

Отзыв официального оппонента

на диссертацию Федоровой Валерии Евгеньевны «Синтез и свойства никельсодержащих катализаторов на основе модифицированного оксида церия-циркония для процессов углекислотной конверсии метана и этанола», представленную на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.14 «Кинетика и катализ».

Диссертационная работа Федоровой Валерии Евгеньевны представляет собой объемное экспериментальное исследование в области синтеза и исследования гетерогенных катализаторов с целью повышения их эффективности за счет варьирования метода синтеза сложных оксидных носителей $\text{CeO}_2\text{--ZrO}_2$, модифицированных Ti, Nb, Nb+Ti и Pr, содержания Ni и добавления Co и Cu к Ni.

Актуальность темы диссертационного исследования обуславливается растущим спросом общества на энергию, а также необходимостью рационального использования природных ресурсов, что вызывает интерес исследователей к производству возобновляемых источников энергии. Каталитические технологии (углекислотная конверсия метана и этанола) считаются перспективными методами преобразования биомассы в ценные продукты (в том числе продуктов конверсии синтез-газа) и экологически чистых топлив (в частности, водорода). Разработка катализаторов с заданным распределением активных центров, а также выявление и понимание факторов, определяющих высокие каталитические свойства многокомпонентных катализаторов при конверсии биомассы, является важной задачей.

Научная новизна диссертационного исследования, в первую очередь, заключается в получении никельсодержащих катализаторов на основе модифицированного Ti, Nb, Ti+Nb и Pr оксида церия-циркония оригинальным методом синтеза в сверхкритических флюидах и их испытании в реакции углекислотной конверсии метана. Значения конверсии метана и выхода водорода при 700 °C при времени контакта 10 мс на Ti-Nb содержащем катализаторе достигают 30 % и 21 %. Важно отметить, что допирование Pr приводит к максимальному из всех изученных в работе катализаторов значению конверсии метана (39% при 700 °C и времени контакта 10 мс), что превышает значение мировых аналогов. Более того, процесс углекислотной конверсии этанола осуществлялся впервые на всех катализаторах, полученных методом синтеза в сверхкритических флюидах. Для более активного Ni-содержащего катализатора, допированного Ti-Nb, при 700 °C и времени контакта 10 мс значения конверсии этанола и выхода водорода составляют 95% и 60% соответственно.

С практической точки зрения важным достоинством работы является методический подход к синтезу активных и стабильных к зауглероживанию катализаторов для процессов углекислотной конверсии биотоплив в синтез-газ и водород. Полученные закономерности и кинетические характеристики возможно использовать при разработке и оптимизации пилотных и промышленных процессов углекислотной конверсии метана и этанола.

Установленные взаимосвязи между структурными, текстурными и окислительно-восстановительными свойствами разработанных катализаторов и их активностью и стабильностью в рассматриваемых реакциях обуславливают **теоретическую значимость** диссертационной работы. Полученные результаты могут быть использованы при разработке каталитических систем в научно-исследовательских институтах и вузах (Томский государственный университет, Московский государственный университет имени Ломоносова, ФИЦ Красноярский научный центр СО РАН и другие).

Структура работы. Диссертационная работа состоит из введения, четырех глав, заключения, списка условных обозначений и сокращений, списка литературы из 153 наименований. Каждая глава сопровождается заключением. Диссертация изложена на 141 странице, содержит 29 таблиц и 51 рисунок.

Во введении обоснована актуальность темы диссертационного исследования, перечислены объекты исследования и процессы, сформулированы основная цель и задачи исследования, отражен уровень новизны, теоретическая и практическая значимость полученных результатов.

Первая глава посвящена анализу литературных данных в данной области исследования. Автором проведен обстоятельный и критический анализ текущего состояния проблемы переработки биомассы и природного газа, обзор известных каталитических материалов для процессов углекислотной конверсии метана и этанола, а также способов синтеза носителя на основе оксида церия-циркония. На основании анализа литературного обзора можно заключить, что задачи, поставленные автором в диссертационной работе, действительно являются актуальными и на данный момент являются не решенными.

Вторая глава диссертации содержит научно-методическую часть работы. В этой главе содержатся характеристики материалов, прекурсоров и оборудования, описание методик синтеза носителей $\text{Ce}_x\text{MZr}_{1-x}\text{O}_2$ ($\text{M}=\text{Ti}, \text{Nb}, \text{Ti+Nb}, \text{Pr}$) и $\text{Ni/Ce}_x\text{MZr}_{1-x}\text{O}_2$ и $\text{Ni-M/Ce}_x\text{MZr}_{1-x}\text{O}_2$ ($\text{M}=\text{Co}, \text{Cu}$) каталитических систем, а также описание физико-химических методов исследования носителей и катализаторов: рентгенофазовый анализ (РФА), спектроскопия комбинационного рассеяния (КР), температурно-программированное восстановление водородом (H_2 -ТПВ), рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия (РФЭС), низкотемпературная адсорбция N_2 , просвечивающая электронная микроскопия (ПЭМ), измерение металлической площади поверхности с помощью адсорбции водорода и термогравиметрический анализ. Приводятся условия проведения каталитических исследований изучаемых систем в процессах углекислотной конверсии метана и этанола. Представленная совокупность методик обеспечивает высокую информативность исследования и **достоверность полученных результатов**.

Третья глава диссертации посвящена изучению никельсодержащих катализаторов на основе сложного оксида-церия циркония $\text{Ni/Ce}_x\text{MZr}_{1-x}\text{O}_2$ ($\text{M}=\text{Ti}, \text{Nb}, \text{Ti+Nb}$), полученных с использованием полимерных предшественников. Показано, что полученные образцы носителей катализаторов являются преимущественно однофазными (кубическая структура сложного оксида церия-циркония), в Ti-содержащем образце обнаружено присутствие примесных фаз

анатаза и моноклинного диоксида церия. Размер кристаллитов сложного оксида для всех образцов составляют 10-15 нм, что согласуется с данными РФА и ПЭМ.

Было показано существенное увеличение активности в реакции углекислотной конверсии метана при проведении стадии восстановления в водороде. В данной линейке катализаторов при проведении стадии восстановления в H_2 показано, что модифицирование сложного оксида не приводит к росту активности и стабильности катализаторов. Однако, при проведении реакции без этой стадии, что наиболее активным образцом является ниобий-содержащий катализатор. Было продемонстрировано отсутствие углеродистых отложений для Nb-содержащего катализатора, так как минимальная потеря массы компенсируется окислением катионов Ni^0 и Ce^{3+} .

Четвертая глава посвящена никелевым катализаторам на основе оксида церия-циркония $Ni/Ce_xMZr_{1-x}O_2$ ($M=Ti, Nb, Ti+Nb, Pr$) и $Ni-M/Ce_xZr_{1-x}O_2$ ($M=Co, Cu$), синтезированным в сверхкритической среде. По результатам кинетических испытаний и расчетов характеристик (скорость реакции, константа скорости реакции) было показано, что активность катализатора связана с модифицированием сложного оксида. Наибольшая стабильность достигается в случае допирования Nb и Ti. Наиболее активным в линейке «one-pot» катализаторов является Ti-содержащий образец состава 5 вес.% $Ni/Ce_{0.75}Ti_{0.2}Zr_{0.05}O_2$. Катализаторы состава $Ni/Ce_{0.75}Zr_{0.25}O_2$, как и титан-содержащие образцы проявляют схожую каталитическую активность независимо от способа введения никеля. Однако, при совместном допировании носителя титаном и ниобием, нанесенный катализатор существенно активнее «one-pot» образца. Нанесение Co совместно с Ni в эквимольном соотношении способствует сохранению стабильности работы катализаторов на основе оксидов церия-циркония в реакции углекислотной конверсии метана. В реакции углекислотной конверсии этанола скорость реакции определяется количеством Ni в составе катализатора. Найдено, что допирование Pr приводит к максимальному из всех изученных в работе катализаторов.

Согласование результатов, проведенных автором, подтверждает найденные закономерности реакции углекислотной конверсии метана и этанола на разработанных Ni и биметаллических Ni-Co и Ni-Cu системах на основе модифицированных и не модифицированных носителей. Доказано, что использование сверхкритической среды позволяет получить высокоэффективные никельсодержащие катализаторы на основе модифицированного оксида церия-циркония. Таким образом, поставленные в работе цель и задачи успешно решены. **Достоверность и обоснованность научных положений и выводов работы** следует из согласованности основных результатов, полученных с использованием широкого набора современных физико-химических методов исследования, квалифицированного анализа литературных данных и собственных экспериментальных результатов.

По материалам диссертационной работы опубликовано 8 статей, включенных в Перечень рецензируемых научных изданий и в 20 тезисах научно-практических конференций. Автореферат и публикации в полной мере отражают содержание диссертации.

Отмечая в целом высокий уровень работы, следует сделать следующие замечания:

1. В экспериментальной части отсутствует информация о прекурсоре Pr. Не совсем ясно о способе приготовления биметаллических катализаторов (последовательное или одновременное введение металлов).

2. Варьирование содержания Ni (2, 5 и 10%) проведено для носителя, полученного модифицированием Ti. Не целесообразнее ли было использовать в качестве реперного носителя не модифицированный оксид церия-циркония, какой был использован при варьировании метода введения Ni?

3. Глава 3 посвящена катализаторам, полученным с использованием полимерных предшественников. В экспериментальной части описано, что для получения данных образцов использовался метод Пекини и цитратный способ. В результатах описаны данные только для образцов, синтезированных по методу Пекини.

4. Раздел 3.2.2 рис.10. Видно, что наибольшая конверсия CH_4 и CO_2 , а также выход H_2/CO наблюдается для образца с содержанием Ni 10 мас. %. Автор подчеркивает, что дальнейшее увеличение содержания неэффективно согласно литературным данным. В связи с чем после варьирования Ni от 2 до 10% в дальнейшей работе использовали 5 мас. %, а не 10 мас. %?

5. Оценивалось ли реальное содержание Ni, Co, Cu, соотношение Ce/Zr (РФА или ICP)?

6. Автор говорит, что совместное введение Ti и Nb изменяет электронные свойства оксида церия-циркония. На основании чего делается такой вывод? А введение модификаторов по отдельности не приводит к изменению электронных свойств?

7. В диссертационной работе автор не раз подчеркивает высокую дефектность структуры носителей и катализаторов, а также наличие кислородных вакансий. Оценивалась ли количественно дефектность? Какие именно типы кислородных вакансий автор обнаружил (Френкеля, внешние, собственные)? КР спектры приведены только для носителей, полученных по методу Пекини и двух никелевых катализаторов $\text{Ni/Ce}_{0.75}\text{Nb}_{0.1}\text{Zr}_{0.15}$ и $\text{Ni/Ce}_{0.75}\text{Ti}_{0.1}\text{Zr}_{0.15}$ (рис.6). Если катионы полностью встраиваются в решетку оксида церия, то должны быть изменения в КР спектрах (появление/увеличение интенсивности полос, чувствительных к изменению кислородного окружения CeO_2 при ~ 300 и 600 см^{-1}). КР спектры для образцов, полученных в сверхкритических условиях и представляющих наибольший интерес, не приведены. Исследование дефектности раскрыто не полностью.

8. Образец катализатора на основе носителя, модифицированного Pr, показал более высокие и стабильные значения конверсий реагентов в процессе УКМ по сравнению с Ti и Nb- модифицированными катализаторами. Однако автор мало уделяет внимания обоснованию увеличения данной активности с точки зрения физико-химических свойств. Как изменяется параметр решетки CeO_2 для $\text{Ni/Ce}_{0.75}\text{Pr}_{0.1}\text{Zr}_{0.15}\text{O}_2$? По данным ПЭМ (рис.45) не ясно на основании чего делается заключение о равномерном распределении Pr в катализаторе? Увеличение

активности Pr-модифицированного катализатора диссертант аргументирует возможностью существования Pr^{3+} . Оценивалась ли доля $\text{Pr}^{3+}/\text{Pr}^{4+}$?

9. При всей огромной совокупности ПЭМ исследований высокого разрешения для свежеприготовленных катализаторов (рис.7, рис. 45) на снимках не приведены расшифровки обнаруженных фаз (межплоскостных расстояний и соответствующих плоскостей) в связи с чем затруднительно понять на основании чего делается вывод о формировании фаз твердых растворов $\text{CeO}_2 - \text{ZrO}_2$ и равномерном встраивании катионов Nb, Pr и Ti в решетку оксида, а также как распределен NiO по поверхности носителя.

Приведенные выше замечания не затрагивают принципиальных моментов работы и не влияют на ее общую положительную оценку. Поставленная цель достигнута, а задачи исследования – выполнены. Полученные автором результаты можно рассматривать как существенный вклад в теорию и практику гетерогенного катализа. Представленная диссертационная работа «Синтез и свойства никельсодержащих катализаторов на основе модифицированного оксида церия-циркония для процессов углекислотной конверсии метана и этанола» является завершенной научно-квалификационной работой, которая по своей актуальности, научной новизне, объему и практической значимости результатов соответствует требованиям пп.9–11, 13, 14 Положения о присуждении ученых степеней (утвержденного постановлением Правительства РФ от 24.09.2013 г. № 842 в действующей редакции), предъявляемым к диссертациям на соискание ученой степени кандидата наук, а ее автор – Федорова Валерия Евгеньевна – заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.14 «Кинетика и катализ».

Официальный оппонент:

доцент кафедры физической и коллоидной химии Национального исследовательского Томского государственного университета, кандидат химических наук по специальности 02.00.04 – Физическая химия

Грабченко Мария Владимировна

Сведения об организации:

федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Национальный исследовательский Томский государственный университет»

Почтовый адрес: 634050, г. Томск, пр. Ленина, 36;

тел.: +

Подпись Грабченко М. В. заверяю:

Ученый секретарь Ученого совета НИ ТГУ

Сазонтова Наталья Анатольевна

«15» января