УТВЕРЖДАЮ
Ректор ФГБОУ ВО
«Российский химико-
технологический университет
имени Д.И. Менделеева»
_____ С.Н. Филатов
«23» 10 2026 г.

ОТЗЫВ ВЕДУЩЕЙ ОРГАНИЗАЦИИ

на диссертационную работу Фионова Юрия Александровича на тему: «Влияние состава алюмо-циркониевого оксидного носителя на активность никелевых катализаторов углекислотной конверсии этанола и глицерина», представленную на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.4. Физическая химия

Актуальность темы исследования

Диссертационное исследование Юрия Александровича Фионова посвящено решению одной из актуальных задач современной физикохимии гетерогенных каталитических систем - это разработка эффективных способов получения никелевых катализаторов с управляемым набором физико-химических свойств, обладающих высокой активностью и стабильностью в процессах углекислотной конверсии спиртов.

В качестве исследуемых объектов были выбраны никелевые и медно-никелевые системы, нанесённые на смешанный алюмо-циркониевый оксидный носитель, стабилизированный катионами церия (ACZ). Учитывая тот факт, что известные способы получения таких катализаторов не обеспечивают сочетания высокой дисперсности металлической фазы с устойчивостью к спеканию и зауглероживанию, а влияние состава сложнооксидного носителя в широком диапазоне концентраций компонентов остаётся недостаточно изученным, разработка подходов к направленному регулированию состава алюмо-циркониевых носителей и изучение их свойств является актуальной и важной задачей.

Научная новизна работы

Научная новизна работы состоит в продемонстрированной возможности установить связь «состав носителя - строение активной фазы - каталитические свойства» для никелевых и медно-никелевых систем на алюмо-циркониевом носителе в реакциях углекислотной конверсии этанола и глицерина.

- Впервые показано, что варьирование содержания Al_2O_3 в носителе от 5 до 75 мол. % позволяет изменять размер кристаллитов никеля от 34 до 15 нм, а удельную поверхность никеля - от 12 до 24 $м^2/г$.

- Впервые установлено, что высокая стабильность образца Ni/50ACZ в реакции углекислотной конверсии этанола обусловлена образованием небольшого количества углеродных нанотрубок, препятствующих спеканию активной фазы.

- Показано, что допирование медью смещает селективность реакции в сторону образования водорода и увеличивает мольное отношение H_2/CO; впервые установлены корреляции между содержанием Al_2O_3 в носителе и стабильностью систем Ni/Al_2O_3-ZrO_2 в реакциях углекислотной конверсии спиртов.

Теоретическая и практическая значимость результатов исследований, полученных автором

Основные достижения диссертанта, отражающие научную значимость работы, заключаются в следующем:

- Разработанные подходы к получению никелевых катализаторов углекислотной конверсии спиртов обеспечивают высокие конверсии этанола и глицерина и выходы водорода и CO;

- Изучена возможность управления механизмом дезактивации катализатора подбором состава носителя: для составов с низким содержанием Al_2O_3 преобладает зауглероживание, для состава 75 мол. % - спекание γ-Al_2O_3, а состав 50 мол. % обеспечивает оптимальный баланс этих процессов.

- Среди исследованных каталитических систем обнаружено два перспективных состава (Ni/50ACZ и NiCu/50ACZ), сочетающих высокую активность с устойчивостью к дезактивации, что открывает возможность направленного создания катализаторов углекислотной конверсии спиртов.

Результаты исследований и выводы работы могут представлять интерес для организаций и научных центров, занимающихся разработкой гетерогенных катализаторов и исследованиями процессов углекислотной конверсии.

Апробация работы и публикации

Результаты исследования нашли отражение в четырёх статьях, входящих в базы WOS и Scopus. Материалы работы были представлены на профильных Всероссийских и Международных конференциях в виде тезисов докладов; всего опубликовано 11 тезисов.

Объем и структура диссертации

Диссертационная работа включает в себя введение, литературный обзор (глава 1), описание методов исследования и методик эксперимента (глава 2), обсуждение полученных результатов (глава 3), выводы, перечень сокращений и обозначений и список используемой литературы. Рукопись диссертации изложена на 138 страницах, содержит 81 рисунок, 25 таблиц и 153 литературных источника.

Во введении автор останавливается на актуальности темы исследования, степени её разработанности, цели, задачах, научной новизне, теоретической и практической значимости, а также определяет основные положения, выносимые на защиту.

Литературный обзор (первая глава) посвящен рассмотрению современных подходов к разработке катализаторов углекислотной конверсии, термодинамики процессов конверсии этанола и глицерина, причин дезактивации никельсодержащих катализаторов и методов исследования активной фазы. Следует отметить, что обзор охватывает современные работы, включая 2026 год. Структура и объём литературного обзора существенных возражений не вызывают.

Обсуждение результатов можно разделить на 3 части.

Первая часть посвящена влиянию содержания Al_2O_3 в алюмо-циркониевом носителе на свойства систем Ni/ACZ и их поведение в реакции углекислотной конверсии этанола (УКЭ). Подробно исследовано влияние состава носителя на состояние никеля, размер, дисперсность и силу взаимодействия частиц никеля с носителем. Особое внимание уделено сопоставлению данных РФА, ПЭМ, H_2-ТПД, ФМР и КР-спектроскопии, что позволяет независимо оценить размер и форму частиц никеля и природу образующегося углерода. Особо интересным представляется обоснование различных механизмов дезактивации для образцов

с разным содержанием Al_2O_3 и связь высокой стабильности Ni/50ACZ с образованием углеродных нанотрубок.

Вторая часть посвящена изучению влияния допирования медью (9 масс. % Ni - 1 масс. % Cu) на фазовый состав, дисперсность активной фазы и каталитические свойства систем в реакции УКЭ. Установлено, что медь смещает селективность в сторону образования водорода (отношение H_2/CO возрастает с 1,08 до 1,29 для NiCu/5ACZ), однако все медьсодержащие образцы дезактивируются интенсивнее никелевых аналогов, что связано с бóльшим накоплением углерода (до 34,3 масс. % для NiCu/5ACZ). Во всех случаях были получены ценные результаты, имеющие большой синтетический потенциал и интерес с точки зрения понимания роли меди в никелевых катализаторах углекислотной конверсии спиртов.

Третья часть посвящена изучению активности и стабильности систем Ni/ACZ в реакции углекислотной конверсии глицерина (УКГ) и сравнению факторов дезактивации в процессах УКЭ и УКГ. Установлены корреляции между степенью дезактивации, изменением параметра элементарной ячейки никеля и количеством углеродных отложений, что открывает возможность для дальнейшей оптимизации состава катализаторов и поиска более эффективных аналогов.

Экспериментальная часть (глава 2) содержит описание методики приготовления образцов, метода эксперимента и физико-химических методов исследования. Все полученные образцы охарактеризованы современными физико-химическими методами, включая рентгенофазовый анализ, низкотемпературную адсорбцию-десорбцию азота, термогравиметрический анализ, спектроскопию комбинационного рассеяния, СЭМ-ЭДС, ИСП-АЭС, электронную микроскопию (ПЭМ и ПЭМ-ДЭВО), РФЭС, методы ТПВ и ТПД, спектроскопию ФМР и ГХ-анализ продуктов реакции. Результаты и их интерпретация сомнения не вызывают.

Выводы соответствуют полученным результатам. Список литературы соответствует литературному обзору и обсуждению полученных результатов. Приложения в работе отсутствуют; основные числовые результаты сведены в таблицы соответствующих разделов, что улучшает их восприятие и сопоставление. Автореферат диссертации соответствует её содержанию.

По работе имеются следующие замечания:

1. Раздел 3.2.1 (с. 86). Смещение высокотемпературного пика поглощения водорода у образца NiCu/75ACZ (865 °C) в область более высоких температур относительно пика образца NiCu/50ACZ (842 °C) объясняется замещением никеля из тетраэдрических позиций медью, тогда как в разделе 3.2.5 (с. 106) это же смещение связывается с появлением дополнительных диффузионных ограничений вследствие образования более крупных кристаллитов фазы γ-Al_2O_3. Представляется желательным согласовать два различных объяснения одного и того же экспериментального факта и указать, какой из эффектов является определяющим, тем более что, по данным таблицы 3.2.3, размер кристаллитов γ-Al_2O_3 в образце NiCu/75ACZ (14 нм) несколько меньше, чем в образце NiCu/50ACZ (15 нм). Можно ли было различить эти вклады, например варьированием содержания меди при постоянном составе носителя?

2. Раздел 3.2.1 (с. 86-87). Пик поглощения водорода при 300 °C, отнесённый к восстановлению оксида меди(II), зафиксирован только для образца NiCu/50ACZ, тогда как, согласно данным РФЭС (таблица 3.2.5, с. 89), наибольшим поверхностным обогащением медью обладает именно NiCu/5ACZ (атомное отношение Ni:Cu = 5,9 против 7,8 у NiCu/50ACZ). В какой форме находится медь в образцах NiCu/5ACZ и NiCu/75ACZ и обсуждалась ли возможность её восстановления в составе твёрдого раствора $CuAl_2O_4$-$NiAl_2O_4$?

3. Раздел 3.1.1 (с. 48). Содержание никеля определялось методом СЭМ-ЭДС с погрешностью ±20 отн. %, при этом для образца Ni/20ACZ найдено 13,9 масс. % при расчётных 10 масс. %, что выходит за пределы указанной погрешности. Не следует ли выполнить количественное определение никеля для всей серии образцов методом ИСП-АЭС, использованным для образцов NiCu/ACZ, и уточнить формулировку о хорошем согласии расчётных и экспериментальных данных?

4. Разделы 3.1.4 и 3.2.4 (с. 71, 103). Количество углеродных отложений оценивается по потере массы в интервале 500-700 °C, хотя, по данным самой работы, в интервале 260-500 °C идёт окисление металлических наночастиц никеля, то есть увеличение массы. Проводилась ли коррекция на одновременное окисление Ni^0 (и Cu^0) и какова в этом случае погрешность определения малых (менее 1 масс. %) количеств углерода?

Заключение

Оценивая работу в целом, можно отметить, что представленная диссертация является актуальной, логически завершенной научно-квалификационной работой, творческим и содержательным исследованием, которое вносит существенный вклад в физическую химию гетерогенных каталитических систем и создание катализаторов углекислотной конверсии спиртов.

Указанные в отзыве замечания не снижают общего благоприятного впечатления от работы и, резюмируя вышесказанное, можно заключить, что диссертационная работа соответствует критериям, установленным п. 2.2 раздела II Положения о присуждении ученых степеней в ФГАОУ ВО «Российский университет дружбы народов имени Патриса Лумумбы», утвержденного Ученым советом РУДН, протокол № УС-1 от 22.01.2024 г, а ее автор, Фионов Юрий Александрович, безусловно, заслуживает присуждения ему ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.4. Физическая химия.

Отзыв обсужден и одобрен на заседании кафедры химической технологии основного органического и нефтехимического синтеза РХТУ им. Д.И. Менделеева (протокол № 3 от 21.10.2026 г.).

Доктор химических наук, профессор, заведующий кафедрой «Химической технологии основного органического и нефтехимического синтеза» ФГБОУ ВО «Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева» _____ Р.А. Козловский

Подпись Козловского Р.А. заверяю _____ В.С. Мирошников

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования
«Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева»
Юридический адрес: 125047, город Москва, Миусская площадь, дом 9
Почтовый (фактический) адрес: 125047, город Москва, Миусская площадь, дом 9
Телефон: +7(499) 978-86-60, Факс: +7(495) 609-1964,

Адрес электронной почты: rector@muctr.ru, Адрес сайта: www.muctr.ru

Козловский Роман Анатольевич, заведующий кафедрой «Химической технологии основного органического и нефтехимического синтеза» ФГБОУ ВО «Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева», доктор химических наук по специальности 05.17.04 – Технология органических веществ, телефон +7 (499) 978-92-88; Адрес электронной почты: kozlovskii.r.a@muctr.ru