

ОТЗЫВ

**официального оппонента на диссертацию
Голубиной Елены Владимировны
на соискание ученой степени доктора химических наук
на тему: «Взаимодействие металл-носитель в дизайне гетерогенных
катализаторов на основе d-металлов для реакций с участием водорода и
окисления СО» представленную на соискание ученой степени доктора
химических наук по специальности 1.4.14 – Кинетика и катализ**

Современные представления о катализе рассматривают гетерогенный нанесенный катализатор, включающий в себя частицы металла и носитель как сложную динамическую систему. Общеизвестно, что на ее активность и селективность в конкретном процессе влияют особенности строения активной, как правило наноразмерной, металлсодержащей фазы (валентность металла и наличие оксидов на поверхности или в структуре активной наночастицы, присутствие нескольких металлов, размер каталитически активной частицы и др.), собственно природа и строение носителя, который может выступать и в качестве активного компонента. Существенное влияние на каталитические свойства оказывает тот факт, что как носитель, так и собственно активный компонент взаимодействуют между собой, что может вести не только к стабилизации наночастиц определенного размера, изменению их электронных свойств, но и к образованию специфических активных центров на границе носитель-металл, зачастую ответственных за протекания сложных селективных реакций. Поэтому работы, которые направлены на изучение и целенаправленное использование в различных по своему характерам реакциях (например в реакциях гидрирования и окисления) являются важными как с теоретической, так и практической точки зрения. Выявление влияния на активность и селективность специфических взаимодействия с различными типами носителя позволяет целенаправленно подбирать конкретные сочетания носителя и металла для тех или иных реакций.

Все это подтверждает актуальность работы Голубиной Е.В., направленной на расширение нашего понимания фундаментальных основ взаимодействия носитель-металл (ВМН) в гетерогенных катализаторах, включающих наночастицы переходных металлов, приготовленных традиционными и новыми оригинальными методами (такими как лазерная абляция или пиролиз совместно с биомассой). На основе этих данных появляется возможность контролируемого

формирования каталитически активных центров на основе анализа ВМН. В рамках исследования автор сконцентрировался на трех типах разнородных каталитических процессов – гидродеchlorировании хлорорганических соединений, гидрирования фенилацетилена (ФА) и окисления СО.

Структура и объем работы

Материал диссертации изложен на 262 страницах машинописного текста. Диссертация включает введение, 3 главы, заключение, список сокращений и список литературы. Текст проиллюстрирован 133 рисунками, 17 таблицами. Библиографический список содержит 338 наименований. Текст автореферата полностью отражает содержание диссертационной работы.

Основные научные результаты диссертационной работы Голубиной Е.В. определяющие её новизну, состоят в следующем

1. Определены способы направленного регулирования эффективности катализаторов в реакциях ГДХ, гидрирования ФА и окисления СО путем управления степенью ВМН. Выявлены подходы к модификации ВМН и других физико-химических характеристик за счет варьирования условий синтеза, особенностей взаимного расположения наночастиц металла и носителя, состава функционального покрова поверхности носителя, позволяющие осуществлять направленный дизайн создаваемых катализаторов. Предложенный комплекс подходов и способов направленного регулирования свойств поверхности катализаторов, включающих наночастицы металлов и углеродные/оксидные носители, открывает широкие возможности для управления каталитическими свойствами систем не только в указанных, но и сходных по механизмам процессах.

2. В работе впервые получены данные об особенностях взаимодействия металл (наночастицы d-металлов) - носитель, приготовленных новыми оригинальными методами: (1) нанесение на подложку наночастиц металлов, полученных методом ЛЭД или стабилизированных в коллоидной дисперсии; (2) формирование композитов металл-углерод методом БППУ (3) одностадийный метод ПЦДО; (4) нанесение наночастиц на поверхность детонационного

наноалмаза. Показано, что для ЛЭД образующиеся при синтезе окисленные формы металла (Ni, Pd, NiPd, Au, Pt) восстанавливаются под действием компонентов реакционной смеси в процессе ГДХ ХБ или окисления СО, причем активность получаемых систем нелинейно зависит от степени покрытия поверхности носителя наночастицами металла.

3. Впервые установлена роль взаимодействия металла с носителем для систем Pd-C, Co-Cи PdCo-C, полученных одностадийным методом ППДО, причем установлено что значительная доля наночастиц Pd и CoO покрыты тонкой углеродной оболочкой, которая стабилизирует частицы и не препятствует проявлению каталитических свойств в реакциях с участием водорода.

4. Для металл-углеродных наноконпозиты Fe^2C и Ni^2C со структурой «металлическое ядро – углеродная оболочка» установлено, что на поверхности графеновой оболочки наноконпозитов Me^2C может протекать диссоциативная адсорбция водорода вследствие наличия дефектов в структуре углеродной оболочки и электронного действия металла в подповерхностном слое.

5. Показано, что для гидродегидрохлорирования хлорированных органических соединений (ХБ, 1,3,5-трихлорбензол, гексахлорбензол, 2,4,8-трихлордигбензофуран) и в гидрировании ФА высокая активность нанесенных палладий- и никельсодержащих катализаторов на наноалмазе обусловлена присутствием металла в окисленном состоянии вследствие координирования с кислородсодержащими функциональными группами поверхности носителя. Дополнительное увеличение селективности в гидрировании ФА достигается за счет покрытия поверхности Ni слоем ZnO.

6. Показано, что для нанесенных на Al_2O_3 и ZrO_2 Ni- и Pd-содержащих катализаторах, приготовленных традиционными методами пропитки и осаждения, возможно регулирование активности и селективности за счет регулирования степени взаимодействия с носителем Так, для катализаторов Pd- ZrO_2 при нанесении металла осаждением $Pd(OH)_2$ образуются сильно связанные формы $Pd_xZr_yO_z$ однородного состава, обладающие высокой гидрирующей способностью. Показано, что для носителя на основе оксида алюминия модификация поверхности дополнительным слоем гетерополикислот существенно увеличивает каталитическую активность систем за счет снижения

взаимодействия с оксидом и увеличения доли новых активных центров при взаимодействии с продуктами разложения гетерополиксилот.

По материалам диссертации опубликовано 32 печатные работы, в том числе 31 статья (общим объемом 33.96 печатных листов) в рецензируемых научных изданиях, индексируемых международными базами данных (Web of Science, Scopus, RSCI) и рекомендованных для защиты в диссертационном совете МГУ по специальности 1.4.14 «Кинетика и катализ», и 1 патент РФ на изобретение.

Диссертационная работа, несомненно, представляет собой завершённую научно-квалификационную работу, однако имеется ряд замечаний и дополнений, касающихся некоторых аспектов интерпретации результатов работы:

1. На рисунке б) представлены данные по термовосстановлению прокаленных при 300° С катализаторов с разным содержанием, при описании которого автор указывает, что в катализаторе присутствует две формы никеля. Есть ли какое-то объяснение, почему при росте содержания никеля не увеличивается доля формы α -NiO, а образуется другая форма? Есть ли влияние другой формы на дегидрохлорирование? Не взаимодействует ли частично не восстановленный никель с хлористым водородом?

2. Возникает ряд вопросов по катализаторам, полученным с использованием гетерополиксилот. Каковы особенности распределения ГПС на поверхности оксида алюминия – в виде отдельных частиц или равномерно в порах? Проводилось ли автором сравнение активности катализаторов в пересчете на 1 моль металла d-группы? Каковы будут результаты такого сравнения с учетом оценки числа поверхностных атомов? Меняется ли размер частиц металла при введении ГПС, и как контакт ГПС – частица влияет на активацию водорода? Как формируемые специфические активные центры влияют на активацию водорода и не может ли она протекать гетеролитически?

3. Автор указывает, что проявление ВМН в образцах, приготовленных методом ЛЭД, создает условия для образования на поверхности пары Ni^0/Ni^{2+} в оптимальном координационном окружении. Что это за окружение? НЕ образуются ли формы в высоком ВМН в процессе реакции? Насколько

стабильны полученные частицы и не происходит ли их укрупнение в процессе реакции? Зависит ли расстояние между частицами от свойств носителя?

4. При использовании биосырья хотелось бы видеть характеристику химического состава опилок березы. Насколько воспроизводимы свойства лигноцеллюлозного образца и его состав и насколько такое изменение повлияет на образование конечного катализатора? Какое количество гетероатомов содержит предшественник и как они влияют (азот, кислород) на активность? Как влияет наличие неорганических примесей (напр. щелочных металлов)?

5. Согласно предположению автора, активация водорода в системах ядро (металл)-оболочка (углерод) происходит с участием углерода. Только ли углеродная оболочка участвует в активации или принципиальное значение для активации водорода имеет граница углерод-металл?

Указанные замечания не умаляют значимости диссертационного исследования. Диссертация отвечает требованиям, установленным Московским государственным университетом имени М.В.Ломоносова к работам подобного рода. Содержание диссертации соответствует специальности 1.4.14 – Кинетика и катализ (по химическим наукам), а именно следующим ее направлениям: «Установление механизма действия катализаторов», «Исследование природы каталитического действия и промежуточных соединений реагентов с катализатором с использованием химических, физических, квантово-химических и других методов исследования», «Поиск и разработка новых катализаторов и каталитических композиций, усовершенствование существующих катализаторов для проведения новых химических реакций, ускорения известных реакций и повышения их селективности», «Научные основы приготовления катализаторов. Строение и физикохимические свойства катализаторов», а также критериям, определенным пп.2.1-2.5 «Положения о присуждении ученых степеней в Московском государственном университете имени М. В. Ломоносова». Работа оформлена согласно требованиям «Положения о совете по защите диссертаций на соискание ученой степени кандидата наук, на соискание ученой степени доктора наук Московского государственного университета имени М. В. Ломоносова».

Таким образом, соискатель Голубина Елена Владимировна заслуживает

присуждения ученой степени доктора химических наук по специальности 1.4.14
– Кинетика и катализ.

Официальный оппонент:

Доктор химических наук,

Директор Федерального государственного бюджетного учреждения науки
Ордена Трудового Красного Знамени Институт нефтехимического синтеза
им. А.В.Топчиева Российской академии наук (ИНХС РАН),
доцент, профессор РАН, член-корреспондент РАН

Максимов Антон Львович



Дата: 14.05.2024

Контактные данные:

тел.: 7(495)955-42-01, e-mail:

Специальность, по которой официальным оппонентом защищена
диссертация: 02.00.13 – Нефтехимия.

Адрес места работы:

119991, ГСП-1, г. Москва, Ленинский проспект, д. 29

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Ордена
Трудового Красного Знамени Институт нефтехимического синтеза им.
А.В.Топчиева Российской академии наук (ИНХС РАН)

Тел.: 7(495)955-42-01; e-mail: director@ips.ac.ru

Подпись Максимова Антона Львовича заверяю.



Ученый секретарь ИНХС РАН

д.х.н., доцент

 /Ю.В.Костина/

