

ОТЗЫВ

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

Оценка актуальности темы диссертационной работы

В настоящее время переработка высокотоксичных хлорорганических отходов, накапливающихся в промышленности, является сложной проблемой в силу высокой химической стойкости большинства таких соединений. Метод термического разложения хлоруглеводородов в присутствии катализаторов на основе металлов триады железа и их сплавов может выступать перспективным вариантом решения этой проблемы. Данный метод с одной стороны позволяет перерабатывать трудноутилизируемые многокомпонентные отходы, а с другой стороны позволяет получать волокнистый углеродный материал в качестве одного из основных продуктов разложения. Образующийся углеродный материал обладает высокой удельной поверхностью, что делает его перспективным для применения в различных приложениях, в частности, при производстве антифрикционных материалов, сорбентов и каталитических носителей, а также для создания полимерных композиционных материалов с улучшенными функциональными свойствами, такими как прочность и термостойкость.

Диссертационная работа Рудневой Ю.В. посвящена разработке методик синтеза высокодисперсных двойных и тройных сплавов на основе никеля с металлами-добавками, способствующими повышению его каталитической активности (Pd, Pt, Mo, W), получению серии образцов сплавов, изучению их физико-химических и каталитических свойств. Тема исследования, несомненно, является актуальной и представляет интерес не только для фундаментальной науки в области физической химии растворов металлов, но и прикладной – синтез новых эффективных, катализаторов разложения хлорорганических соединений (на примере 1,2-дихлорэтана) с получением углеродного материала с развитой удельной поверхностью.

Объем и структура диссертационной работы

Диссертация 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.

Во введении автором обоснована актуальность темы исследования, сформулированы цель и задачи диссертационной работы, показаны научная новизна, теоретическая и практическая значимость работы, описаны методология и методы диссертационного исследования, а также представлены положения, выносимые на защиту.

В первой главе (литературный обзор) рассмотрена проблема утилизации хлорорганических соединений в химической промышленности. Описаны известные методов утилизации и их недостатки, такие как энергозатратность, многостадийность и образование трудноразделимых продуктов и др. Предложен перспективный метод

разложения хлорорганических отходов на катализаторах на основе металлов Fe, Co, Ni с образованием углеродного волокнистого материала. Показано, что углеродные нановолокна являются материалом с уникальными химическими и физическими свойствами. Разнообразие морфологии и строения обеспечивает углеродным нановолокнам высокий потенциал для практического применения в различных областях промышленности. В то же время актуальность поиска простого, высокоэффективного и контролируемого способа синтеза таких объектов по-прежнему высока.

Проведен анализ большого объема литературных источников, посвященных синтезу двойных и тройных дисперсных сплавов в изучаемых системах с различным строением, составом и морфологией. Показано, что каждый описанный подход имеет свои недостатки и ограничения. В большинстве работ описаны методики получения неоднородных или аморфных пленок с неоднозначным составом, что не удовлетворяет требованиям по проведению полноценных фундаментальных исследований сплавных катализаторов и не позволяет оценить реальную перспективу их практического применения. Поэтому проведение исследований, направленных на разработку новых эффективных методов получения дисперсных сплавов, остается актуальным.

Кроме того, в этой главе подробно проанализированы фазовые диаграммы объектов исследования, что помогло понять суть процессов, происходящих при восстановительном термолитическом разложении сплавов и каталитической реакции разложения органических субстратов с их участием. Изучены имеющиеся данные о свойствах металлов, составляющих изучаемые в диссертации сплавы, с углеродом. Сделано предположение, что все они, будучи в составе сплава, способны в разной мере растворять углерод. Это свойство предполагает хороший потенциал их эффективного участия в механизме карбидного цикла, который является ключевым в процессе разложения хлоруглеводородов.

Во второй главе (экспериментальной часть) описаны используемые в работе приборная база и методы исследования, перечислены исходные реагенты, приведены методики синтеза исходных комплексных солей и дисперсных сплавов. Описаны подробности каталитических испытаний двойных и тройных сплавов в реакции разложения 1,2-дихлорэтана и условия исследований превращений катализаторов в процессе самодиспергирования сплавов в данной реакции. Использование современных методов и приборов позволило диссертанту получить объективные и достоверные экспериментальные данные.

В третьей главе (результатах и их обсуждение) обсуждаются методики синтеза высокодисперсных сплавов, их каталитические свойства и превращения катализаторов при самодиспергировании в реакции разложения 1,2-дихлорэтана. Показано, что метод восстановительного термолитического разложения многокомпонентных предшественников позволяет получать гомогенные сплавы заданного состава, представляющие собой твердые растворы в заданных интервалах концентраций. Установлено, что во всех изученных биметаллических системах каталитическая активность сплавов в реакции разложения 1,2-дихлорэтана характеризуется выраженным максимумом при определенном содержании металла-добавки, 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). Впервые 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 $Ni_{1-x}Pd_xC_\delta$ и $Ni_{1-x}Pt_xC_\delta$. Полученный результат подтверждает предложенный ранее механизм углеродной эрозии сплавов в ходе индукционного периода реакции. Для сплава $Ni_{1-x}Mo_x$ показано, что его самодиспергирование протекает с распадом твердых растворов в результате пересыщения по молибдену, возникающему при растворении углерода в сплаве.

В заключении указано, что исследованные металлические системы имеют высокую перспективу в качестве эффективных катализаторов утилизации хлорорганических отходов химического производства. Испытания подтверждают наличие синергетического эффекта при добавлении небольшого количества металла-добавки к никелю. Полученный в ходе разложения дихлорэтана углеродный материал обладает развитой поверхностью, что позволяет применять его в качестве носителя для катализа, легирующего допанта. Кроме того, наличие диспергированных активных частиц сплава, внедренные в структуру углеродного материала, позволяют рассматривать полученный материал как полноценный, самостоятельный катализатор. Предложены направления дальнейших исследований.

Научная новизна работы

Автором 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.%. Изучены фазовый состав и морфология полученных сплавов. 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

Разработанная в рамках диссертационной работы простая и удобная методика синтеза однофазных сплавов $Ni_{1-x}M_x$ ($M = Pd, Pt, Mo, W$) и $Ni_{1-x-y}Mo_xW_y$ 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. Образующийся материал может использоваться в качестве носителя катализаторов в различных реакциях, в качестве адсорбентов, в электронике, при создании полимерных композиционных материалов для различных областей применения, при производстве резины и бетона с улучшенными механическими и реологическими характеристиками. 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

Достоверность полученных результатов

Достоверность результатов основана на высоком методическом уровне проведения работы и применении современных физико-химических методов исследования и анализа.

К работе имеется ряд вопросов и замечаний:

- 1) На странице 25 указано, что «термолиз ДКС при низких температурах (100-400°C) приводит к получению наноразмерных сплавов». Хотелось бы узнать термолиз каких солей и при каких условиях позволяет получать сплавы уже при 100-200°C?
- 2) Все рисунки с диаграммами состояний металлов имеют не совсем удовлетворительное качество разрешения.
- 3) Почему при рассмотрении информации о фазах в системе Ni-Mo-W автор считает, что результаты работы [192] представляются наиболее достоверными?
- 4) На стр. 83 и далее упоминается сплав с содержанием Pt 22,4 вес. %, хотя в научной новизне и в поставленных задачах фигурирует диапазон 1-10 вес. % Pt.
- 5) Почему не все экспериментальные данные указаны на рисунке 60? Может быть перепутаны обозначения экспериментальных и литературных данных?
- 6) Отсутствует заключение к разделу 3.4.

Высказанные замечания имеют частный характер, не затрагивают сути большинства полученных результатов и сделанных выводов, а также не снижают научной ценности рассматриваемой работы.

Заключение о соответствии диссертации требованиям Положения о порядке присуждения ученых степеней. Диссертация Рудневой Ю.В. является законченным фундаментальным научным трудом. Автореферат и публикации автора полностью отражают основное содержание диссертации.

Проведенное исследование соответствует паспорту специальности 1.4.4. Физическая химия в пунктах 9 «Связь реакционной способности реагентов с их строением и условиями осуществления химической реакции» и 12 «Физико-химические основы процессов химической технологии и синтеза новых материалов». Проведенное исследование соответствует паспорту специальности 1.4.1. Неорганическая химия в пунктах 1 «Фундаментальные основы получения объектов исследования неорганической химии и материалов на их основе и 5 «Взаимосвязь между составом, строением и свойствами неорганических соединений. Неорганические наноструктурированные материалы».

По материалам диссертации опубликовано 6 статей в рецензируемых журналах, из них 1 – в российском издании, рекомендованном ВАК РФ, 5 в международных журналах. Все журналы индексируются в «Web of Science». Результаты работы неоднократно докладывались на научных конференциях (14 тезисов докладов).

Диссертационная работа Рудневой Юлии Владимировны «Синтез высокодисперсных сплавов на основе никеля и их каталитические свойства в реакции разложения 1,2-дихлорэтана» по объему выполненных исследований, актуальности, новизне и достоверности результатов, обоснованности научных положений и выводов, а также практической ценности удовлетворяет требованиям, предъявляемым к диссертациям на соискание степени кандидата химических наук (п. 9-11, 13-14 «Положения о порядке

присуждения ученых степеней», утвержденных постановлением Правительства РФ от 24 сентября 2013 г., № 842 в редакции от 20.03.2021 г.), а автор заслуживает присуждения искомой ученой степени кандидата химических наук по специальностям 1.4.4. Физическая химия и 1.4.1. Неорганическая химия.

Кандидат химических наук (02.00.01 – неорганическая химия),

Славный научный сотрудник

Лаборатории высокотемпературной химии и электрохимии

ИХТЭМС КНЦ РАН

29.03.2023

184209, г. Апатиты,

Академгородок, 26а

Тел. +7 (81555) 79650

Домонов Денис Петрович

Подпись Домонова Д.П. заверяю

И.о. ученого секретаря ИХТЭМС КНЦ РАН

Клещева О.Н.

