

О Т З Ы В

официального оппонента 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 (химические науки) и 1.4.1. Неорганическая химия (химические науки)

Актуальность темы. Диссертационная работа Рудневой Ю.В. выполнена в рамках одного из важных направлений физической и неорганической химии – разработка физико-химических основ процессов каталитической утилизации токсичных хлорсодержащих органических отходов. За прошедшие два десятилетия активно развивается новый перспективный подход к утилизации этих отходов - термическое разложение хлоруглеводородов в присутствии катализаторов на основе металлов группы железа, который разработан в Институте катализа СО РАН. Предложенная синтетическая методика является эффективным способом переработки хлоруглеводородных соединений, позволяя получать волокнистый углеродный материал как основной продукт разложения, что обуславливает внимание и интерес к ее дальнейшему развитию. Поиск наиболее активных катализаторов для термического разложения хлоруглеводородов и выяснение механизма этой каталитической реакции является предметом современных исследований. Работы, выполненные за последние годы, показали, что для создания катализаторов с высокими каталитическими свойствами при термическом разложении хлоруглеводородов существенную роль играет легирование d-металлами, а сплавы на основе никеля представляют наиболее перспективный класс катализаторов. Научный и прикладной интерес в этом случае представляет разработка эффективных физико-химических методик получения легированных сплавов на основе никеля, позволяющих расширить группу легирующих добавок, варьировать концентрацию допанта, дисперсность и морфологические сплавов, их поведение в процессе реакции разложения, и в результате получать высокоактивные катализаторы.

Тема и задачи диссертационной работы Рудневой Ю.В. полностью соответствуют этому направлению современных исследований в области создания активных сплавов-катализаторов для процесса утилизации хлоруглеводородов, что определяет ее высокую актуальность.

Структура и содержание диссертации, подтверждение публикаций автора. Диссертационная работа Рудневой Ю.В. состоит из введения, трех глав, заключения, основных результатов и выводов, списка литературы и

приложения. Материал диссертации хорошо апробирован, был представлен на многих конференциях и в 8 публикациях, из них 6 публикаций в рецензируемых российских и высокорейтинговых международных журналах, включенных в список ВАК.

В первой главе диссертации приведен обстоятельный литературный обзор. В начале рассмотрены проблемы утилизации хлорсодержащих органических отходов, описаны современные методы синтеза углеродных волокон, их свойства и механизм образования углеродных материалов в процессе термического разложения хлоруглеводородов в присутствии металлических катализаторов, так называемый “карбидный цикл”. Далее представлены существующие механические и разнообразные физико-химические методики получения двойных и тройных дисперсных сплавов, проанализированы их сильные и слабые стороны с точки зрения воспроизводимости, сложности исполнения, возможности получения однофазных состояний. Детально рассмотрены данные по синтезу и применению катализаторов на основе сплавов Ni-Me (Me - Pd, Pt, Mo, W), демонстрирующих высокую каталитическую активность для широкого круга реакций. Сделан вывод об актуальности разработки физико-химической методики синтеза дисперсных металлических сплавов на основе Ni-Me (Me - Pd, Pt, Mo, W, Mo-W) для реакции каталитического термического разложения хлоруглеводородов. Диссертант подчеркнул перспективность развития методики термолиза микрогетерогенных смесей соединений металлов для получения дисперсных металлических сплавов в однофазном состоянии и с широким интервалом легирования. В заключении приведены литературные данные по фазовым диаграммам и стабильным фазам систем Ni-Pt, Ni-Pd, Ni-Mo, Ni-W, Ni-Mo-W, Ni-C, Pd-C, Pt-C, Mo-C, W-C, Mo-W-C.

Во второй главе описаны использованные дифракционные и микроскопические методы исследования структурных и морфологических свойств сплавов, среди них рентгеновская дифрактометрия (РФА), сканирующая и просвечивающая электронная микроскопия. Изложены приемы определения брутто-состава сплавов с применением физико-химических аналитических методов (атомно-абсорбционной спектрометрии (ААС) и атомно-эмиссионной спектрометрии с индуктивно связанной плазмой) и рентгенометрических данных, а также локального состава с использованием энерго-дисперсионной спектроскопии (ЭДС) и сканирующей просвечивающей электронной микроскопии (СЭМ). Перечислена приборная база проведенных исследований. В главе для каждого сплава Ni-Me (Me-Pd, Pt, Mo, W, Mo-W) описаны основные приемы синтеза микрогетерогенной смеси соединений металлов (предшественников) и восстановительного термолиза для получения дисперсного сплава. Изложен синтез исходных соединений, перечислены реагенты. В заключении приведены методика

каталитических тестов по разложению дихлорэтана, а также детали исследования превращений катализаторов в процессе каталитической реакции.

В третьей главе излагаются экспериментальные результаты. В разделах 3.1, 3.2, 3.3, 3.4, 3.5 приведены данные, полученные для дисперсионных сплавов $Ni_{1-x}Pd_x$, $Ni_{1-x}Pt_x$, $Ni_{1-x}Mo_x$, $Ni_{1-x}W_x$, $Ni_{1-x-y}Mo_xW_y$, соответственно.

В разделах 3.1.1, 3.2.1, 3.3.1, 3.4.1, 3.5.1 представлен материал, посвященный методикам синтеза соответствующих сплавов, которые разработал диссертант, характеристики предшественников и продуктов их термоллиза; представленный материал полностью соответствует паспорту специальности неорганической химии. В начале каждого раздела обоснован выбор допирующего металла, его соединений для получения предшественника. Детально описываются условия проведения синтеза (тип, концентрация растворителя и осадителя, температура осаждения), найденные диссертантом и обеспечивающие быстрое и одновременное соосаждение соединений-предшественников обоих металлов (или трех для сплавов $Ni_{1-x-y}Mo_xW_y$), что способствует высокой степени перемешивания компонентов и однородности сплавов. Автором синтезированы предшественники: (а) для сплавов $Ni_{1-x}Pd_x$ – смешанный гидроксокарбонат никеля и палладия; (б) для сплавов $Ni_{1-x}Pt_x$, $Ni_{1-x}Mo_x$ – смеси $[Ni(NH_3)_6]Cl_2$ с $[Pt(NH_3)_4]Cl_2 \cdot H_2O$ и с $(NH_4)_6Mo_7O_{24}$, (в) для сплавов $Ni_{1-x}W_x$ и $Ni_{1-x-y}Mo_xW_y$, – смеси $[Ni(NH_3)_6]Cl_2$ с вольфрам-содержащей аморфной фазой и с $(NH_4)_6Mo_7O_{24}$, соответственно. Показано, что метод одновременного соосаждения из растворов комплексных солей металлов позволяет получать предшественники сплавов $Ni_{1-x}Pd_x$, $Ni_{1-x}Pt_x$, $Ni_{1-x}Mo_x$ более однородные по распределению металлов, чем механическое перетирание исходных соединений. С использованием термо-гравиметрии и масс-спектрометрии для всех сплавов установлены температурные диапазоны разложения предшественников.

Далее в разделах 3.1.1, 3.2.1, 3.3.1, 3.4.1, 3.5.1 представлена характеристика дисперсионных сплавов, синтезированных восстановительным термоллизом предшественников. С использованием методов РФА, СЭМ/ЭДС и ААС установлены температуры термоллиза для получения однофазных сплавов, доказано, что однофазные сплавы – это твердые растворы замещения с ГЦК структурой и общей формулой $Ni_{1-x}Me_x$ (Me – Pd, Pt, Mo, W, Mo/W); определены размеры кристаллитов (ОКР) в диапазоне от 100 до 10 нм, концентрационные интервалы твердых растворов и концентрационные зависимости параметра решетки. $Ni_{1-x}Pd_x$ синтезирован в интервале 1-10 мас.%; $Ni_{1-x}Pt_x$ в интервале 1.2-25 мас.%; $Ni_{1-x}Mo_x$ в интервале 1.5-25 мас.% (превышающем границу растворимости 10 мас.%; $Ni_{1-x}W_x$ в интервале 0.5 – 10 мас.%; $Ni_{1-(x+y)}Mo_xW_y$ с содержанием обоих металлов около 8 мас.%.

Методом сканирующей электронной микроскопии установлена пористая морфология полученных дисперсных сплавов и ее эволюция в зависимости от температуры термолиза и типа допанта.

В разделах 3.1.2, 3.2.2, 3.3.2, 3.4.2, 3.5.2 представлены данные по каталитическим свойствам в реакции разложения 1,2-дихлорэтана для сплавов $Ni_{1-x}Pd_x$, $Ni_{1-x}Pt_x$, $Ni_{1-x}Mo_x$, $Ni_{1-x}W_x$, $Ni_{1-x-y}Mo_xW_y$, соответственно. Для всех полученных сплавов $Ni_{1-x}Me_x$ приведены результаты исследования реакции разложения и ее кинетики методами гравиметрии и СЭМ/ЭДС, устанавливающие факт образования волокнистого углеродного материала и двух-стадийный характер этого процесса, включающего 1) индукционный период (ИП), сопровождающийся диспергированием сплава, и 2) фазу активного роста углеродного волокна на поверхности частиц катализатора. Показан экстремальный характер зависимости выхода углеродного материала от температуры термолиза предшественника и от концентрации допанта. Наиболее активные сплавы - Ni-4.4%Pd, Ni-4.3%Pt, Ni-8.3%Mo, Ni-1%W, Ni-7%Mo-1%W. Рекордная каталитическая активность обнаружена для сплава Ni-8.3%Mo с минимальным ИП и максимальным выходом углеродного материала 45г/гкат.

В разделах **3.1.3, 3.2.3, 3.3.3, 3.4.3, 3.5.3** приведены результаты по исследованию фазовых превращений в сплавах $Ni_{1-x}Pd_x$, $Ni_{1-x}Pt_x$, $Ni_{1-x}Mo_x$, $Ni_{1-x}W_x$, $Ni_{1-x-y}Mo_xW_y$ в процессе каталитического разложения 1,2-дихлорэтана. Для всех сплавов получены РФД спектры для твердофазных продуктов катализа (сплав + углеродный материал) в зависимости от времени реакции. Проведено картирование распределения элементов для сплавов после каталитических тестов (метод ЭДС/СПЕМ). Установлен ряд фазовых превращений для $Ni_{1-x}Pdx$ и $Ni_{1-x}Ptx$ – образование твердого раствора с увеличенным параметром решетки, предполагаемого раствора внедрения углерода; для $Ni_{1-x}Mox$ - расслоение и обеднение по молибдену твердых растворов; для $Ni_{1-x}W_x$ – выделение карбида Ni_3C . Результаты проанализированы в рамках механизма “карбидного цикла”, описывающего образование углеродных волокон на металлических катализаторах Ni-Me. Материал, представленный в разделах **3.1.2-3; 3.2.2-3; 3.3.2-3; 3.4.2-3; 3.5.2-3**, соответствуют паспорту специальности физическая химия.

Степень обоснованности и достоверности научных положений, выводов, рекомендаций.

Положения и выводы диссертации базируются на современных представлениях неорганической и физической химии, апробированных приемах синтеза, актуальных аналитических, структурных и тестовых методиках характеристики и исследования каталитических свойств, использованных диссертантом. Представленные экспериментальные данные, в том числе электронно-микроскопические изображения (СЭМ, ПЭМ

и СПЭМ), имеют высокое качество. Основные выводы демонстрируют преемственность и развивают основополагающие работы, посвященные получению дисперсных металлических сплавов и разложению хлорсодержащих органических соединений в присутствии металлических катализаторов.

Диссертант корректно и грамотно применяет принятую терминологию при интерпретации и анализе экспериментальных данных, хорошо владеет литературой (список литературных источников содержит 249 ссылок).

Научная новизна результатов.

1. Разработан физико-химический метод получения серии дисперсных пористых сплавов $Ni_{1-x}Me_x$ ($Me - Pd, Pt, W, Mo, Mo-W$) с варьированием типа допанта и концентрации в широком интервале. Метод включает синтез предшественника в виде микрогетерогенной смеси, полученной одновременным соосаждением соединений металлов из растворов, и его дальнейший восстановительный термолиз.
2. Получены однофазные сплавы $Ni_{1-x}Pd_x$ в интервале концентраций 1-10 мас.%Pd; $Ni_{1-x}Pt_x$ - 1.2-25 мас.% Pt; $Ni_{1-x}Mo_x$ – в интервале 1.5-25 мас.% Mo, превышающем границу растворимости 10 мас.%; $Ni_{1-x}W_x$ - 0.5 – 10 мас.% W; $Ni_{1-(x+y)}Mo_xW_y$ с содержанием обоих металлов около 8 мас.%. Установлено, что сплавы представляют собой твердые растворы замещения со структурой ГЦК, с размерами кристаллитов 10-100 нм; морфологические свойства сплавов изменяются в зависимости от температуры термолиза и типа допанта.
3. Показано, что все полученные сплавы $Ni_{1-x}Me_x$ ($Me - Pd, Pt, W, Mo, Mo-W$) ведут себя как катализаторы реакции разложения 1,2-дихлорэтана, сопровождающейся образованием углеродного материала, и испытывают процесс диспергирования. Сплавы демонстрируют экстремальную зависимость каталитической активности (выхода углеродного материала) от концентрации допанта и температуры термолиза. Рекордная активность с максимальным выходом углеродного волокна обнаружена для твердого раствора Ni-8.3 мас.% Mo.
4. Установлено, что в ходе каталитической реакции при диспергировании сплавов $Ni_{1-x}Pd_x$, $Ni_{1-x}Pt_x$ происходит образование твердых растворов с увеличенным параметром решетки, что связывается с растворением углерода. Для катализаторов $Ni_{1-x}Mo_x$ обнаружен эффект распада твердого раствора и обеднения по допанту.

Научная и практическая значимость работы

В работе для получения дисперсных каталитически-активных сплавов на основе никеля $Ni_{1-x}Me_x$ ($Me-Pd, Pt, Mo, W, Mo-W$) диссертант развивает метод

восстановительного термолиза многокомпонентных предшественников, используя в качестве предшественников осажденные микрогетерогенные смеси комплексных соединений металлов. Основная научная и практическая ценность развиваемого подхода состоит в возможности получать однофазное состояние сплавов $Ni_{1-x}Me_x$ (в виде твердого раствора замещения), варьировать тип и концентрацию допанта в широком интервале, часто превышающем границу растворимости, в сочетании с контролем дисперсности и морфологических свойств пористого сплава. Результаты по каталитической активности сплавов Ni-Me (Me – Pt, Pd, Mo, W, Mo-W) в реакции разложения 1,2-дихлорэтана и обнаруженная рекордная активность твердого раствора Ni-8.3мас.% Mo заслуживают отдельного внимания. Они представляют интерес для дальнейших углубленных исследований влияния типа допанта на каталитическую активность твердых растворов $Ni_{1-x}Me_x$.

Замечания по диссертации в целом.

1. Для анализа рентгеновских спектров образцов диссертант использует программу PowderCell 2.4. Почему в работе не приводятся результаты полно-профильного анализа и данные по фазовому составу, ОКР и микронапряжениям, полученные PowderCell 2.4? В этом случае заключения о структурных свойствах сплавов выглядели бы более весомо и надежно. Наиболее желательны данные полнопрофильного разложения для высоко-допированных сплавов $Ni_{1-x}Mo_x$ (рис.57, таб.11), $Ni_{1-x}W_x$ (рис.70, таб.14), $Ni_{1-x-y}W_xMo_y$ (рис.77, табл.17), для которых предполагается расслоение на несколько твердых растворов, а также для сплавов после каталитических тестов $Ni_{1-x}Pd_x$, $Ni_{1-x}Pt_x$ (рис.48, табл.10), $Ni_{1-x}Mo_x$ (рис.63), где предполагается не только расслоение (или распад), но и выделение твердых растворов внедрения $Me(C_y)$.
2. Для сплавов Ni-Pt1.4%, полученных при температурах 400°C - 800°C, на рентгенограммах на рисунке 42 видно последовательное смещение пика (331) в сторону меньших углов при 600°C и 800°C по сравнению с другими сплавами. Тем не менее, автор пишет, что параметры кристаллической решетки для всех ГЦК сплавов одинаковы.
3. Оппонент не может согласиться с использованием в диссертационной работе термина “самодиспергирование сплавов”. Диспергирование сплавов на основе никеля происходит при вполне конкретных условиях, в процессе каталитических реакций в химически активной среде. Автор даже сам говорит о травлении и углеродной эрозии сплавов. При этом сплавы испытывают фазовые превращения, что может провоцировать диспергирование. Корректнее поэтому, по мнению оппонента, использовать термин “диспергирование”.

4. Диссертант в обсуждении результатов по образованию углеродного материала в процессе каталитического разложения 1,2-дихлорэтана ссылается на предложенный ранее механизм карбидного цикла. Помимо твердых растворов внедрения $Me(C_y)$, в процессе каталитической реакции разложения дихлорэтана во всех сплавах, за исключением $Ni_{1-x}Pt_x$, РФА обнаруживает оксид никеля. Может ли эта фаза способствовать росту углеродных волокон, если принять во внимание, что окисление никеля происходит по поверхности кристаллитов и зерен, а композиты NiO/УНТ обладают высокой устойчивостью? Кроме того, выделение оксида никеля обогащает сплав по концентрации допанта, что может способствовать росту параметра твердого раствора. Этот момент не учитывается при анализе фазовых превращений в сплавах, протекающих при разложении дихлорэтана.
5. Автор демонстрирует снимки, полученные методом просвечивающей электронной микроскопии, для продуктов термического разложения дихлорэтана в присутствии $Ni_{1-x}Me_x$ катализаторов. К сожалению, не приводится ни одной электронограммы. Авторы получили бы из электронно-дифракционных картин много полезной информации о локальном фазовом составе и структурном состоянии продуктов термического разложения (углеродного материала и сплава). В частности, ответили бы на вопрос о графитоподобной фазе в углеродном материале и о фазовом составе частиц, образующихся при распаде высокодопированных сплавов $Ni_{1-x}Mo_x$.
6. В подписях к некоторым таблицам и рисункам отсутствуют данные состава сплавов $Ni_{1-x}Me_x$ (табл.6,9,10,16,19, рис.27,33,75, 81,82). В подписи к рисунку 34 отсутствует расшифровка (а) и (б). В тексте диссертации есть ряд ошибок и опечаток: “уравнение Вульфа-Брегга” (стр.53); “рефлексов 111,200,220, 113, 220” (стр.54); формула “ $d(V/Z) = |V_A/Z_A - V_B/Z_B|$ ” (стр.56); “способствует увеличению стабильности” (стр.79), “параметров решетки сплава” (стр.85), “исчерпывающего ответа” (стр.128). Есть несогласованные и неясные предложения: стр.14, стр.25, стр.71.

Общая оценка диссертационной работы

Отмеченные замечания не снижают общего хорошего впечатления от работы. Диссертация Рудневой Ю.В. является законченной научно-квалификационной работой, ее результаты, несомненно, представляют интерес для развития физико-химических основ создания катализаторов на основе сплавов и их использования для утилизации органических отходов. В диссертации представлен подробный, критический обзор и большой объем качественных экспериментальных данных; работа выполнена на высоком

экспериментальном уровне. Диссертация хорошо структурирована и оформлена, содержит большое количество графиков и иллюстраций. В каждом разделе есть краткое введение и заключительные выводы. Автореферат соответствует основному содержанию диссертации.

Диссертационная работа отвечает паспортам специальностей 1.4.4. Физическая химия и 1.4.1. Неорганическая химия, по актуальности, новизне и значимости полученных результатов соответствует требованиям пп. 9-14 «Положения о присуждении ученых степеней», утвержденного постановлением правительства РФ №842 от 24.09.2013 г. (в редакции от 20.03.2021 г.), а ее автор Руднева Юлия Владимировна заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальностям 1.4.4. Физическая химия и 1.4.1. Неорганическая химия.

Доктор химических наук (02.00.21 – химия твердого тела)
Ведущий научный сотрудник
Лаборатории квантовой химии и спектроскопии
им. А.Л. Ивановского ФГБУН Института
химии твердого тела
Уральского отделения РАН

Шалаева Елизавета Викторовна

23.03.2023
620990, г. Екатеринбург,
Ул. Первомайская, 91;
Тел. +7 (912) 674 8123
shalayaev@ihim.uran.ru

Подпись Шалаевой Е.В. заверяю
Ученый секретарь Института химии
Твердого тела УрО РАН
Кандидат химических наук



Богданова Е.А.