

## ОТЗЫВ

официального оппонента на диссертационную работу  
Черняка Сергея Александрович «Влияние  
функционализации носителя на структуру и свойства  
системы Со/УНТ в гидрировании оксидов углерода»,  
представленную на соискание ученой степени кандидата  
химических наук по специальности 02.00.04. – Физическая  
химия

Каталитическое гидрирование оксидов углерода является **актуальной** проблемой современного катализа, выступая важнейшим звеном в системе переработки природного газа, угля или биомассы в углеводороды. Не менее значимой в современных реалиях остаётся утилизация углекислого газа в ценные химические продукты. Углеродные нанотрубки, на данный момент, – один из немногих структурированных углеродных наноматериалов, который производится в промышленности, причём объёмы производства растут с каждым годом, а цена продукта резко падает и уже сравнима с ценой на традиционные носители катализаторов. В связи с этим, цель работы Черняка С.А., сформулированная как «комплексный физико-химический анализ системы кобальт – углеродные нанотрубки и её эволюции в процессах гидрирования СО и СО<sub>2</sub>, на основании которого возможен синтез стабильного и высокоактивного катализатора подразумевает изучение как фундаментальных, так и практических основ использования таких катализаторов в выбранных процессах.

**Научная новизна** работы не вызывает сомнений, автором впервые рассмотрена эволюция системы Со/УНТ на стадиях приготовления, восстановления и испытания катализаторов, для чего использован ряд современных физико-химических методов. Расширенное применение КР-спектроскопии позволило полнее описать происходящие трансформации углеродного носителя. Проведено комплексное исследование процесса окисления УНТ и влияние функционализации поверхности на структуру и свойства кобальтовых катализаторов. Впервые выявлена роль степени кристалличности металла в механизме протекания гидрирования оксидов углерода на малых частицах кобальта.

К **практической значимости** работы относятся сформулированные методические основы получения систем Со/УНТ с заданным размером и

структурой частиц кобальта в зависимости от степени окислительной обработки углеродного материала. Определены оптимальные условия синтеза и восстановления катализаторов на основе УНТ. Отдельно стоит выделить **научную и практическую значимость** исследования механизма дефункционализации УНТ. В этой части работы подробно исследован сам механизм и впервые с использованием методов неизотермической кинетики определены энергии активации разложения кислородсодержащих функциональных групп. В ходе работы автором была выработана особая методика проведения термоанализа, позволяющая устранить конструкционные недостатки прибора и получить ряд дополнительных сведений об изучаемых процессах.

Научные положения, выводы и рекомендации, сформулированные в работе, **обоснованы** результатами большого количества физико-химических методов исследования. Статистическая значимость результатов подтверждена многократным повторением измерений.

Диссертационная работа изложена на 145 страницах, включает 74 рисунка, 19 таблиц, 262 ссылки в списке литературы, 3 приложения. Во **введении** обоснована актуальность выбранной темы, сформулированы цели диссертационной работы. Показаны также научная новизна и практическая значимость работы. В **литературном обзоре** приведены общие сведения о процессах гидрирования оксидов углерода, рассмотрены основные параметры кобальтовых катализаторов, влияющие на их активность и селективность. Показано, что УНТ являются перспективными носителями по отношению как к традиционным оксидным, так и к другим углеродным материалам. Приведены литературные данные по влиянию окисления УНТ на их структуру. Выявлена противоречивость информации об эффекте функционализации УНТ на каталитические характеристики систем Co-УНТ.

**Экспериментальная часть** содержит описание методик синтеза УНТ, композитов УНТ- $\text{Al}_2\text{O}_3$  и кобальтовых катализаторов на их основе. Приведены сведения о физико-химических методах исследования, использованных в работе, а также о пробоподготовке образцов. Подробно показан разработанный автором способ проведения термоанализа и обработки его данных, представлены режимы испытания катализаторов в процессах гидрирования оксидов углерода.

В разделе «Обсуждение результатов» приведены и обсуждены полученные в работе экспериментальные данные. В первую очередь рассмотрен сравнительный анализ катализаторов на основе УНТ, УНТ- $\text{Al}_2\text{O}_3$ , функционализированных УНТ и композита и коммерчески доступного  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Исследовано влияния природы, насыпной плотности и поверхностных свойств носителя на каталитические характеристики кобальтовых катализаторов. Обнаружено влияние функционализации поверхности УНТ на каталитические свойства катализаторов, нанесённых на чистые нанотрубки и УНТ в составе композита.

Далее подробно исследован механизм окисления УНТ с применением большого числа физико-химических методов и, в том числе, математический обработки КР-спектров. Полученные сведения использованы автором для объяснения структуры и разной активности/селективности уже непосредственно кобальтовых катализаторов. Показано влияние геометрии поверхности носителя на восстановление катализатора и его устойчивость к спеканию частиц. Важным выводом является независимость активности катализатора от дисперсности кобальта в диапазоне от 3 до 25%. Исследование эволюции катализатора и носителя на стадиях отжига, восстановления и испытания в процессе Фишера-Тропша содержит ценную информацию о травлении кобальтовыми частицами поверхности нанотрубок во время нагревания в токе водорода.

Автором получены уникальные данные о структуре и каталитических свойствах системы Со/УНТ при малом содержании металла (5 масс.%) и высокой степени функционализации носителя. Методами электронной микроскопии и электронной нанодифракции показана аморфность кобальтовых частиц и покрытие их углеродной оболочкой в процессе гидрирования СО. Такая система оказалась неактивной в катализе. Термическая активация позволила получить кристаллические частицы, которые, в свою очередь, демонстрировали активность в процессах гидрирования СО и  $\text{CO}_2$ . Таким образом, автором выяснена одна из возможных причин низкой активности катализаторов с малым (менее 3 нм) размером частиц кобальта.

Механизм термической дефункционализации УНТ исследован в последнем разделе обсуждения результатов. Наряду с собственными данными автором переработано большое количество литературы, на основании чего стало

возможным подробное описание процессов, происходящих на поверхности окисленных УНТ при их нагреве. Разработанная автором методика проведения термоанализа и обработки данных позволила изучить также процесс окисления функционализированных УНТ на воздухе. Важным с точки зрения фундаментальной науки является оценка энергий активации разложения ряда функциональных групп с использованием метода Киссинджера. Так как температура разложения сильно зависит от скорости нагрева, энергия активации выступает в качестве универсальной величины, характеризующей этот процесс. На основании полученных данных впервые выявлена корреляция между энергией разложения и структурой соответствующих групп.

При ознакомлении с материалом диссертации и автореферата возникли следующие вопросы и замечания:

1. отсутствует сводная таблица по всем исследованным катализаторам, что существенно затрудняет сравнение их характеристик.
2. Не приведены эталонные хроматограммы исходных веществ и продуктов, нет поправочных коэффициентов,
3. Отсутствует материальный баланс процесса. Нет данных по зауглероживанию исследуемых каталитических систем.
4. Автор утверждает, что при окислении УНТ на поверхности появляются преимущественно карбоксильные и гидроксильные группы, что, вероятно, соответствует действительности, но в работе не проводилось определение кислотности образцов по Бренстеду изученных каталитических систем. Наличие таких данных позволило бы провести количественную оценку влияния функционализации носителя на свойства его поверхности.
5. При прведении ТПВ образцов каталитических систем вероятно происходит образование воды, метана и активного углерода на поверхности, однако таких данных автор не приводит.
- :6. Автор не указывает, достигалось ли при проведении каталитических экспериментов стационарное состояние для каждой температуры. Отсутствуют кинетические кривые, нет зависимостей выхода продуктов от соотношения водород – монооксид углерода. По имеющимся данным невозможно оценить происходит ли дополнительное восстановление кобальта в процессе реакции,

Наличие положительного или отрицательного гистерезиса, или его отсутствие для выхода продуктов и селективности при проведении процесса в режиме цикла подъем температуры – снижение позволило бы понять что происходит на поверхности исследуемых каталитических систем – образование дополнительных активных центров, образование на поверхности этих центров активного или неактивного углерода, увеличение кристалличности частиц кобальта на поверхности.

7. Нет данных по зависимости зауглероживания исследованных каталитических систем от времени и температуры. Так как образование углерода на активных центрах идет, в основном, по реакции диспропорционирования монооксида углерода и этот углерод образующийся на поверхности активных центров в начальный момент времени обладает высокой реакционной способностью, то возможно изменение соотношения водород – монооксид углерода может подавить образование неактивного углерода .

8. Предложенная автором качественная модель влияния кристалличности металла на процесс ФТ имеет право на существование, однако, таблицы 14 и 15 просто не противоречат модели, но никак ее не объясняют.

Отмеченные замечания не влияют на общую положительную оценку работы. Автором проведено объёмное исследование, все результаты обсуждены и полностью опубликованы в 7 статьях в престижных зарубежных и отечественных научных изданиях по физико-химической тематике. Диссертация С.А. Черняка оформлена в соответствии с требованиями ВАК; содержание автореферата соответствует основному содержанию диссертации.

Исходя из вышеизложенного можно заключить, что диссертация Черняка С.А. «Влияние функционализации носителя на структуру и свойства системы Со/УНТ в гидрировании оксидов углерода» является законченной исследовательской работой, выполненной на высоком научном уровне, отвечает паспорту специальности 02.00.04 - Физическая химия (Химические науки) и соответствует критериям, предъявляемым к кандидатским диссертациям, установленным п. 9 «Положения о порядке присуждения ученых степеней», утвержденного постановлением правительства РФ № 842 от 24.09.2013 г. в редакции от 21 апреля 2016 г., а её автор, Черняк Сергей Александрович,

заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.04 – Физическая химия (Химические науки).

Официальный оппонент

Доктор химических наук (специальность 02.00.04 – физическая химия), профессор-консультант кафедры физической и коллоидной химии, Федерального государственного автономного образовательного учреждения высшего образования «Российский университет дружбы народов», ФГАОУ ВО РУДН.



Серов Юрий Михайлович

e-mail: [serov\\_yum@pfur.ru](mailto:serov_yum@pfur.ru)  
телефон: +7-910-911-22-23

Подпись Ю.М. Серова удостоверяю  
Ученый секретарь Ученого совета РУДН  
Д. ф-м. наук профессор



В.М. Савчин

Почтовый адрес организации:

Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Российский университет дружбы народов»  
117198, ул.Миклухо-Маклая, д.6  
Тел.: +7 (495) 434-53-00  
Факс: +7(495) 433-95-88  
Адрес сайта: <http://www.rudn.ru>  
[n.kirabaev@rudn.ru](mailto:n.kirabaev@rudn.ru)

Дата: 14.02.2014

М.П.