

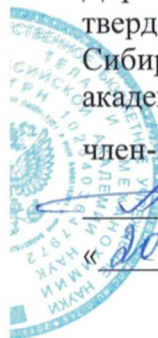
УТВЕРЖДАЮ

Директор ФГБУН Институт химии
твердого тела и механохимии
Сибирского отделения Российской
академии наук (ИХТТМ СО РАН),

член-корреспондент РАН

 /А. П. Немудрый

« 20 » 03 2023 г.



ОТЗЫВ ВЕДУЩЕЙ ОРГАНИЗАЦИИ

на диссертационную работу Рудневой Юлии Владимировны «Синтез высокодисперсных сплавов на основе никеля и их каталитические свойства в реакции разложения 1,2-дихлорэтана», представленной на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальностям 1.4.4. Физическая химия и 1.4.1. Неорганическая химия

Диссертационная работа Ю.В. Рудневой посвящена разработке подходов к получению высокодисперсных двойных ($Ni_{1-x}M_x$, где $M = Pd, Pt, Mo, W$) и тройных ($Ni_{1-x-y}Mo_xW_y$) сплавов и их исследование в качестве катализаторов разложения ДХЭ с получением углеродного материала. Актуальность данного исследования напрямую связана с задачей переработки высокотоксичных хлорорганических отходов, накапливающихся в промышленности. Утилизация таких отходов представляет непростую проблему в силу высокой химической стойкости большинства соединений. Одним из перспективных вариантов решения проблемы является метод термического разложения хлоруглеводородов в присутствии катализаторов на основе никеля. Преимуществом метода является образование волокнистого углеродного материала в качестве одного из основных продуктов разложения хлорорганических отходов. Образующийся углеродный материал обладает высокой удельной поверхностью, что делает его перспективным для применения в различных приложениях.

Научная новизна рассматриваемой диссертационной работы заключается в следующих результатах:

- разработаны удобные одностадийные методики получения высокодисперсных сплавов $Ni_{1-x}M_x$ с содержанием металла-добавки в диапазоне 1–10 вес.% ($M = Pd, Pt$); 1–25 вес.% (Mo); 0,5–11 вес.% (W) и сплавов $Ni_{1-x-y}Mo_xW_y$ с суммарным содержанием $Mo+W$ 8 вес.%;
- показано, что полученные сплавы являются твердыми растворами замещения на основе кристаллической решетки никеля;
- с целью получения сплавов с заданной дисперсностью подобраны оптимальные температурные режимы восстановления предшественников. В системе $Ni-Mo$, помимо равновесных однофазных сплавов получены также и метастабильные однофазные сплавы $Ni_{1-x}Mo_x$, состав которых, согласно диаграмме состояния, относится к области несмешиваемости никеля и молибдена;
- впервые показана возможность каталитического разложения 1,2-дихлорэтана с образованием углеродного материала на высокодисперсных сплавах $Ni_{1-x}M_x$ ($M = Pd, Pt, Mo, W$), $Ni_{1-x-y}Mo_xW_y$. Изучено влияние содержания металла-добавки M в составе сплавов $Ni_{1-x}M_x$ и условий получения сплавов на каталитическую активность образцов;

– методом РФА исследованы особенности формирования катализаторов $Ni_{1-x}Pd_x$, $Ni_{1-x}Pt_x$, $Ni_{1-x}Mo_x$, $Ni_{1-x}W_x$ и $Ni_{1-x-y}Mo_xW_y$ в реакционной среде ДХЭ/водород/аргон на стадии их самодиспергирования. Показано, что в случае сплавов $Ni_{1-x}Pd_x$ и $Ni_{1-x}Pt_x$ происходит вхождение углерода в кристаллическую решетку сплава с образованием фаз внедрения – нестехиометрических карбидов $Ni_{1-x}M_xC_\delta$ ($M = Pd, Pt$).

Теоретическая и практическая значимость работы заключается в разработке простой и удобной методики синтеза однофазных сплавов $Ni_{1-x}M_x$ ($M = Pd, Pt, Mo, W$) и $Ni_{1-x-y}Mo_xW_y$, которая позволит получать новые высокодисперсные сплавы и может быть применена в химической технологии с целью синтеза эффективных катализаторов для утилизации хлорорганических отходов и получения углеродного материала. Результаты данной работы представляют собой значительный вклад в фундаментальные знания в области физикохимии твердых растворов металлов и катализа с их участием, в развитие возможностей применения сплавов на основе никеля в процессах утилизации хлорорганических отходов.

Оценка содержания диссертации, её завершенности. Диссертационная работа Ю.В. Рудневой, выполненная в в Федеральном государственном бюджетном учреждении науки Институте неорганической химии им. А.В. Николаева Сибирского отделения Российской академии наук (ИНХ СО РАН), изложена на 158 страницах, содержит 82 рисунков, 19 таблиц, 2 приложения. Работа состоит из введения, литературного обзора, экспериментальной части, результатов и их обсуждения, заключения, основных результатов и выводов, списка цитируемой литературы (249 наименований) и приложения. Диссертационная работа по структуре и содержанию полностью соответствует научно-квалификационной работе на соискание степени кандидата химических наук.

Введение содержит обоснование актуальности темы исследования, степень ее разработанности, поставленную цель работы, задачи исследования, научную новизну, практическую значимость работы и основные положения, выносимые на защиту.

В первой главе представлен литературный обзор, состоящий из четырех частей. Каждая часть литературного обзора сопровождается отдельным промежуточным выводом. В первой части описана современная проблема утилизации хлорорганических отходов производства. Показано, что разложение хлоруглеводородов на металлах подгруппы железа и на сплавах на их основе имеет преимущество перед другими методами утилизации. Вторая часть главы посвящена углеродным нановолокнам – рассмотрены методики их синтеза, описаны области применения. Показано, что синтез углеродного материала путем разложения хлоруглеводородов на никеле и его сплавах предположительно происходит по механизму карбидного цикла. Автором отмечено, что данный метод получения волокнистого углеродного материала требует дополнительных исследований по поиску наиболее эффективных катализаторов. В третьей части главы охарактеризованы дисперсные сплавы, описана их классификация, отражены способы их получения. Показано, что термическое разложение многокомпонентных предшественников как метод синтеза дисперсных сплавов является удобным и практичным подходом. Обоснован выбор микрогетерогенных смесей в качестве предшественников сплавов. Кроме того показано, что никелевые сплавы обладают высокой активностью в различных каталитических процессах. В четвертой части рассмотрены диаграммы состояния исследуемых металлических систем и систем металл-углерод. Путем анализа литературных данных автор показал, что все указанные металлы способны образовывать твердые растворы замещения с углеродом при небольших его содержаниях. На основании изученных литературных данных Ю.В. Рудневой сформулированы задачи исследования.

Вторая глава (экспериментальная часть) содержит перечень применяемых в работе реактивов, оборудования и методов исследования. Описаны условия проведения

исследования образцов методами рентгенофазового анализа (РФА), сканирующей электронной микроскопии (СЭМ), просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ), энергодисперсионной спектроскопии (ЭДС), термогравиметрического анализа (ТГ). Для получения высокодисперсных однофазных сплавов на основе Ni применялось термическое разложение предшественников, содержащих компоненты сплава в требуемом соотношении. Предшественники в данной работе представляют собой микрогетерогенные смеси, которые получают путем совместного осаждения солей металлов из водного раствора в неравновесных условиях. Изучение каталитической активности высокодисперсных сплавов в реакции разложения ДХЭ проводили путем пропускания через кварцевый реактор, в котором находилась навеска катализатора, газовой смеси ДХЭ/H₂/Ar. Привессы получаемого углеродного материала фиксировали зависимость изменения массы продукта реакции от времени на весах Мак-Бейна.

Третья глава (результаты и обсуждение) состоит из пяти частей. Каждая часть посвящена отдельной системе исследуемых сплавов (Ni_{1-x}Pd_x, Ni_{1-x}Pt_x, Ni_{1-x}Mo_x, Ni_{1-x}W_x, Ni_{1-x-y}Mo_xW_y) и содержит три раздела. Первый раздел посвящен описанию процесса разработки методики синтеза высокодисперсных сплавов, характеристики предшественника и продуктов его термолитиза. Подробно описана и обоснована процесс разработки методики получения высокодисперсных сплавов на основе никеля – Ni_{1-x}M_x, где M = Pd, Pt, Mo, W и Ni_{1-x-y}Mo_xW_y. Методики основаны на термолитизе в восстановительной атмосфере микрогетерогенных предшественников – смесей соединений металлов, получаемых быстрым осаждением из совместных растворов. Кроме того, в работе установлено, что высокая степень перемешивания индивидуальных компонентов в предшественнике обеспечивает возможность получения фазово-гомогенных сплавов при температурах намного ниже температур плавления компонентов сплава. Второй раздел содержит результаты исследования каталитических свойств сплавов в реакции разложения ДХЭ и сравнение активности исследуемых сплавов с активностью никелевых сплавов с Co, Cu, Cr, Fe, полученных в предыдущих работах. Показано, что во всех изученных биметаллических системах каталитическая активность сплавов в реакции разложения 1,2-дихлорэтана характеризуется выраженным максимумом при определенном содержании металла-добавки: 5 вес.% Pd (Ni_{1-x}Pd_x), 4 вес.% Pt (Ni_{1-x}Pt_x), 8 вес.% Mo (Ni_{1-x}Mo_x), 1 вес.% W (Ni_{1-x}W_x), а наилучшими каталитическими свойствами обладает сплав, содержащий 8 вес.% Mo, который проявляет рекордную активность – выход углеродного материала за 2 ч составляет 45,0 г/г_{кат.} Образующийся углеродный материал характеризуется высокоразвитой поверхностью (300–400 м²/г). Третий раздел освещает результаты исследования превращений катализаторов в ходе реакции разложения ДХЭ. Обсуждение полученных результатов содержит объяснение наблюдаемых изменений. Методом РФА детально показано, что процесс самодиспергирования сплавов Ni_{1-x}Pd_x и Ni_{1-x}Pt_x при протекании начальных стадий реакции разложения 1,2-дихлорэтана сопровождается образованием фаз внедрения – нестехиометрических карбидов Ni_{1-x}Pd_xC_δ и Ni_{1-x}Pt_xC_δ. Полученный результат подтверждает предложенный ранее механизм углеродной эрозии сплавов в ходе индукционного периода реакции. При этом для сплава Ni_{1-x}Mo_x самодиспергирование протекает с распадом твердых растворов в результате пересыщения по молибдену, возникающему при растворении углерода в сплаве.

В *заключении* диссертационной работы Ю.В. Рудневой обобщены результаты исследования и обозначена перспектива дальнейших исследований в данном направлении.

Таким образом, диссертация Рудневой Юлии Владимировны «Синтез высокодисперсных сплавов на основе никеля и их каталитические свойства в реакции разложения 1,2-дихлорэтана» является оригинальным и завершенным научным исследованием.

Достоверность представленных результатов основывается, главным образом, на высоком методическом уровне проведения работы, применении современных физико-химических методов исследования и подтверждается воспроизводимостью экспериментов. Кроме того, публикация полученных результатов в рецензируемых журналах высокого уровня является признанием их информативности и значимости мировым научным сообществом.

По работе имеются следующие *вопросы и замечания*:

1. Судя по данным, представленным на рис. 26, увеличение массы материала за счет образования углерода на чистом никелевом катализаторе составляет 3500% за 2 часа, что противоречит данным, приведенным в остальных частях работы.

2. На рис. 28 отсутствует экспериментальное значение, соответствующее чистому никелю, равное 18.5 г/г катализатора. Если учесть это значение, то видно, что введение палладия в никель в количестве 1-2% приводит к существенному уменьшению его каталитической активности. С чем связан этот эффект?

3. Для анализа каталитической активности в работе использованы значения массы полученного продукта. Однако, более корректным было бы сравнение значений скорости реакции образования углерода по наклону зависимости массы от времени без учета индукционного периода.

4. Предложение «В системе Ni-Mo получены также сплавы Ni_{1-x}Mo_x (10, 17, 19, 25 вес. Mo), состав которых относится к области несмешиваемости никеля и молибдена» вывода 3 сформулировано крайне неудачно. Во-первых, не все указанные составы попадают в двухфазную область между растворами молибдена в никеле и соединением MoNi₄, которую авторы называют областью несмешиваемости, даже на той фазовой диаграмме, фрагмент которой без ссылки на источник приведен на рисунке 54 диссертации. А во-вторых (что более важно), границы области твердых растворов молибдена в никеле установлены не очень точно, и имеются варианты фазовой диаграммы Mo-Ni, в которых все исследованные составы попадают в эту область (например [Massalski T.V. edited, Binary Alloy Phase Diagrams, ASM International Materials Park, Ohio, 1990, vol. 3, p. 2635-2637]). Автору следовало бы, конечно, указать источник, из которого взята фазовая диаграмма, и обосновать, почему выбрана именно эта версия фазовой диаграммы.

5. Не исследован состав газовых продуктов реакции, поэтому не ясно, является ли хлористый водород единственным хлорсодержащим продуктом реакции.

Указанные вопросы и замечания не снижают общей положительной оценки диссертации, выполненной на высоком научном уровне.

Автореферат в полной мере отражает содержание диссертации. Основные результаты опубликованы в 20 научных публикациях, из которых 6 являются статьями в рецензируемых научных журналах, индексируемых в базах данных Scopus и Web of Science, 14 – тезисами докладов и материалов всероссийских и международных конференций.

Диссертационная работа Ю.В. Рудневой отвечает требованиям п. 9–14 «Положения о порядке присуждения учёных степеней», предъявляемых ВАК РФ к кандидатским диссертациям. На основании выполненных автором исследований в области физической и неорганической химии выполнены актуальные задачи, имеющие значение для развития фундаментальных и прикладных аспектов получения и применения высокодисперсных сплавов на основе никеля, а её автор, Руднева Юлия Владимировна, заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальностям 1.4.4 – физическая химия и 1.4.1 – неорганическая химия.

Отзыв о диссертационной работе Ю.В. Рудневой составлен доктором химических наук, главным научным сотрудником Уваровым Н.Ф. Работа обсуждена, отзыв о ней заслушан и одобрен на научном семинаре Института химии твердого тела и механохимии СО РАН 15 марта 2023 г., протокол № 5-23.

Доктор химических наук,
Главный научный сотрудник
Лаборатории ионики твердого тела

20.03.2023 г.

630090, г. Новосибирск, ул. Кутателадзе, д. 18
Тел. +7 (383) 233-24-10
E-mail: uvarov@solid.nsc.ru

