

ОТЗЫВ

официального оппонента **Дьячковой Татьяны Петровны** на диссертацию **Бурцева Александра Алексеевича** «*Кобальтовые катализаторы процесса Фишера-Тропша на углеродных нанотрубках: стабильность и регенерация*» на соискание ученой степени кандидата наук по специальности 02.00.04 – физическая химия.

Процесс Фишера-Тропша (ПФТ) лежит в технологии каталитического получения различных углеводородов из синтез-газа. В настоящее время данным способом ежедневно производят около полумиллиона баррелей синтетического топлива, причем в большинстве случаев в качестве катализатора используется высокодисперсный кобальт, нанесенный на подложку с развитой поверхностью. Углеродные нанотрубки (УНТ) могут успешно применяться в качестве инертных носителей, обладающих достаточной механической прочностью и обеспечивающих эффективность действия каталитических систем при высоких температурах в различных атмосферах. Однако для масштабного использования систем Co/УНТ в ПФТ требуется систематическое исследование их структурных трансформаций в ходе реальных процессов и установление условий регенерации катализатора, что явилось целью диссертации А.А. Бурцева. Таким образом, **актуальность работы** сомнений не вызывает.

Научная новизна работы заключается в проведенном физико-химическом анализе каталитической системы на стадиях приготовления, активации, функционирования при близких к промышленным условиям, а также последующей регенерации. Впервые исследована эволюция параметров углеродного носителя на всех этих этапах, установлено влияние типа функционализации УНТ на дисперсность частиц кобальта, выявлены факторы снижения каталитической активности и проведена оценка энергий активации побочных процессов образования CO_2 и CH_4 в ПФТ.

Диссертантом были определены рациональные режимные параметры отжига, восстановления и регенерации катализатора, что, безусловно, способствует

масштабному использованию УНТ в каталитической индустрии в целом и в ПТФ в частности и обуславливает **практическую значимость** исследования.

Оригинальность и достоверность полученных А.А. Бурцевым результатов подтверждается наличием публикаций в рецензируемых изданиях высокого уровня, а также апробацией на профильных международных научных конференциях.

Работа имеет традиционную структуру и состоит из введения, обзора литературы, экспериментальной части, обсуждения полученных результатов, выводов и приложений. Диссертация изложена на 110 страницах текста, содержит информативные рисунки и таблицы.

Во введении обоснована актуальность темы диссертационной работы, осуществлен выбор объектов исследования, сформулированы его цель и задачи, изложены научная новизна и практическая значимость.

В *обзоре литературы* автор проводит сравнение классических носителей катализатора ПТФ и углеродных подложек, анализирует сведения о влиянии различных гетероатомов на характеристики системы Со/УНТ, о стабильности катализатора, а также приводит последние достижения в области регенерации. В результате критической оценки литературных данных выявлены проблемы применения оксидных систем в промышленности, связанные с их низкой теплопроводностью и сильным взаимодействием металла с носителем. В качестве альтернативы классическим подложкам предлагается использовать углеродные материалы, например, углеродные нанотрубки. Автором показано, что сведений о стабильности Со/УНТ в ПТФ крайне мало, а информация о восстановлении активности отработанных катализаторов на основе УНТ практически отсутствует. Также не изучен характер изменения структуры системы Со/УНТ при функционировании в длительных процессах, что препятствует переходу к ее применению в промышленности синтетического топлива.

Экспериментальная часть содержит подробное описание получения всех образцов катализаторов, используемых в работе. Приведена схема экспериментальной установки синтеза УНТ, представлены методы очистки и функционализации углеродных нанотрубок, получения каталитической системы, ее

испытания, регенерации и повторного тестирования. Также описаны методики проведения физико-химического анализа образцов.

В третьей главе изложено обсуждение результатов. В начале на основе данных электронной микроскопии и физико-химического анализа проводится всесторонняя характеристика углеродных нанотрубок непосредственно после синтеза, очистки и химического модифицирования. Затем автор представляет и обсуждает временные зависимости параметров каталитической системы в продолжительном ПФТ при условиях, максимально приближенных к промышленным, а также информацию об отработанных каталитических системах.

На основании данных электронной микроскопии проанализированы изменения дисперсного состава кристаллитов кобальта на поверхности носителя на разных этапах подготовки и в ходе превращения синтез-газа. Применение таких физико-химических методов исследования, как термический анализ, совмещенный с масс-спектрометрией, спектроскопия КР и РФА, позволило автору определить, что основной причиной дезактивации системы Со/УНТ в ПФТ является образование тяжёлых и вязких длинноцепочечных алканов, блокирующих активные центры катализатора.

Автором предложены различные методы регенерации отработанного катализатора и при повторном тестировании показано, что их применение позволяет восстановить практически максимальную активность. Приведен сравнительный анализ структуры и активности каталитических систем на основе углеродных нанотрубок, допированных атомами азота и функционализированных кислородсодержащими группами. Рассчитаны эффективные энергии активации побочных реакций ПФТ, а именно конверсии водяного пара и метанирования. При трактовке полученных данных автор использует сведения из современных систематических источников и дает собственную интерпретацию.

В выводах представлены основные достижения работы, которые в целом соответствуют поставленной цели диссертационного исследования. Список цитируемой литературы включает 186 источников, значительная часть которых датируется последними 5-10 годами, что еще раз подтверждает актуальность выбранной автором темы и то, что при обсуждении результатов приняты во внимание последние достижения в предметной области.

Содержание автореферата соответствует основным положениям диссертации.

Работа в целом характеризуется высоким уровнем и производит положительное впечатление, однако к ее содержанию имеется **ряд вопросов и замечаний**:

1. Неудачно сформулированы некоторые задачи работы. В качестве таковых принято выдвигать исследовательские задачи, решение которых позволяет получить новые знания, установить различные закономерности, причинно-следственные связи и управляющие факторы. Синтез углеродных нанотрубок по строгой методике, которая была разработана вне рамок данной диссертации, - это скорее просто этап работы, направленный на изготовление исходных материалов. Также некорректной задачей является «разработка оптимальных условий регенерации катализаторов». Условия различных процессов не разрабатываются, а определяются на основании экспериментальных данных и моделирования. Если речь идет об установлении оптимальных условий, то требуется указание критерия оптимизации и решение соответствующей задачи. При отсутствии таких формулировок и решений можно лишь говорить о нахождении рациональных режимных параметров химико-технологического процесса, что в принципе, также немаловажно.

2. Более солидно представить практическую значимость полученных результатов позволили бы количественные значения таких показателей как, продолжительность периода стабильной работы каталитической системы, полученной при рациональных условиях, процент восстановления выхода продукта после регенерации катализатора по предлагаемой автором методике и экономический эффект.

3. Слишком кратко представлены второе и четвертое положения, выносимые на защиту. Следовало указать, какие именно параметры катализаторов служили для оценки их стабильности, влияние каких управляющих факторов на конечный результат исследовалось в данном разделе, в чем состояла новизна методик регенерации катализатора.

4. При описании методики функционализации следовало указать концентрацию используемого раствора азотной кислоты, пояснить, на каком основании выбрано разное время окисления УНТ и N-УНТ, а также образцов

нанотрубок, которые затем были использованы в качестве носителей в экспериментах по определению энергий активации реакций получения метана и углекислого газа.

5. На схемах лабораторных и экспериментальных установок элементы оборудования изображают с помощью стандартных обозначений пропорциональных размеров. При этом на рис. 2.2 диссертации (рис. 1 автореферата) один из прямых вентилях намного крупнее остальных и близок по размерам к печи, сепаратору и холодильнику. Непонятно, зачем на выходе из сепаратора 5 имеется 2 крана.

6. При описании временных зависимостей степени конверсии и селективности выхода различных продуктов (рис. 3.8) необходимо было указать доверительный интервал полученных значений и пояснить, по какому именно показателю оценивалась стабильность работы каталитической системы. Аналогичные кривые было бы неплохо привести при анализе эффективности катализаторов с использованием функционализированных носителей.

7. В тексте автореферата и диссертации присутствуют многочисленные опечатки. Иногда автор употребляет некорректные термины и пояснения: «азотнокислая обработка» (с. 50); «шестиводный» (с. 51); « $\text{H}_2:\text{CO}:\text{N}_2 = 40:20:10$ » (речь, видимо, идет о соотношении объемов газов, с. 54); «шумные рентгенограммы» (с. 62); «размер металла катализатора» (с. 74); «графитный азот» (с. 77). На с. 84. автор ошибочно называет УНТ, функционализированные азотсодержащими группами, «азотными носителями».

Указанные замечания и вопросы носят дискуссионный характер и не снижают общей высокой оценки проведенного исследования.

На основании изложенного считаю, что диссертация Александра Алексеевича Бурцева «Кобальтовые катализаторы процесса Фишера-Тропша на углеродных нанотрубках: стабильность и регенерация» является законченной научно-квалификационной работой и по объему выполненных исследований, актуальности, научной новизне и практической значимости соответствует требованиям, изложенным в п. 9-14 «Положение о порядке присуждения ученых степеней» (утверждено постановлением Правительства Российской Федерации от 24 сентября 2013 г. № 842) и пп. 2.1-2.5 «Положение о присуждении ученых

степеней в Федеральном государственном бюджетном учреждении науки Института общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова Российской академии наук» от 26 октября 2018 г., предъявляемых к диссертациям на соискание ученой степени кандидата наук, а её автор заслуживает присуждения учёной степени кандидата химических наук по специальности 02.00.04-физическая химия.

Профессор кафедры «Техника и технологии
производства нанопродуктов»
федерального государственного
бюджетного образовательного
учреждения высшего образования
«Тамбовский государственный
технический университет»
доктор химических наук, профессор

Дьячкова Т.П.

Специальность, по которой официальным оппонентом
защищена диссертация:

02.00.04 – физическая химия

Федеральное государственное бюджетное учреждение высшего образования
«Тамбовский государственный технический университет»

392000, Тамбовская обл., г. Тамбов, ул. Советская, 106

Тел.: +7(4752)635598

E-mail: dyachkova_tp@mail.ru



ПОДПИСЬ ЗАВЕРЯЮ
УЧЕНЫЙ СЕКРЕТАРЬ ТГТУ
 Г.В. Мозгова
11 » июля 20 21 г.

Сведения об оппоненте
 по диссертационной работе Бурцева Александра Алексеевича
«Кобальтовые катализаторы процесса Фишера-Тропша на углеродных нанотрубках: стабильность и регенерация»,
 представленной на соискание ученой степени кандидата наук по специальности
 02.00.04 – физическая химия

Фамилия имя отчество оппонента	Дьячкова Татьяна Петровна
Шифр и наименование специальности, по которой защищена диссертация	02.00.04 – физическая химия (хим. науки)
Ученая степень и отрасль науки	доктор химических наук
Ученое звание	профессор
Полное наименование организации, являющейся основным местом работы оппонента	Федеральное государственное бюджетное учреждение высшего образования «Тамбовский государственный технический университет»
Подразделение	кафедра «Техника и технологии производства нанопродуктов»
Занимаемая должность	профессор
Почтовый индекс, адрес	392000, г. Тамбов, ул Советская, 106
Телефон	8 4752 635598
Адрес электронной почты	dyachkova_tp@mail.ru
Список основных публикаций оппонента по теме диссертации в рецензируемых научных изданиях за последние 5 лет	<p>1. Ali, I. A new approach to the economic synthesis of multi-walled carbon nanotubes using a Ni/MgO catalyst / I.Ali, T.S. Algarni, E. Burakova, A. Tkachev, E. Tugolukov, T. Dyachkova, A. Rukhov, I. Gutnik, E. Galunin // Materials Chemistry and Physics. – 2021. – V. 261. 124234. DOI: 10.1016/j.matchemphys.2021.124234.</p> <p>2. Burakova, E. Features of obtaining an effective catalyst for synthesis of carbon nanostructured materials / E. Burakova, T. Dyachkova, A. Tkachev, E. Tugolukov, N. Memetov, E. Galunin, I. Gutnik // Fullerenes, Nanotubes and Carbon Nanostructures, 28:4, 348-352, DOI: 10.1080/1536383X.2019.1711062.</p> <p>3. Burakova, E.A. Novel and economic method of carbon nanotubes synthesis on a nickel magnesium oxide catalyst using microwave radiation / E.A. Burakova, A.V. Rukhov, E.N. Tugolukov, E.V. Galunin, A.G. Tkachev, T.P. Dyachkova, A.A. Basheer, I. Ali // Journal of Molecular Liquids. – 2018. – V. 253. – P. 340-346.</p> <p>4. Dyachkova, T.P. Functionalization of Carbon Nanotubes: Methods, Mechanisms and Technological</p>

Realization / T.P. Dyachova, A. V. Rukhov, A.G. Tkachev, E. N. Tugolukov // Advanced Materials and Technologies. – 2018. – N 2. – P. 18-41.

5. Blokhin, A.N. Composite materials using fluorinated graphene nanoplatelets / A.N. Blokhin, **T.P. Dyachkova**, A.K. Sukhorukov, D.E. Kobzev, E.V. Galunin, A.V. maksimkin, A.S. Mostovoy, A.P. Kharitonov // Nanosystems: Physics, Chemistry, Mathematics. – 2018. – V. 9 (1). – P. 102-105.

6. Pankratov, D. Supercapacitive Biosolar Cell Driven by Direct Electron Transfer between Photosynthetic Membranes and CNT Networks with Enhanced Performance / D. Pankratov, G. Pankratova, **T. Dyachkova**, P. Falkman, H.-E. Akerlund, M.D. Toskano, Q. Chi, L. Gorton // ACS Energy Letters. – 2017. – V. 2. – P. 2635–2639. DOI: 10.1021/acseenergylett.7b00906.

7. Соловьянчик, Л.В. Электропроводящие, высокогидрофобные нанокompозиты на основе фторполимера с углеродными нанотрубками / Л.В. Соловьянчик, С.В. Кондрашов, В.С. Нагорная, И.А. Волков, **Т.П. Дьячкова**, К. М. Борисов // Журнал прикладной химии. – 2018. – Т. 91, №10. – С. 1462-1467.

8. Щегольков, А.В. Синтез и функционализация углеродных нанотрубок для электродов суперконденсаторов / А.В. Щегольков, Е.А. Буракова, **Т.П. Дьячкова**, Н.В. Орлова, Ф.Ф. Комаров, М.С. Липкин // Изв. вузов. Химия и хим. технология. –2020. –Т. 63. –Вып. 7. –С. 74-81.

Профессор кафедры «Техника и технологии
производства нанопроductов»
федерального государственного
бюджетного образовательного
учреждения высшего образования
«Тамбовский государственный
технический университет»
доктор химических наук, профессор

Дьячкова Т.П.



ПОДПИСЬ ЗАВЕРЯЮ
УЧЕНЫЙ СЕКРЕТАРЬ ТГТУ

Г.В. Мозгова
20 21 г.