

«УТВЕРЖДАЮ»

Директор Федерального государственного
бюджетного учреждения науки Института
структурной макрокинетики и проблем
материаловедения им. А.Г. Мержанова Российской
академии наук
д.т.н., профессор, чл.-корр. РАН



М.И. Алымов

«20» ноября 2022 г.

ОТЗЫВ ВЕДУЩЕЙ ОРГАНИЗАЦИИ

на диссертационную работу Волкова Ильи Николаевича

«Разработка перспективных катализаторов на основе гетерогенных наноструктур нитрида бора», представленную на соискание ученой степени кандидата технических наук по специальности

2.6.5 – Порошковая металлургия и композиционные материалы

Диссертационная работа Волкова И.Н. посвящена разработке нанесенных гетерогенных катализаторов на основе наночастиц нитрида бора как носителя с наноразмерными металлическими активными фазами Ni-Cu, Ag, Au, Pt. Полученные катализаторы исследовались в реакциях окисления монооксида углерода, гидрирования диоксида углерода и парового риформинга метанола.

Актуальность работы заключается в том, что синтез новых каталитических материалов для нейтрализации и утилизации основных компонентов газовых выбросов имеет важнейшее значение с точки зрения охраны окружающей среды. Для синтеза каталитических материалов автор предложил использовать коммерчески доступные прекурсоры, а также простые и масштабируемые методики синтеза. Отличительной особенностью данной работы является применение и исследование наночастиц нитрида бора в качестве носителя. Исследовано влияние нитрида бора на каталитические свойства полученных материалов. Выявлено, что применение нитрида бора, а также его предварительное окисление способствует улучшению каталитических свойств полученных материалов.

Цель работы состоит в разработке гетерогенных катализаторов на основе наноструктур гексагонального нитрида бора (h-BN) и наночастиц переходных металлов (Ni-Cu, Ag, Pt, Au), эффективных в процессах окисления монооксида углерода, риформинга метанола и гидрирования диоксида углерода.

Диссертационная работа Волкова И.Н. состоит из введения, трех глав, выводов, списка использованных источников и 4 приложений. Работа изложена на 116 страницах, содержит 10 таблиц, 32 рисунка. Список использованной литературы содержит 159 наименований.

Во введении представлена общая характеристика работы, в том числе ее актуальность, основные цели и задачи, научная и практическая значимость полученных результатов, а также положения, выносимые на защиту.

В первой главе обобщены литературные данные о нанесенных гетерогенных катализаторах на основе различных носителей и обобщены основные требования к их свойствам. Показаны основные недостатки карбидных и оксидных носителей, а также преимущества нитрида бора как носителя. Установлено, что дефектная структура нитрида бора способствует диссоциации молекул водорода. Представлены основные методы синтеза нитрида бора, также приведены их основные недостатки и преимущества. Обоснован выбор металлических активных фаз, таких как Ni-Cu, Ag, Au, Pt, для реакций окисления CO, гидрирования CO₂ и паровой конверсии метанола, а также выбор метода их нанесения на носитель.

Во второй главе представлены характеристики используемых в работе реагентов, подробно описан процесс синтеза нитрида бора CVD методом, поверхностное окисление наночастиц нитрида бора, а также методы синтеза собственно катализаторов: Ni.Cu/h-BN, Ag/h-BN, Pt/h-BN, Au/h-BN. Наночастицы металлов наносились широкодоступными методами мокрой химии, а именно полиольным методом и методом пропитки. Подробно описаны методы исследования каталитических свойств полученных материалов в модельных реакциях окисления монооксида углерода, гидрирования диоксида углерода и парового риформинга метанола. Представлен перечень основного аналитического оборудования, который включает в себя современные приборы газовой масс-спектрометрии и газовой хроматографии, сканирующей (СЭМ) и просвечивающей (ПЭМ) электронной микроскопии, рентгеноспектрального (РФЭС) и рентгенофазового (РФА) анализа, а также масс-спектрометрии с индукционно связанной плазмой и ИК-спектрометрии.

Третья глава посвящена полученным результатам и их обсуждению. Глава состоит из трех частей, в каждой из которых представлены результаты исследования различных каталитических систем: меди с никелем на нитриде бора, серебра на нитриде бора, золота и платины на нитриде бора.

При разработке системы Ni,Cu/h-BN наночастицы металлов наносились методом пропитки водным раствором нитратов меди и никеля с последующим восстановительным отжигом в потоке водорода и аргона. Средний размер наночастиц металлической фазы составляет 4,5 нм. По данным рентгенофазового анализа металлическая фаза представлена сплавом NiCu, а носитель представлен гексагональной фазой BN. Материал показал высокую каталитическую активность в реакциях парового риформинга метанола (начало и завершение реакции при 220 °C и 320 °C соответственно) и окисления CO (начало и завершение реакции при 100 °C и 200 °C соответственно). Методом DFT была смоделирована реакция окисления CO для данной системы, которая показала увеличение сорбции CO на гибридной структуре в сравнении с чистым h-BN.

При разработке системы Ag/h-BN наночастицы металлов наносились методом полиольного восстановления нитрата серебра в среде полиэтиленгликоля под действием ультрафиолета. В рамках исследования было изучено влияние времени синтеза на размер частиц серебра на поверхности нитрида бора, с последующим исследованием материала в реакции окисления CO. Было выявлено, что оптимальным временем синтеза составляет 20 минут. Все образцы исследовались методами ПЭМ, РФЭС, оптимальный образец дополнительно исследовался методом инфракрасной спектроскопии. После 20 минут синтеза средний размер частиц составляет $4,65 \pm 0,26$ нм, а полная конверсия CO

достигается при температуре 200 °С . Испытания на стабильность данного образца показали высокую каталитическую стабильность, а также выявили два механизма снижения активности: агломерация частиц серебра малого размера (1-3 нм) существенно снижает каталитическую активность материала до 70 % в течение первых 18 часов, агломерация частиц большего размера медленно снижает каталитическую активность материала до 50 % в течение 70 часов. Таким образом, было показано, что наибольший вклад в активность вносит количество наночастиц серебра размерностью до 3 нм. DFT моделирование данной системы в реакции окисления СО показало важную роль границы раздела металл/h-BN, которая способствует активации кислорода для последующего окисления СО.

Гибридные наночастицы систем Au/h-BN и Pt/h-BN были синтезированы из двух типов носителей: наночастиц нитрида бора после вакуумного отжига и наночастиц нитрида бора после вакуумного и окислительного отжига. Полученные материалы исследовались в двух модельных реакциях: в реакции окисления монооксида углерода и реакции гидрирования диоксида углерода. В результате исследований было выявлено, что гетерогенные наноматериалы на основе платины обладают более высокой активностью в реакции окисления СО, а использование окисленного h-BN понижает температуру начала и завершения реакции. Также катализаторы на основе платины показывают более высокую активность в реакции гидрирования СО₂. Было показано, что использование предварительно окисленного нитрида бора значительно повышает степень конверсии как для гетерогенных систем на основе платины, так и для систем на основе золота. Результаты DFT моделирования показали, что дефекты в кристаллической решетке h-BN изменяют электронное состояние нанесенного металла, в результате чего усиливается активация и адсорбция молекул СО, что способствует увеличению активности материала также в процессе гидрирования СО₂.

Практическая значимость выполненных исследований подтверждена регистрацией ноу-хау: «Способ получения гибридных композиционных наночастиц Ag/BN» в депозитарии НИТУ «МИСиС» №7457-2022 ИОС от 5 апреля 2022 г, а также проведенными испытаниями полученных каталитических наноматериалов в «Лаборатории гетерогенного катализа и процессов в сверхкритических средах №15» Института органической химии им. Н.Д. Зелинского РАН, результаты которых подтвердили высокую каталитическую активность и селективность материалов, что позволило их рекомендовать в качестве перспективных катализаторов в реакции гидрирования диоксида углерода.

Результаты диссертационной работы опубликованы в 3 статьях в журналах входящих в базы данных Web of Science и Scopus. Результаты диссертационной работы Волкова И.Н. представлены на 5 международных и российских конференциях.

Автореферат отражает основное содержание диссертации.

Диссертационная работа написана четким и понятным языком, хорошо оформлена, хотя в тексте работы имеется ряд грамматических, стилистических и пунктуационных ошибок.

По работе имеются следующие замечания:

1. В тексте автореферата часто повторяются фразы «высокая удельная поверхность катализатора», однако численные значения этих величин не приводятся, а в тексте диссертации они приводятся только для катализаторов Ag/h-BN.

2. На стр. 34 автореферата приводятся величины энергий активации, но не указано, на основании какой кинетической схемы какого процесса они определены.

3. На рис. 12 автореферата не приведены степени конверсии CO_2 , что не позволяет определить активность катализаторов в процессе гидрирования CO_2 .

4. Из текста диссертации не ясно, исходя из чего, были выбраны температурные и временные режимы термической обработки нитрида бора.

Отмеченные замечания не влияют на общую положительную оценку работы Волкова И.Н., а полученные в диссертации результаты соответствуют поставленным целям.

Заключение

Диссертационная работа Волкова И.Н. представляет собой законченное научное исследование, содержащее решение актуальной научно-практической задачи в области порошковой металлургии – разработке каталитически активных материалов на основе наноразмерного гексагонального нитрида бора с нанесенными на него наночастицами переходных материалов, эффективных в перспективных экологически значимых каталитических реакциях.

Диссертационная работа «Разработка перспективных катализаторов на основе гетерогенных наноструктур нитрида бора» по объему и оригинальности полученных результатов, научной и практической значимости выводов, целям и задачам соответствует требованиям ВАК РФ, предъявляемым к кандидатским диссертациям п.п. 9-14 «Положения о порядке присуждения ученых степеней», утвержденным Постановлением Правительства Российской Федерации № 842 от 24.09.2013 года, а ее автор, Волков Илья Николаевич, заслуживает присуждения ученой степени кандидата технических наук по специальности 2.6.5 – Порошковая металлургия и композиционные материалы.

Отзыв составлен и принят на основании анализа диссертации, автореферата и публикаций соискателя, обсуждения доклада Волкова И.Н. на заседании секции Ученого совета ИСМАН «Материалообразующие процессы горения и взрыва» 1 ноября 2022 года, протокол № 14.

Председатель секции Ученого совета ИСМАН
ведущий научный сотрудник
лаборатории макрокинетики процессов СВС
в реакторах ИСМАН, к.ф.-м.н.



Грачев
Владимир Викторович

Рецензент: ведущий научный сотрудник
лаборатории каталитических процессов ИСМАН,
к.х.н.



Борщ
Вячеслав Николаевич

Подпись Грачева В.В. и Борща В.Н. заверяю.
Ученый секретарь ИСМАН, к.т.н.



Петров
Евгений Владимирович

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки
Институт структурной макрокинетики и проблем материаловедения им. А.Г. Мержанова
Российской академии наук (ИСМАН),
142432, Московская обл., г. Черноголовка, ул. Академика Осипьяна, д. 8.
Тел.: 8 (49652) 46-376, Факс: 8 (49652) 46-222, E-mail: isman@ism.ac.ru,