

ОТЗЫВ

официального оппонента, кандидата химических наук

Тропина Евгения Сергеевича 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»

В диссертационной работе Горловой Анны Михайловны представлены результаты исследования взаимосвязи состава, структуры и каталитических свойств в реакции паровой конверсии оксида углерода Pt-содержащих катализаторов на основе смешанных оксидов церия-циркония. **Актуальность** процесса паровой конверсии обусловлена необходимостью проведения процедуры очистки от CO водородсодержащего газа, получаемого паровой конверсией метана или других углеродсодержащих соединений, с целью получения чистого водорода. Существующие коммерческие катализаторы паровой конверсии CO имеют ряд недостатков, ограничивающих их практическое применение, в частности, узкий рабочий диапазон температур, длительное предварительное восстановление в специальных условиях и пирофорность в активированном состоянии. Одной из наиболее перспективных альтернатив, лишенных таких недостатков, являются нанесенные платиновые катализаторы на основе CeO₂ или его смешанных оксидов. При этом они демонстрировали высокую эффективность в реакции при относительно низких температурах. Однако на данный момент наблюдается недостаток данных о влиянии состава смешанного оксида и нанесенной металлической фазы на активность и селективность таких катализаторов в паровой конверсии CO, особенно в водородсодержащих смесях, близких по составу к реально используемым на практике.

Работа характеризуется высоким уровнем новизны. Впервые изучены свойства биметаллических катализаторов Pt-Cu, Pt-Fe в реакции паровой конверсии CO, впервые получены сведения о влиянии природы второго металла, фазового состава и структуры нанесенного компонента на активность и селективность катализаторов в газовой смеси, состав которой близок к продуктам паровой конверсии метана. Впервые исследованы закономерности протекания реакции паровой конверсии CO при использовании структурированного катализатора на основе фехрала. С помощью современных физико-химических методов впервые проведено комплексное исследование структурных и фазовых трансформаций нанесенного на смешанный оксид церия-циркония платинового катализатора в атмосфере водорода, а также в атмосфере компонентов реакционной смеси. Все эти результаты, представленные в диссертационной работе, обуславливают ее **научную значимость**.

Практическая значимость работы также не вызывает сомнений. С помощью процессов паровой конверсии метана и паровой конверсии СО в настоящее время производится значительная часть синтез-газа и водорода для различных применений. Полученные в работе данные об активности Pt-содержащих моно- и биметаллических катализаторов, нанесенных на носители на основе смешанных оксидов церия-циркония, позволяют сформировать представления о поведении этих систем в реальных условиях. Предложенные подходы к повышению активности и селективности изученных катализаторов открывают путь, в частности, к созданию портативных установок получения водорода высокой степени чистоты, не содержащего примеси СО и пригодного для использования в качестве топлива для топливных элементов с протонообменной мембраной.

Достоверность полученных в ходе диссертационной работы результатов обеспечивается использованием комплекса современных физико-химических методов исследования, таких как просвечивающая электронная микроскопия, рентгенографический метод распределения атомных пар, рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия, в т.ч. в режиме *pseudo in situ*, рентгенофазовый анализ, в т.ч. в режиме *in situ* и др. Каталитические эксперименты, проведенные в работе, характеризуются высокой степенью воспроизводимости. Проведенный анализ экспериментальных данных во взаимосвязи с результатами физико-химических методов исследования обеспечил **обоснованность** выводов, которые полностью соответствуют содержанию работы. Полученные результаты согласуются с ранее опубликованными данными других научных групп, работающих в этом направлении. Результаты, полученные в диссертационной работе, опубликованы в 5 статьях в высокорейтинговых рецензируемых научных журналах. Представлено 5 устных докладов на всероссийских и международных конференциях.

Диссертационная работа состоит из 5 глав, изложена на 130 страницах и содержит 17 таблиц, 56 рисунков, 153 ссылки на литературные источники.

В **первой** главе диссертации представлен подробный обзор сведений из литературы относительно существующих катализаторов паровой конверсии СО различного химического состава, а также о механизме этой реакции. Подробно описаны биметаллические Pt-содержащие катализаторы, приведены сведения о нанесенных на оксид церия катализаторах и о влиянии состава смешанного оксида церия на их свойства. **Вторая** глава посвящена описанию способов синтеза и приготовления исследуемых образцов, а также описанию методов их исследования.

В **третьей** главе диссертации описано влияние состава и структуры катализаторов на их свойства в реакции паровой конверсии СО. Исследована кристаллическая структура

биметаллических катализаторов Pt-Cu, Pt-Fe, Pt-CuO, Pt-Fe₂O₃ и ее изменения в восстановительных и окислительных условиях. Изучена роль железа, выявлено его положительное влияние не только на активность, но и селективность биметаллических Pt-Fe катализаторов в реакции паровой конверсии СО. Подтверждена повышенная эффективность нанесенных катализаторов с носителем на основе диоксида церия относительно других, «инертных», носителей за счет участия носителя в каталитическом цикле.

В **четвертой** главе исследована кинетика паровой конверсии СО и изменения структуры нанесенного на смешанный оксид церия-циркония платинового катализатора в условиях реакции. Подробно исследовано изменение зарядового состояния церия, циркония и платины относительно исходных образцов при восстановлении в водороде, а также при выдержке в модельной газовой смеси.

Глава **пятая** диссертации посвящена изучению влияния структурированной подложки на эффективность паровой конверсии СО с использованием нанесенного катализатора. Продемонстрирована возможность перехода от порошковых к структурированным церий-оксидным катализаторам без потери эффективности.

Работа хорошо структурирована, написана понятным языком, количество мелких ошибок и опечаток минимально. Публикации и автореферат отражают содержание диссертации с достаточной полнотой. Используемые методы исследования позволяют решить задачи и достичь целей, поставленных в исследовании.

Несмотря на общее положительное впечатление от работы, возникло некоторое количество вопросов и замечаний:

1. Для испытаний порошковых и структурированных катализаторов в работе использовали два типа экспериментальных установок, подачу водяного пара в которые осуществляли с помощью сатуратора и испарителя воды, соответственно. Чем обусловлен выбор способа подачи воды в каждой установке? В чем преимущества и недостатки использования сатуратора и испарительной камеры?
2. Среди материалов на основе оксида церия наиболее высокими значениями кислород-ионной проводимости (которая напрямую связана с кислородными вакансиями и подвижностью кислорода) обладают составы Ce_{0.9}Gd_{0.1}O_{2-δ} и Ce_{0.8}Sm_{0.2}O_{2-δ}. Можно ли ожидать дальнейшего повышения эффективности исследуемых в работе катализаторов при использовании таких материалов в качестве носителей?

3. Чем можно объяснить обогащение приповерхностного слоя катализатора Pt/CZ катионами церия после нагрева в атмосфере водорода?
4. На стр. 104 сообщается, что на поверхности смешанного оксида церия-циркония могут присутствовать частицы оксида платины PtO, по-видимому, стабилизированные «за счет взаимодействия с носителем». Что понимается под взаимодействием с носителем?

Приведенные выше вопросы и замечания не подвергают сомнению высокий уровень работы и ее ценность. По объему и уровню выполненных научных исследований, актуальности, новизне и достоверности полученных результатов 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 диссертационным работам на соискание ученой степени кандидата наук. Считаю, что Горлова Анна Михайловна заслуживает присуждения ей ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.14 «Кинетика и катализ».

Официальный оппонент:

Старший научный сотрудник Лаборатории материалов и технологий водородной энергетики Института химии твердого тела и механохимии Сибирского отделения Российской академии наук, кандидат химических наук (02.00.04 – Физическая химия)

Тропин Евгений Сергеевич

Е-mail оппонента:

Тел. оппонента: +7

Адрес организации:

630090, г. Новосибирск, ул. Кутателадзе 18

Е-mail организации: secretary@solid.nsc.ru

Тел. организации: +7 (383) 332-40-02

Дата составления отзыва «16» ноября 2023 года

Подпись Тропина Е.С. заверяю,

Ученый секретарь Институт
твердого тела и механохимии
доктор химических наук
Печать организации

Т.П. Шахтшнейдер