

ОТЗЫВ

на автореферат диссертации Голубиной Елены Владимировны на тему
«Взаимодействие металл-носитель в дизайне гетерогенных катализаторов на основе
d-металлов для реакций с участием водорода и окисления СО», представленной
на соискание ученой степени доктора химических наук по специальности

1.4.14 -Кинетика и катализ

В диссертационной работе Голубиной Елены Владимировны рассматривается роль и природа взаимодействия металл-носитель (ВМН), как фундаментального и контролируемого, регулируемого фактора, определяющего активность, селективность, стабильность в работе гетерогенных катализаторов с наночастицами благородных металлов и их композиций, нанесенных на оксидный и углеродный носитель традиционными и/или оригинальными методами. Новыми методами были лазерное электродиспергирование (ЛЭД), бесконтактная плавка металла в присутствии углеводорода (БППУ), пиролиз пропитанных солями металлов древесных опилок (ППДО).

Катализаторы испытывались в реакциях с участием водорода, а именно, гидродехлорирования (ГДХ) хлорбензолов и трихлордibenзофурана, гидрирования фенилацетилена до стирола, а также окисления СО в проточном и периодического действия реакторе.

Автор в своем большом экспериментальном исследовании показывает какое влияние на каталитический процесс оказывает степень ВМН, определяемая с использованием комплекса современных методов зондирования поверхности – РФЭС, ИКДО СОадс, ТПВ-Н₂, СЭМ, ПЭМ, XAFS-спектроскопия. Управление степенью ВМН варьированием состава и условий синтеза для получения «правильного» носителя, размера и расположения наночастиц, т.е. дизайна катализатора (модно, не всегда конкретно) дает решение главной задачи – получить эффективный нанесенный катализатор для выбранной реакции.

Актуальность подхода и его реализация с использованием большого объема экспериментальных данных не вызывает сомнений, поскольку автор разработала новые общие принципы прогнозирования активных центров нанесенных катализаторов для важных процессов с учетом границы раздела фаз металл (НЧ)-носитель.

Задачи исследования детализируют возможности управления ВМН с ответами на давно известные вопросы о носителе, природе активного компонента, его количестве, способе нанесения, наличии второго металла или модификатора, термообработках.

В работе хорошо обозначена методология, в которой выделим два новых подхода (п. 3, 4 на стр.7): создание НЧ на носителе и введение НЧ из коллоидов и композиты металл-углерод типа «ядро-оболочка». Последним уделено особое внимание.

В соответствии с методологией научная новизна диссертации связана с 4-мя оригинальными методами получения НЧ на носителе. К сожалению, выявленные способы управления степенью ВМН (дизайном катализатора) автор в автореферате не конкретизирует, как и проявления ВМН в каталитических системах с коллоидными НЧ.

Теоретическая и практическая значимость работы очень высокая. Улучшены свойства испытанных катализаторов всех трех реакций (оптимизирована таинственная степень ВМН), показано, что тип ВМН можно изменить для Ni и Pd на наноалмазе (НА).

Шесть выносимых на защиту положений соответствуют семи выводам работы, в которых есть уточнения, например целесообразность выбора оптимальных температур прокаливания и восстановления Ni и Pd в системах носителями Al_2O_3 и ZrO_2 (вывод 6), важных для стехиометрии шпинельных форм, участвующих в реакциях ГДХ хлорбензолов. Три первых вывода начинаются со слова «впервые», 2^й и 3^й выводы для углеродных композитов.

Результаты диссертации были представлены на международных конференциях высокого уровня, отражены в статьях в высокорейтинговых журналах баз данных Scopus, WoS, рекомендуемых для защиты в МГУ по специальности 1.4.14 - Кинетика и катализ. Имеется 1 патент. Степень достоверности результатов высокая, учитывая вышесказанное.

По автореферату замечаний нет, но имеются следующие уточнения и вопросы.

1. Стр 27. Оксиды PtOx вряд ли могут образоваться с участием носителя Al_2O_3 за счет ВМН. Непонятна подпись рис.12А «температурная зависимость конверсии CO от времени? Это повторные опыты с непрерывной подачей CO?
2. Стр.28. Что имеется в виду под «степенью контакта между частицами», изменение (какое?) которой способствует восстановлению платины?
3. Введение на оксидную подложку «готовых» наночастиц металлов в системах с Ni, Pd, Pt, NiPd, NiAu бесспорно новый подход в приготовлении нанесенных катализаторов, однако вопрос стабильности таких систем и унос активной фазы в ходе катализа в тексте автореферата не обозначен. Тот же вопрос остается для композитов с углеродной оболочкой M@C, где есть и открытый (вне ядра) металл.

Современный уровень исследований, значимость частных и общих результатов диссертационной работы Голубиной Елены Владимировны, имеющих фундаментальный и прикладной характер, поскольку они ориентированы на каталитическую химию

экологической направленности, а также солидный список трудов дают основание сделать следующее заключение.

Диссертация Голубиной Елены Владимировны по своей актуальности, научной новизне, объему, практической значимости полученных результатов соответствует критериям, определенным п.п. 2.1-2.5 «Положения о присуждении ученых степеней в Московском государственном университете имени М.В.Ломоносова, а её автор, Голубина Е.В. достойна присуждения ученой степени доктора химических наук по специальности 1.4.14 - Кинетика и катализ.

Михаленко Ирина Ивановна

доктор химических наук, профессор,

117513, Москва, ул. Академика Бакулева, д.8, кв.53,

Тел. +7-495-9550896, раб. 8 495 9550896

mikhalenko_ii@pfur.ru

ФГАОУ ВО Российский университет дружбы народов имени Патриса Лумумбы (РУДН),
117198, Москва, ул. Миклухо-Маклая, д.6, профессор кафедры физической и коллоидной химии Факультета физико-математических и естественных наук.

Дата 13.05.2024

Подпись 

Подпись проф. И.И. Михаленко. заверяю

Ученый секретарь Ученого совета РУДН, проф.


К. П. Курылев







