

ОТЗЫВ

официального оппонента на диссертационную работу

Панфиловой Алины Дмитриевны

«Высокодисперсный никель на пористом азотсодержащем углероде: синтез и каталитические свойства в реакции разложения газообразной муравьиной кислоты», представленную на соискание ученой степени

кандидата химических наук

по специальности 1.4.4 - физическая химия

Диссертационная работа Панфиловой Алины Дмитриевны посвящена созданию новых функциональных материалов на основе пористого углерода и никеля и установлению взаимосвязей состав – структура – свойства в отношении как углеродного материала, так и никелевых активных центров для реакции селективного получения водорода разложением муравьиной кислоты в газовой фазе.

Актуальность работы

Создание новых эффективных функциональных материалов различного назначения является актуальной химической задачей. Применительно к катализу – это разработка высокоактивных, стабильных и недорогих катализаторов. В настоящее время развитие катализа на металлах идет по пути создания высокодисперсных катализаторов, в которых металл используется с максимальной эффективностью. Получение таких катализаторов возможно при использовании специальных носителей, например, углеродных материалов, в структуру которых встроены гетероатомы. Разработка эффективных катализаторов на основе более дешевых переходных металлов также является важной задачей. Металлические системы являются широко востребованными катализаторами для многих промышленно важных процессов в области нефтепереработки, получения и преобразования энергии, экологии, органического синтеза и т.д. Одной из перспективных областей их применения является получение чистого водорода из муравьиной кислоты, которая в свою очередь,

может быть синтезирована из биомассы или гидрированием CO_2 . В связи с этим, диссертационная работа, несомненно, является актуальной.

Структура и основное содержание диссертации

Диссертация изложена на 174 страницах, содержит 54 рисунка, 18 таблиц и 9 приложений. Диссертация состоит из введения, трех глав, выводов и списка литературы.

Во введении обоснована актуальность исследования, сформулированы цели и задачи работы, научная новизна, защищаемые положения, описаны теоретическая и практическая значимость работы, методология и методы исследования, степень достоверности результатов.

Первая глава представляет собой подробный литературный обзор, в котором приводится описание ПУМ, известные способы синтеза ПУМ и N-ПУМ, сведения об использовании этих материалов в катализе, а также о способах синтеза нанесенных атомарных никелевых катализаторов. Отдельный раздел обзора посвящен подробному описанию и систематизации предлагаемых различных моделей координации атомарного никеля на углеродной поверхности. Также приводятся данные о применении атомарных Ni катализаторов для активации различных связей (C-H, N-H, H-H). В заключении обзора сделаны обобщения, которые обосновывают цели и задачи работы.

Вторая глава представляет собой экспериментальную часть, в которой подробно описаны все использованные материалы, методики синтеза, методы исследования и алгоритм теоретических расчетов.

Третья глава состоит из 7 разделов и отражает логику, по которой выполнялась работа. Сначала были разработаны различные подходы к получению углеродных материалов (для ПУМ – темплатный CVD метод, а для N-ПУМ – темплатный CVD и метод постобработки с промежуточным фторированием ПУМ). В результате, были получены материалы с развитой удельной поверхностью (до $1000 \text{ м}^2/\text{г}$) и довольно высоким содержанием целевого пиридинового азота (до 2.4 ат.%). Затем синтезированные углеродные материалы использовались для создания никелевых катализаторов с различным содержа-

нием металла для селективного получения водорода разложением муравьиной кислоты в газовой фазе. Синтезированные углеродные материалы и нанесенные катализаторы подробно исследованы методами низкотемпературной адсорбции азота, микроскопии высокого разрешения, РФА, РФЭС, XANES, EXAFS и др. Проведены теоретические расчеты структуры активных центров и на основании DFT расчетов предложен механизм реакции разложения муравьиной кислоты на активном центре Ni-N₄.

Научная новизна работы состоит в разработке управляемого синтеза N-ПУМ с развитой поверхностью и высоким относительным содержанием пиридинового азота, а также нанесенных никелевых катализаторов с различной дисперсностью металла для реакции разложения муравьиной кислоты.

Наиболее интересными и значимыми результатами являются способы получения высокодисперсных (отдельные атомы и суб-нанометровые частицы) нанесенных никелевых катализаторов с высоким содержанием металла (до 7.4 вес.%), доказанная стабильность таких катализаторов применительно к условиям проведения реакции, высокие значения селективности реакции (до 99%). Кроме того, сильной стороной работы являются результаты моделирования спектров XANES и предложенный механизм реакции на Ni-N₄ центре на основании проведенных DFT расчетов.

Достоверность полученных результатов определяется использованием различных методов исследования, согласованности экспериментальных данных между собой и с литературными данными, широкой апробацией работы.

Практическая значимость диссертационной работы состоит в разработке эффективных подходов к управляемому синтезу N-ПУМ и высокодисперсных Ni катализаторов на их основе, которые могут быть использованы в различных каталитических реакциях.

Текст диссертации содержит незначительное число орфографических ошибок, хорошо структурирован, каждый раздел заканчивается заключением, что облегчает восприятие результатов.

По диссертации можно сделать следующие замечания:

1. Приведенная на стр. 46 информация не позволяет сделать вывод о производительности предлагаемых методов синтеза N-ПУМ. Можно использовать эти методы для получения крупных партий, например, 1 кг?
2. К сожалению, все микроскопические снимки сделаны для образцов после реакции, отсутствуют фотографии исходных образцов, что затрудняет обсуждение их стабильности.
3. Представляется целесообразным, используя полученные значения энергии активации реакции, сопоставить значения скорости реакции в единицах TOF на лучших Ni-N-C образцах с литературными данными по активности катализаторов на основе благородных металлов, нанесенных на N-C материалы в реакции разложения муравьиной кислоты.
4. На рис. 53 и в Таблице 18 обобщены результаты по каталитическим свойствам Ni катализаторов, содержащих различные активные центры. Однако не ясно есть ли корреляции между каталитическими свойствами и свойствами N-ПУМ (общее количество азота и кислорода, количество пиридинового азота, текстурные характеристики)?
5. В работе получен широкий ряд Ni катализаторов, которые показали различные сочетания активности, селективности и стабильности. В этой связи, какой из полученных образцов, можно рекомендовать для реакции разложения муравьиной кислоты в газовой фазе?
6. На рис. 30 б приводится зависимость скорости реакции на 1 г Ni для различных катализаторов. Требуется пояснение фразы автора на стр. 91 «причем $W_{уд}$ первого образца выше в 1.7 раз, что связано с различием в содержании никеля по данным АЭС».

Сделанные замечания носят уточняющий характер, не затрагивают основных выводов и не влияют на общую высокую положительную оценку работы. Автореферат отражает основное содержание диссертации. Результаты диссертации опубликованы в 6 статьях в журналах, рекомендованных ВАК и

цитируемых в базах данных Scopus и Web of Science, доложены на российских и международных конференциях по тематике работы.

Заключение. Представленная работа – это законченная научно-квалифицированная работа, в которой на основании полученного большого массива экспериментальных данных, использования широкого набора методов исследования и проведения теоретических расчетов содержится решение научных задач, связанных с получением высокодисперсных Ni катализаторов на углеродных носителях с высоким содержанием металла и установлением взаимосвязей состав - структура – свойства в системах Ni – N – C. Работа полностью соответствует критериям, предъявляемым к диссертациям на соискание ученой степени кандидата химических наук в соответствии с пунктами 9-11, 13, 14 Положения о присуждении ученых степеней (утверждено Постановлением Правительства РФ № 24.09.2013 г. № 842 в редакции от 25.01.2024 г.), а ее автор, Панфилова Алина Дмитриевна, заслуживает присуждения искомой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.4. – «физическая химия».

Доктор химических наук (02.00.04 – физическая химия),
Ведущий научный сотрудник
Отдела гетерогенного катализа
ФГБУН «Федеральный исследовательский центр
«Институт катализа им. Г.К. Борескова Сибирского
отделения Российской академии наук»
630090 г. Новосибирск,
проспект Лаврентьева, 5,
Тел. +7 (383) 326 9579,
e-mail: pod@catalysis.ru
01.09.2025

Подпись

Подъячева Ольга Юрьевна

Подпись Подъячевой О.Ю. заверяю
Ученый секретарь Института
катализа СО РАН,
кандидат химических наук



Дубинин Ю.В.