

ЗАКЛЮЧЕНИЕ ДИССЕРТАЦИОННОГО СОВЕТА

24.1.222.01, СОЗДАННОГО НА БАЗЕ Федерального государственного бюджетного учреждения науки «Федеральный исследовательский центр «Институт катализа им. Г.К. Борескова Сибирского отделения Российской академии наук», ведомственная принадлежность Минобрнауки России,

ПО ДИССЕРТАЦИИ НА СОИСКАНИЕ УЧЕНОЙ СТЕПЕНИ

КАНДИДАТА НАУК

аттестационное дело № _____

решение диссертационного совета от 6 декабря 2023 г. № 17

О присуждении Горловой Анне Михайловне, гражданке РФ, ученой степени кандидата химических наук.

Диссертация «Исследование свойств нанесенных на смешанные оксиды церия-циркония Pt-содержащих катализаторов в реакции паровой конверсии монооксида углерода» по специальности 1.4.14 «Кинетика и катализ» принята к защите 27 сентября 2023 г. (протокол заседания № 10) диссертационным советом 24.1.222.01, созданным на базе Федерального государственного бюджетного учреждения науки «Федеральный исследовательский центр «Институт катализа им. Г.К. Борескова Сибирского отделения Российской академии наук», ведомственная принадлежность Минобрнауки России, 630090, г. Новосибирск, пр. Академика Лаврентьева, 5, приказ о создании диссертационного совета № 714/нк от 02.11.2012.

Соискатель Горлова Анна Михайловна, 11 декабря 1995 года рождения, в 2019 году с отличием окончила магистратуру Федерального государственного автономного образовательного учреждения высшего образования «Новосибирский национальный исследовательский государственный университет». В 2023 году окончила очную аспирантуру того же учреждения по направлению подготовки 04.06.01 – «Химические науки». Работает младшим научным сотрудником в Федеральном государственном бюджетном учреждении науки «Федеральный исследовательский центр «Институт катализа им. Г.К.

Борескова Сибирского отделения Российской академии наук», ведомственная принадлежность Минобрнауки России.

Диссертация выполнена в Отделе гетерогенного катализа Федерального государственного бюджетного учреждения науки «Федеральный исследовательский центр «Институт катализа им. Г.К. Борескова Сибирского отделения Российской академии наук», ведомственная принадлежность Минобрнауки России.

Научный руководитель – кандидат химических наук Потемкин Дмитрий Игоревич, заместитель директора по научной работе Федерального государственного бюджетного учреждения науки «Федеральный исследовательский центр «Институт катализа им. Г.К. Борескова Сибирского отделения Российской академии наук».

Официальные оппоненты:

1. Ростовщикова Татьяна Николаевна – доктор химических наук, доцент, ведущий научный сотрудник кафедры химической кинетики Химического факультета Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова»;

2. Тропин Евгений Сергеевич – кандидат химических наук, старший научный сотрудник Лаборатории материалов и технологий водородной энергетики Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института химии твердого тела и механохимии Сибирского отделения Российской академии наук

дали положительные отзывы на диссертацию.

Ведущая организация Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Российский государственный университет нефти и газа (национальный исследовательский университет) имени И.М. Губкина» (РГУ нефти и газа им. И.М. Губкина), г. Москва, в своем положительном отзыве, подписанном Винокуровым Владимиром Арнольдовичем, доктором химических наук, профессором,

заведующим кафедрой физической и коллоидной химии РГУ нефти и газа им. И.М. Губкина, указала, что «...катализаторы, исследуемые в рамках диссертационной работы, позиционируются как перспективные для использования в рамках портативных установок получения водорода, разработка которых обусловлена проблемами его транспортировки. <...> Таким образом, диссертационная работа делает вклад в развитие водородных технологий для автономных приложений. <...> Автореферат диссертации по своей структуре и содержанию соответствует диссертации и достаточно полно ее отражает. <...> Диссертационное исследование Горловой А.М. “Исследование свойств нанесенных на смешанные оксиды церия-циркония Pt-содержащих катализаторов в реакции паровой конверсии монооксида углерода” соответствует п. 2 “Установление механизма действия катализаторов. Изучение элементарных стадий и кинетических закономерностей протекания гомогенных, гетерогенных и ферментативных каталитических превращений. Исследование природы каталитического действия и промежуточных соединений реагентов с катализатором с использованием химических, физических, квантово-химических и других методов исследования”, п. 3. “Поиск и разработка новых катализаторов и каталитических композиций, усовершенствование существующих катализаторов для проведения новых химических реакций, ускорения известных реакций и повышения их селективности” паспорта специальности 1.4.14 – “Кинетика и катализ”. По актуальности, научной новизне, практической значимости, обоснованности научных положений и выводов диссертация Горловой Анны Михайловны отвечает требованиям пп. 9-14 “Положения о присуждении ученых степеней”, утвержденного постановлением Правительства РФ № 842 от 24.09.2013 г. (в ред. Постановления Правительства РФ № 335 от 21.04.2016 г.), предъявляемым ВАК к диссертациям на соискание ученой степени кандидата наук. Диссертация “Исследование свойств нанесенных на смешанные оксиды церия-циркония Pt-содержащих катализаторов в реакции паровой конверсии монооксида углерода” является законченной научно-квалификационной работой, в рамках которой реализован

комплексный подход к исследованию каталитических систем, позволяющий выявить взаимосвязи между их составом, структурой и свойствами в реакции паровой конверсии СО. Полученные результаты и выводы важны для дальнейшего усовершенствования катализаторов низкотемпературной паровой конверсии СО, их удешевления и разработки пригодных для практического использования вариантов. Автор диссертационной работы – Горлова Анна Михайловна – заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.14 «Кинетика и катализ»».

Соискатель имеет 60 опубликованных работ, в том числе по теме диссертации опубликовано 10 работ, из них в рецензируемых научных изданиях, в которых должны быть опубликованы основные научные результаты диссертации на соискание ученой степени кандидата наук, опубликовано 5 работ, также опубликовано 5 тезисов докладов конференций. В диссертации отсутствуют недостоверные сведения об опубликованных соискателем работах. Общий объем публикаций соискателя составляет приблизительно 21 печатный лист. Авторский вклад в опубликованных работах 75 %.

Наиболее значимые работы по теме диссертации:

1. Потемкин Д.И., Снытников П.В., Бадмаев С.Д., Горлова А.М., Задесенец А.В., Филатов Е.Ю., Плюснин П.Е., Шубин Ю.В., Коренев С.В., Собянин В.А. Дизайн наносплавных катализаторов для процессов получения водорода // Российские нанотехнологии. – 2021. – Т.16. – №2. – С.215-221 (Potemkin D.I. , Snytnikov P.V. , Badmaev S.D. , Gorlova A.M. , Zadesenets A.V. , Filatov E.Y. , Plyusnin P.E. , Shubin Y.V. , Korenev S.V. , Sobyenin V.A. Design of Nanoalloyed Catalysts for Hydrogen Production Processes // Nanobiotechnology Reports. 2021. V.16. I.2. P.195-201)
2. Горлова А.М., Симонов П.А., Стонкус О.А., Пахарукова В.П., Снытников П.В., Потемкин Д.И. Pt/Ce_{0.75}Zr_{0.25}O_{2-x}-катализаторы паровой конверсии СО: морфология и каталитические свойства // Кинетика и катализ. – 2021. – Т.62. – №6. – С.773-781.

3. Gorlova A., Zadesenets A., Filatov E., Simonov P., Korenev S., Stonkus O., Sobyenin V., Snytnikov P., Potemkin D. Pt-Fe Nanoalloy: Structure Evolution Study and Catalytic Properties in Water Gas Shift Reaction // Materials Research Bulletin. – 2022. – V.149. – P.111727:1-7.
4. Gorlova A.M., Panafidin M.A., Shilov V.A., Pakharukova V.P., Snytnikov P.V., Potemkin D.I. Powder and Structured Pt/Ce_{0.75}Zr_{0.25}O₂-Based Catalysts: Water Gas Shift Performance and Quasi in situ XPS Studies // International Journal of Hydrogen Energy. – 2023. – V.48. – I.32. – P.12015-12023.
5. Горлова А.М., Пахарукова В.П., Стонкус О.А., Рогожников В.Н., Гладкий А.Ю., Снытников П.В., Потемкин Д.И. Платиновые катализаторы на основе смешанных оксидов церия–циркония для паровой конверсии СО: влияние состава носителя // Кинетика и катализ. – 2023. – Т.64. – №4. – С.447-456.

На диссертацию и автореферат поступили отзывы:

1. Из АНО ВО «Сколковский институт науки и технологий» от кандидата химических наук Красникова Дмитрия Викторовича, который дал следующие комментарии:
 - В мотивационной части автореферата (с.3) указана цель по снижению концентрации СО в водородсодержащей газовой смеси до 10 ppm, в то время как оценки равновесных содержаний СО для реакции паровой конверсии достигают лишь единиц процентов. Является ли данная технология перспективной для очистки газа для топливных элементов?
 - В автореферате неоднократно (рис. 4 и рис. 6) экспериментальные значения конверсии превышают ожидаемые термодинамически равновесные показатели. Однако, в автореферате не обсуждается этот феномен напрямую.
 - В автореферате уделено значительное внимание роли носителя (рисунок 2, с. 14), но механизм этого влияния остается «за кадром». Влияние носителя заключается в изменении дисперсности активного компонента или, возможно, в разном эффекте связывания и/или частичного обмена зарядом с носителем?

2. Из ФГБНУ Института нефтехимии и катализа УФИЦ РАН от доктора физико-математических наук Губайдуллина Ирека Марсовича, отзыв замечаний не содержит.
3. Из ФГБОУ ВО «Вятский государственный университет» от кандидата химических наук Строевой Анны Юрьевны, давшей следующие комментарии:
 - В разделе 3.4 при обсуждении влияния состава смешанного оксида церия-циркония на свойства нанесенных платиновых катализаторов отмечается, что результаты хемосорбции СО для этих образцов плохо соотносились с данными ПЭМ. Кроме того, результаты, полученные для одного и того же образца в двух циклах хемосорбции СО, также значительно отличались. Возможно ли предположить причины такого явления?
 - В главе 5 обсуждаются результаты, полученные для структурированного каталитического блока, в составе которого заявлен оксид алюминия. Какова его роль в этой системе?
4. Из ФГБОУ ВО «Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова» от доктора химических наук, доцента Локтевой Екатерины Сергеевны и кандидата химических наук Каплина Игоря Юрьевича, давших следующие комментарии:
 - Ряд образцов, обозначенных Pt/CZ, относятся, исходя из контекста, к системам с различным составом носителя. Так, на стр.5 указано, что CZ – это смесь смешанных оксидов двух различных составов, полученная в ООО «Экоальянс», далее в тексте той же аббревиатурой CZ обозначается носитель состава $\text{Ce}_{0,75}\text{Zr}_{0,25}\text{O}_2$, синтезированный автором в рамках диссертационного исследования. Данное обстоятельство затрудняет корректное восприятие представленных в работе результатов.
 - На некоторых рисунках в автореферате экспериментально определенные значения конверсии СО превышают термодинамически возможные выходы. Почему автор при оценке термодинамических равновесных концентраций СО не учитывает протекание побочных реакций? Для

оценки термодинамических выходов газофазных реакций существует большое количество открытых бесплатных и платных программных пакетов, например ИВТАНТЕРМО или GASEQ.

- На стр. 16 автореферата автор рассматривает влияние состава носителя на каталитические свойства, сравнивая только две системы: Pt/Ce_{0,75}Zr_{0,25}O₂ и Pt/Ce_{0,4}Zr_{0,5}Y_{0,05}La_{0,05}O₂. Почему сравнительный образец допировали иттрием и лантаном, почему выбран именно такой состав смешанного оксида? В автореферате отсутствуют данные о катализаторах с различным мольным соотношением Ce:Zr, что не позволяет удостовериться в оптимальном выборе состава носителя.
- Из текста автореферата неясно, образовывались ли в реакции какие-либо иные побочные продукты, кроме метана? Не изменялось ли содержание водорода в смеси? Проводили ли авторы расчет углеродного баланса?
- Автор неоправданно мало внимания уделяет взаимодействию металл-носитель. Так, в автореферате отсутствуют данные о влиянии носителя на электронное состояние платины в катализаторах до и после каталитических испытаний.

Все отзывы положительные.

Выбор ведущей организации обосновывается высоким уровнем проводимых в ней исследований в области гетерогенного катализа для широкого спектра процессов превращения углеводородов и оксидов углерода. Выбор в качестве оппонента д.х.н. Ростовщиковой Татьяны Николаевны обосновывается ее высокой квалификацией в области гетерогенного катализа для широкого ряда процессов и, в частности, селективного окисления монооксида углерода. Выбор в качестве оппонента к.х.н. Тропина Евгения Сергеевича обосновывается его высокой квалификацией в области исследования смешанных оксидов с высокой кислородной подвижностью, в том числе систем на основе оксида церия (IV).

Диссертационный совет отмечает, что на основании выполненных соискателем исследований:

установлены взаимосвязи между составом, структурой и свойствами платиносодержащих катализаторов, нанесенных на смешанные оксиды церия-циркония, в реакции паровой конверсии монооксида углерода. Показано, что эти системы обладают гораздо более высокой активностью в присутствии смеси, близкой по составу к продукту паровой конверсии метана, по сравнению с нанесенными на углеродный материал Сибунит и силикагель;

показано, что металлическая платина способствует частичному восстановлению носителя в атмосфере водорода с формированием поверхностных кислородных вакансий, важных для катализа реакции паровой конверсии монооксида углерода. Установлено, что окисление монооксида углерода может частично происходить в результате взаимодействия со стабилизированными на поверхности частицами оксида платины (II) и решеточными атомами кислорода на поверхности оксидного носителя;

изучены свойства Pt-Fe биметаллического катализатора, нанесенного на смешанный оксид церия-циркония, в реакции паровой конверсии монооксида углерода в смеси, имитирующей продукт паровой конверсии метана. Обнаружено, что железо в составе таких систем способствует повышению их селективности в отношении целевого процесса за счет подавления побочной реакции метанирования оксидов углерода.

установлено, что состав смешанного оксида церия-циркония не оказывает заметного влияния на свойства нанесенных платиновых катализаторов в реакции паровой конверсии монооксида углерода;

впервые изучены свойства структурированного катализатора, состоящего из фехральной сетки, покрытой слоем оксида алюминия, с нанесенными оксидом церия-циркония и платиной в качестве активной каталитической композиции. Показано, что такая система не уступает в эффективности гранулированному нанесенному аналогу и демонстрирует стабильную работу в условиях реакции в течение 40 часов.

Теоретическая значимость исследования обоснована тем, что:

представлены результаты комплексного исследования структуры платиновых катализаторов, нанесенных на смешанный оксид церия-циркония, в восстановительной атмосфере и при воздействии компонентов реакционной среды;

показана зависимость активности Pt-содержащих катализаторов от фазового состава и дисперсности нанесенного компонента.

Значение полученных соискателем результатов исследования для практики подтверждается тем, что:

полученная информация об активности, селективности и структуре Pt-содержащих катализаторов в реакции паровой конверсии монооксида углерода может быть использована для разработки и оптимизации каталитических систем очистки водорода в составе портативных установок.

Оценка достоверности результатов исследования выявила:

результаты получены с применением современного оборудования, обеспечивающего высокую точность измеряемых величин, воспроизводимость и согласованность данных, полученных различными физико-химическими методами;

идея проведенного исследования базируется на обзоре и тщательном анализе литературы: систематизации и обобщении данных о свойствах нанесенных платиновых катализаторов в реакции паровой конверсии монооксида углерода и о влиянии на их активность состава и структурных особенностей;

исчерпывающе использованы результаты, полученные ранее другими авторами, которые корректно процитированы в данной работе;

установлена согласованность полученных автором экспериментальных данных с результатами, представленными в литературе.

Личный вклад соискателя состоит:

в участии в постановке задач, разработке плана научно-исследовательской работы;

в проведении каталитических испытаний всех полученных в ходе работы образцов, приготовлении гранулированных нанесенных катализаторов;

обработке, интерпретации и обсуждении полученных экспериментальных данных;

подготовке статей для публикации и представлении результатов диссертационной работы на всероссийских и международных конференциях.

В ходе защиты диссертации были высказаны следующие критические замечания и вопросы:

от д.х.н. Талзи Евгения Павловича вопрос о привлекательности диссертационной работы для тех, кто уже давно занимается изучением реакции паровой конверсии СО;

от д.х.н. Степанова Александра Григорьевича вопросы о влиянии подложки на активность платинового катализатора и о том, зачем были приведены значения энергии активации для платиновых катализаторов, почему не приводили константы скорости реакции, и имеют ли катализаторы одинаковую активность при одинаковой энергии активации;

от д.ф.-м.н. Цыбули Сергея Васильевича вопрос о том, что такое вакансии на поверхности оксида, и не идет ли перестройка структуры оксида церия-циркония в ходе восстановления;

от д.х.н. Мартьянова Олега Николаевича вопросы о том, почему платина в составе катализатора восстанавливается до металлического состояния при достаточно низких температурах, можно ли гарантировать, что в составе катализаторов нет атомарной платины и в каком состоянии в составе биметаллического порошка Pt_{0,5}Fe_{0,5} находится железо;

от д.х.н. Подъячевой Ольги Юрьевны вопросы о том, почему в состав структурированного катализатора не вводили железо в качестве второго нанесенного металла, и производили ли анализ концентрации метана в смеси после реакции при испытаниях структурированного катализатора;

от д.х.н. Коренева Сергея Васильевича вопрос о том, почему соотношение атомов кислорода к общему числу атомов церия и циркония в приповерхностном слое больше двух;

от к.х.н. Даниловой Ирины Геннадьевны вопрос о том, проверяли ли каталитические свойства в паровой конверсии СО смешанного оксида церия-циркония в чистом виде;

от д.х.н. Боронина Андрея Ивановича вопрос о мотивации использования именно смешанного оксида церия-циркония, а не оксида церия, и замечание по поводу недостаточно исчерпывающего пояснения о важности кислородной подвижности в оксиде церия-циркония для процесса паровой конверсии СО;

от к.х.н. Казакова Максима Олеговича вопрос о том, проверяли ли наличие микропримесей, которые могли повлиять на свойства катализатора, в коммерческом смешанном оксиде церия-циркония, допированном иттрием и лантаном.

Соискатель Горлова А.М. согласилась с замечаниями, дала ответы на заданные в ходе заседания вопросы и привела собственную аргументацию:

По поводу вопроса д.х.н. Талзи Е.П. пояснила, что применение рассмотренных в работе катализаторов предполагается в портативных установках получения водорода. От промышленных катализаторов их выгодно отличают легкость активации, лучшая толерантность к кислороду и другим примесям, более низкая температура проведения процесса паровой конверсии СО. Однако в случае промышленного процесса никто не отрицает преимуществ существующих железо-хромовых и медно-цинковых систем.

По поводу вопроса д.х.н. Степанова А.Г. ответила, что роль церий-оксидной подложки (носителя) заключается в участии кислородных вакансий на поверхности в каталитическом цикле, и в целом катализатором является вся система «платина-церий-оксидный носитель», их обоюдное участие и приводит к высокой активности. На вопрос об энергии активации ответила, что этот параметр использовался для сравнения катализаторов с другими системами, представленными в литературе. Также отметила, что катализаторы, содержащие

разное количество платины, отличаются с точки зрения температуры достижения максимальной конверсии CO в процессе паровой конверсии, при этом с точки зрения скорости реакции между ними нет заметного отличия.

По поводу вопроса д.ф.-м.н. Цыбули С.В. пояснила, что изменение соотношения количества атомов кислорода к количеству атомов церия и циркония на поверхности по данным РФЭС позволяет заключить, что кислородные вакансии образуются не только в объеме, но и на поверхности. При этом перестройка структуры оксида действительно может иметь место, поскольку наблюдается перераспределение атомов церия и циркония.

На вопросы д.х.н. Мартьянова О.Н. ответила, что на низкую температуру восстановления платины в составе катализатора влияет ее высокая дисперсность. На вопрос об атомарной платине пояснила, что её присутствие в составе катализатора возможно, о чем говорят результаты РФЭС, однако целенаправленным поиском этого состояния не занимались. На вопрос о состоянии железа в составе биметаллического порошка ответила, что оно может быть в состоянии, близком к металлическому, однако в условиях реакции с высокой вероятностью частично окисляется из-за присутствия большого количества водяного пара.

На вопросы д.х.н. Подъячевой О.Ю. ответила, что в состав структурированного катализатора железо не вводили, поскольку, в отличие от платины, для него пока нет отработанной методики нанесения. По поводу образования метана в присутствии структурированного катализатора пояснила, что технические особенности каталитической установки не позволяли с достаточной точностью определять его концентрацию, однако большого количества этого газа не фиксировали.

На вопрос д.х.н. Коренева С.В. ответила, что соотношение числа атомов кислорода к числу атомов церия и циркония на поверхности катализатора в невосстановленном образце может быть обусловлено вкладом кислорода от оксида платины. Однако согласилась, что, возможно, необходимо произвести более точный расчет.

На вопрос к.х.н. Даниловой И.Г. ответила, что чистый смешанный оксид церия-циркония без нанесенных металлов не был активен в реакции паровой конверсии СО в выбранных условиях.

На вопрос д.х.н. Боронина А.И. ответила, что допирование оксида церия цирконием, согласно литературе, положительно влияет на термическую и механическую устойчивость, а также способствует росту кислородной подвижности в оксиде.

На вопрос к.х.н. Казакова М.О. ответила, что целенаправленный анализ на наличие микропримесей в оксиде не проводили, однако при исследовании различными физико-химическими методами посторонних фаз не обнаруживали.

На заседании 6 декабря 2023 года диссертационный совет принял решение присудить Горловой А.М. ученую степень кандидата химических наук за решение задачи усовершенствования каталитических систем для процессов очистки водородсодержащего газа от примеси монооксида углерода. Полученные результаты имеют как прикладное, так и фундаментальное значение. Диссертация Горловой А.М. полностью соответствует требованиям к диссертациям на соискание ученой степени кандидата химических наук, изложенным в пункте 9 Положения о присуждении ученых степеней.

При проведении тайного голосования диссертационный совет в количестве 16 человек, из них 7 докторов наук по специальности рассматриваемой диссертации 1.4.14 «Кинетика и катализ, участвовавших в заседании, из 21 человека, входящих в состав совета, проголосовали «за» – 16, «против» – 0, недействительных бюллетеней – 0.

Заместитель председателя
диссертационного совета,
д.х.н.

Олег Николаевич Мартьянов

Ученый секретарь
диссертационного совета,
к.х.н.

Максим Олегович Казаков