

ОТЗЫВ

официального оппонента на диссертационную работу

Малышева Сергея Андреевича

«СЛОЖНЫЕ НИКЕЛАТЫ СО СТРУКТУРОЙ K_2NiF_4 , ИХ ВОССТАНОВИТЕЛЬНОЕ РАЗЛОЖЕНИЕ И КАТАЛИТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ОБРАЗУЮЩИХСЯ НАНОКОМПОЗИТОВ»

представленную на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.21 – химия твердого тела

Актуальность работы Сергея Андреевича обусловлена тематикой исследований, направленной на исследование химии соединений и материалов, представляющих интерес в качестве катализаторов для различных процессов переработки природного газа с образованием водорода. Водород рассматривается как один из перспективных «чистых» носителей энергии, а такие процессы как парциальное окисление метана и углекислотная конверсия метана являются перспективными путями его получения. Как и большое количество промышленных процессов, они могут быть эффективно реализованы только с использованием подходящих катализаторов, исследованию которых и посвящена работа. При этом замена традиционных в катализе частиц драгоценных металлов на никель важна с точки зрения повышения доступности таких катализаторов и обеспечения возможности их широкого распространения.

Научная новизна работы состоит, главным образом, в следующих проведенных в работе исследованиях и полученных результатах:

Впервые получены сложные оксиды $Nd_{2-y}Ca_yCo_{1-x}Ni_xO_4$ со структурой родственной K_2NiF_4 , и определена область гомогенности данного ряда твердых растворов. Осуществлена комплексная характеристика данного ряда соединений – определена кристаллическая структура, определены степени окисления переходных элементов и содержание кислорода в зависимости от соотношений Nd/Ca и Ni/Co, установлена взаимосвязь этих параметров. Исследованы также соединения, содержащие в позиции Nd другие лантаноиды – Sm и Eu.

Проведены исследования по взаимодействию сложных оксидов $Nd_{2-y}Ca_yCo_{1-x}Ni_xO_4$ с водородом. Изучены стабильность и процессы разложения этих соединений в токе водорода при температурах до 900 °C в зависимости от искажения кристаллической структуры, обусловленной катионным составом. Определены условия их полного восстановления и образования композитов металл/оксид состава Co,Ni/(Nd_2O_3, CaO). Охарактеризована микроструктура и установлена зависимость свойств образующихся материалов от условий их получения.

Исследована зависимость каталитических свойств нанокompозитов от состава прекурсора $Nd_{2-y}Ca_yCo_{1-x}Ni_xO_4$. Впервые показано, что увеличение соотношения Ni/Co приводит к значительному увеличению активности катализатора в реакции парциального окисления метана и снижению ресинтеза исходного прекурсора в ходе

каталитической реакции. Установлено, что уменьшение соотношения Nd/Ca в никелатах $Nd_{2-x}Ca_xNiO_4$ по-разному влияет на активность получаемых при их восстановлении композитов в реакциях парциального окисления и углеродной конверсии метана. Также впервые показано, что на каталитические свойства металлооксидных композитов в реакции Сабатье влияют и температура синтеза оксидного прекурсора, и температура реакции восстановления, формирующей нанокompозит.

Практическая значимость работы состоит в предложенной методике получения нанокompозитов металл-оксид на основе процессов полного восстановления никелатов-кобальтитов РЗЭ и кальция, которые демонстрируют высокие каталитические свойства в реакциях парциального окисления метана, углекислотной конверсии метана и реакции Сабатье, сопоставимые со свойствами лучших из существующих аналогов.

Диссертация изложена на 122 страницах машинописного текста и содержит 67 рисунков, 2 таблицы и 148 литературных ссылок и 1 приложение, содержащее, в свою очередь, 13 таблиц. Диссертация состоит из введения, обзора литературы, экспериментальной части, обсуждения результатов, выводов, списка литературы, приложения.

Введение содержит обоснование актуальности темы, формулировку цели и перечисление задач исследования. В нем приведены основные положения, выносимые на защиту, сформулированы теоретическая и практическая значимость проделанной работы, перечислены использованные методы исследования и приведены сведения об апробации результатов работы, публикациях, структуре и объеме работы.

Литературный обзор содержит необходимые для понимания дальнейшей работы сведения. Приведены литературные данные об особенностях кристаллического строения и свойствах никелатов различных лантаноидов с перовскитоподобной структурой типа K_2NiF_4 , приведена информация об их взаимодействии с водородом и микроструктуре получаемых композитов металл-оксид. Рассмотрены используемые и перспективные катализаторы реакций парциального окисления метана, углекислотной конверсии метана и реакции Сабатье.

Экспериментальная часть содержит описание методик синтеза сложных оксидов $Nd_{2-y}Ca_yCo_{1-x}Ni_xO_4$ и $R_{2-y}Ca_yNiO_4$ ($R = Sm, Eu$) в тонкодисперсной форме криохимическим методом, а также композитов $(Co,Ni)/R_2O_3, CaO$ ($R = Nd, Sm, Eu$) методом восстановления в водороде, использованных аналитических методов, а также методик испытаний каталитической активности получаемых материалов.

Обсуждение результатов работы состоит из пяти основных частей.

Первая часть посвящена исследованию композиционных границ формирования твердых растворов на основе фаз со структурой K_2NiF_4 и особенностей их кристаллической структуры. В частности, изучены системы $Nd_{2-y}Ca_yCo_{1-x}Ni_xO_4$ ($x = 0 - 1, y = 1 - 0,5$) и $R_{2-y}Ca_yNiO_4$ ($R = Nd, Sm, Eu, y = 0 - 0,8$). Помимо поточного использования метода РФА, уточнение кристаллической структуры проведено методом

Ритвельда, степени окисления катионов в ряде случаев уточнены методом РФЭС, а индекс кислородной нестехиометрии – методом йодометрического титрования.

Вторая часть посвящена исследованию химических превращений сложных никелатов $R_{1,5}Ca_{0,5}NiO_4$ и микроструктуры продуктов восстановления при их взаимодействии с водородом. Используются методы термопрограммируемого восстановления, рентгеновской дифракции и спектроскопии поглощения синхротронного излучения *ex situ* и *in situ*, сканирующей и просвечивающей электронной микроскопии. Выявлены 2 характерных стадии восстановления изучаемых никелатов в токе смеси аргона и водорода, первая – с образованием дефектной анион-дефицитной сложнооксидной фазы, и вторая – с разложением никелата на индивидуальные оксиды и полным восстановлением никеля до металлического состояния.

Третья часть посвящена исследованию динамики и продуктов восстановления серии смешанных никелатов-кобальтитов $Nd_{2-y}Ca_yCo_{1-x}Ni_xO_4$ и их каталитической активности. Показано, что системы, обогащенные Ni, проявляют более высокую каталитическую активность.

Четвертая часть посвящена исследованию процесса формирования и строения композитных катализаторов металл-оксид, полученных восстановлением ряда составов $Nd_{2-y}Ca_yNiO_4$ ($y = 0-0,4$), а также их каталитической активности. Показано, что состав, не содержащий Ca, продемонстрировал несколько более низкую каталитическую активность по сравнению с остальными изученными в реакции УКМ, и несколько более высокую – в реакции ПОМ. Кроме того, показана высокая временная стабильность катализаторов на основе никелатов в обеих реакциях.

Пятая часть посвящена исследованию каталитической активности композитов, полученных из прекурсоров $Nd_{1,5}Ca_{0,5}NiO_4$, по отношению к реакции Сабатье. Отдельное внимание уделено влиянию температуры синтеза никелатного прекурсора и температуры проведения восстановления на микроструктуру и каталитическую активность продукта. Показано, что снижение температуры синтеза позволяет повысить удельную площадь поверхности получаемых композитов, уменьшить размер наночастиц Ni и повысить каталитическую активность композита.

Выводы, сделанные по итогам работы, формулируют основные полученные в ходе работы научные результаты, являются обоснованными и подтверждены результатами исследования.

Публикации по теме диссертации и автореферат полно передают ее основное содержание. Результаты исследований прошли апробацию на ряде научных мероприятий российского и международного уровня. По теме диссертации опубликовано 13 печатных работ, в том числе 6 статей в журналах, индексируемых Web of Science и Scopus и рекомендованных Диссертационным советом МГУ для публикации результатов диссертационных работ.

Отдельно хотелось бы отметить высокое качество оформления и представления материала в диссертационной работе Сергея Андреевича.

Вместе с тем, автору работы следует адресовать несколько вопросов и замечаний:

1. Экспериментальная часть написана излишне лаконично, хорошо было бы видеть более детальное описание экспериментальных процедур. Так, при описании методов исследования образцов опущена процедура пробоподготовки и обработки экспериментальных данных (например, описание фона и пиков в РФЭС). Также не указана чистота исходных компонентов, в то время как реактивы стандартных квалификаций могут иметь значительное количество примесей.
2. Частичное восстановление Ni до металлического состояния в токе смеси аргона и водорода при температуре 350-450 °С (первая стадия восстановления) может свидетельствовать о наличии атомов Ni с неэквивалентным локальным окружением. Может ли автор подтвердить либо опровергнуть это предположение? Возможно, с этим же связан двухкомпонентный характер низкотемпературного пика на кривой ТПВ.
3. Как можно объяснить тот факт, что по данным рентгеновской дифракции и, косвенно, СЭМ, после отжига в смеси аргона и водорода при 500 °С 1 ч формируется фаза анион-дефицитного никелата $(\text{Nd,Ca})_2\text{NiO}_{4-\delta}$; при этом по данным XANES те же условия обеспечивают практически полное восстановление Ni до металлического состояния?
4. При изучении микроструктуры композитов металл-оксид методами электронной микроскопии были выбраны образцы никелатов, полученные при 1200 °С (рис. 34-38). Обусловлен ли выбор температуры ожидаемыми функциональными свойствами или удобством изучения образцов? В ряде случаев (рис. 41,42,48) температура синтеза используемых сложных оксидов не указана.
5. Как обоснована температура синтеза сложнооксидных прекурсоров для катализаторов, изученных в рамках исследования каталитической активности? Каталитические испытания полученных образцов проводили с одинаковой массовой скоростью 20 л/г*ч. Как этот параметр может влиять на результаты испытаний нанокompозитов с различной микроструктурой и, следовательно, газодинамическим сопротивлением?

Вышеприведенные замечания не изменяют положительной оценки работы оппонентом. Диссертационная работа представляет собой интересное комплексное систематическое научное исследование в области химии твердого тела, в котором умело сочетаются разнообразные высококлассные инструментальные методы анализа. Сделанные в диссертации выводы являются обоснованными, работа обладает теоретической и практической значимостью и научной новизной. Её автор, Малышев Сергей Андреевич, продемонстрировал, что является квалифицированным специалистом в химии твердого тела.

В целом, по своей актуальности, научной новизне и практической значимости результатов, представленная диссертационная работа отвечает требованиям, установленным Московским государственным университетом имени М.В. Ломоносова к диссертационным работам. Содержание диссертации соответствует паспорту специальности 02.00.21 – «химия твердого тела» (по химическим наукам), а также критериям, определенным пп. 2.1-2.5 Положения о присуждении ученых степеней в Московском государственном университете имени М.В. Ломоносова. Автор работы, Малышев Сергей Андреевич, несомненно, заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.21 – химия твердого тела.

Досовицкий Георгий Алексеевич,
кандидат химических наук
(специальность 02.00.21 – химия твердого тела),

Ведущий научный сотрудник
Лаборатории неорганических технологий
Федерального государственного унитарного
предприятия «Институт химических реактивов
и особо чистых химических веществ
Национального исследовательского центра
«Курчатовский институт»

Подпись Г.А. Досовицкого заверяю,
Начальник отдела кадров
НИЦ «Курчатовский институт» – ИРЕА
Е.А. Жаркова

Контактные данные:
Адрес: 107076, г. Москва, Богородский вал, д.3
Тел.: +7 (495) 963-75-69
E-mail: dosovitsky_ga@irea.org.ru

