

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 7 февраля 2024 № 2

О присуждении Федоровой Валерии Евгеньевне, гражданке РФ,  
ученой степени кандидата химических наук.

Диссертация «Синтез и свойства никельсодержащих катализаторов на основе модифицированного оксида церия-циркония для процессов углекислотной конверсии метана и этанола» по специальности 1.4.14 «Кинетика и катализ» принята к защите 18 октября 2023 г. (протокол заседания № 14) 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 Федорова Валерия Евгеньевна, 5 июля 1995 года рождения, в 2018 году с отличием окончила магистратуру Федерального государственного автономного образовательного учреждения высшего образования «Новосибирский национальный исследовательский государственный университет». В 2022 году окончила очную аспирантуру Федерального государственного бюджетного учреждения науки «Федеральный исследовательский центр «Институт катализа им. Г.К. Борескова Сибирского отделения Российской академии наук» 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 Симонов Михаил Николаевич, ведущий научный сотрудник отдела гетерогенного катализа Федерального государственного бюджетного учреждения науки «Федеральный исследовательский центр «Институт катализа им. Г.К. Борескова Сибирского отделения Российской академии наук».

Официальные оппоненты:

1. Либерман Елена Юрьевна – доктор химических наук, доцент, профессор кафедры технологии неорганических веществ и электрохимических процессов Российского химико-технологического университета им. Д.И. Менделеева;

2. Грабченко Мария Владимировна – кандидат химических наук, доцент кафедры физической и коллоидной химии Национального исследовательского Томского государственного университета

дали положительные отзывы на диссертацию.

Ведущая организация Федеральное государственное бюджетное учреждение науки «Федеральный исследовательский центр химической физики им. Н.Н. Семёнова Российской академии наук» (ФИЦ ХФ РАН), г. Москва, в своём положительном отзыве, подписанном Синевым Михаилом Юрьевичем, доктором химических наук, ведущим научным сотрудником лаборатории гетерогенного катализа ФИЦ ХФ РАН, указала, что

«Диссертационная работа Федоровой Валерии Евгеньевны посвящена синтезу и исследованиям свойств никель-содержащих систем на основе смешанных оксидов церия-циркония как катализаторов процессов углекислотной конверсии метана и этанола с получением синтез-газа. <...> Содержание автореферата и опубликованных работ достаточно полно отражает основное содержание и выводы диссертации. Приведенные в диссертации результаты полностью отражены в публикациях автора в рецензируемых изданиях, рекомендованных ВАК. <...> Диссертация соответствует требованиям пункта 9 «Положения о присуждении ученых степеней», утвержденного постановлением Правительства Российской Федерации № 842 от 24 сентября 2013 года, и «Изменений, которые вносятся в Положения о присуждении ученых степеней», утвержденных постановлением Правительства Российской Федерации № 335 от 21 апреля 2016 года, предъявляемым к диссертациям на соискание ученой степени кандидата химических наук. Представленная диссертация является законченной научно-квалификационной работой, в которой описаны синтез и структура сложных металл-оксидных систем и их каталитические свойства в процессах углекислотной конверсии метана и этанола. Полученные результаты являются значимыми для развития раздела науки о катализе, связанного с каталитическими превращениями органических соединений в присутствии металлических катализаторов, нанесенных на сложные оксидные носители. Автор диссертации – Федорова Валерия Евгеньевна – заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.14 – Кинетика и катализ».

Соискатель имеет 45 опубликованных работ, в том числе по теме диссертации опубликовано 28 работ, из них в рецензируемых научных изданиях, в которых должны быть опубликованы основные научные результаты диссертации на соискание ученой степени кандидата наук, опубликовано 8 работ, также опубликовано 20 тезисов докладов конференции. В диссертации отсутствуют недостоверные сведения об опубликованных соискателем работах. Общий объем публикаций соискателя составляет

приблизительно 25 печатных листов. Авторский вклад в опубликованных работах 70%.

Наиболее значимые работы по теме диссертации:

1. Simonov M., Bespalko Y., Smal E., Valeev K., Fedorova V., Krieger T., Sadykov V. Nickel-Containing Ceria-Zirconia Doped with Ti and Nb. Effect of Support Composition and Preparation Method on Catalytic Activity in Methane Dry Reforming // *Nanomaterials*. – 2020. – V.10. – N.1281.
2. Bespalko Y., Smal E., Simonov M., Valeev K., Fedorova V., Krieger T., Cherepanova S., Ishchenko A., Rogov V., Sadykov V. Novel Ni/Ce(Ti)ZrO<sub>2</sub> Catalysts for Methane Dry Reforming Prepared in Supercritical Alcohol Media // *Energies*. – 2020. – V.13. – N.3365.
3. Fedorova V., Simonov M., Valeev K., Bespalko Y., Smal E., Ereemeev N., Sadovskaya E., Krieger T., Ishchenko A., Sadykov V. Kinetic Regularities of Methane Dry Reforming Reaction on Nickel-Containing Modified Ceria-Zirconia // *Energies*. – 2021. – V.14. – N.2973.
4. Arapova M., Smal E., Bespalko Y., Fedorova V., Valeev K., Cherepanova S., Ischenko A., Sadykov V., Simonov M. Ethanol Dry Reforming over Ni Supported on Modified Ceria-Zirconia Catalysts – the Effect of Ti and Nb Dopants // *International Journal of Hydrogen Energy*. – 2021. – V.46. – N79. – P.39236-39250.
5. Беспалко Ю.Н., Федорова В.Е., Смаль Е.А., Арапова М.В., Валеев К.Р., Кригер Т.А., Ищенко А.В., Садыков В.А., Симонов М.Н. Ni и Ni-Co катализаторы углекислотной конверсии метана на основе смешанных Ce-Zr-оксидов, полученных в среде изопропанола при сверхкритических параметрах // *Сверхкритические Флюиды: Теория и Практика*. – 2022. – Т.17. – №.2. – С.75-91.
6. Smal E., Bespalko Y., Arapova M., Fedorova V., Valeev K., Ereemeev N., Sadovskaya E., Krieger T., Glazneva T., Sadykov V., Simonov M. Carbon Formation during Methane Dry Reforming over Ni-Containing Ceria-Zirconia Catalysts // *Nanomaterials*. – 2022. – V.12. – N. 20, № 3676.

7. Fedorova V., Bespalko Y., Arapova M., Smal E., Valeev K., Prosvirin I., Sadykov V., Parkhomenko K., Roger A-C., Simonov M. Ethanol Dry Reforming over Bimetallic NiContaining Catalysts Based on Ceria-Zirconia for Hydrogen Production // ChemCatChem. – 2023. – 202201491 – P. 1-16.

8. Arapova M., Smal E., Bespalko Y., Valeev K., Fedorova V., Hassan A., Bulavchenko O., Sadykov V., Simonov M. Methane Dry Reforming Catalysts Based on Pr-Doped Ceria–Zirconia Synthesized in Supercritical Propanol // Energies. – 2023. – V .16. – N. 12, № 4729.

На диссертацию и автореферат поступили отзывы:

1. Из Российского государственного университета нефти и газа имени И. М. Губкина от доктора технических наук, профессора Жагфарова Фирдавеса Гаптелфартовича, содержит следующие замечания:

- 1) С какой целью перед проведением реакции углекислотной конверсии метана проводили тренировку в смеси 10 об.% O<sub>2</sub>/N<sub>2</sub>?
- 2) Каков состав получаемого синтез-газа, соотношение H<sub>2</sub>/CO?
- 3) Электронно-микроскопические фотографии могли бы быть и крупнее.

2. Из ФГБУН Ордена Трудового Красного Знамени Института нефтехимического синтеза им.А.В.Топчиева РАН от кандидата химических наук Федотова Алексея Станиславовича содержит следующие замечания:

- 1) На странице 4 в разделе «Степень разработанности темы исследования» сказано, что «в качестве активного металла может быть использован широкий ряд переходных элементов: от представителей благородных металлов (Pt, Pd, Rh) до экономически привлекательных Ni, Co, Fe». Почему в работе не использовали Fe в качестве второго металла в биметаллических катализаторах?
- 2) В автореферате не обоснован выбор переходных металлов – Ti, Nb и Pr для модифицирования оксида церия-циркония. С чем связан такой выбор?

3. Из Федерального государственного автономного образовательного учреждения высшего образования «Российский университет дружбы

народов имени Патриса Лумумбы» от кандидата химических наук, доцента Шешко Татьяны Федоровны, замечаний не содержит.

4. Из Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Санкт-Петербургский государственный университет» от доктора химических наук, профессора Зверевой Ирины Алексеевны, содержит следующие замечания:

- 1) Изменялась ли степень окисления никеля в процессе катализа?
- 2) Каковы пределы термической устойчивости катализаторов?
- 3) Удалось ли выявить влияние состава катализатора на побочную реакцию обратной паровой конверсии CO?
- 4) Имеет ли место сорбция реагентов на поверхности катализатора, и какую роль она играет?

Все отзывы положительные.

Выбор ведущей организации обосновывается её лидирующей позицией в исследованиях различных областей химии, включая такие разделы, как гетерогенный катализ, исследование кинетики и механизмов протекания реакций и физико-химические методы исследования катализаторов. Выбор в качестве оппонента д.х.н. Либерман Елены Юрьевны обосновывается высокой квалификацией в области исследования смешанных оксидов с высокой кислородной подвижностью, в том числе систем на основе оксида церия (IV). Выбор в качестве оппонента к.х.н. Грабченко Марии Владимировны обосновывается ее высокой квалификацией в области гетерогенного катализа для широкого ряда процессов и, в частности, углекислотной конверсии метана.

Диссертационный совет отмечает, что на основании выполненных соискателем исследований:

впервые были получены никельсодержащие катализаторы на основе модифицированного Ti, Nb, Ti+Nb и Pr оксида церия-циркония оригинальным методом синтеза в сверхкритических флюидах и испытаны в реакции углекислотной конверсии метана. Найдено, что значения конверсии метана и выхода водорода при 700 °С при времени контакта 10 мс на Pr-содержащем

образце составляют 39% и 17% соответственно, что превышает значение мировых аналогов;

найденно, что для более активного Ni-содержащего катализатора, допированного Ti+Nb, при 700 °С и времени контакта 10 мс значения конверсии этанола и выхода водорода составляют 95% и 60% соответственно;

показано, что допирование носителя катионами Pr, Ti и/или Nb приводит к изменению параметра решетки оксида церия-циркония со структурой флюорита;

обнаружено, что синтезированные в сверхкритических условиях катализаторы состава Ni/Ce<sub>0.75</sub>Zr<sub>0.25</sub>O<sub>2</sub>, как и титан-содержащие образцы, проявляют схожую каталитическую активность в реакции углекислотной конверсии метана независимо от способа введения никеля;

показано, что нанесение Co совместно с Ni в эквимольном соотношении способствует сохранению стабильности работы катализаторов на основе оксидов церия-циркония в реакции углекислотной конверсии метана. Обнаружено, что в реакции углекислотной конверсии этанола для биметаллических Ni-Co катализаторов скорость реакции определяется количеством Ni в составе катализатора.

Теоретическая значимость исследования обоснована тем, что:

установлены взаимосвязи между текстурными, структурными и окислительно-восстановительными свойствами никельсодержащих катализаторов на основе модифицированных оксидов церия-циркония в реакциях углекислотной конверсии метана и этанола, синтезированных с помощью полимерных предшественников и с использованием сверхкритической среды.

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

установленные зависимости между химическим составом, структурными и текстурными характеристиками образцов и каталитической активностью

могут быть использованы для дальнейших исследований, направленных на совершенствование катализаторов углекислотной конверсии топлив;

Оценка достоверности результатов исследования выявила:

результаты получены с применением современного оборудования, имеющего высокий уровень точности измеряемых параметров, результаты различных методов исследований согласуются между собой;

идея проведенного исследования базируется на тщательном анализе литературы: систематизации и обобщении имеющихся данных о никельсодержащих катализаторах процессов углекислотной конверсии метана и этанола, а также о методах увеличения активности и стабильности таких катализаторов;

Личный вклад соискателя состоит:

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

в проведении каталитических экспериментов в реакции углекислотной конверсии метана;

в анализе и обсуждении данных, полученных при изучении реакции углекислотной конверсии метана и реакции углекислотной конверсии этанола;

в интерпретации и сопоставлении данных, полученных физико-химическими методами, с результатами каталитических исследований;

в представлении полученных результатов на научных конференциях, в участии в написании статей и в осуществлении сбора и обработки литературных данных по теме исследования.

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

от д.х.н. Степанова Александра Григорьевича вопросы о том, почему происходит рост активности катализаторов в реакциях углекислотной конверсии при модифицировании носителя металлами и о подвижности кислорода;

от д.х.н. Коренева Сергея Васильевича вопросы о выборе использования ниобия в качестве модифицирующего металла, и почему в работе более подробно не изучали нанесенные никель-медные катализаторы;

от к.ф.-м.н. Герасимова Евгения Юрьевича вопросы о том, почему образуются катионы Ce с валентностью 3 при добавлении катионов Ti с валентностью 4 в носителе, и про значения удельной площади поверхности полученных катализаторов;

от д.х.н. Толочко Бориса Петровича вопрос о взаимосвязи параметра решетки флюорита и кислородной проводимости;

от д.х.н. Яковлева Вадима Анатольевича вопросы о методе приготовления никель-медных катализаторов и о роли кобальта в биметаллических никель-кобальтовых катализаторах;

от д.х.н. Адонина Николая Юрьевича вопросы о различии в активности нанесенных и one-pot никель-кобальтовых катализаторов в реакции углекислотной конверсии метана и об использовании метода РФЭС для Ni-Co one-pot катализаторов с целью изучения поверхности;

от к.ф.-м.н. Черепановой Светланы Витальевны вопрос о появлении кислородных вакансий при замещении катионов  $Zr^{4+}$  на катионы  $Ti^{4+}$  и с чем связана кислородная проводимость.

Соискатель Федорова В.Е. согласилась с замечаниями, дала ответы на заданные в ходе заседания вопросы и привела собственную аргументацию:

По поводу вопроса д.х.н. Степанова А.Г. пояснила, что при модифицировании катионами металлов оксида церия-циркония происходит рост подвижности кислорода и емкости по кислороду в носителе. Было подчеркнуто, что вместо понятия подвижности кислорода в носителе имелась в виду емкость по кислороду, которая определяется легкостью металлов в оксиде изменять свою степень окисления.

По поводу вопроса д.х.н. Коренева С.В. пояснила, что ниобий был использован в качестве модифицирующего металла с целью увеличения термической стабильности диоксида церия-циркония, согласно литературным

данным. Никель-медные катализаторы не изучались более подробно ввиду низкой каталитической активности в реакции углекислотной конверсии метана, причиной является высокое количество меди в катализаторе (1:1 к никелю). По литературным данным, для получения никель-медных активных катализаторов, медь необходимо добавлять в меньшем соотношении к никелю.

По поводу вопроса к.ф.-м.н. Герасимова Е.Ю. пояснила, что площадь поверхности нанесенных катализаторов варьируется в диапазоне 17-35 м<sup>2</sup>/г, для one-pot катализаторов составляет 15-20 м<sup>2</sup>/г, также было продемонстрировано влияние размера удельной площади катализаторов на каталитические свойства в реакции углекислотной конверсии метана. При допировании катионами носителя происходит не уменьшение размера параметра решетки, а его увеличение. Кроме того, по данным РФЭС было показано было показано, что катионы Се могут находиться в состоянии 3+ и 4+.

По поводу вопроса д.х.н. Толочко Б.П. пояснила, что связь заключается в образовании дефектов в решетку носителя, что подтверждается методом РФЭС и литературными данными.

По поводу вопроса д.х.н. Яковлева В.А. пояснила, что Ni-Co и Ni-Cu катализаторы были синтезированы методом пропитки по влагоемкости соответствующими нитратами металлов. Роль кобальта заключается в разбавлении ансамблей частиц никеля, что приводит к снижению образования углерода в ходе реакции, тем самым увеличивается стабильность катализатора.

По поводу вопроса д.х.н. Адонина Н.Ю. пояснила, что частицы металла для one-pot систем расположены в объеме катализатора, а не на его поверхности, согласно литературным данным, что может привести к трудности восстановления частиц металла. Метод РФЭС для изучения Ni-Co one-pot систем не использовали ввиду низкой активности катализаторов в реакции углекислотной конверсии метана и ограничения объема диссертационной работы.

По поводу вопроса к.ф.-м.н. Черепановой С.В. пояснила, что кислородная проводимость связана с образованием кислородных вакансий в процессе замещения катионов  $Zr^{4+}$  на катионы  $Ti^{4+}$ .

На заседании 7 февраля 2024 года диссертационный совет принял решение присудить Федоровой В.Е. ученую степень кандидата химических наук по специальности 1.4.14 «Кинетика и катализ» за решение задачи разработки активных и стабильных к зауглероживанию катализаторов на основе никельсодержащих модифицированных оксидов церия-циркония для процессов углекислотной конверсии метана и этанола. Полученные результаты имеют как фундаментальное, так и прикладное значение. Диссертация Федоровой В.Е. полностью соответствует требованиям, предъявляемым к диссертациям на соискание ученой степени кандидата химических наук, изложенным в п.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» – 14, «против» – 1, недействительных бюллетеней – 1.

Заместитель председателя  
диссертационного совета  
д.х.н.

Николай Юрьевич Адонин

Ученый секретарь  
диссертационного совета,  
к.х.н.

Максим Олегович Казаков

07.02.2024