

Отзыв официального оппонента

на диссертацию на соискание учёной степени

кандидата химических наук Малышева Сергея Андреевича на тему

«Сложные никелаты со структурой K_2NiF_4 , их восстановительное разложение и каталитические свойства образующихся нанокompозитов»,

по специальности 02.00.21 – «Химия твердого тела».

Актуальность темы

Одной из важных задач современной науки является поиск новых эффективных методов борьбы с парниковым эффектом, связанным с накоплением в атмосфере углекислого газа и метана. Связывание и переработка этих газов в сырье и, в конечном счёте, в полезные продукты химической промышленности во многом осложняются ограниченной эффективностью и недостаточной стабильностью катализаторов, используемых в этих процессах. Растёт потребность и в современных эффективных способах переработки биогаза, вторым основным компонентом которого, помимо метана, является углекислый газ. Это делает весьма актуальной задачу разработки новых высокоэффективных катализаторов конверсии углекислого газа и метана. Важной для нашей страны задачей является также повышение эффективности переработки природного газа, который в настоящее время используется преимущественно в качестве топлива. Для разработки и внедрения новых крупнотоннажных процессов конверсии метана в синтез-газ также требуются новые эффективные и стабильные катализаторы этих процессов, на поиск которых в значительной степени нацелена представленная работа.

Ещё одним аспектом данной работы, определяющим её актуальность с научной точки зрения, является разработка научных основ новых методов синтеза и производства многокомпонентных композитных материалов, используемых в качестве катализаторов. Традиционные методы синтеза катализаторов, основанные на пропитке по влагеёмкости, эффективны лишь при использовании двухкомпонентных композитов. Современные катализаторы большинства химических процессов, в том числе процессов конверсии метана и

углекислого газа, обычно содержат целый ряд добавок. Их эффективное использование требует создания большого количества многофазных межфазных контактов, которое возможно лишь при использовании новых методов синтеза композитов с использованием процессов химической гомогенизации. Одним из таких методов является восстановление сложных оксидов при высоких температурах, особенности которого до сих пор почти не изучены с научной точки зрения. Устранению ряда пробелов в описании и понимании этих процессов посвящён большой раздел представленной работы.

Основные результаты, их научная новизна и практическая значимость

Диссертационная работа Малышева С.А. изложена на 122 страницах машинописного текста и состоит из 7 разделов: Введения, Обзора литературы, Экспериментальной части, Обсуждения результатов, Выводов, Списка литературы и Приложения. Список литературы содержит 148 наименования.

Во введении автор обосновывает актуальность темы работы, формулирует цель и задачи исследования, определяет научную новизну и практическую значимость, перечисляет положения, выносимые на защиту, а также приводит сведения об апробации работы и публикациях.

В литературном обзоре рассматриваются электронные и кристаллохимические факторы стабильности фаз со структурой K_2NiF_4 . Констатировано, что в фазах типа K_2NiF_4 можно варьировать катионный состав в весьма широких пределах и, следовательно, можно получать весьма широкий ряд многокомпонентных твёрдых растворов при одновременном замещении катионов в позициях А и В. Приведены немногочисленные примеры никелатов редкоземельных элементов, в которых часть катионов РЗЭ и никеля замещены, соответственно, на Ca^{2+} и катион другого переходного металла.

Подробно рассмотрены процессы высокотемпературного восстановления водородом сложных оксидов, которые использовались для получения металл-оксидных катализаторов. Отмечено, что метод, основанный на полном восстановлении соединений переходных элементов со структурой перовскита, находит лишь ограниченное применение. Приведён краткий обзор известных

методов получения катализаторов реакций парциального окисления метана (ПОМ), углекислотной конверсии метана (УКМ) и низкотемпературного гидрирования CO_2 (реакция Сабатье).

Обзор литературы по своей тематике и охвату материала вполне адекватен разрабатываемой теме. Автор использует самые разнообразные источники, подробно анализирует современную научную литературу, демонстрируя высокий уровень компетенции в области исследования. Выводы к разделам обзора литературы позволяют сформулировать вопросы, требующие проработки и подтверждающие актуальность поставленной цели, и обеспечивают логический переход к изложению собственных результатов автора.

Экспериментальная часть содержит достаточно полное описание как криохимического синтеза сложных оксидов $\text{Nd}_{2-y}\text{Ca}_y\text{Co}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_4$ и $\text{Ln}_{2-y}\text{Ca}_y\text{NiO}_4$ и методики получения нанокompозитов при восстановительном разложении этих сложных оксидов, так и условий изучения свойств полученных соединений и продуктов восстановления различными методами. В связи с этим следует отметить, что важным достоинством представленной работы является активное применение автором широкого спектра современных физико-химических методов исследования материалов, включая методы, основанные на использовании синхротронного излучения (НИЦ «Курчатовский институт»). Применение комплекса высокотехнологичных методов диагностики повысило информативность исследования и достоверность полученных результатов.

«Обсуждение результатов» состоит из 5 глав, логически связанных между собой. Значительная часть работы посвящена синтезу и исследованию 30 образцов твёрдых растворов $\text{Nd}_{2-y}\text{Ca}_y\text{Co}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_4$ со структурой K_2NiF_4 , большинство которых получено автором впервые. Один из наиболее значимых результатов диссертационного исследования состоит в том, что впервые были определены границы области существования этих соединений при различном соотношении катионов, а также особенности кристаллографического строения образующихся соединений и их взаимосвязь со стехиометрией фаз по кислороду и степени окисления переходных элементов.

Основное направление дальнейшего исследования - изучение процессов и продуктов восстановления сложных оксидов со структурой K_2NiF_4 и возможного их использования в качестве катализаторов. На примере $Ln_{1.5}Ca_{0.5}NiO_4$ ($Ln = Nd, Sm, Eu$) детально изучена последовательность химических и морфологических превращений, происходящих при восстановлении сложных оксидов в аргоноводородной среде. Установлено, что при их полном восстановлении образуются наноконпозиты $Ln/(Ln_2O_3, CaO)$, в которых кристаллиты оксидов РЗЭ и кальция образуют большие плотные агломераты, а наночастицы редкоземельного металла равномерно распределены по поверхности этих агрегатов. Последовательность химических и морфологических превращений, происходящих при восстановлении сложных оксидов водородом, подтверждена при изучение направленного синтеза катализаторов реакций углекислотной и парциальной кислородной конверсии метана. При этом впервые показано, что образование конпозитов весьма необычной микроструктуры, при которой наночастицы металла локализованы на поверхности более крупных плотных агрегатов оксидных частиц, является достаточно общим явлением для сложных оксидов состава $Nd_{2-y}Ca_yCo_{1-x}Ni_xO_4$.

Далее обсуждались примеры направленного синтеза наноконпозитных катализаторов для реакций углекислотной и кислородной конверсии метана. Анализ каталитической активности и селективности наноконпозитов, полученных высокотемпературным восстановлением $Nd_{2-y}Ca_yCo_{1-x}Ni_xO_4$, выявил существенное различие в их свойствах. При этом все образцы со значительным количеством никеля в составе ($x \geq 0,4$) демонстрировали почти одинаковую высокую каталитическую активность при $900^\circ C$ и рассматриваются в качестве перспективных катализаторов для реакций УКМ и ПОМ. Автором впервые установлено, что причиной наблюдаемых различий каталитической активности продуктов восстановления $Nd_{2-y}Ca_yCo_{1-x}Ni_xO_4$ с различным соотношением Co/Ni во многом является различная склонность указанных продуктов к окислению и последующему образованию сложных оксидов в условиях реакции кислородной конверсии метана.

Следующий этап работы был посвящен получению композитных металлооксидных катализаторов реакции низкотемпературного гидрирования CO_2 . Установлено, что снижение как температуры синтеза исходного прекурсора $\text{Nd}_{1,5}\text{Ca}_{0,5}\text{NiO}_4$, так и температуры его восстановления приводит к увеличению удельной поверхности и пористости получаемых материалов и значительному уменьшению размеров частиц металлического никеля, что способствует существенному увеличению каталитической активности композитов. Показано, что полученные катализаторы обладают высокими значениями активности и селективности по метану при невысоких температурах (280-300 °C).

Значимость полученных результатов с практической точки зрения связана прежде всего с разработкой автором ряда новых, весьма эффективных и достаточно стабильных катализаторов процессов парциального окисления и углекислотной конверсии метана, целесообразность использования которых предстоит оценить при переходе к масштабному использованию этих процессов в химической промышленности. Значительный интерес могут представлять и новые катализаторы низкотемпературной реакции Сабатье на основе синтезированных автором композитов, активность которых находится на уровне лучших аналогов, описанных в современной научной литературе.

В целом диссертационная работа Малышева представляет собой законченное научное исследование, выполненное по актуальной и востребованной тематике химии твердого тела. Работе присуще грамотное целеполагание, отчетливая внутренняя логика работы, полнота и обоснованность сделанных выводов. Все это обеспечивает научную новизну и практическую значимость представленного исследования, а также позволяет высоко оценить квалификацию автора, как исследователя. Достоверность результатов и обоснованность выводов определяется тщательностью постановки эксперимента, внимательным анализом полученных результатов, использованием широкого спектра современных методов исследования. Выводы отражают существо проделанной работы и логичным образом вытекают из результатов эксперимента. Сформулированная в работе цель достигнута.

Основные результаты работы отражены также в шести публикациях в журналах, индексируемых в международных системах Scopus и Web of Science и рекомендованных Диссертационным Советом МГУ для публикации результатов диссертационных работ. Работа прошла достойную апробацию на семи национальных и международных научных конференциях, а её результаты использованы при выполнении двух научных проектов РФФИ.

При общей высокой оценке работы по ней можно сделать ряд замечаний.

1) При анализе литературы автору следовало бы уделить больше внимания обоснованию не только типа сложных оксидов, используемых в качестве прекурсоров, но и выбору конкретного катионного состава исследуемых соединений, который в настоящее время выглядит достаточно произвольным.

2) Очевидный интерес представляет анализ влияния не только состава, но и условий синтеза композитов на их каталитические свойства. К сожалению, эти данные приведены в работе только для реакции Сабатье и отсутствуют для процессов кислородной и углекислотной конверсии метана.

3) Поскольку автор утверждает, что свойства синтезированных катализаторов соответствуют мировому уровню, это следовало бы подкрепить сравнением полученных результатов со свойствами аналогов, синтезированных другими авторами.

4) Несомненным достоинством работы является обнаружение высокой каталитической активности и селективности синтезированных композитов в реакции Сабатье при температурах ниже 350 °С. К сожалению, при этом, в отличие от процессов кислородной и углекислотной конверсии метана, в работе отсутствует информация о стабильности состава, морфологии и каталитических свойств исследуемых материалов в условиях проведения данной реакции.

5) По оформлению диссертации можно сделать лишь два замечания. (а) Спектры РФЭС на рис. 16 (стр. 39), не позволяют сделать даже осторожный вывод о смешанновалентном состоянии никеля в $Nd_{2-y}Ca_yCo_{1-x}Ni_xO_4$. Для иллюстрации подобного утверждения необходимо было представить качественные спектры для более узкого диапазона энергий, например, подобные

тем, что были получены для $\text{Nd}_{1.5}\text{Ca}_{0.5}\text{NiO}_4$ (рис. 64, стр. 91). (б) Подписи к рисункам 31 и 63 не соответствуют нумерации рисунков в тексте диссертации.

Вместе с тем, указанные замечания не умаляют значимости этого большого, современного и разнопланового диссертационного исследования. Диссертация и автореферат отвечают всем требованиям, установленным Московским государственным университетом имени М.В.Ломоносова к работам подобного рода. Содержание диссертации соответствует паспорту специальности 02.00.21 – «Химия твердого тела», а также критериям, определенным в п.п. 2.1-2.5 Положения о присуждении ученых степеней в Московском государственном университете имени М.В. Ломоносова. Диссертация оформлена согласно приложениям №№ 5, 6 Положения о диссертационном совете Московского государственного университета имени М.В.Ломоносова.

Таким образом, соискатель Малышев Сергей Андреевич заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.21 – «Химия твердого тела».

Официальный оппонент
доктор химических наук, профессор химического факультета
Московского государственного университета
имени М.В.Ломоносова

Афанасов Афанасов М.И.
06.12.21

Контактные данные:
тел.: +7(903)246 36 93, e-mail: miafanosov@yahoo.com
Специальность 02.00.21 – Химия твердого тела

Адрес места работы:
119991 г. Москва, Ленинские горы, д. 1, стр.3,
МГУ, Химический факультет
Тел.: 8(495)939 16 71; e-mail: dekanat@chem.msu.ru

Подпись сотрудника химического факультета МГУ
Афанасова М.И. удостоверяю:

