

## Отзыв официального оппонента

на диссертацию Черняка Сергея Александровича “Влияние функционализации носителя на структуру и свойства системы Co/УНТ в гидрировании оксидов углерода”, представленную на соискания ученой степени кандидата химических наук по специальности 02. 00.04 – физическая химия

Диссертационная работа С.А.Черняка выполнена в актуальной области исследований процесса Фишера-Тропша на композиционных катализаторах, включающих дисперсный оксид алюминия, модифицированные углеродные нанотрубки и высокодисперсный металлический кобальт. Широко известно, что процесс Фишера-Тропша (ФТ) преимущественно реализуется на железо- или кобальтсодержащих катализаторах. Превосходством последних является их повышенная стабильность и возможность вести процесс при атмосферном давлении и невысоких температурах. Дальнейшее совершенствование условий подготовки и реализации процесса ФТ возможно только при условии разработки каталитической системы, обладающей высокой производительностью по целевому продукту – низшим и тяжёлым углеводородам – и стабильностью во время её эксплуатации. Отдельная и также крайне важная задача, также требующая разработки высокоактивных и стабильных каталитических систем - эффективная утилизация углекислого газа, которая возможна посредством селективной конверсии  $\text{CO}_2$  в метанол и другие спирты, эфиры и низшие алкены. В связи с этим, **актуальность** работы Черняка С.А. не вызывает сомнений.

Одна из главных задач соискателя в фундаментальном исследовании трансформаций УНТ в процессах гидрирования оксидов углерода состояла в оптимизации методики приготовления УНТ в совокупности с высокодисперсным оксидом алюминия и условий работы катализатора на их основе. Это открывало в дальнейшем перспективу нивелировать недостатки УНТ как носителя и сохранить их преимущества: химическую инертность,

жёсткость структуры, высокую теплопроводность, возможность варьировать свойства поверхности и локализацию наночастиц металла - катализатора.

Автор впервые провёл комплексное исследование получения стабильных высокоактивных катализаторов процесса гидрирования оксидов углерода на основе кобальта и УНТ и разработал модели поведения таких катализаторов. Кроме того, С.А.Черняком впервые проведён детальный анализ изменений в структуре УНТ, на основании которого предложена модель трансформации катализаторов на стадиях синтеза и непосредственно в процессе ФТ. Предложена модель протекания процесса ФТ на малых частицах кобальта на стадиях их приготовления, активации и непосредственно реакции. Важным новым результатом также является использование результатов исследования неизотермической кинетики для определения значений энергии активации термического разложения находящихся на поверхности УНТ функциональных групп. Таким образом, работа обладает необходимой **научной новинкой**.

При оценке **практической значимости** диссертационной работы необходимо отметить, что её автором:

- оптимизированы способы проведения и последующей обработки данных термического анализа УНТ. При этом разработан подход, позволяющий нивелировать конструкционные недостатки термоанализатора и минимизировать ошибки при интерпретации результатов,
- сформулированы методические основы получения систем Со/УНТ с заданным размером и структурой частиц кобальта, определяемые методиками окислительной обработки углеродного компонента катализатора,
- определены оптимальные условия синтеза и восстановления нового вида композиционных катализаторов на основе УНТ для процесса ФТ.

Результаты, полученные Черняком С.А. **обоснованы** использованием комплекса современных физико-химических методов и неоднократным



измерением определяемых параметров с приведением доверительных интервалов.

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.

Переходя к рассмотрению диссертационной работы в целом, официальный рецензент отмечает представленный весьма обстоятельный **литературный обзор** публикаций, непосредственно относящихся к выполняемой квалификационной работе и предопределившие её цели и задачи. Учитывая комплекс подлежащих решению проблем, автор подразделил содержание литературного обзора на разделы, относящиеся к уже полученным результатам в нескольких, наиболее значимых, направлениях экспериментальных исследований.

В **экспериментальной части** приведены способы приготовления УНТ и композитов УНТ- $\text{Al}_2\text{O}_3$ , функционализации и дефункционализации поверхности полученных материалов, нанесения кобальта и каталитических испытаний; методики проведения физико-химических исследований и описание применённого оборудования.

**Обсуждение результатов** содержит последовательный и глубокий анализ полученных результатов. Выявлены особенности протекания процесса Фишера-Тропша на композитных носителях и продемонстрировано как положительное, так и отрицательное влияние окисления углеродных материалов на каталитические свойства кобальтовых систем. В связи с этим, в дальнейшем автор проводит исследование механизма окислительной функционализации УНТ, обосновывая результаты совокупностью физико-химических методов. Затем автором проведена работа по изучению влияния степени функционализации носителя на структуру, свойства и стабильность кобальтовых катализаторов. Построены модели трансформации частиц

металла и структуры носителя на стадиях приготовления и испытания систем Co/УНТ. В завершение обсуждения результатов приведено исследование механизма термической дефункционализации окисленных УНТ с применением термического анализа, масс-спектрометрии, рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии и КР-спектроскопии. Впервые для этой цели использованы такие методики, как водородно-дейтериевый обмен и исследование неизотермической кинетики.

В то же время, при рассмотрении работы возникли следующие **замечания:**

1. В работе отсутствует список обозначений, в связи с чем возникают трудности при чтении диссертации и распознавании введённых аббревиатур.
2. При исследовании механизма окисления нанотрубок дополнительную информацию могут дать титрование и измерение кислотности поверхности.
3. Для более полного описания работы катализаторов необходимо изучение их дезактивации.
4. В схеме механизма дефункционализации окисленных УНТ (рисунок 70) не приведены реакции, сопровождающиеся выделением оксидов азота, описанные в обсуждении.

Эти замечания являются скорее пожеланиями при продолжении данной работы и не снижают итоговой высокой оценки квалификационной работы С.А.Черняка, которая, по мнению рецензента, в полной мере отвечает всем требованиям ВАК к кандидатским диссертациям. Автором проведено актуальное исследование, все результаты обсуждены и полностью опубликованы в 7 статьях в престижных зарубежных и отечественных научных изданиях по физико-химической тематике. Автореферат оформлен в соответствии с требованиями ВАК; и его содержание полностью соответствует основному содержанию диссертации.



Исходя из вышеизложенного полагаю, 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, вполне заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.04 – Физическая химия (Химические науки).

14.02.2017 г.

Главный научный сотрудник Лаборатории поверхностных явлений при низкоэнергетических воздействиях Института физической химии и электрохимии им. А.Н.Фрумкина РАН, доктор химических наук  
Борис Владимирович Спицын  
119071, Москва, Ленинский проспект, 31, корп. 4.  
Тел.: 8(495) 955-4433  
E-mail: spitsyn@phychе.ac.ru

Б.В. Спицын

Подпись руки Б.В. Спицына заверяю:  
Ученый секретарь ИФХЭ РАН,  
кандидат химических наук



И.Г.Варшавская

“14” февраля 2017 г.