.С., Измайлова К.А. Специфические взаимодействия ион-растворитель на основании данных о теплоемкости плотности растворов // Материалы Всеросс. научно-техн. конф. «Проблемы науки» НИ РХТУ. Химия, хим. технология и экология. 2022. Новомосковск. – С. 132-138.

7. **Александрова О.А.**, Неижмак М.А., Добрыдnev С.В. Кинетика диспергирования и растворения гидроксида никеля (II) в аммиачно-карбонатном водном растворе // XXIII научно-техническая конференция

молодых ученых, аспирантов и студентов. Тезисы докладов. Химические науки / ФГБОУ ВО РХТУ им. Д.И. Менделеева, Новомосковский институт (филиал); Новомосковск, 2021. – С. 37-40.

8. **Александрова О.А., Добрыднев С.В.** Спектрофотометрия водных растворов аммиакатных комплексов и солей никеля (II) // XXII научно-техническая конференция молодых ученых, аспирантов и студентов. Тезисы докладов. Химические науки / ФГБОУ ВО РХТУ им. Д.И. Менделеева, Новомосковский институт (филиал); Новомосковск, 2020. – С. 18-20.

По тематике, методам исследования, предложенным новым научным положениям диссертация соответствует паспорту специальности научных работников 05.17.01 - Технология неорганических веществ (2.6.7 – Технология неорганических веществ (химические науки) в части:

1. Технологические процессы получения неорганических продуктов: соли, кислоты и щелочи, минеральные удобрения, изотопы и высокочистые неорганические продукты, катализаторы, сорбенты, неорганические препараты.

6. Свойства сырья и материалов, закономерности технологических процессов для разработки, технологических расчетов, проектирования и управления химико-технологическими процессами и производствами.

и научной специальности 02.00.04 – Физическая химия (1.4.4 – Физическая химия (химические науки) в части:

4. Теория растворов, межмолекулярные и межчастичные взаимодействия. Компьютерное моделирование строения, свойств и спектральных характеристик молекул и их комплексов в простых и непростых жидкостях, а также ранних стадий процессов растворения и зародышеобразования.

9. Связь реакционной способности реагентов с их строением и условиями протекания химической реакции.

Автореферат отражает основное содержание диссертации.

Диссертация Александровой О.А. является завершенной научно-квалификационной работой, содержащей результаты, полученные на основании исследований, проведенных на высоком научном и техническом уровне с применением современных методов исследования. Научные положения, выводы и рекомендации, сформулированные автором, теоретически обоснованы и не вызывают сомнений. Представленные в работе результаты принадлежат Александровой Ольге Александровне; они оригинальны, достоверны и отличаются научной новизной и практической значимостью.

С учетом научной зрелости автора, актуальности, научной новизны и практической значимости работы, а также ее соответствия требованиям Положения о порядке присуждения ученых степеней в федеральном государственном бюджетном учреждении высшего образования «Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева», предъявляемым к подобным работам, диссертация на тему: «Получение и термическое разложение основных карбонатов никеля» рекомендуется

к защите на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 05.17.01 - Технология неорганических веществ (2.6.7 – Технология неорганических веществ (химические науки) и научной специальности 02.00.04 – Физическая химия (1.4.4 – Физическая химия (химические науки)).

Диссертация рассмотрена на заседании кафедры «Технологии неорганических веществ и электрохимических процессов» и «Физическая химия» РХТУ им. Д.И. Менделеева, состоявшемся «__» марта 2024 года, протокол №__. В обсуждении приняли участие: д.т.н., профессор Почиталкина Ирина Александровна, д.х.н., профессор Попов Андрей Николаевич, к.х.н., доцент Фесик Елена Валерьевна, к.х.н., доцент Поляков Николай Анатольевич, к.т.н., доцент Колесников Артем Владимирович, к.х.н., доцент Райтман Олег Аркадьевна, д.т.н., ведущий научный сотрудник Тураев Дмитрий Юрьевич, к.х.н., доцент Гребенник Андрей Владимирович.

Принимало участие в голосовании 14 человек. Результаты голосования: «За» - 14 человек, «Против» - нет, «Воздержались»- нет, протокол № 4/24 от « 29 » марта 2024 г.

Председатель заседания:
И.о. заведующего кафедрой
«Технологии неорганических
веществ и электрохимических
процессов»
к.т.н., доцент

А. В. Колесников

Заведующий кафедрой
«Физическая химия»
к.х.н., доцент

О.А. Райтман

Секретарь заседания
к.т.н.

Л. А. Крючкова