

УТВЕРЖДАЮ

Директор Федерального государственного бюджетного учреждения науки Институт неорганической химии им. А.В. Николаева Сибирского отделения Российской академии наук

д.х.н., профессор РАН

К.А. Брылев

«18»

05

2025 г.



ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Федерального государственного бюджетного учреждения науки Институт неорганической химии им. А.В. Николаева Сибирского отделения Российской академии наук

Диссертация «Высокодисперсный никель на пористом азотсодержащем углероде: синтез и каталитические свойства в реакции разложения газообразной муравьиной кислоты» на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.4. Физическая химия выполнена в Лаборатории физикохимии наноматериалов Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института неорганической химии им. А.В. Николаева Сибирского отделения Российской академии наук (ИНХ СО РАН). В период подготовки диссертации Панфилова (Нищаклова) Алина Дмитриевна с 2019 по 2023 год обучалась в очной аспирантуре ИНХ СО РАН. С 2019 года по настоящее время работает в должности младшего научного сотрудника Лаборатории физикохимии наноматериалов ИНХ СО РАН.

В 2019 г. Панфилова А.Д. окончила ФГАОУ ВО «Новосибирский национальный исследовательский государственный университет» по специальности 04.05.01 «Фундаментальная и прикладная химия».

Научный руководитель – доктор химических наук Булушева Любовь Геннадьевна, главный научный сотрудник ИНХ СО РАН.

Присутствовали: 35 человека, в том числе 4 докторов наук и 14 кандидатов наук: д-р физ.-мат. наук А.В. Окотруб, д-р хим. наук Л.Г. Булушева, д-р хим. наук И.Г. Васильева, д-р хим. наук О.Ю. Подъячева, канд. физ.-мат. наук Ю.В. Федосеева, канд. физ.-мат. наук О.В. Седельникова, канд. физ.-мат. наук Г.И. Семушкина, канд. физ.-мат. наук А.Д. Федоренко, канд. физ.-мат. наук Д.В. Городецкий, канд. хим. наук В.И. Сысоев, канд. хим. наук М.А. Панфилов, канд. хим. наук Д.А. Булушев, канд. тех. наук В.А. Кузнецов, канд. хим. наук М.С. Тарасенко, канд. хим. наук М.С. Лебедев, канд. хим. наук М.Л. Косинова, канд. хим. наук Е.А. Максимовский, канд. хим. наук В.Д. Григорьева.

Слушали: доклад сотрудника ИНХ СО РАН Панфиловой Алины Дмитриевны по диссертационной работе «Высокодисперсный никель на пористом азотсодержащем углероде: синтез и каталитические свойства в реакции разложения газообразной муравьиной кислоты», представленной на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.4. Физическая химия.

Рецензент – д-р хим. наук Подъячева О.Ю.

Вопросы задавали: д-р хим. наук **Окотруб А.В.** (Суб-нанометровые частицы – это частицы меньше 1 нм? Каковы реакции образования вакансий в процессе дефторирования? Происходит сорбция ионов никеля и перенос заряда при синтезе катализатора? Какую роль играет электропроводность графеновой сетки? Всегда ли время синтеза материалов было постоянным?); канд. хим. наук **Тарасенко М.С.** (Никель находится в окружении 4 атомов азотов. Насколько необходимо оставшееся углеродное окружение? Почему не использовать порфириновый комплекс никеля?); д-р хим. наук **Васильева И.Г.** (Какой механизм формирования пор и характер их распределения в слое материала? Как можно управлять этими параметрами? Какой основной контролирующий текстуру параметр? Как меняется удельная площадь поверхности от содержания макро-, мезо- и микропор? Почему меняется соотношение содержания азота и кислорода? Вы предъявляете строгие требования к прекурсор, чтобы не происходило фракционного разделения компонентов при проведении синтеза?); канд. хим. наук **Е.А. Максимовский** (Сколько времени работает катализатор?).

Кандидатская диссертационная работа Панфиловой А.Д. выполнена в ИНХ СО РАН в период с 2019 по 2025 год.

По итогам обсуждения диссертации **«Высокодисперсный никель на пористом азотсодержащем углероде: синтез и каталитические свойства в реакции разложения газообразной муравьиной кислоты»** принято следующее **закключение**:

Диссертационная работа Панфиловой А.Д. выполнялась в соответствии с основным научным направлением ИНХ СО РАН по приоритетному направлению 1.4.2. Научные основы создания новых материалов с заданными свойствами и функциями, в том числе высокочистых и наноматериалов; раздел 1.4.2.1. Фундаментальные основы получения новых металлических, керамических и углеродсодержащих композиционных материалов, проект «Фундаментальные основы получения и физико-химические свойства новых монокристаллических и пленочных функциональных материалов и углеродных наноструктур» (FWUZ-2021-0006). ЦИТИС:121031700314-5

Личный вклад автора в работу

Синтезы всех материалов, исследования их каталитических свойств, обработка данных спектров РФЭС. Автор принимал участие в постановке задач исследования, анализе данных физико-химических исследований образцов, обсуждении результатов работы и формулировке выводов. Подготовка статей осуществлялась совместно с соавторами.

Актуальность темы исследования

Пористые углеродные материалы (ПУМ) активно используются в качестве носителей каталитически активных частиц, так как способны влиять на дисперсность, стабильность и электронное состояние наносимых металлов. ПУМ представляют собой изогнутые дефектные графеноподобные углеродные слои, образующие турбостратную структуру с развитой поверхностью. Они привлекательны тем, что зачастую синтезируются из недорогого сырья, имеют низкую плотность, хорошую электропроводность и обладают химической и механической стабильностью. Одним из методов синтеза, позволяющим получать пористые углеродные материалы с высокой удельной площадью поверхности и контролируемым размером пор, является химическое осаждение из газовой фазы (CVD) на темплатные частицы.

Для гетероатомного допирования углеродной структуры материалов наиболее часто используют азот с целью стабилизации металла на углеродном носителе и влияния на электронное состояние катализатора. В литературе, посвященной применению азотсодержащих ПУМ (N-ПУМ) в катализе, высокая стабильность катализатора чаще всего связывается с наличием у носителя пиридиновой функциональной группы азота.

Пиридиновый азот, имеющий неподеленную электронную пару, образует ковалентную связь с атомом металла, которая является одной из самых устойчивых в условиях проведения каталитических реакций. Синтез N-ПУМ с высоким содержанием пиридинового азота для каталитических применений является актуальной химической задачей.

Получение водорода из его жидких органических носителей является одной из современных задач катализа. Муравьиная кислота (МК) содержит около 4.4 масс.% водорода и не образует сложных органических продуктов разложения. Она может быть получена путем переработки биомассы, а также является побочным продуктом в процессе производства уксусной кислоты, что делает процесс дегидрирования МК привлекательным как с экологической, так и с экономической точек зрения. Необходимо, чтобы катализаторы проявляли высокую селективность и стабильность в реакции, были недорогими и просто синтезируемыми и т.д. В настоящий момент нет гетерогенных катализаторов получения водорода из МК, которые обладали бы всеми данными качествами. Широко распространенные палладиевые катализаторы являются достаточно дорогими, а при содержании металла выше 1 масс.%, как правило, агломерируют, за счет чего уменьшается количество доступных активных центров катализатора. Более дешевые никелевые катализаторы также проявляют активность в реакциях дегидрирования, и, согласно литературным данным, более 4 масс.% Ni может быть стабилизировано на азотсодержащих носителях виде моноатомов и суб-нанометровых (<1 нм) частиц. В связи с этим никелевые катализаторы привлекательны для использования в катализе, а разработка способов получения высокодисперсного Ni (моноатомов и суб-нанометровых частиц Ni) при его высоких нагрузках на носителе является актуальной задачей материаловедения.

Цель работы

Целью настоящей работы является установление взаимосвязей между параметрами синтеза, структурой и составом N-ПУМ, определение влияния характеристик N-ПУМ на дисперсность и электронное состояние нанесенного никеля и его каталитические свойства в реакции разложения газообразной муравьиной кислоты.

Для достижения поставленной цели решались следующие задачи:

- 1) Исследование влияния температуры синтеза N-ПУМ, включающего получение темплатных частиц разложением тартрата кальция и осаждение паров ацетонитрила на темплат, на структуру, текстуру и функциональный состав материала;
- 2) Оптимизация параметров термической обработки фторированного ПУМ в атмосфере NH_3 (температура, скорость потока газа, длительность синтеза) для внедрения максимального количества пиридинового азота в углеродную структуру материала;
- 3) Исследование влияния функционального состава образцов N-ПУМ и атмосферы термолитиза ацетата никеля, нанесенного на N-ПУМ методом пропитки, на дисперсность, строение и электронное состояние получаемых никелевых катализаторов;
- 4) Исследование никелевых катализаторов в реакции разложения газообразной муравьиной кислоты и установление взаимосвязей между физико-химическими характеристиками данных катализаторов и их каталитическими свойствами.

Научная новизна

Проведено исследование текстурных характеристик, содержания и химического состояния азота в образцах N-ПУМ, синтезированных методом CVD из ацетонитрила на темплатные частицы CaCO_3/CaO , которые были получены *in situ* термолитизом тартрата кальция. Показано, что температура проведения синтеза влияет на состав темплатных частиц, что приводит к изменению удельной площади поверхности и пористости материала.

Подобраны условия термической обработки фторированного ПУМ состава $\text{CF}_{0.55}$ в атмосфере газообразного аммиака, приводящие к сохранению развитой поверхности и достижению максимальной концентрации пиридинового азота 2.4 ат.% в получаемых материалах. Определена структура моноатомного никелевого центра Ni-N₄ на носителе N-ПУМ, синтезированном CVD методом. Из полученных данных сделан вывод об образовании в углеродной решетке двухатомных вакансий с четырьмя пиридиновыми атомами азота на границах. Показано, что использование в качестве носителя Ni/N-ПУМ, содержащего Ni-N₄ центры, а также изменение атмосферы стадии термоллиза ацетата никеля в процессе синтеза катализатора влияют на дисперсность Ni. Наличие центров Ni-N₄ стимулирует кластеризацию дополнительно наносимого никеля в непосредственной близости от центра. Использование восстановительной атмосферы приводит к образованию наночастиц Ni на поверхности носителя, а использование инертной атмосферы не дает оксиду/гидроксиду никеля, получаемого в процессе термоллиза ацетата никеля, восстановиться до Ni⁰ и агломерироваться. Показана возможность нанесения никеля методом пропитки моноатомно в количестве 4.9 масс.% и в виде суб-наночастиц в количестве до 7.4 масс.% на поверхность N-ПУМ, полученного постобработкой фторированного ПУМ в аммиаке, за счет присутствия развитой поверхности носителя и высокого содержания в нем пиридинового азота. Впервые изучены каталитические свойства высокодисперсных (моноатомы и суб-нанометровые частицы) никелевых катализаторов в реакции разложения газообразной муравьиной кислоты. Для моноатомных никелевых катализаторов продемонстрирована более высокая селективность по отношению к водороду и лучшая стабильность в реакции.

Теоретическая и практическая значимость работы

В ходе выполнения работы показана зависимость текстурных характеристик ПУМ и соотношения форм азотных дефектов от температуры синтеза с использованием темплатных частиц CaCO_3/CaO и CVD из ацетонитрила. Подобраны оптимальные условия термической постобработки фторированного ПУМ газообразным аммиаком для получения максимального содержания пиридинового азота в материале. Продemonстрировано влияние присутствия в N-ПУМ моноатомного Ni и состава атмосферы стадии термоллиза ацетата никеля на дисперсность и электронное состояние получаемых никелевых катализаторов. Совокупностью методов, включая теоретические расчеты в рамках теории функционала электронной плотности (DFT) и моделирование спектров рентгеновского поглощения вблизи краевой структуры (XANES), определена структура Ni-N₄ центра и механизм кластеризации атомов никеля рядом с данным центром на носителе N-ПУМ. С использованием DFT расчетов, предложен механизм реакции разложения муравьиной кислоты на Ni-N₄ центре, в которой энергия прохождения лимитирующей стадии процесса – рекомбинации атомов водорода в молекулу H₂ – хорошо соответствует практически получаемому значению. Полученные данные могут быть использованы для управления текстурой и составом N-ПУМ, а также дисперсностью нанесенных на них никелевых катализаторов для широкого круга каталитических реакций.

Оценка достоверности результатов исследований

Достоверность представленных результатов и выводов диссертационной работы определяется воспроизводимостью экспериментальных данных, согласованностью результатов исследования, полученных различными физико-химическими методами, в том числе с использованием синхротронного излучения и сертифицированного оборудования. Публикации по теме работы в рецензируемых журналах и апробация результатов работы на российских и международных конференциях подтверждают значимость и информативность полученных результатов.

Соответствие специальности 1.4.4. Физическая химия

Диссертационная работа соответствует п. 9. «Связь реакционной способности реагентов с их строением и условиями протекания химической реакции» и п. 12 «Физико-химические основы процессов химической технологии и синтеза новых материалов» паспорта специальности 1.4.4. Физическая химия.

Полнота опубликования результатов

По теме работы опубликовано шесть статей в зарубежных рецензируемых журналах и 17 тезисов российских и международных конференциях. Все статьи входят в списки, индексируемые базами данных Web of Science, Scopus и рекомендованные Высшей аттестационной комиссией при Министерстве науки и высшего образования Российской Федерации.

Основные результаты работы изложены в следующих публикациях в рецензируемых изданиях:

1. Nishchakova, A. D., Bulushev, D. A., Stonkus, O. A., Asanov, I. P., Ishchenko, A. V., Okotrub, A. V., Bulusheva, L. G. Effects of the Carbon Support Doping with Nitrogen for the Hydrogen Production from Formic Acid over Ni Catalysts // *Energies*. – 2019. – V. 12. – N. 21. – 4111. – 10 P.
2. Nishchakova, A. D., Grebenkina, M. A., Shlyakhova, E. V., Shubin, Y. V., Kovalenko, K. A., Asanov, I. P., Fedoseeva, Y. V., Makarova, A. A., Okotrub, A. V., Bulusheva, L. G. Porosity and composition of nitrogen-doped carbon materials templated by the thermolysis products of calcium tartrate and their performance in electrochemical capacitors // *J. Alloys Compd.* – 2021. – V. 858. – 158259. – 11 P.
3. Bulushev, D. A., Nishchakova, A. D., Trubina, S. V., Stonkus, O. A., Asanov, I. P., Okotrub, A. V., Bulusheva, L. G. Ni-N₄ sites in a single-atom Ni catalyst on N-doped carbon for hydrogen production from formic acid // *J. Catal.* – 2021. – V. 402. – P. 264–274.
4. Nishchakova, A. D., Bulushev, D. A., Trubina, S. V., Stonkus, O. A., Shubin, Y. V., Asanov, I. P., Kriventsov, V. V., Okotrub, A. V., Bulusheva, L. G. Highly Dispersed Ni on Nitrogen-Doped Carbon for Stable and Selective Hydrogen Generation from Gaseous Formic Acid // *Nanomaterials*. – 2023. – V. 13. – N. 3. – 545. – 18 P.
5. Nishchakova, A. D., Bulusheva, L. G., Bulushev, D. A. Supported Ni Single-Atom Catalysts: Synthesis, Structure, and Applications in Thermocatalytic Reactions // *Catalysts*. – 2023. – V. 13. – N. 5. – 845. – 29 P.
6. Nishchakova, A. D., Bulushev, D. A., Trubina, S. V., Kriventsov, V. V., Fedorenko, A. D., Plyusnin, P. E., Stonkus, O. A., Gusel'nikov, A. V., Gusel'nikova, T. Ya., Okotrub, A. V., Bulusheva, L. G. Controlled dispersion of Ni catalyst on N-doped carbon support for stable and selective hydrogen production from formic acid // *Int. J. Hydrogen Energy*. – 2024. – V. 68. – P. 1080–1089.

Ценность научных работ соискателя ученой степени заключается в установлении взаимосвязей между условиями синтеза материалов и их свойствами. Определенные механизмы формирования текстуры и изменения функционального состава N-ПУМ могут быть использованы для синтеза углеродных материалов различного назначения. Установленные параметры синтеза, влияющие на дисперсность и электронное состояние никеля на носителях азотсодержащих углеродных материалов, могут быть полезны для получения различных никелевых катализаторов, используемых в лабораторных и промышленных процессах. Данные о высокой селективности получения водорода (>99%) и стабильности (>5 часов) моноатомных и суб-нанометровых частиц никеля в реакции разложения газообразной муравьиной кислоты могут быть полезны при разработке материалов для широкого круга каталитических применений, в частности, для использования в топливных элементах на муравьиной кислоте.

При обсуждении работы выступили: **д-р хим. наук Булушева Л.Г.** (научный руководитель), **д-р физ.-мат. наук Окотруб А.В.**, **д-р хим. наук Подъячева О.Ю.** (рецензент), **д-р хим. наук Васильева И.Г.** В ходе активного обсуждения участниками семинара диссертационной работы Панфиловой А.Д. отмечено, что работа является актуальной, трудоемкой и уникальной. Качество и достоверность представляемых результатов подтверждается широким набором физико-химических методов исследования обсуждаемых материалов, а воспроизводимость результатов – приведением количественных характеристик оптимальных условий проведения каждого этапа работы. Таким образом, в рамках диссертационной работы удалось установить взаимосвязь между условиями синтеза, состоянием материала и его свойствами, что подтверждает значимость проведенной работы. Результаты данной диссертационной работы могут быть полезны для создания функциональных материалов различного назначения, так как демонстрирует механизмы создания активных и стабильных никелевых катализаторов с управляемым размером каталитически активного металлического центра. Тем не менее, участниками семинара были высказаны некоторые замечания и пожелания, которые помогут улучшить понимание и восприятие материала при защите диссертации: рекомендуется привести уравнения или схематически представить процесс дефторирования пористых фторсодержащих углеродных материалов в токе газообразного аммиака; рекомендуется добавить в доклад уточнение о том, что подразумевается под высокодисперсным никелем и какие частицы являются суб-нанометровыми; уточнить используемыми в работе термины (легирование, высокодисперсный и пр.); в вывод 5 рекомендуется добавить данные о достигаемых содержаниях наносимого никеля и уточнить катализаторы, проявляющие выдающиеся по сравнению с остальными образцами каталитические свойства в изучаемой реакции.

Рецензент **д-р хим. наук Подъячева О.Ю.** подчеркнула, что работа оформлена классическим образом, состоит из введения, обзора литературы, экспериментальной части, основной главы с результатами и выводами, списка литературы и небольшого приложения. Всего работа занимает 174 страницы и имеет 333 источника литературы. Рецензентом отмечалось, что работа выстроена логично, она удобна для ее изучения, а представленный в работе обзор литературы является емким и передает актуальные данные о свойствах, различных методиках синтеза и применений пористых углеродных материалов и моноатомных никелевых катализаторов. Ольга Юрьевна отметила, что работа сделана на основании большого массива полученных экспериментальных данных, использования широкого набора методов исследования и проведения теоретических расчетов, позволивших получить важные сведения о взаимосвязи состав-структура-свойства в никельсодержащих каталитических системах. Рецензент заметил, что замечания, сделанные им, не существенны по сравнению с качеством проделанной работы и значимостью полученных результатов, а диссертационная работа полностью соответствует требованиям, предъявляемым к диссертационным работам, соответствует диссертационному совету ИНХ СО РАН и может быть рекомендована к защите.

Научный руководитель диссертационной работы **д-р хим. наук Булушева Л.Г.** охарактеризовала диссертанта как исследователя, обладающего как тщательностью к постановке эксперимента и воспроизводимости результатов, так и высокой трудоспособностью. Диссертант охарактеризован как специалист, готовый самостоятельно вести научную работу.

Работа отвечает требованиям п. 9–14 «Положения о порядке присуждения ученых степеней», предъявляемых ВАК РФ к кандидатским диссертациям.

ПОСТАНОВИЛИ: Диссертация Панфиловой Алины Дмитриевны «Высокодисперсный никель на пористом азотсодержащем углероде: синтез и каталитические свойства в реакции разложения газообразной муравьиной кислоты» отвечает требованиям п. 9–14 «Положения о порядке присуждения ученых степеней», предъявляемых к кандидатским диссертациям, соответствует специальности 1.4.4. Физическая химия (химические науки) и рекомендуется к защите на соискание ученой степени кандидата химических наук.

Заключение принято на заседании семинара Отдела химии функциональных материалов ИНХ СО РАН. Присутствовало на заседании 35 человека. Результаты голосования «за» – 35 (тридцать пять), «против» – нет, «воздержалось» – нет, протокол № 810 от 06 мая 2025 г.

Председатель семинара
д.р физ.-мат. наук, профессор, заведующий
Лаборатории физикохимии наноматериалов



Окотруб Александр Владимирович

Секретарь семинара
с.н.с. Лаборатории физикохимии наноматериалов
канд. физ.-мат. наук



Федосеева Юлия Владимировна