

ОТЗЫВ ОФИЦИАЛЬНОГО ОППОНЕНТА

на диссертационную работу Александровой Ольги Александровны на тему:

«Получение и термическое разложение основных карбонатов никеля»,
представленной на соискание учёной степени кандидата химических наук по
научным специальностям 2.6.7. Технология неорганических веществ и 1.4.4.

Физическая химия

Актуальность избранной темы диссертации

Широкое использование ультрадисперсных оксидов металлов в различных областях промышленности в настоящее время происходит благодаря комплексу уникальных физико-химических свойств этих соединений. На их основе получают полупроводники, компоненты сенсорных элементов, газовых датчиков, топливных элементов, катализаторы и адсорбенты для различных процессов химической технологии, металлургии, машиностроения и других отраслей промышленности. Получение порошковых наноразмерных оксидов, методом термического разложения кислородсодержащих неорганических соединений, в частности, основных карбонатов металлов, является предпочтительным по сравнению с другими солями, с экологической точки зрения благодаря возможности возврата диоксида углерода и паров воды обратно в производственный цикл. Такой подход позволяет сделать технологическую схему производства оксидов малоотходной. Все это указывает на актуальность задач, решаемых автором работы.

В связи с этим диссертационная работа Александровой О.А., посвящённая получению и термическому разложению основных карбонатов никеля актуальна и своевременна.

Краткая характеристика диссертационной работы

Диссертационная работа изложена на 144 страницах печатного текста, иллюстрирована 28 рисунками, включает 18 таблиц и список литературы,

состоящий из 145 наименований и имеет следующую структуру – введение, обзор литературы, методическая часть, обсуждение результатов, технологическая часть, заключение и четыре приложения.

Во введении кратко обоснована актуальность работы, сформулированы её конкретные цели и задачи, отмечена новизна и практическая значимость.

Первая глава является обзором литературы, в котором представлены общие сведения о способах получения и физико-химических свойствах оксида никеля, а также их применения в качестве катализаторов и в твердооксидных топливных элементах. Особое внимание уделено автором анализу никельсодержащего сырья для получения водных растворов аммиачно-карбонатных комплексов никеля и способам получения основного карбоната никеля.

О.А. Александровой систематизированы сведения по основным физическим, физико-химическим и химическим способам получения ультрадисперсных частиц оксида никеля: золь-гель технологии, газофазное осаждение, пиролиз, восстановление в твердой или жидкой фазе. На основании полученных результатов сделан вывод о том, что наиболее экономически выгодной технологией получения ультрадисперсного порошка оксида никеля является термическое разложение неорганических соединений.

Приведенная в главе 1 информация указывает на то, что существующие методы получения основного карбоната никеля взаимодействием солей никеля с растворами карбоната или гидроксида щелочного металла также имеют ряд недостатков: непостоянство состава получаемого конечного продукта; необходимость промывки конечного продукта от мешающих ионов, и как следствие увеличение количества сточных вод. На основании представленного автором материала изучение процессов получения основного карбоната никеля постоянного стехиометрического состава по аммиачно-карбонатной технологии и его последующего термического разложения до ультрадисперсного состояния частиц оксида никеля являются, на сегодняшний день, актуальными задачами.

В целом литературный обзор свидетельствует о владении автором информацией о состоянии и проблемах вопросов химии и технологии получения основных карбонатов никеля с их последующим термическим разложением. На

его основе сделаны выводы, которые дают обоснование поставленным в работе задачам исследования.

Вторая глава диссертации содержит методическую часть. Представлены характеристики используемых реактивов и материалов, приведены методики растворения оксида никеля (II) в аммиачно-карбонатных водных растворах, что исключительно важно для последующей разработки технологии получения ультрадисперсного оксида никеля. Подробно описаны методики получения и определения стехиометрического состава основного карбоната никеля. Приведена статистическая обработка результатов экспериментальных данных.

В этой же главе приводится описание методики проведения седиментационного анализа частиц, а также методики проведения анализа инструментальными методами: спектрофотометрическим, рентгенофазовым; комплексным дифференциально-термическим и гравиметрическим, ИК-спектроскопией, просвечивающей электронной микроскопией. Автором убедительно показано, что использованное оборудование позволяет проводить необходимые измерения. На основании этого можно сделать вывод о том, что диссертант профессионально владеет техникой сложного и трудоемкого физико-химического эксперимента и методикой обработки экспериментальных данных, поэтому в диссертационной работе О.А. Александровой получены надёжные результаты. Следует отметить, то, что, несмотря на сложность проводимых экспериментов, связанную с большим объемом работы при определении стехиометрического состава синтезированного основного карбоната никеля были получены с приемлемой погрешностью воспроизводимые результаты.

Глава 3 посвящена обсуждению полученных результатов. В ней описаны результаты модельных экспериментов по исследованию процесса растворения гидроксида никеля (II) в аммиачно-карбонатных водных растворах. Представлены результаты исследования синтеза основного карбоната никеля постоянного стехиометрического состава, и процесса его термического разложения с последующим получением ультрадисперсного оксида никеля в виде порошка. Для разработки технологического процесса растворения гидроксида никеля (II) было проведено исследование влияния различных факторов на его растворимость в аммиачно-карбонатном растворе. Дано аналитическое описание термодинамики,

исследована кинетика процесса растворения гидроксида никеля (II) и описан процесс получения основного карбоната никеля упариванием аммиачнокарбонатных растворов комплексов никеля. Приведены данные по расчету стандартной энергии Гиббса образования основных карбонатов никеля. Проведено обсуждение экспериментальных данных по термическому разложению основного карбоната никеля, изучены изменения размера и морфологии его частиц и ультрадисперсного порошка оксида никеля.

Четвертая глава посвящена технологической части работы. В ней приводятся методики пропитки алюмооксидного носителя растворами солей никеля (II) и покрытия порошка высокоглиноземистого цемента слоем основного карбоната никеля. Описаны процессы получения каталитически-активного оксидно-никелевого слоя на инертных носителях и оксидно-никелевых катализаторов на основе высокоглиноземистого цемента методом формования, а также получение каталитически активного оксида никеля на высокоглиноземистом цементе для анодов твердо-оксидных топливных элементов. Осуществлен выбор технологических параметров процесса получения основного карбоната никеля (дигидрокарбоната диникеля (II)).

Интересным результатом работы является предложенный вариант аппаратного оформления технологического процесса на стадии получения основного карбоната никеля, а также на стадии сушки и термического разложения основного карбоната никеля (II).

В заключительной части Александрова О.А. формирует выводы о проделанной работе, свидетельствующие о решении поставленных в диссертационной работе задач.

Степень достоверности, обоснованности научных положений, выводов и рекомендаций, сформулированных в диссертации

1. Научные положения, выводы и рекомендации основываются на надежных экспериментальных данных, полученных автором на по тщательно проверенным методикам. Можно считать, что имеют твёрдую основу.

2. Критический анализ полученных результатов, оценка их погрешности, укрепляют уверенность в надёжности полученных данных.
3. Грамотное использование в расчётах проверенных теоретических выражений убеждают в обоснованности научных положений и выводов.

Новизна выводов и рекомендаций, сформулированных в диссертации

Основные научные результаты, обладающие новизной, представляются следующими:

1. аналитическое описание ионно-молекулярного равновесия в водном растворе аммиака и гидрокарбоната аммония;
2. механизм протекания процесса растворения в интервале температур от 20 до 40°C. Для температурного интервала 20–30 °С характерен последовательный механизм, а для температурного интервала 30–40 °С: последовательно-параллельный;
3. условия разрушения аква-аммиакатных комплексов никеля (II) и образования основного карбоната никеля стехиометрического состава $\text{Ni}_2(\text{OH})_2\text{CO}_3$ (дигидрокарбоната диникеля (II));
4. эмпирическое уравнение и стандартные энергии Гиббса образования гидратов основных карбонатов металлов отсутствующие в термодинамических базах данных;
5. технологическая схема получения основного карбоната никеля стехиометрического состава и его последующего термического разложения до оксида никеля со средним размером частиц 10-11 нм.

Публикация основных результатов диссертации

Основные результаты диссертационной работы опубликованы в 11 печатных работах: 1 статья в рецензируемом издании, 2 статьи в изданиях, индексируемых в международной базе данных Scopus и тезисы 8 докладов на российских и международных научных конференциях. Получен 1 патент РФ.

Автореферат диссертации отражает основные положения и выводы диссертации.

Замечания и вопросы по диссертационной 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 реакций 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 термолиза являются

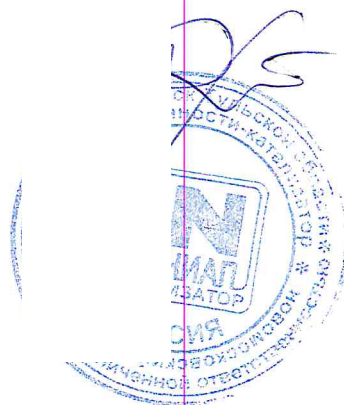
только углекислый газ и пары воды...»; раздел «Объем и структура диссертации» (с. 4 автореферата).

Высказанные замечания носят дискуссионный характер и не меняют общей положительной оценки диссертационной работы. 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», утвержденного приказом ректора №103ОД от 14 сентября 2023 г., предъявляемым к диссертационным работам на соискание ученой степени кандидата наук, а ее автор – Александрова Ольга Александровна – заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по научным специальностям 2.6.7. Технология неорганических веществ, 1.4.4. Физическая химия.

Официальный оппонент,
директор научной части,
ООО «НИАП-КАТАЛИЗАТОР»
кандидат химических наук, доцент

ООО «НИАП-КАТАЛИЗАТОР»
301660, Тульская обл.,
г. Новомосковск, ул. Связи, д. 10
+7-48762-7-18-18
e-mail:mna@niap-kt.ru

Подпись Макрушина Николая
Анатольевича
удостоверяю
Начальник отдела кадров
ООО «НИАП-КАТАЛИЗАТОР»



Н.А. Макрушин

Е.В. Зиновьева