ОТЗЫВ ОФИЦИАЛЬНОГО ОППОНЕНТА

профессора, доктора химических наук **Сульмана Михаила Геннадьевича**

на диссертацию **Фионова Юрия Александровича**

«Влияние состава алюмо-циркониевого оксидного носителя на активность никелевых катализаторов углекислотной конверсии этанола и глицерина»

представленную на соискание учёной степени кандидата химических наук по специальности 1.4.4 - Физическая химия

Диссертация выполнена на кафедре физической и коллоидной химии ФГАОУ ВО «Российский университет дружбы народов имени Патриса Лумумбы»

Рост содержания диоксида углерода в атмосфере делает задачу его связывания и последующего химического использования одной из приоритетных: по всему миру вводятся в строй установки улавливания и хранения CO_2, а накопленный газ предполагается вовлекать в процессы углекислотного риформинга, позволяющие получать синтез-газ. Наряду с давно изучаемой конверсией метана всё чаще обращаются к переработке спиртов - этанола и глицерина, которые можно получать из возобновляемого сырья, что отвечает идеологии низкоуглеродных и ресурсосберегающих технологий. Практическому внедрению таких процессов препятствует отсутствие каталитических систем, сочетающих активность с устойчивостью к дезактивации: нанесённый никель покрывается углеродом либо спекается. При этом остаётся недостаточно изученным изменение состава смешанного оксидного носителя в широком диапазоне концентраций его компонентов, которое оказывает прямое влияние на состояние нанесённой никелевой фазы, на механизмы потери активности и, в конечном счёте, на стабильность работы катализатора.

Именно этой задаче и посвящено исследование Ю.А. Фионова, выполненное на никелевых и медно-никелевых системах с алюмо-циркониевым носителем, стабилизированным оксидом церия(IV). Установленные соотношения «состав

носителя - состояние наночастиц никеля - устойчивость» могут быть переносимы на другие многокомпонентные оксидные системы и служить основой целенаправленного конструирования катализаторов риформинга. Не менее ценно и то, что автор не ограничивается констатацией эффекта, а связывает его с конкретными структурными перестройками активной фазы и носителя, что повышает объяснительную ценность полученных данных. Сказанное позволяет признать представленную соискателем работу бесспорно актуальной.

Соответствие диссертации паспорту специальности

Диссертация соответствует паспорту специальности 1.4.4 - Физическая химия. Объектом исследования выступают физико-химические закономерности формирования и поведения наноразмерной металлической фазы на смешанном оксидном носителе, а результаты описаны на уровне связей «состав - структура - свойства» с привлечением дифракционных, спектроскопических, термографических и адсорбционных методов. Каталитические испытания служат здесь средством проверки выводов о состоянии активной фазы, а не самостоятельной технологической задачей, что и определяет принадлежность работы к физической химии.

Структура и содержание диссертации

Работа построена традиционно: введение, три главы, выводы и список литературы. Она изложена на 138 страницах, содержит 81 рисунок и 25 таблиц; список литературы включает 153 наименования, почти половина которых - публикации последних пяти лет.

Во введении обоснована актуальность темы, сформулированы цель и четыре задачи, приведены научная новизна, теоретическая и практическая значимость, методология исследования, положения, выносимые на защиту, а также сведения об апробации и публикациях соискателя.

Глава 1 «Литературный обзор» последовательно раскрывает экономические и термодинамические аспекты получения синтез-газа риформингом спиртов, современные представления о никельсодержащих катализаторах и о механизмах их

дезактивации, а также методы исследования активной фазы нанесённых систем. Завершается обзор разбором работ, в которых показано влияние содержания Al_2O_3 в носителе Al_2O_3-ZrO_2 на свойства никелевых катализаторов, - из этого сопоставления прямо вытекает постановка задачи собственного исследования. Обзор носит аналитический характер и выполняет свою главную задачу - обосновывает выбор объекта и условий эксперимента.

Глава 2 «Экспериментальная часть» содержит описание применённых методов (РФА, ТГА, ФМР, КР-спектроскопия, СЭМ-ЭДС, ИСП-АЭС, ПЭМ, РФЭС, H_2-ТПВ, H_2- и CO_2-ТПД, адсорбция азота по БЭТ), методик приготовления носителей и катализаторов и методик каталитических опытов по углекислотной конверсии этанола (УКЭ) и глицерина (УКГ). Приборная база и подробно описанные условия экспериментов в совокупности позволяют судить о корректности и сопоставимости получаемых данных.

Глава 3 «Обсуждение результатов» включает собственные данные соискателя: влияние содержания Al_2O_3 в носителе на физико-химические характеристики и каталитические свойства систем Ni/Al_2O_3-ZrO_2 в реакции УКЭ, эффект допирования медью (системы $NiCu/Al_2O_3$-ZrO_2) и поведение тех же систем в реакции УКГ; завершается глава сопоставлением двух процессов и обсуждением факторов дезактивации. Изложение последовательно: разделы 3.1 и 3.2 построены по единой схеме - характеристики образцов до каталитических испытаний, результаты опытов, исследование отработанных образцов, - что облегчает восприятие большого массива данных.

Оценка положений, выносимых на защиту

Пять положений, выносимых на защиту, отражают основное содержание работы и согласуются с приведёнными экспериментальными данными. Наиболее убедительным мне представляется второе положение - обоснование выбора состава носителя 50 мол. % Al_2O_3: оно подкреплено и каталитическими испытаниями, и данными ТГА, КР-спектроскопии и ПЭМ, полученными для исходных и отработанных

образцов. Каждое из положений подтверждается совокупностью данных; содержащиеся ниже замечания носят уточняющий характер и не касаются их существа.

Научная новизна работы

К числу результатов, показывающих новизну работы, можно отнести:

1. выявление роли содержания Al_2O_3, в алюмо-циркониевом носителе в регулировании физико-химических свойств наночастиц никеля в системах Ni/Al_2O_3-ZrO_2, особенностью которых служит стабилизация тетрагональной фазы ZrO_2 катионами Ce^{4+};
2. установление того, что нанесение соли никеля(II) на носитель различного состава с последующим прокаливанием при 950 °C и восстановлением при 900 °C даёт металлическую фазу никеля с регулируемым размером частиц и различной силой взаимодействия с носителем;
3. установление перестройки структуры систем Ni/Al_2O_3-ZrO_2 под действием реакционной среды УКЭ, обусловливающей различные механизмы дезактивации в зависимости от состава носителя;
4. выявление смещения селективности УКЭ в сторону образования водорода и роста соотношения H_2/CO при допировании систем Ni/Al_2O_3-ZrO_2 медью;
5. установление влияния содержания Al_2O_3 в алюмо-циркониевом носителе на стабильность систем Ni/Al_2O_3-ZrO_2 в реакции УКГ.

Особого упоминания заслуживает результат, который, по-видимому, не вытекал из первоначальной постановки задачи: на катализаторе оптимального состава (50 мол. % Al_2O_3, образец Ni/50ACZ) в ходе УКЭ образуются углеродные нанотрубки, препятствующие спеканию системы и обеспечивающие стабильность его работы. Этот результат можно рассматривать как один из самых важных: углерод выступает здесь не причиной дезактивации, а фактором стабилизации активной фазы. Этот вывод, подкреплённый данными ПЭМ, ТГА и КР-спектроскопии, может служить ориентиром при создании устойчивых систем и для других процессов риформинга спиртов.

Практическая значимость работы

Практическая значимость определяется тем, что установленные корреляции позволяют целенаправленно подбирать состав каталитической системы, а не перебирать его эмпирически: для УКЭ определяющее значение имеют размер и дисперсность частиц никеля и сила их взаимодействия с носителем, для УКГ - изменение параметра элементарной ячейки никеля и структура графитированных углеродных отложений. Сформулированные критерии выбора носителя пригодны при постановке новых каталитических процессов; результаты, по указанию соискателя, могут быть использованы в учебных заведениях и научно-исследовательских организациях, занимающихся процессами углекислотной конверсии и разработкой гетерогенных катализаторов.

Достоверность результатов, апробация и публикации

Степень обоснованности научных положений, выводов и заключений не вызывает сомнений. Каждый вывод опирается как минимум на два-три независимых метода: размер частиц никеля одновременно оценён методами РФА, ПЭМ и ФМР, а количество углерода по данным ТГА согласуется с результатами КР-спектроскопии и ПЭМ; выявленные закономерности не противоречат опубликованным ранее результатам по никелевым катализаторам. Основные результаты опубликованы в четырёх статьях в журналах, индексируемых в базах данных Web of Science и Scopus, и в одиннадцати тезисах докладов, отразивших основные положения диссертации; обсуждались на всероссийских и международных конференциях, включая конгресс «РОСКАТАЛИЗ», конференцию «Ломоносов», школу-конференцию «Катализ: от науки к промышленности» и конференцию «Перспективные материалы и технологии». Таким образом, результаты прошли независимую проверку профессиональным сообществом. Содержание автореферата полностью отражает текст диссертации.

Замечания и вопросы

Вместе с тем при чтении работы возникли следующие вопросы и замечания:

1. Физико-химические данные сопровождены примечаниями о погрешности: ±10 отн. % для размеров ОКР, текстурных характеристик и величин, полученных методами H_2-ТПВ и H_2-ТПД, ±5 отн. % для химического состава по данным ИСП-АЭС и РФЭС. Каталитические же показатели - конверсии реагентов, выходы продуктов и селективность - приведены без указания погрешности (в частности, в таблице 3.3.3). Установленным закономерностям это не противоречит, однако такую оценку следовало бы привести - хотя бы ссылкой на метрологические характеристики методики газохроматографического анализа.

2. Катализаторы восстанавливают при 900 °С, а основные опыты по оценке стабильности проводят при 650 °С (УКЭ) и 700 °С (УКГ). Восстановление (температурная обработка) при столь высокой температуре может по-разному сказываться на образцах с разным содержанием компонентов в Al_2O_3-$(Zr\text{-}Ce)O_2$; следовало бы прокомментировать, в какой степени это допускает их прямое сопоставление.

3. На заимствованных рисунках литературного обзора оси подписаны по-английски («Temperature (°C)», «TCD Signal»; рисунки 1.1 и 1.3), тогда как на рисунках, выполненных автором, подписи русские («Конверсия, %», «Время реакции, ч»; рисунок 3.1.14). Унификация оформления повысила бы удобство чтения.

4. Устойчивость катализаторов в процессах сухого риформинга спиртов во многом определяется их окислительно-восстановительными свойствами, способностью к образованию кислородных вакансий и подвижностью решёточного кислорода, который может участвовать в газификации углеродистых отложений и тем самым препятствовать дезактивации активных центров. Существенную роль в обеспечении этих свойств играют оксиды церия, способные к обратимому переходу между состояниями Ce^{4+} и Ce^{3+}.

В связи с этим хотелось бы уточнить, исследовал ли автор диссертации влияние редокс-свойств катализаторов, концентрации кислородных вакансий и подвижности кислорода на их стабильность в условиях реакции? Проводилась ли оценка взаимосвязи

указанных характеристик со скоростью образования кокса, его удалением и изменением каталитической активности во времени?

5. Важным аспектом практического применения разрабатываемых каталитических систем является возможность восстановления их активности после длительной эксплуатации. В этой связи хотелось бы отметить, что в диссертационной работе не рассмотрен вопрос регенерации отработанных катализаторов, хотя решение данной задачи имеет существенное значение для оценки перспектив их промышленного использования. Хотелось бы уточнить, рассматривал ли автор возможность регенерации исследованных каталитических систем, а также какие методы восстановления их активности могут быть наиболее эффективными с учётом возможных причин дезактивации катализаторов?

Перечисленные замечания и вопросы носят частный характер и не затрагивают существа работы и основных выводов.

Критический разбор диссертации Ю.А. Фионова позволяет заключить, что работа представляет собой самостоятельное завершённое исследование, в котором решена важная научная задача - установлена связь между составом алюмо-циркониевого оксидного носителя, состоянием наноразмерной никелевой фазы и устойчивостью катализаторов углекислотной конверсии этанола и глицерина. Работа отличается большим объёмом экспериментального материала, обработанного на современном научном уровне, логичной подачей и согласованностью данных.

Таким образом, по актуальности, научной новизне и практической значимости диссертационная работа Ю.А. Фионова соответствует требованиям, предъявляемым к кандидатским диссертациям на соискание ученой степени кандидата химических наук согласно п.2.2 раздела II Положения о присуждении ученых степеней в федеральном государственном автономном образовательном учреждении высшего образования «Российский университет дружбы народов имени Патриса Лумумбы», утвержденного

ученым советом РУДН протоколом № УС-1 от 22.01.2024 г. Автор, Фионов Юрий Александрович, заслуживает присуждения учёной степени кандидата химических наук по специальности 1.4.4 - Физическая химия.

Официальный оппонент: Сульман Михаил Геннадьевич
Доктор химических наук, профессор
ФГБОУ ВО «Тверской государственный технический университет», проректор по научной и инновационной деятельности, заведующий кафедрой биотехнологии, химии и стандартизации
научная специальность: 02.00.04 - Физическая химия

_____ / Сульман М. Г. /
«20» октября 2026 г.

Почтовый адрес организации: 170026, г. Тверь, наб. А. Никитина, 22
Контактный телефон: +7(4822)789348
Адрес электронной почты: science@science.tver.ru

Подпись Сульмана М.Г. заверяю:
ученый секретарь ученого совета ТвГТУ
д.т.н., проф. А.Н. Болотов _____
(Гербовая печать) «20» 10 2026 г.