

Утверждаю

Первый проректор – проректор по научной работе  
Федерального государственного бюджетного обра-  
зовательного учреждения высшего образования  
«Самарский государственный технический универ-  
ситет»



 М.В. Ненашев

« 7 » \_\_\_\_\_ 2024 г.

### ОТЗЫВ ВЕДУЩЕЙ ОРГАНИЗАЦИИ

на диссертацию 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 выполненной работы

Наноразмерные материалы находят широкое применение в современной промышленности и технике. Это обусловлено их уникальными физико-химическими свойствами, которые принципиально отличаются от свойств материалов, состоящих из макрочастиц. Особый интерес представляют ультрадисперсные оксиды металлов, в частности оксид никеля, который применяется в качестве материалов анодов в электрохимических устройствах и твердооксидных топливных элементах; полупроводниках; сенсорных элементах газовых датчиков; как катализатор в целом ряде химических синтезов. В литературных данных можно встретить различные способы получения индивидуальных оксидов металлов для конкретного применения. Так, основные карбонаты металлов являются наиболее предпочтительными реагентами в процессе синтеза ультрадисперсных оксидов металлов методом термического разложения, поскольку не требуют применения сложного оборудования, а возвращение диоксида углерода и паров воды обратно в цикл позволяет сделать технологическую схему малоотходной.

Поэтому диссертационная работа О.А. Александровой, посвященная исследованию процессов получения основных карбонатов никеля постоянного стехиометрического состава, и их последующего разложения, является **актуальной**.

Работа выполнена на кафедре «Технологии неорганических веществ и электрохимических процессов» федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева», экспериментальная часть на кафедре «Фундаментальная химия» Новомосковского института «Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева».

Научная новизна представлена в результатах проведенных экспериментов, где впервые была исследована растворимость грубодисперсного гидроксида никеля в аммиачно-карбонатном водном растворе в зависимости от начальных концентраций и мольных соотношений гидрокарбоната аммония и водного раствора аммиака в реакционной смеси, времени и температуры. 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 приведено стехиометрическое уравнение реакции. Предложен и описан механизм и рассчитаны кинетические параметры процесса растворения при температурах 20°C, 30°C, 40°C.

Изучен процесс выделения основного карбоната никеля стехиометрического состава  $\text{Ni}_2(\text{OH})_2\text{CO}_3$  (дигидрокарбонат диникеля) из растворов аква-аммиакатных комплексов никеля. Получены порошки ультрадисперсного оксида никеля с узким распределением по размерам частиц сферической формы ( $d_{\text{ч}}=10-11$  нм).

Научные положения, выводы и заключения автора обоснованы и достоверны.

Значимость результатов определяется тем, что:

- разработана методика получения основного карбоната никеля стехиометрического состава  $\text{Ni}_2(\text{OH})_2\text{CO}_3$  по аммиачно-карбонатной технологии;
- установлен температурный интервал проведения процесса термического разложения ОКН для получения ультрадисперсного оксида никеля со средним размером частиц 10 – 11 нм;
- разработана технологическая схема получения основного карбоната никеля и ультрадисперсного оксида никеля, работающая в замкнутом цикле;
- обоснован и предложен способ пропитки инертного носителя никельсодержащим раствором аммиакатных комплексов никеля с получением каталитически активного слоя заданной толщины и формированием каталитически активного оксида никеля на поверхности инертного носителя.

Результаты диссертационной работы представляют практический интерес и могут быть использованы в производстве оксидно-никелевых катализаторов на различных 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.

Диссертационная работа изложена на 144 страницах печатного текста, иллюстрирована 28 рисунками, включает 18 таблиц и список литературы, состоящий из 145 наименований, и имеет традиционную структуру – введение, обзор литературы, экспериментальная часть, обработка и обсуждение результатов, технологическая часть, выводы, приложение.

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

**В главе 1** (литературном обзоре) 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 приводится анализ никельсодержащего сырья для получения водных растворов аммиачно-карбонатных комплексов никеля.

**В главе 2** (методическая часть) приводятся 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 проводится 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 изучается с помощью термогравиметрического анализа. Основной карбонат никеля состава  $Ni_2(OH)_2CO_3$  и продукты его термоллиза исследуются методами ИК-спектроскопии и просвечивающей электронной микроскопии.

**В главе 3** объясняются результаты модельных экспериментов по исследованию процесса растворения гидроксида никеля (II) в аммиачно-карбонатных водных растворах, приводится аналитическое описание термодинамики процесса растворения. Обсуждается

кинетика растворения никельсодержащего сырья в аммиачно-карбонатном растворе. Рассматривается процесс получения порошков основного карбоната никеля постоянного стехиометрического состава методом упаривания. Приводится расчет энергии Гиббса образования основных карбонатов никеля.

Результаты термогравиметрических исследований позволили автору определить температурные интервалы отдельных стадий разложения основного карбоната никеля. Составы и свойства исходных веществ и продуктов термолитиза изучены методами ИК-спектроскопии, рентгенофазового анализа и просвечивающей электронной микроскопии. Методы Селякова-Шеррера и просвечивающей электронной микроскопии подтвердили получение частиц ультрадисперсного оксида никеля сферической формы с узким распределением по размерам ( $d_p=10-11$  нм).

**Глава 4** (технологическая часть) посвящена разработке технологии получения оксидно-никелевого катализатора на инертных носителях методом пропитки, а также созданию принципиальной технологической схемы синтеза и последующего термического разложения основного карбоната никеля для получения ультрадисперсных порошков оксида никеля.

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

Результаты работы представлены в научной печати и докладывались на международных и научно-практических конференциях. Основное содержание работы отражено в 11 работах, в том числе 2 статьи в изданиях, индексируемых в международной базе данных Scopus и 1 статья в рецензируемом издании, опубликовано 8 работ в материалах всероссийских и международных конференций. Получен 1 патент РФ.

Автореферат полностью отражает основные положения и выводы диссертации.

Вместе с тем к изложению диссертации имеется несколько замечаний:

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".

Сделанные замечания носят рекомендательный характер и не влияют на общую положительную оценку данной диссертационной работы, выполненной на высоком научном и экспериментальном уровне.

**Достоверность** полученных автором результатов подтверждается их воспроизводимостью и корреляцией экспериментальных данных, полученных с применением независимых взаимодополняющих методов, а также их согласованностью с известными литературными данными. Диссертация представляет собой завершённую научно-квалификационную работу, в которой изложены новые научно обоснованные решения и разработки, имеющие существенное значение для развития технологии получения основных солей металлов и продуктов их термического разложения.

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.

Отзыв рассмотрен и утвержден на заседании кафедры Газопереработка, водородные и специальные технологии федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Самарский государственный технический университет» 27.08.2024, протокол заседания № 1.

кандидат химических наук (02.00.13 – Нефтехимия и 02.00.04 – Физическая химия), доцент, заведующий кафедрой «Газопереработка, водородные и специальные технологии»

Востриков Сергей Владимирович

Федеральное государственного бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Самарский государственный технический университет»,  
443100, г. Самара, ул. Молодогвардейская, д.244, главный корпус, [www.samgtu.ru](http://www.samgtu.ru)  
электронный адрес: [rector@samgtu.ru](mailto:rector@samgtu.ru)  
телефон: 8 (846) 278-43-11



Подпись Ю.А. Малиновская заверяю  
Учёный секретарь федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Самарский государственный технический университет»  
Ю.А. Малиновская