

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 приготовлению N-содержащих углеродных материалов с иерархической пористой структурой, высокой концентрацией и заданной структурой азотных центров, а также изучению формирования на их основе нанесенных никелевых катализаторов, содержащих никель в высокодисперсном, в том числе атомарном, состоянии, для получения водорода каталитическим разложением муравьиной кислоты.

Высокодисперсное состояние металла в гетерогенных катализаторах, обеспечивая максимальное использование активного компонента, является основой повышения их эффективности. Одноцентровые (single-site) катализаторы, содержащие отдельные изолированные атомы металла, в последние пятнадцать лет привлекают повышенное внимание исследователей как перспективные системы для увеличения активности и селективности различных процессов, в том числе селективного окисления CO в присутствии водорода, гидрирования различных органических молекул, восстановления CO₂, разложения муравьиной кислоты и других реакций. При этом углеродные материалы, допированные азотом, считаются наиболее перспективными носителями для приготовления и регулирования свойств одноцентровых катализаторов за счет стабилизации металла на различных азотных центрах и возможности регулирования его электронного состояния. Это стимулирует развитие методов целенаправленного получения N-содержащих пористых углеродных материалов (N-ПУМ) с заданными характеристиками, а также установление взаимосвязи между структурой различных металлических центров в N-ПУМ и их каталитическими свойствами. В этой связи **актуальность диссертационной работы** Панфиловой А. Д. не вызывает сомнения. Работа поддержана грантом Российского научного фонда (проект № 16-13-00016), что также подчеркивает её актуальность.

Практическая значимость работы заключается в предложенном комбинированном методе получения N-ПУМ путем химического осаждения из паров ацетонитрила на формирующемся in-situ из тартрата кальция CaO/CaCO₃ темплате, который позволяет получать N-ПУМ с высокой удельной поверхностью, иерархической пористой структурой и высоким содержанием пиридиновых азотных центров, необходимых для стабилизации металла в атомарно-дисперсном состоянии. На основе полученных N-ПУМ были

приготовлены нанесенные никелевые катализаторы, характеризующиеся высокой дисперсностью никеля и проявляющие высокую селективность и стабильность в получении водорода каталитическим разложением муравьиной кислоты. Разработанные в работе подходы могут служить основой для создания отечественной технологии получения N-ПУМ и эффективных катализаторов на их основе для широкого круга промышленно важных реакций, в том числе реакций восстановления и гидрирования.

Существенную **научную значимость** работы представляют полученные в ней результаты по изучению структуры одноатомных Ni центров с использованием совокупности экспериментальных методов РФЭС и РСП (XANES и EXAFS) и теоретического моделирования, показавшие формирование в катализаторах на основе N-ПУМ, полученных химическим осаждением из ацетонитрила, Ni-N₄ центров в двухатомной вакансии искривлённой поверхности графена. Установленная структура одноатомных Ni центров, формирующихся в катализаторах на основе N-ПУМ, полученных обработкой фторированного ПУМ в аммиаке, отвечает координации никеля 1–2 атомами азота и 2–3 атомами кислорода, что, в свою очередь, подчеркивает зависимость локальной структуры азотных центров в N-ПУМ от способа введения в них азота. Также высокую **научную значимость** работы представляют результаты по изучению формирования в катализаторах на основе N-ПУМ кластеров никеля, в том числе с использованием квантово-химических расчетов, показавшие важную роль в этом процессе Ni-N₄ центров.

Содержание работы. Диссертационная работа А.Д. Панфиловой изложена на 174 страницах печатного текста, включая приложения, содержит 18 таблиц, 54 рисунка и 333 библиографические ссылки. Диссертация имеет классическую структуру и состоит из введения, трёх глав, выводов и списка литературы. Для удобства изложения главы логически разбиты на разделы.

Во **введении** автором обоснована актуальность и проанализирована степень разработанности темы исследования, сформулированы цель и задачи, научная новизна, теоретическая и практическая значимость работы, положения, выносимые на защиту; указаны методология и методы исследования, обоснована степень достоверности результатов, соответствие специальности 1.4.4 – Физическая химия; приведены сведения об апробации работы и отмечен личный вклад диссертанта.

В **первой главе** представлен обзор современного состояния исследований по теме диссертации преимущественно за последние 15 лет. В обзоре рассмотрены структура и методы получения ПУМ, в том числе темплатным синтезом и химическим осаждением из газовой фазы; методы функционализации ПУМ; применение ПУМ в катализе. Также в обзоре рассмотрены получение водорода каталитическим разложением муравьиной кислоты

и одноатомные никелевые катализаторы, в том числе методы их исследования и приготовления, структура никелевых центров в них и области их применения. На основе анализа литературы отмечена высокая эффективность использования N-содержащих углеродных материалов и подчеркнута важность пиридинового азотного центра в них для стабилизации одноатомных металлических центров; подчеркнута сложность получения одноатомных Ni катализаторов с высоким (выше 4 масс.%) содержанием; обоснован выбор используемых в диссертационной работе методов химического осаждения из газовой фазы и фторирования углеродных материалов с последующим дефторированием в аммиаке для приготовления N-ПУМ; указана перспективность использования реакции каталитического разложения муравьиной кислоты для получения водорода с использованием одноатомных металлических, в частности Pd, катализаторов и отмечено отсутствие результатов исследований разложения муравьиной кислоты на одноатомных Ni катализаторах.

Во второй главе представлены методики приготовления ПУМ и N-ПУМ химическим осаждением из газовой фазы с использованием темплатных частиц в качестве подложки, а также последующей функционализации ПУМ последовательным фторированием и дефторированием в присутствии аммиака; методики приготовления никелевых катализаторов с различным содержанием металла пропиткой носителя раствором ацетата никеля в тетрагидрофуране; методика исследования каталитических свойств приготовленных материалов катализаторов; приведена информация об используемых физико-химических методах исследования образцов и квантово-химических расчетах.

В третьей главе представлены и обсуждены основные результаты по синтезу и исследованию физико-химических и каталитических свойств N-ПУМ и никелевых катализаторов на их основе.

Первые два раздела третьей главы посвящены синтезу и исследованию структуры и состава углеродных материалов. Представленные результаты исследования показали, что использование в качестве подложки при химическом осаждении из паров ацетонитрила темплатных частиц, получаемых in-situ термическим разложением тартрата кальция, позволяет получать N-ПУМ с высокой удельной площадью поверхности, иерархической пористой структурой и высоким содержанием пиридиновых азотных центров. На основании результатов исследования состава темплатных частиц, образующихся при различных температурах разложения тартрата кальция, в совокупности с результатами исследования морфологии и текстурных характеристик получаемых на их основе углеродных материалов установлен механизм формирования текстуры N-ПУМ, включающий образование макропор в результате быстрого термического разложения предшественника темплата, микропор в результате разложения CaCO_3 , входящего в состав темплата, в ходе химического осаждения

и мезопор в результате удаления темплатных частиц из полученного углеродного материала. На основании данных CHNS анализа и РФЭС детально исследованы изменения состава и химического состояния азотных центров (пиридиновой, пиррольной, графитовой и окисленной форм) для N-ПУМ, формирующихся при различных температурах. Полученные результаты позволили определить оптимальные температуры (700–800°C) получения N-ПУМ с высокой удельной площадью поверхности (более 440 м²/г), развитой пористой структурой и высоким содержанием пиридиновых N центров (1.3 ат.% по данным РФЭС).

Использование альтернативного способа введения азотных центров в ПУМ, полученный химическим осаждением из этанола на темплате, путем его фторирования и последующего дефторирования в атмосфере аммиака, позволило повысить содержание пиридиновых азотных центров до 2.4 ат.% по данным РФЭС при сохранении высокой удельной площади поверхности (1030 м²/г) и развитой пористой структуры ПУМ.

Оставшиеся четыре раздела третьей главы посвящены формированию и исследованию никелевых центров в нанесенных катализаторах на основе ПУМ и N-ПУМ. Исследовано влияние текстурных характеристик, функционального состава углеродных материалов и условий термической обработки на дисперсность и электронное состояние никеля в получаемых катализаторах. Показано, что использование полученных N-ПУМ в качестве носителей обеспечивает формирование в катализаторах, полученных методом пропитки с последующим разложением предшественника никеля в инертной атмосфере, одноатомных центров и суб-нанометровых частиц никеля при содержании металла до 4.5 масс.% для носителей, полученных химическим осаждением из ацетонитрила, и до 7.4 масс.% для носителей, полученных дефторированием в атмосфере аммиака. Разложение предшественника никеля в восстановительной атмосфере HCOOH/Ar, приводит к формированию в катализаторе никеля в виде наночастиц с размером ~2 нм.

На основании результатов детального исследования состава и структуры полученных катализаторов с использованием методов ИСП-АЭС, ПЭМ, HAADF/STEM, РФЭС, XANES и EXAFS, а также теоретического моделирования структуры центров Ni, установлено, что формирование одноатомных центров в случае N-ПУМ, полученных химическим осаждением из ацетонитрила, обусловлено стабилизацией атома Ni в виде Ni-N₄ центра, образованного четырьмя атомами азота, расположенными на границе двухатомной вакансии решетки графена. При этом результаты квантово-химического моделирования показали, что экспериментальным данным соответствует модель Ni-N₄ центра на поверхности изогнутой графеновой сетки, в то время как модель Ni-N₄ центра на поверхности плоской решетки графена имеет плохое согласие с экспериментальными данными. Увеличение содержания никеля в таких катализаторах сопровождается его кластеризацией вблизи Ni-N₄.

Для катализаторов на основе N-ПУМ, полученных дефторированием в атмосфере аммиака на основании результатов исследования с использованием РФЭС, XANES и EXAFS установлено, что формирование в них одноатомных Ni центров при содержании никеля до 4.9 масс.% обусловлено стабилизацией металла 1–2 атомами азота и 2–3 атомами кислорода. Увеличение содержания никеля в таких катализаторах до 7.4 масс.% также сопровождается его кластеризацией.

Результаты исследования каталитических свойств никелевых катализаторов в реакции разложения муравьиной кислоты показали, что, несмотря на меньшую активность по сравнению с образцом на основе ПУМ, содержащими наночастицы никеля с размером ~3 нм, катализаторы на основе N-ПУМ, содержащие Ni-N₄ центры, показали наивысшую (до 99%) селективность по водороду и высокую стабильность в условиях реакции. При этом катализаторы, содержащие одноатомные Ni центры, координированные меньшим числом атомов N, теряют активность в результате агломерации в условиях реакции.

Основные положения и выводы диссертационной работы теоретически и экспериментально обоснованы и не вызывают сомнений. **Достоверность результатов** диссертационной работы обеспечивается использованием для проведения исследований современного оборудования, характеризующегося высокой точностью измерений; согласованностью экспериментальных результатов, полученных разными физико-химическими методами (ПЭМ, HAADF-STEM, РФА, РФЭС, РСП), теоретического моделирования и литературных данных.

Работа хорошо изложена и оформлена. Содержание автореферата и опубликованных работ достаточно полно отражает основное содержание и выводы диссертации. Основные положения работы опубликованы в 6 статьях, цитируемых в базах данных Scopus и Web of Science, а результаты представлены на 15 российских и международных конференциях.

Несмотря на общее хорошее впечатление, **по работе возникло несколько вопросов и комментариев.**

1. Для получения N-ПУМ химическим осаждением из ацетонитрила на частицах темплата в качестве предшественника темплата используется тартрат кальция, допированный Fe. При этом для получения ПУМ используется L-изомер тартрата кальция без добавки Fe. Данные по синтезу N-ПУМ с использованием темплата, недопированного Fe, а также по синтезу ПУМ с использованием темплата, содержащего Fe, в работе не представлены. Формируется ли N-ПУМ при использовании L-изомера тартрата кальция? Какова роль железа в темплате при синтезе N-ПУМ?

2. В работе детально изучено формирование текстуры N-ПУМ, полученных химическим осаждением на частицах темплата, предложен механизм образования пор в них.

Однако механизму формирования структуры графенового слоя в N-ПУМ практически не уделено внимания. В то же время результаты исследования структуры одноатомных Ni центров в катализаторах на основе N-ПУМ, полученных разными методами, однозначно указывают на зависимость локальной структуры пиридиновых азотных центров в N-ПУМ от способа введения в них азота. В случае химического осаждения из ацетонитрила формируются центры, включающие четыре пиридиновых атома азота, расположенные в двухатомной вакансии графеновой структуры, в то время как в случае дефторирования в атмосфере аммиака такие центры не формируются. В этой связи понимание механизма формирования графеновых слоев при химическом осаждении позволило бы контролировать состав и распределение азотных центров в образующихся N-ПУМ.

3. Какова возможность масштабирования получения N-ПУМ методом химического осаждения на частицах темплата?

4. С учетом описанной методики приготовления катализаторов методом пропитки, включающей удаление растворителя испарением, не понятно столь низкое (0.44 масс.%) содержание никеля в образце 1Ni/900N. Как контролировали полноту вскрытия пробы образца, содержащего крупные частицы (до 9 нм) для ИСП-АЭС анализа?

5. В работе показано, что, с одной стороны, разложение ацетата никеля в катализаторах на основе N-ПУМ в восстановительной атмосфере HCOOH/Ar сопровождается формированием наночастиц Ni с размерами более 1 нм, а с другой стороны, высокую стабильность одноатомных Ni-N₄ центров и суб-нанометровых кластеров, формирующихся в катализаторах при разложении ацетата никеля в инертной атмосфере Ar, в условиях реакционной среды (2.5 об.% HCOOH/Ar). С чем связана агломерация никеля при разложении ацетата никеля в восстановительной атмосфере HCOOH/Ar?

6. В работе представлена селективность катализаторов только для определённых значений конверсии муравьиной кислоты. Как изменялась селективность образования водорода на исследуемых катализаторах во всем исследованном интервале температур?

7. В экспериментальной части на стр. 57 диссертации в формуле 2.7 для расчета скорости реакции не учтены коэффициенты перевода используемых величин к требуемым размерностям (например, % в доли для конверсии, мл/с в л/с для скорости потока и т.д.) для получения размерности скорости реакции молекула/с.

8. Уравнение Аррениуса, используемое для определения энергии активации реакции, в общем случае не применимо относительно суммарной скорости реакции для параллельных реакций. Очевидно, использование уравнения Аррениуса для оценки эффективной энергии активации с использованием суммарной скорости реакции связано с высокой селективностью образования водорода (более 90%). В этом случае в экспериментальной

части следовало отметить это приближение. Для более точного определения энергии активации следовало все же определять ее отдельно для каждой из параллельных стадий разложения муравьиной кислоты.

9. На рисунке 23в на стр. 78 диссертации не представлена зависимость для окисленной формы азота.

Сделанные замечания носят частный характер, не снижают ценности выполненного научного исследования и не влияют на общую **положительную оценку** работы А.Д. Панфиловой. По актуальности, научной новизне и практической значимости основных результатов и положений диссертационная работа «Высокодисперсный никель на пористом азотсодержащем углероде: синтез и каталитические свойства в реакции разложения газообразной муравьиной кислоты», соответствует требованиям п.п. 9-11, 13, 14 «Положения о присуждении ученых степеней» ВАК РФ, утвержденного постановлением Правительства РФ № 842 от 24 сентября 2013 г. в действующей редакции от 25 января 2024 г., и представляет собой законченную научно-квалификационную работу, в которой **содержится решение научной задачи** по установлению взаимосвязей между параметрами синтеза, структурой и составом N-ПУМ, определению влияния характеристик N-ПУМ на дисперсность и электронное состояние нанесенного никеля и его каталитические свойства в реакции разложения муравьиной кислоты, имеющей значение для развития физической химии, а ее автор – Панфилова Алина Дмитриевна – заслуживает присуждения степени кандидата химических наук по специальности 1.4.4 – Физическая химия.

Доцент кафедры физической и коллоидной химии, старший научный сотрудник лаборатории каталитических исследований, кандидат химических наук, федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Национальный исследовательский Томский государственный университет» (ТГУ), Российская Федерация, 634050, г. Томск, пр. Ленина, 36, www.tsu.ru, 8 (3822) 52-95-85, e-mail: kharlamova83@gmail.ru



Харламова Тамара Сергеевна

01.09.2025

Я, Харламова Тамара Сергеевна, даю согласие на обработку моих персональных данных.



Е.В. Луков

ПРЕДСЕДАТЕЛЯ УС ТГУ