

## ОТЗЫВ

о диссертации Александровой Ольги Александровны «Получение и термическое разложение основных карбонатов никеля», представленной на соискание ученой степени кандидата химических наук по научным специальностям 2.6.7. — Технология неорганических веществ и 1.4.4. — Физическая химия

### Актуальность темы исследования

Современная промышленность и техника широко используют ультрадисперсные оксиды металлов. Это обусловлено их уникальными физико-химическими свойствами, которые принципиально отличаются от свойств материалов, состоящих из макрочастиц. Область применения подобных соединений очень обширна: полупроводники; сенсорные элементы газовых датчиков; компоненты ферритов; каталитически активные компоненты катализаторов, в целом ряде химических синтезов. Оксиды металлов являются материалом для изготовления твердооксидных топливных элементов, которые широко применяются в технологиях водородной и электрохимической энергетики, то есть вопросам синтеза и промышленного получения ультрадисперсных оксидов металлов уделяется большое внимание. Рассматриваются различные методы синтеза индивидуальных оксидов металлов, однако остается проблемой получение ультрадисперсных оксидов металлов с определенной формой и размером частиц.

Технологии получения оксидов металлов должны удовлетворять экологическим требованиям, иметь невысокие энергозатраты и несложное аппаратное оформление.

Этим требованиям удовлетворяют процессы термического разложения гидроксидов, карбонатов и гидроксокарбонатов металлов. Пока процессы растворения грубодисперсного никельсодержащего сырья в аммиачно-карбонатных смесях, выделения готового продукта (основного карбоната никеля) и его последующего разложения исследованы недостаточно.

Работа Александровой О.А. выполнена в условиях давно сформировавшейся в нашей стране **мощной химической школы** ученых химиков неорганических систем и их физико-химических свойств. На основе научных разработок этой **химико-технологической школы** в России работают многие производства. Диссертационная работа Александровой О.А. посвященная исследованию процессов получения основных карбонатов никеля постоянного стехиометрического состава, и их последующего разложения полезна для фундаментальных представлений в этом направлении и результаты будут использованы в технологии и химико-технологических процессах.

**Научная новизна** диссертация заключается в следующем:

1. Авторы впервые исследовали растворимость грубодисперсного гидроксида никеля в аммиачно-карбонатном водном растворе, а так же зависимости от начальных концентраций и мольных соотношений  $\text{NH}_4\text{HCO}_3$  и  $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  в реакционной смеси в течении 10-60 минут и при температурах 20, 30 и 40 °С.

2. Выполнены термодинамические расчеты равновесных форм:  $\text{HCO}_3^-$ ,  $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{H}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{NH}_4^+$ ,  $\text{OH}^-$  в реакционной смеси и предложено стехиометрическое уравнение реакции растворения  $\text{Ni}(\text{OH})_2$  в растворе  $\text{NH}_4\text{HCO}_3$  и  $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ .

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

4. 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 структуры, являющиеся методом сравнительного расчета М.Х. Карапетьянца. Рассчитаны стандартные энергии Гиббса образования основных карбонатов никеля различного стехиометрического состава, которых нет в термодинамических базах данных.

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

Для химико-технологических процессов:

1. Определены условия синтеза по аммиачно-карбонатной технологии основного карбоната никеля стехиометрического состава  $\text{Ni}_2(\text{OH})_2\text{CO}_3$ .

2. Установлен температурный интервал процесса термолиза ОКН, обеспечивающие образование  $\text{NiO}$  со средним размером частиц 10–11 нм сферической формы.

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

4. Результаты работы могут быть реализованы в производстве оксидно-никелевых катализаторов на предприятиях: ООО «Экат», ООО «НИАП-КАТАЛИЗАТОР», ОАО «Ангарский завод катализаторов и органического синтеза», ЗАО "ЦТК-ЕВРО", «Haldor Topsoe», 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». Получен патент РФ на изобретение № 2630956, с датой выхода 15.09.2017 г.

Диссертационная работа изложена на 144 страницах, в ней 28 рисунков, 18 таблиц и список литературы включает 145 наименований. Структура диссертации: введение, обзор литературы, описание экспериментальной части, обсуждение результатов, технологическая полезность, выводы, приложение на страницах 119-144 прямых измерений.

Во **введении**, стр. 5-11, обоснована актуальность работы, сформулированы цели исследования, изложена научная новизна и практическая значимость.

В **главе 1**, стр. 12-34, проведен анализ основных способов получения оксидных материалов с указанием их преимуществ и недостатков, рассмотрены области применения ультрадисперсных оксидных материалов.

Подробно описываются способы получения основного карбоната никеля и проведен анализ никельсодержащего сырья для получения водных растворов аммиачно-карбонатных комплексов никеля.

В **главе 2**, стр. 35-56, описаны методики проведения экспериментов по изучению процесса растворения грубодисперсного гидроксида никеля в аммиачно-карбонатной водной смеси в зависимости от концентрации и мольного соотношения компонентов смеси, времени проведения опыта и температуры.

Изучение физико-химических свойств основного карбоната никеля и продуктов его термического разложения рассмотрено с использованием комплекса современных физико-химических методов исследования. Стехиометрический состав синтезированного основного карбоната никеля определяется аналитически и идентифицируется методом рентгенофазового анализа с использованием базы данных JCPDS. Процесс термического разложения основного карбоната никеля изучен с помощью термогравиметрического анализа. Основной карбонат никеля состава  $\text{Ni}_2(\text{OH})_2\text{CO}_3$  и продукты его термолиза исследованы методами ИК – спектроскопии и просвечивающей электронной микроскопии.

В **главе 3**, стр. 57-84, проведен анализ результатов модельных представлений процесса растворения гидроксида никеля (II) в аммиачно-карбонатных водных растворах, предложено аналитическое описание термодинамики процесса растворения. Показана кинетика растворения никельсодержащего сырья в аммиачно-карбонатном растворе. Рассмотрен процесс получения порошков основного карбоната никеля постоянного стехиометрического состава при упаривании. Приведен расчет энергии Гиббса образования основных карбонатов никеля.

Термогравиметрические исследования позволили найти температурные интервалы отдельных стадий разложения основного карбоната никеля. Составы и свойства исходных веществ и продуктов термоллиза изучены методами ИК- спектроскопии, рентгенофазового анализа и просвечивающей электронной микроскопии. Методы Селякова-Шеррера и просвечивающей электронной микроскопии доказали получение частиц ультрадисперсного оксида никеля сферической формы с распределением  $d_q=10-11$  нм.

В главе 4, стр. 85-96, предложена разработка технологии получения оксидно-никелевого катализатора на инертных носителях методом пропитки, а также рассмотрена принципиальная технологическая схема синтеза и последующего термического разложения основного карбоната никеля с целью получения ультрадисперсных порошков оксида никеля.

В заключении, стр. 97-99, предложены выводы о проделанной работе.

**Достоверность** полученных экспериментальных данных обусловлена надежностью калиброванных современных физико-химических методов, а также их воспроизводимостью с литературными данными.

По теме диссертации опубликовано 11 печатных работ, 2 из них в изданиях, индексируемых в международной базе данных Scopus и 1 в рецензируемом издании. Результаты исследования опубликованы в материалах всероссийских и международных конференций (8 тезисов), получен 1 патент РФ.

Автореферат отражает основное содержание диссертации.

Возможны пожелания, которые, по-видимому, могут быть учтены в последующих работах:

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, наверное, 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.

Диссертационная работа Александровой О.А. соответствует пунктам шифра специальности по физической химии: 1, 2, 3, 4, 7. Особо важные результаты получены по пунктам 2 и 3 (термодинамические характеристики).

Диссертация соответствует требованиям, установленным Положением о порядке присуждения ученых степеней в федеральном государственном бюджетном образовательном учреждении высшего образования «Санкт-Петербургский государственный университет промышленных технологий и дизайна», утвержденного приказом ректора №103ОД от 14 сентября 2023 г., предъявляемым к диссертационным работам на соискание ученой степени кандидата наук.

Александрова Ольга Александровна заслуживает присуждения ей ученой степени кандидата химических наук по научным специальностям 2.6.7. — Технология неорганических веществ, 1.4.4. — Физическая химия.

Официальный оппонент,  
доктор химических наук,  
профессор федерального  
государственного бюджетного  
образовательного учреждения  
высшего образования «Санкт-  
Петербургский государственный  
университет промышленных  
технологий и дизайна»,  
заведующий кафедрой  
теоретической и прикладной  
химии, директор института  
прикладной химии и экологии,  
заслуженный деятель науки РФ

Новоселов Николай Петрович

Адрес организации  
191186, Санкт-Петербург, ул. Большая Морская, 18  
Тел / факс 8(812)315-06-65;  
[chemistry@sutd.ru](mailto:chemistry@sutd.ru), [neorganika14@mail.ru](mailto:neorganika14@mail.ru)



ЗАВЕРЯЮ

" 09.09.2024 г. "

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования

«Санкт-Петербургский государственный университет промышленных технологий и дизайна»