ОТЗЫВ

на автореферат диссертации Горловой Анны Михайловны
«Исследование свойств нанесенных на смешанные оксиды церия-циркония
Pt-содержащих катализаторов в реакции паровой конверсии монооксида углерода»,
представленной на соискание степени кандидата химических наук
по специальности 1.4.14 — Кинетика и катализ

Диссертационное исследование Горловой А.М. посвящено исследованию закономерностей реакции паровой конверсии монооксида углерода в присутствии наночастиц платины и биметаллических частиц PtM, нанесенных на смешанные оксиды церия-циркония, изучению их структурных и текстурных свойств, а также эволюции катализаторов в реакционных условиях.

В нашей стране, богатой ископаемыми ресурсами, особенно перспективны научные направления по разработке эффективных способов получения водорода из природного газа. Основными способами получения водорода служат парциальное окисление или различные виды риформинга метана. Получаемый в ходе парового риформинга синтез-газ содержит диоксид углерода, для удаления которого можно использовать различные методы улавливания, а также большое количество монооксида углерода, очистка от которого также является важной технологической задачей. Альтернативные уже существующим системам катализаторы паровой конверсии монооксида углерода должны обладать не только высокой активностью, но и достаточной стабильностью в широком диапазоне температур. Этим критериям соответствуют платиновые катализаторы, нанесенные на оксид церия (IV) или смешанные оксиды на его основе, демонстрирующие, согласно литературным данным, уникальные окислительно-восстановительные свойства и синергизм действия частиц благородного металла и оксидов переходных металлов. Таким образом, актуальность выбранной диссертантом темы не вызывает сомнений.

Работа обладает высокой научной и практической значимостью, характеризуется высоким уровнем новизны. Автором впервые исследованы каталитические свойства в реакции паровой конверсии CO платиновых и биметаллических Pt-M (M = Cu, Fe) катализаторов, полученных термическим разложением двойных комплексных солей. Представлены данные о влиянии природы второго нанесенного металла M на фазовый состав и структуру катализаторов Pt-M/Ce_{0,75}Zr_{0,25}O₂ (M = Fe, Cu, Co, Ni), их активность и селективность в паровой конверсии CO в реакционной среде, имитирующей состав продуктов паровой конверсии метана. Обнаружено, что на катализаторе, содержащем платину и железо, существенно затруднена побочная реакция восстановления оксидов углерода до метана. Полученные нанесением на различные по природе носители монометаллические платиновые образцы автор сравнила с используемыми сегодня промышленными медно-цинковыми оксидными катализаторами. Оказалось, что образец 1.9% Pt/Ce_{0,75}Zr_{0,25}O₂ обеспечивает конверсию CO, сравнимую с достигаемой в присутствии коммерческого образца. Показано, что 1.9% Pt/CeZrO_x обеспечивает значительно более высокую конверсию CO по сравнению с платиновыми катализаторами, нанесенными на «невосстанавливаемые» носители (углеродный материал Сибунит, диоксид кремния) при сравнимо низких скоростях побочных реакций метанирования CO и CO₂. В работе впервые проведено комплексное исследование структурных и фазовых трансформаций катализатора Pt/Ce_{0,75}Zr_{0,25}O₂ при восстановлении в атмосфере водорода и воздействии реакционной смеси. Для этого автор использовала ряд современных физико-химических методов: рентгенографический метод распределения атомных пар, методы рентгенофазового

ИНСТИТУТ КАТАЛИЗА
В. № 4911
ДАТА 05.12.2023

анализа, просвечивающей электронной микроскопии (в том числе с локальным энергодисперсионным элементным анализом), рентгеновскую фотоэлектронную спектроскопию (в том числе в режиме *pseudo in situ*), хемосорбцию СО и низкотемпературную адсорбцию-десорбцию азота. Для образцов Pt/Ce_{0,75}Zr_{0,25}O₂ и PtM/Ce_{0,75}Zr_{0,25}O₂ также получены подробные кинетические данные в различных реакционных условиях в проточном режиме. Так, уменьшение содержания СО привело к понижению температуры достижения равновесной конверсии СО, в то время как варьирование концентрации водяного пара в реакционной смеси не привело к заметным изменениям этого параметра. Также установлено, что допирование катализатора железом не оказало влияния на величину наблюдаемой энергии активации реакции паровой конверсии СО.

Автореферат и все опубликованные печатные материалы в полной мере соответствуют содержанию представленной диссертационной работы.

Автореферат написан грамотным научным языком и содержит минимальное количество опечаток и неточных формулировок.

По тексту автореферата можно сформулировать ряд вопросов и замечаний:

1. Ряд образцов, обозначенных Pt/CZ, относится, 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 Ce_{0,75}Zr_{0,25}O₂, синтезированный автором в рамках диссертационного исследования. Данное обстоятельство затрудняет корректное восприятие представленных в работе результатов.

2. 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.

3. 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.

4. 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?

5. 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.

Поднятые вопросы и сделанные замечания носят характер пожеланий и не снижают общей высокой оценки работы Горловой А.М.

Можно заключить, что по объему выполненных исследований, новизне, актуальности, научной и практической значимости полученных результатов, надежности и достоверности выводов представленная работа отвечает требованиям ВАК к кандидатским диссертациям, а её содержание и текст автореферата соответствуют паспорту специальности 1.4.14 – «Кинетика и катализ». Таким образом, соискатель Горлова Анна Михайловна заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.14 – «Кинетика и катализ».

Доктор химических наук, доцент, профессор кафедры физической химии, Химический факультет, ФГБОУ ВО «Московский государственный университет имени М.В.Ломоносова»

Локтева Екатерина Сергеевна

Кандидат химических наук, научный сотрудник НИЛ катализа и газовой электрохимии кафедры физической химии, Химический факультет, ФГБОУ ВО «Московский государственный университет имени М.В.Ломоносова»

Каплин Игорь Юрьевич

«29» ноября 2023 г.

Контактные данные:

раб. тел. +7

Адрес и наименование организации: 119991, г. Москва, Ленинские горы, д. 1, стр. 3, Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Московский государственный университет имени М.В.Ломоносова», Химический факультет

Деканат химического факультета: тел. +

Отдел делопроизводства химического факультета:

факс: +7 (495) 932 88 46.