

ОТЗЫВ

на автореферат диссертационной работы Голубиной Елены Владимировны «Взаимодействие металл-носитель в дизайне гетерогенных катализаторов на основе *d*-металлов для реакций с участием водорода и окисления СО», представленной на соискание учёной степени доктора химических наук по специальности 1.4.14 - Кинетика и катализ

Диссертационная работа посвящена фундаментальной проблеме современного гетерогенного катализа, связанной с исследованием влияния типа носителя, его природы и морфологии на формирование активной фазы катализатора, взаимодействие активной фазы с носителем в процессе реакции, нахождение оптимальных условий для достижения максимальной каталитической активности и селективности по целевым продуктам.

Предметом исследования были каталитические системы различной природы:

- Системы, полученные нанесением на поверхность носителя (Al_2O_3 , ВОПГ, Сибунит) наночастиц металлов, заранее приготовленных методом лазерного электродиспергирования (ЛЭД) (Pd, Pt, Ni, Au, NiPd) или стабилизацией в коллоидной дисперсии (Ni).
- Композиты металл-углерод, полученные методами БППУ (Ni, Fe) или ППДО (Pd, Co, PdCo).
- Наночастицы, нанесенные на поверхность наноалмаза пропиткой из раствора солей (Pd, Ni, Au, NiZn) или из коллоидной дисперсии (Au).
- Наночастицы палладия или никеля на оксидных носителях (Al_2O_3 , ZrO_2), в которых активные центры формировали на поверхности готового носителя, либо в ходе совместного синтеза с носителем, в том числе с использованием биотемплатов (древесные опилки, целлюлоза).

Широкое привлечение современных методов физико-химического анализа, таких, как РФЭС, ИКДО $\text{CO}_{\text{адс}}$, ТПВ- H_2 , СЭМ, ПЭМ, XAFS-спектроскопии и др., обеспечило полное и всестороннее изучение этих каталитических систем. Исследование каталитической активности проводилось на примерах трех реакций: гидрохлорирование хлорбензолов, селективное гидрирование фенилацетилена до стирола и окисление СО.

В работе получен большой и ценный научный материал, позволяющий сделать выводы, имеющие важное теоретическое и прикладное значение. В частности, в работе впервые выявлены особенности взаимодействия металл-носитель (ВМН) в составе катализаторов на основе наночастиц *d*-металлов, 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 ППДО; (4) нанесение наночастиц на поверхность детонационного наноалмаза. 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 физикохимических характеристик за счет варьирования условий синтеза, особенностей взаимного расположения наночастиц металла и носителя, состава функционального покрова поверхности носителя, позволяющие осуществлять направленный дизайн высокоэффективных

каталитических систем. В работе получены новые сведения о проявлении ВМН в каталитических системах, синтезированных на основе заранее сформированных индивидуальных наночастиц металлов.

Несмотря на очевидные и неоспоримые достоинства диссертационной работы, в ней имеется ряд недостатков, вытекающих из неточности или излишней широты формулировок.

Формулировка научной новизны, на мой взгляд, грешит неточностью: «*Научная новизна работы обусловлена комплексом подходов к направленному формированию и регулированию свойств каталитически активных центров за счет варьирования ВМН*». Как может научная новизна быть обусловлена комплексом подходов? Она или есть, или ее нет. Как может варьироваться взаимодействие металл-носитель? Возможно, имеется ввиду сила взаимодействия? Тогда она должна характеризоваться энергетическими величинами (например, Дж или эВ).

Глава 1. Из текста автореферата непонятно, как в работе выявляли возможность изменения степени ВМН (*количественная характеристика!*) за счет добавления модификатора (ГПС), или второго активного металла. Между тем, это является ключевым моментом исследования, поскольку варьирование ВМН подразумевает количественные характеристики. Возможно, они даны в основном тексте диссертации, но для понимания результатов следовало бы привести их также и в автореферате.

Глава 2 посвящена определению путей и способов формирования активных центров в Ni- и Pd-содержащих каталитических системах на оксидных носителях, в первую очередь за счет изменения степени ВМН. «*Методом ТПВ-Н₂, весьма информативным для таких целей, показано, что температура максимальной скорости восстановления Ni²⁺ зависит от степени ВМН.*» Далее: «*В образцах, прокаленных при 400°C и выше, проявляется сильное ВМН (появление никель-алюминиевой шпинели)*». Как сильное ВМН можно выразить количественно, чтобы иметь возможность сравнить с другими системами? Далее, «*Сравнение Ni/Al₂O₃ катализаторов, характеризующихся различной степенью ВМН, позволило выявить активность различных форм Ni²⁺ в реакции ГДХ ХБ.*» Здесь также различие в величинах ВМН следовало бы привести в эВ для адекватного сравнения. Однако автор ограничивается качественным сравнением косвенных параметров. Варьирование степени ВМН в Ni и Pd- катализаторах на Al₂O₃ и спектры РФЭС также не дают возможности сравнительного анализа ВМН.

В разделе 2.3, посвященном ВМН в системах на основе ZrO₂ отмечается, что «*в зависимости от условий проведения реакции и целевого продукта возможен целенаправленный синтез наиболее эффективного катализатора, в котором оптимизированы размер частиц палладия, степень ВМН и состав смешанных оксидов в местах контакта металла с носителем*». Как количественно меняется степень ВМН?

Эти же неточности отражены в некоторых выводах. Например, **вывод 5** содержит фразу «*Установлено, что тип ВМН в Ni/НА можно варьировать в ходе приготовления*». Как меняется **ТИП** ВМН? Сказано лишь о том, что изменение отношения Ni:Zn меняет селективность. Это не изменение *типа взаимодействия металл-носитель*.

Аналогичную по смыслу формулировку мы встречаем в **выводе 7**: «*Модифицирование поверхности Al₂O₃ слоем ГПС типа Кеггина на основе Мо и/или*

W позволяет регулировать силу ВМН и каталитические свойства Ni- и Pd-содержащих катализаторов в ГДХ хлорбензолов (ХБ и 1,3,5-ТХБ) и гидрировании ФА. В образцах, модифицированных ГПС, **меняется тип ВМН**: снижается доля Pd или Ni, взаимодействующего с Al_2O_3 , но вследствие взаимодействия нанесенного металла с продуктами частичного разложения ГПС образуются новые активные центры, что приводит к повышению каталитической активности». Надо было бы сначала классифицировать ВМН по типу и показать, как и от каких параметров это взаимодействие меняется.

Указанные недостатки несколько не уменьшают ценность и научную значимость диссертационного исследования, перечисленные замечания носят дискуссионный и рекомендательный характер для продолжения и развития работы в данном направлении. Таким образом, можно утверждать, что с поставленной задачей диссертант успешно справился.

В целом, на основании вышеизложенного, считаю, что диссертация Голубиной Елены Владимировны представляет законченное научное исследование, содержание работы (по своей актуальности, научной новизне, объему и практической значимости полученных результатов) **соответствует критериям, определенным пп. 2.1-2.5 «Положения о присуждении ученых степеней в Московском государственном университете имени М.В. Ломоносова»**, а автор заслуживает присуждения искомой степени доктора химических наук по специальности 1.4.14 – «Кинетика и катализ».

Зав. лабораторией катализа
переходными металлами и их соединениями

доктор химических наук

В.М. КОГАН

**Коган Виктор Миронович, д.х.н., г.н.с., зав. лабораторией катализа
переходными металлами и их соединениями
Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского РАН
Телефон: +7 499 137 67 39;
E-mail: vmk@ioc.ac.ru**

Подпись Виктора Мироновича Когана удостоверяю

Учел

РАН

К.Х.К.

И.К. КОРШЕВЕЦ

26 апреля 2024 г.