

ОТЗЫВ

официального оппонента, доктора химических наук, доцента
Ростовщиковой Татьяны Николаевны на диссертацию Горловой Анны Михайловны
«Исследование свойств нанесенных на смешанные оксиды церия-циркония Pt-
содержащих катализаторов в реакции паровой конверсии монооксида углерода»,
представленную на соискание ученой степени кандидата химических наук по
специальности 1.4.14 – «Кинетика и катализ»

Диссертация Горловой А.М. направлена на разработку новых высокоэффективных катализаторов на основе наночастиц Pt для паровой конверсии (ПК) СО. **Актуальность** работы определяется, прежде всего, растущей потребностью в получении водорода для решения проблем топливной энергетики. Поиск оптимальных условий и эффективных катализаторов ПК СО является важной научной и практической задачей, поскольку открывает дополнительный путь к получению чистого водорода и в тоже время является промежуточной стадией очистки водорода, получаемого паровой конверсией метана или природного газа от примесей СО. Существующие железо- хромовые, медно-цинковые и др. катализаторы имеют ряд недостатков, связанных с их недостаточной эффективностью, жесткими требованиями к условиям проведения процесса, пирофорностью, токсичностью и низкой устойчивостью к каталитическим ядам, поэтому постановка работы актуальна и своевременна. Данная работа является шагом на пути решения задачи создания научных и технологических основ процессов получения водорода, что определяет ее **научную и практическую значимость**. Понятно, что любая современная технологическая разработка нуждается в детальном научном анализе процессов, лежащих в ее основе. Важность данного исследования заключается также в том, что многие фундаментальные результаты и выводы работы имеют большое научное значение для понимания особенностей строения и функционирования наноструктурированных Pt катализаторов, поскольку катализаторы на основе металлов платиновой группы широко используются во многих окислительных процессах, в их числе, экологически важная нейтрализация вредных выбросов, включающих СО и углеводороды, а также селективное окисление СО в присутствии водорода, как стадия дальнейшей более глубокой очистки водорода. Кроме того, хочется отметить высокое **методологическое значение** поставленной работы, которая является ярким примером того, как надо подходить к решению проблемы взаимосвязи строения и свойств сложной каталитической системы с целью определения ее оптимального состава и метода синтеза. Для этого автором получено большое количество каталитических систем, переходя постепенно от более простых на основе металлических порошков к все более сложным многокомпонентным структурированным катализатором. При этом варьировались методы и условия синтезов, список использованных методов приготовления катализаторов весьма внушителен, он включает как традиционные, так и менее распространенные методы, среди них: термическое разложение двойных комплексных солей, адсорбционный метод, пропитка по влагоемкости, соосаждение, сорбционно-гидролитическое осаждение, помимо обычной термообработки катализаторов использовалась лиофильная сушка. Каждый раз

проводился многофакторный глубокий анализ строения полученного материала с учетом взаимодействий между его основными компонентами и изменений, происходящих под воздействием реакционной среды. При этом автор квалифицированно использовал все возможности современных структурных методов исследования, в числе которых термогравиметрия, рентгенофазовый анализ, распределение атомных пар, адсорбционные методы, ПЭМ и РФЭС. Проведенный структурный анализ, в том числе, в условиях *in situ* и *pseudo in situ*, несомненно, является важнейшим достоинством работы. Сопоставление результатов структурных исследований с характеристиками каталитического поведения и кинетическими закономерностями процесса позволило полностью решить основную задачу работы по установлению взаимосвязи состава, структуры и свойств Pt-содержащих систем разных типов, выявить наиболее перспективные каталитические системы на основе церий-циркониевых носителей и оптимизировать условия их использования в ПК СО. Разработанный автором комплексный подход к решению проблемы обуславливает высокую степень **достоверности и обоснованности** научных положений и выводов работы. **Новизна** работы определяется проведенным впервые комплексным анализом строения и свойств Pt-содержащих катализаторов ПК СО в реакционных средах, моделирующих состав продуктов предшествующей стадии синтеза водорода путем ПК метана, и важнейшими результатами работы. Среди них можно отметить следующие: экспериментальные доказательства формирования активных центров на границе контакта частицы платины с носителем, что многократно обсуждалось в литературе; факты подавления побочной реакции метанирования за счет введения железа в состав Pt катализатора и увеличения содержания воды в реакционной смеси.

Представленная работа включает введение, 5-х глав, содержащих обзор литературы, экспериментальную часть, результаты и их обсуждение, выводы, список сокращений, списки работ по теме диссертации и цитируемой литературы. К каждой главе даны соответствующие заключения. Работа изложена на 130 страницах, содержит 56 рисунков и 17 таблиц. Список литературы состоит из 153 наименований.

Обзор литературы (Глава 1) достаточно подробно раскрывает ситуацию в области исследований, включает проблемы в области разработки методов получения и очистки водорода, показывает недостатки существующих каталитических технологий и демонстрирует отсутствие однозначных представлений о роли промотирующих добавок и носителя в формировании активных центров в Pt-содержащих катализаторах ПК СО, что не позволяет делать предсказания и разрабатывать новые каталитические системы с улучшенными свойствами. На основании анализа литературных данных сформулировано основное направление исследования, поставлены цели и задачи работы и определены пути их решения.

Глава 2 «Экспериментальная часть» включает методы получения порошков и нанесённых каталитических систем на основе платины, методику проведения

каталитических экспериментов и описание использованных физико-химических методов анализа полученных катализаторов.

Главы 3-5 посвящены изложению результатов работы и их обсуждению. В них рассматриваются вопросы, связанные с взаимосвязью состава и структуры Pt-содержащих катализаторов и их эффективностью и селективностью в паровой конверсии СО, выявлены наиболее перспективные каталитические системы. На примере одной из них Pt/Ce_{0,75}Zr_{0,25}O₂ найдены основные кинетические закономерности процесса и проанализированы изменения в структуре катализатора под действием реагентов. Результаты исследований, проведенных на нанесенных церий-циркониевых системах, использованы для приготовления структурированных катализаторов на металлических подложках, обладающих лучшими теплопроводящими и гидродинамическими характеристиками. Это исследование направлено на устранение недостаточной механической прочности и устойчивости к истиранию гранул нанесенного катализатора и показало принципиальную возможность перехода от порошковых к структурированным церий-оксидным катализаторам без потерь в эффективности. В заключение хочется отметить, что все проведенные в работе экспериментальные исследования являются достаточно трудоемкими и свидетельствуют о высокой профессиональной квалификации автора. На основании результатов сравнения эффективности новых каталитических систем, разработанных в работе, с известными катализаторами (Табл.5.2), автор справедливо делает вывод о том, что предложенные катализаторы по эффективности не уступают, а по селективности и стабильности превосходят существующие композиции.

Представленный в работе материал в целом хорошо изложен, оформлен и иллюстрирован. Основные результаты диссертации опубликованы в 5 печатных работах в международных рецензируемых журналах, индексируемых в базах данных Web of Science, Scopus и РИНЦ, и представлены на международных и российских конференциях. Автореферат и публикации полностью отражают содержание диссертации, а ее содержание безусловно соответствует научной специальности - 1.4.14 – «Кинетика и катализ».

Однако следует отметить некоторые недостатки работы и изложения материала:

1. Прежде всего, как отмечено выше, работа имеет методологическую ценность, ее значение было бы выше при более подробном описании методик и стадий приготовления катализаторов. Хорошо было бы детальнее обосновать, почему для разных систем использованы свои методы синтеза.
2. Обращают на себя внимание достоинства метода сорбционно-гидролитического осаждения, связанные с независимостью размера наносимых частиц от их содержания в катализаторе и его узким распределением, что трудно достижимо в большинстве методов синтеза катализаторов, основанных на «мокрой» химии. Следовало бы изложить описание метода подробнее и сопоставить полученные данные по

- дисперсности с результатами подобных исследований катализаторов, полученных другими методами, описанными в литературе.
3. Автор несколько упрощенно соотносит активность каталитических систем с удельной поверхностью металла, доступной для адсорбции СО. Адсорбция СО и каталитическая активность, как показывает автор, определяются также электронным состоянием платины и присутствием высокодисперсных окисленных состояний платины, играющих важную роль в механизме каталитического действия. Поэтому тут уместнее проводить комплексный анализ с учетом не только дисперсности, но и электронного состояния металла.
 4. Также несколько направленным и, как оказалось, безрезультатным представляется поиск автором сплавных частиц в биметаллических катализаторах. Вопрос об участии в катализе сплавных частиц или активных состояний на границе металл-оксид, к чему собственно приходит автор, является предметом дискуссий.
 5. Автором получен довольно неожиданный результат о том, что допирование платинового катализатора железом не оказывает влияния на величину наблюдаемой энергии активации ПК СО и механизма реакции. Тогда с чем связана промотирующая роль железа, отраженная на рис. 3.27? При этом на стр. 85 автор отмечает возможное участие оксида железа в интенсификации процессов адсорбции и диссоциации воды в ходе ПК СО.
 6. Некоторые положения работы подкреплены только литературными ссылками без дополнительных пояснений, в частности, тот факт, что для структурированного катализатора, как и для гранулированного, характерны достаточно высокая дисперсность нанесенных частиц платины и их равномерное распределение по поверхности носителя базируется только на данных [150].
 7. Вероятно, в силу большого количества материала автор старался сократить объем диссертации, в связи с чем в работу не включены дифрактограммы порошков, полученных разложением двойных комплексных солей, а также данные о составе этих солей и его однородности. Некоторые подписи к таблицам и рисункам нуждаются в дополнительных пояснениях, не всегда понятно, к каким образцам относятся приведенные данные, например, табл.3.1.
 8. И наконец, достаточно формальное замечание связано с излишне частым использованием термина «исследование» в названии работы, задачах, обосновании новизны и выводах работы. Исследование не может быть результатом работы.

Сделанные замечания носят рекомендательный характер и не влияют на высокую оценку полученных соискателем результатов, а возникающие вопросы обусловлены их научной и практической важностью. Результаты работы имеют значение, выходящее за рамки данного исследования, и определяют дальнейшие шаги в решении актуальных проблем водородной энергетики.

Таким образом, можно заключить, что по объему и качеству проведенных исследований, актуальности поставленных и решенных задач, новизне, достоверности и обоснованности результатов и выводов представленная работа полностью соответствует требованиям пп. 9-14 «Положения о присуждении ученых степеней», утвержденного постановлением Правительства Российской Федерации от 24 сентября 2013 г. № 842, предъявляемым к диссертациям на соискание ученой степени кандидата химических наук, а ее автор **Горлова Анна Михайловна** заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности - 1.4.14 – «Кинетика и катализ».

Официальный оппонент:

Ведущий научный сотрудник кафедры химической кинетики Химического факультета Московского государственного университета имени М.В. Ломоносова, доктор химических наук (02.00.15 – Кинетика и катализ), доцент

Ростовщикова Татьяна Николаевна

Контактные данные: тел.: +7

e-mail: r

Адрес организации:

119991, Москва, Ленинские горы, дом 1, строение 3, ГСП-1, МГУ, химический факультет

тел.: +7

e-mail: r

Дата составления отзыва «17» ноября 2023 года

И.о. декана химического факультета

МГУ имени М.В. Ломоносова, профе

Карлов С.С.