

УТВЕРЖДАЮ

Директор Федерального государственного
бюджетного научного учреждения
«Федеральный исследовательский центр

«Красноярский научный центр

Сибирского отделения

Российской академии наук»,

чл.-корр. РАН

Доктор Александр Артурович



«05» сентября 2025 г.

ОТЗЫВ ВЕДУЩЕЙ ОРГАНИЗАЦИИ

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 (химические науки)

Диссертационная работа Панфиловой А.Д. посвящена установлению взаимосвязей «синтез-структура-свойства» в отношении пористых азотсодержащих углеродных материалов (N-ПУМ) и полученных на их основе Ni-содержащих катализаторов селективного получения водорода из газообразной муравьиной кислоты, различающихся дисперсностью металла. Азотсодержащие углеродные материалы рассматриваются как перспективные носители каталитически активных частиц, поскольку способны влиять на электронное состояние металла, дисперсность и стабильность в условиях каталитической реакции. Высокодисперсный металлический катализатор эффективно используется в реакции разложения муравьиной кислоты до водорода, зачастую демонстрируя высокую активность, селективность получения продукта и стабильность работы.

Актуальность темы исследования. Современная мировая экономика основана на использовании углеродсодержащего сырья, в первую очередь, нефти

и природного газа, из которых производятся моторные топлива, получают энергию и т.д. Рост мирового населения сопровождается растущим спросом на углеводороды, что ускоряет их потребление и приводит к ухудшению состояния окружающей среды и увеличению выбросов CO_2 в атмосферу, приводящих к изменению климата. Поиск и исследование альтернативных источников энергии является одним из наиболее приоритетных научных направлений XXI века. Успешное решение проблемы позволит кардинально изменить мировой энергетический баланс, снизить экологические последствия последнего столетия, связанные с экстенсивным использованием не возобновляемых горючих ископаемых, и стабилизировать температурный баланс планеты.

Одним из наиболее перспективных экологически чистых энергоносителей будущего считается водород, поскольку продуктом сгорания водорода является вода, а, по сравнению с традиционными видами топлива, он обладает более высокой плотностью энергии. Использование водородной энергетики поможет снизить выбросы парниковых газов в атмосферу.

Одним из привлекательных методов получения водорода и хранения является получение муравьиной кислоты из возобновляемого растительного сырья и её каталитическое разложение в местах применения с получением водорода. Однако на сегодняшний день наиболее эффективными в разложении муравьиной кислоты являются катализаторы на основе благородных металлов (Pd, Pd-Au и др.). Недостатком таких катализаторов является не только высокая стоимость, но и нестабильность в условиях реакции. Поэтому разработка N-ПУМ с высокой площадью поверхности и содержанием азотных групп для стабилизации Ni в высокодисперсном (в виде моноатомов и субнанометровых частиц) состоянии до 7.4 масс.% с целью повышения эффективности получения водорода из газообразной муравьиной кислоты, в настоящее время является стратегически важной задачей. В связи с этим *актуальность* диссертационной работы Панфиловой А.Д. не вызывает сомнения.

Научная новизна исследования весьма значительна. Впервые проведено систематическое исследование взаимосвязей текстурных характеристик и химического состояния N-ПУМ и высокодисперсных (моноатомы и субнанометровые частицы) никелевых катализаторов на их основе с каталитическими свойствами в реакции разложения газообразной муравьиной

кислоты до водорода. Продemonстрирована более высокая селективность моноатомных никелевых катализаторов по отношению к водороду, а также более высокая стабильность в реакции.

Теоретическая и практическая значимость работы, прежде всего, состоит в разработке подходов для создания высокоэффективных каталитических систем на основе пористых азотсодержащих углеродных материалов и никеля для получения водорода из муравьиной кислоты. Предложенные методики синтеза N-ПУМ и Ni-содержащих катализаторов на их основе с контролируемой дисперсностью и электронным состоянием металла могут найти применение для разработки катализаторов широкого круга каталитических реакций.

Диссертационная работа изложена на 174 страницах и содержит 54 рисунка и 18 таблиц. Список литературы включает 333 ссылки на отечественных и зарубежных авторов. Работа состоит из введения, 3-х глав (Литературный обзор – Глава 1), Экспериментальная часть – Глава 2), Результаты и их обсуждение – Глава 3), выводов, список сокращений, список цитируемой литературы и приложения.

Во введении обоснована актуальность и практическая значимость диссертационной работы, сформулирована цель и поставлены задачи, изложены степень разработанности темы, научная новизна, методология и методы исследования, применявшиеся в данной работе, положения, выносимые на защиту, личный вклад автора, апробация работы.

В Литературном обзоре приведен аналитический обзор теоретических и экспериментальных исследований включающий: методы синтеза и функционализации пористых углеродных материалов, в том числе содержащих азот, способы получения Ni катализаторов, их физико-химические и каталитические свойства в ряде реакций, в том числе для получения водорода из муравьиной кислоты. Таким образом, литературный обзор соответствует теме диссертационной работы, свидетельствует о профессиональной компетентности Панфиловой А.Д. в выбранной области исследований, дает наглядное представление о современном уровне рассматриваемых проблем. Следует отметить, что приведенные в обзоре литературные данные критически рассмотрены, хорошо оформлены и подробно обсуждены.

В *Экспериментальной части* изложены методические вопросы работы. Описаны использованные в работе методики синтеза N-ПУМ и катализаторов Ni, методы исследования структуры, состава и каталитических свойств образцов.

Основная часть диссертации – Глава 3 – состоит из 7 разделов, каждый из которых имеет предисловие и заключение, что позволило удобно структурировать полученные результаты данные и облегчить восприятие информации.

Первый раздел Главы 3 посвящён рассмотрению результатов для N-ПУМ, синтезированных методом химического осаждения из газовой фазы (CVD) ацетонитрила на *in situ* получаемые темплатные частицы смешанного состава CaCO_3/CaO . Исследовано влияние температуры синтеза (650–900 °C) на текстурные, структурные и функциональные свойства материала. Установлено, что повышение температуры выше 750 °C приводит к уменьшению доли пор размером 1 и 5 нм обусловленному сокращением количества CaCO_3 в составе темплата, а также к уменьшению доли гетероатомов (N, O) в составе N-ПУМ. Показано уменьшение содержания пиррольного азота и увеличение содержания графитового азота с повышением температуры CVD синтеза. На основе анализа данных ПЭМ, низкотемпературной сорбции N_2 , РФА и РФЭС предложен механизм формирования пористой структуры N-ПУМ.

Во *втором разделе Главы 3* рассматриваются результаты, полученные с использованием альтернативного метода азотирования поверхности ПУМ, заключающегося в обработке предварительно фторированного материала газообразным NH_3 при повышенной температуре. Исследовано влияние температуры и длительности обработки F-ПУМ, а также скорости потока NH_3 на состав N-ПУМ. Показано, что температура 400 °C, длительность синтеза 30 минут и скорость потока NH_3 120 мл/мин позволяют сохранить текстурные характеристики исходного ПУМ (1069 м²/г в ПУМ и 1030 м²/г в N-ПУМ) и эффективно внедрить 4.8 ат.% азота, половина из которого находится в виде пиридиновой функциональной группы.

Изучение влияния свойств N-ПУМ на дисперсность и электронное состояние наносимого Ni проведено в *третьем разделе Главы 3*. Ni катализаторы были синтезированы методом пропитки носителя раствором $\text{Ni}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ с последующим отжигом в инертной среде при 350 °C. В качестве носителей использованы N-ПУМ, полученные методом CVD и различающиеся удельной

площадью поверхности ($407 \div 966 \text{ м}^2/\text{г}$) и функциональным составом (O: $2 \div 6 \text{ ат.}\%$, N: $0 \div 5 \text{ ат.}\%$). В результате исследования было показано, что наличие пиридинового азота в носителе критично для формирования высокодисперсных Ni центров. Использование носителя без азота 800C ($966 \text{ м}^2/\text{г}$, $2.2 \text{ ат.}\% \text{ O}$) привело к формированию наночастиц Ni размером 3.2 нм, показавших низкую активность в разложении газообразной муравьиной кислоты. В свою очередь, носитель 800N ($443 \text{ м}^2/\text{г}$, $3.2 \text{ ат.}\% \text{ O}$, $4.4 \text{ ат.}\% \text{ N}$, из которых пиридиновый азот $1.3 \text{ ат.}\%$) обеспечил моноатомное распределение никеля в виде Ni–N₄ центров, позволившее получить наивысшие конверсии разложения муравьиной кислоты и высокие активность и селективность получения водорода (95.8%).

В четвертом разделе Главы 3 рассмотрены результаты исследования влияние атмосферы (инертная/восстановительная) отжига ацетата никеля, нанесенного на носитель, и состава носителя (присутствие/отсутствие Ni) на дисперсность и электронное состояние никеля. Показано, что наличие в составе носителя Ni–N₄ центров приводит к формированию суб-нанометровых частиц Ni, а разложение Ni(CH₃COO)₂ в восстановительной атмосфере к образованию наночастиц Ni. На носителе 800N, не содержащем Ni, при нанесении теоретических 3 масс.% Ni в инертной атмосфере формируются моноатомные центры Ni–N₄ и Ni–O₄, показавшие наивысшую стабильность и селективность получения водорода 99% и наименьшую по сравнению с наночастицами и суб-нанометровыми частицами Ni кажущуюся энергию активации процесса 105 кДж/моль.

В пятом разделе Главы 3 обсуждается изучение процесса формирования суб-нанометровых частиц Ni при нанесении дополнительных теоретических 5 масс.% Ni на носитель, уже содержащий 1 масс.% никеля в виде Ni–N₄ центров. DFT-расчёты показали, что дополнительные атомы Ni предпочтительно координируются с N–C связью в пятичленном кольце рядом с существующим центром Ni–N₄, что приводит к кластеризации Ni. Сочетание суб-нанометровых частиц Ni и моноатомных Ni–N₄ центров в одном катализаторе привело к большей селективности получения водорода (95.6%) в изучаемой реакции по сравнению с наночастицами Ni, а также к лучшей стабильности в условиях 5 часов тестирования.

В *шестом разделе Главы 3* представлены результаты изучения высокопроцентных катализаторов, содержащих 6, 8 и 10 теоретических масс.% Ni на носители N-ПУМ с развитой поверхностью ($1030 \text{ м}^2/\text{г}$) и высоким содержанием пиридинового азота (2.4 ат.%), синтезированный по методике, описанной во 2 разделе. Разложением нанесенного ацетата никеля в инертной среде получены моноатомные центры состава $\text{Ni-N}_{1.2}\text{O}_{2.3}$ в содержании 4.9 масс.%, а при увеличении загрузки Ni – суб-нанометровые частицы со средним размером $8.4 \text{ \AA}$ при содержании металла 7.4 масс.%. Катализаторы продемонстрировали высокую селективность и стабильность получения водорода (>99%) в течение 9 часов проведения реакции. Однако моноатомы никеля проявили нестабильность после 50 часов тестирования, что объяснялось недостаточной координацией атома никеля к 1-2 атомам пиридинового азота.

Завершающий *седьмой раздел Главы 3* посвящен обобщению результатов исследования. Сделан вывод о наибольшей активности катализаторов, содержащих моноатомные Ni-N_4 центры и суб-нанометровые Ni частицы. Предположение об синергетической активности атомов Ni и N в реакции подкреплено рассчитанным методом DFT профилем протекания реакции разложения молекулы HCOOH до молекул H_2 и CO_2 на модели Ni-N_4 центра в изогнутой углеродной решетке.

Выводы, сделанные на основании полученных результатов исследований, соответствуют научным положениям, цели и задачам диссертационной работы.

Автореферат отражает цели, задачи, основные положения и выводы диссертации, а по своей структуре соответствует её содержанию. Диссертация соответствует паспорту специальности 1.4.4. Физическая химия, а именно п. 9. «Связь реакционной способности реагентов с их строением и условиями протекания химической реакции» и п. 12 «Физико-химические основы процессов химической технологии и синтеза новых материалов».

Диссертационную работу Панфиловой А.Д. можно охарактеризовать как **полноценную завершённую** научную работу, обладающую **чёткой структурой** и **логикой** проведения исследования. Диссертация написана хорошим литературным языком, практически не содержит опечаток, оформление графического и схематического материала высокого качества.

Достоверность полученных результатов обусловлена использованием широкого набора физико-химических методов исследования образцов, характеризующихся высокой точностью измерений, согласованностью полученных экспериментальных и теоретических результатов с информацией, приведенной в литературе. Результаты диссертационной работы представлены на многочисленных российских и международных конференциях, по теме работы опубликовано шесть статей в зарубежных рецензируемых профильных журналах.

Имеется несколько **вопросов и замечаний** к содержанию работы и изложению материала.

1. В работе изучены азотсодержащие пористые углеродные материалы и катализаторы на их основе, полученные двумя разными методами: 1) методом химического осаждения из газовой фазы (CVD) ацетонитрила на *in situ* получаемые темплатные частицы смешанного состава CaCO_3/CaO , полученного из рацемического тартрата кальция, причем Fe-содержащего; 2) методом азотирования поверхности ПУМ, приготовленном методом CVD этанола на темплате, полученном с использованием L-тартрата кальция без Fe. Однако в тексте диссертации отсутствуют пояснения как о влиянии стереоизомеров тартрата, так и о влиянии Fe на морфологию получаемых материалов.

2. Эксперименты по разложению газообразной муравьиной кислоты на проводили в проточной установке следующим образом: Газ-носитель Ag контролируемо поступал по двум газовым линиям. Один из потоков поступал в барботер с жидкой МК, и, насыщаясь её парами, сходиллся со вторым потоком, благодаря чему регулировалась концентрация HCOOH в газовой смеси. Каким образом определялась концентрация паров муравьиной кислоты в газе носителе и каким образом рассчитывались скорости потоков для получения заданной концентрации субстрата?

3. Приготовление N-ПУМ методом азотирования проводили в две стадии: 1) фторирование исходного в парах смеси 10 масс.% BrF_3/Br_2 , которое привело к присоединению 33.7 ат.% фтора; 2) дефторирование в аммиаке, которое привело к встраиванию 4.8 ат.% азота. Не ясно почему при такой высокой степени фторирования содержание азота получается достаточно низким. Для четкого

понимания процессов происходящих на конкретных стадиях автору следовало бы привести в тексте уравнения реакций или схемы этих процессов.

4. Стр. 127 «Концентрация Ni в образце 6Ni/L800N составила 0.48 ат.%. Увеличение загрузки никеля на носитель L800N приводит к 0.76 ат.% металла в 8Ni/L800N и 0.81 ат.% в 10Ni/L800N. Наблюдаемая тенденция уменьшения поверхностной концентрации никеля может указывать на ухудшение дисперсности металла на поверхности носителя». Не совсем ясно почему автор пишет о тенденции уменьшения.

5. В работе имеются неудачные слова и выражения. Например, стр. 16. «*атомистически* осаждается на подложку» вместо атомарно: стр. 78 «Максимальная *фракция* пиридинового азота *реализуется* в 750N»; стр. 112 «*дисперсность молекул* ацетата никеля»; стр. 140 «*практически* полученными энергиями» вместо *экспериментально*.

Перечисленные выше вопросы и замечания носят дискуссионный характер и не снижают ценности проведенного научного исследования, а также общей положительной оценки диссертационной работы. Работа выполнена на высоком научном уровне, весьма аккуратно оформлена, результаты тщательно проанализированы, систематизированы и обобщены.

На основании вышеизложенного следует заключить, что диссертационная работа Панфиловой А.Д. «Высокодисперсный никель на пористом азотсодержащем углероде: синтез и каталитические свойства в реакции разложения газообразной муравьиной кислоты» по своей актуальности, новизне, практической значимости, обоснованности научных положений, выводов и рекомендаций отвечает требованиям п.п. 9-11, 13, 14 «Положения о присуждении ученых степеней», утвержденного постановлением Правительства РФ №842 от 24.09.2013 в действующей редакции от 25 января 2024 г., предъявляемым к диссертациям на соискание ученой степени кандидата химических наук, а ее автор Панфилова Алина Дмитриевна заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.4. Физическая химия.

Диссертационная работа Панфиловой А.Д. и отзыв ведущей организации рассмотрены, обсуждены и одобрены на заседании научного семинара «Физико-химические основы процессов глубокой переработки природного органического сырья и получения новых материалов» Института химии и химической

технологии СО РАН – обособленного подразделения ФГБУН «Федеральный исследовательский центр «Красноярский научный центр СО РАН» (протокол заседания от 27 июня 2025 года, № 5).

Отзыв подготовил:

Заведующий лабораторией каталитических переработки возобновляемых ресурсов Института химии и химической технологии СО РАН (ИХХТ СО РАН) – обособленного подразделения ФИЦ КНЦ СО РАН

д-р. хим. наук (02.00.15 – кинетика и катализ),

профессор, профессор РАН



Таран Оксана Павловна

Председатель семинара «Физико-химические основы процессов глубокой переработки природного органического сырья и получения новых материалов»

Руководитель научного направления ФИЦ КНЦ СО РАН,

Заслуженный деятель науки РФ,

д.х.н., профессор



Кузнецов Борис Николаевич

Подписи Таран О.П. и Кузнецова Б.Н. заверяю

ученый секретарь ИХХТ СО РАН



Воробьев Сергей Александрович

Институт химии и химической технологии Сибирского отделения Российской академии наук – обособленное подразделение Федерального государственного бюджетного научного учреждения «Федеральный исследовательский центр «Красноярский научный центр Сибирского отделения Российской академии наук» (ИХХТ СО РАН)

660036, г. Красноярск, Академгородок, д.50, строение 24

E-mail: chem@icct.ru, тел.: +7391205-19-50