

ОТЗЫВ

официального оппонента профессора, д.х.н. **Сульмана Михаила Геннадьевича**
на диссертацию **Голубиной Елены Владимировны**

"Взаимодействие металл-носитель в дизайне гетерогенных катализаторов на основе d-металлов для реакций с участием водорода и окисления CO",
представленной на соискание ученой степени доктора химических наук по специальности 1.4.14 – Кинетика и катализ

Создание современных каталитических систем является важной научной и технической задачей, включающей необходимость всестороннего практического изучения взаимодействия металл – носитель (ВМН). На текущем этапе развития кинетики и катализа вопросам изучения ВМН посвящено достаточно большое количество работ, однако, многие аспекты ВМН остаются недостаточно исследованными, и требуют дополнительного изучения.

Диссертационное исследование Голубиной Елены Владимировны является актуальным, соответствует современным тенденциям в области кинетики и катализа и заключается выявлении фундаментальных основ ВМН в гетерогенных катализаторах, включающих наночастицы переходных металлов, приготовленных традиционными и новыми оригинальными методами, и контролируемом формировании каталитически активных центров на основе анализа ВМН. Для выполнения поставленной в работе цели были успешно решены задачи аналитического, теоретического и прикладного характеров: оптимизированы свойства катализатора варьированием ВМН за счет изменения свойств носителя, выявлены методы регулирования условий синтеза катализатора с целью направленного изменения ВМН, определены методы управления степенью взаимодействия каталитически активного металла с носителем путем модификации состава катализатора, выявлены способы создания новых активных центров на основе дефектной углеродной оболочки, контактирующей с наночастицей металла.

Научная новизна выполненного исследования заключается в определении особенностей ВМН в составе катализаторов на основе наночастиц d-металлов, приготовленных новыми оригинальными методами: (1) нанесением на подложку наночастиц металлов, полученных методом лазерного электродиспергирования или стабилизированных в коллоидной дисперсии; (2) формирование композитов металл-углерод методом бесконтактной плавки в присутствии паров углеводорода (3) одностадийным методом пиролиза пропитанных солями металлов древесных опилок; (4) нанесением наночастиц на поверхность детонационного наноалмаза. В работе также получены новые сведения о проявлении ВМН в каталитических системах, синтезированных на основе заранее сформированных индивидуальных наночастиц металлов.

Практическая значимость работы заключается в возможности использования полученных результатов для создания современных технологий гидродегидрохлорирования, гидрирования и конверсии монооксида углерода. В качестве теоретической значимости можно отметить важность полученных закономерностей взаимодействия металл-носитель для развития теоретических основ направленного дизайна нанесенных гетерогенных катализаторов на основе d-металлов.

Работа построена традиционным образом, состоит из введения, трех глав, выводов, списка литературы. Текст изложен на 262 страницах, включает 133 рисунков и 17 таблиц, список литературы содержит 338 наименования использованных источников.

Во введении дана постановка проблемы, определена цель, сформулированы задачи исследования, приведена краткая характеристика работы.

В главе «Обзор литературы» приведен анализ источников информации по рассматриваемой проблеме. Проведенный обзор литературы доказывает значимость определения взаимосвязи металл-носитель как для существующих, так и для новых, создаваемых катализаторов.

Во второй главе «Взаимодействие металл-носитель в каталитических системах на основе Ni, Pd и Pt на оксидных носителях» проведено детальное обсуждение путей

и способов формирования активных центров в Ni- и Pd-содержащих каталитических системах на оксидах для катализаторов Ni/Al₂O₃, Pd/Al₂O₃ и Pd/ZrO₂. Эффективным способом изменения степени ВМН в Ni/Al₂O₃ оказалось модифицирование поверхности Al₂O₃ слоем гетерополисоединений: 6 масс.% H₈[Si(W₂O₇)₆] 20 масс. % K₄[SiMo₆W₆O₄₀] или K₄[SiW₁₂O₄₀]. Методами ПЭМ, СЭМ-ЭДА и РФА установлено равномерное распределение модификатора и наночастиц Ni по поверхности всех катализаторов. В работе впервые выявлены особенности ВМН в катализаторах, включающих наночастицы Pd, Ni, Au, Pt, NiPd нанесенные на оксидные и углеродные носители методом лазерного энергодиспергирования. Методами РФЭС и ИКДО CO_{адс} установлено, что даже при нанесении заранее сформированных металлических наночастиц имеет место ВМН. В результате на поверхности появляются окисленные формы металла. Показано, что совместное действие ВМН и варьирования плотности покрытия носителя наночастицами позволяет регулировать каталитические свойства.

В главе 3 «ВМН в системах металл-углерод» содержатся основные результаты изучения каталитических свойств в системе металл-углерод. Диссертантом синтезированы биоморфные композиты Pd-C, Co-C и PdCo-C одностадийным методом пиролиза пропитанных солями металла древесных опилок. Полученные композиты Pd-C включают углеродный материал низкой степени активации и наночастицы Pd⁰ в узком размерном диапазоне, наименьший размер которых (менее 4 нм) формируется при использовании древесных опилок без предварительной обработки, а гидротермальная обработка опилок способствует образованию более крупных частиц (6-8 нм). В работе впервые обнаружена высокая активность биоморфного Co-C композита, что связано с присутствием CoO с малой примесью Co⁰ и подтверждается наличием намагниченности для Co-C. Образцы сравнения Co@C, полученный методом БППУ и содержащий преимущественно Co⁰, и Co/УНТ, содержащий Co₂O₃, проявляют низкую активность в гидродеchlorировании хлорбензола. Экспериментально показано, что в отличие от Ni@C и Fe@C, углеродный аналог оболочки нанокompозитов (фуллерен) не проявляет каталитических свойств в гидрировании фенилацетилена, т.е. активация углеродного

слоя происходит с участием металлической подложки. Квантово-химический расчет энергии адсорбции H_2 на поверхности системы из 1-3 графеновых слоев, нанесенных на Fe или Ni, продемонстрировал возможность диссоциативной адсорбции H_2 , но только на дефектной поверхности графена.

В работе показано, что в случае нанесенных катализаторов на основе детонационного наноалмаза ключевым фактором для варьирования эффективности является координирование соли металла функциональными группами носителя. Автором предложены способы регулирования доли координированного металла, и показано изменение селективности гидрирования фенилацетилена в зависимости от типа ВМН. Установлено, что дополнительно повысить эффективность Ni/наноалмаз катализаторов в гидрировании фенилацетилена можно модифицированием добавками ZnO. Наиболее эффективным оказался катализатор NiZn/наноалмаз с соотношением Ni:Zn = 1:1. В присутствии NiZn/наноалмаз селективность по стиролу превышает показатели для Ni/наноалмаз во всем исследованном температурном интервале (50-300°C). Методами ТПВ- H_2 и EXAFS спектроскопии показано, доля Ni^0 в образцах зависит от соотношения Ni:Zn. В образце NiZn/наноалмаз (Ni:Zn = 1:1) в результате обработки водородом при 400°C за 4 ч происходит практически полное восстановление NiO до Ni^0 , тогда как при большем содержании ZnO полного восстановления никеля не происходит. Повышение селективности образования стирола при Ni:Zn = 1:1 вызвано эффектом ВМН и изменением адсорбционных свойств активного центра по отношению к стиролу.

В выводах подчеркнута новизна и практическая значимость диссертационного исследования. Основные научные положения работы докладывались на международных и всероссийских съездах, симпозиумах и конференциях. По результатам исследований опубликовано 32 печатные работы, в том числе 31 статья в журналах, включенных в международные базы данных, и в изданиях из перечня, рекомендованного ученым советом Московского государственного университета имени М.В. Ломоносова. Содержание опубликованных работ в полной мере отражает

сущность проведенных исследований, а результаты проделанной работы отражены в автореферате.

По работе имеется ряд вопросов и замечаний.

Вопросы по содержанию диссертации и автореферата:

1) Рассматривал ли автор исследования возможность использования дополнительного слоя нерастворимых хлоридов металлов (в том числе хлорида серебра) для модификации поверхности и стабилизации активности исследуемых катализаторов? Ведь продукты гидродехлорирования, в том числе хлороводород, оказывают сильное дезактивирующее влияние.

2) На странице 171 диссертации автор отмечает «... удаление части компонентов древесины ведет к снижению дисперсности образующихся частиц палладия ...» в связи с чем хотелось более детального обсуждения механизма этого влияния.

3) По результатам проделанной большой и значимой работы вполне возможно было бы выразить влияние металл-носитель в виде математической модели и определить влияние параметров на активность и стабильность катализаторов.

4) Как автор диссертационного исследования видит возможность распространения полученных результатов на катализаторы с другими металлами?

5) Было бы уместно включить в текст работы отдельные выводы по главам.

Текст диссертации хорошо проработан и содержит минимальное количество орфографических, стилистических ошибок:

1. Стр.4 диссертации « CCl_4 » - не указан нижний индекс;
2. Стр. 8 диссертации «Показана высокая эффективность возможность катализаторов» - лишнее слово;
3. Стр. 26 диссертации «было близко к оптимальному, что обеспечивалось оптимальным соотношением атомов» - стилистическая ошибка
4. Стр. 28 диссертации «образуется тонкий слой тонкий слой PdO» повторение;

5. Стр. 48 диссертации «Стабильность работы в ГДХ является важной характеристикой хорошего.» - незаконченное предложение.

Указанные вопросы и замечания носят дискуссионный характер, не затрагивают существа работы и основных выводов. Диссертация Голубиной Елены Владимировны является законченной научно-квалификационной работой, а задачи, связанные с проблемой выявления влияния металл-носитель для различных каталитических систем, которые были решены в ходе проведенного исследования, несомненно, имеют важное значение для развития кинетики и катализа.

Диссертация Голубиной Елены Владимировны «Взаимодействие металл-носитель в дизайне гетерогенных катализаторов на основе d-металлов для реакций с участием водорода и окисления CO» отвечает требованиям, установленным Московским государственным университетом имени М.В. Ломоносова. 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, и оформлена согласно приложениям № 5, 6 Положения о диссертационном совете 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» (по химическим наукам).

Официальный оппонент:

доктор химических наук, профессор

профессор, заведующий кафедрой биотехнологии, химии и стандартизации Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Тверской государственный технический университет», Химико-технологический факультет

Сульман Михаил Геннадьевич

Дата: 17.04.2024

Контактные данные: Тел.: + 7(4822)789317, e-mail: si

Специальность, по которой официальным оппонентом защищена диссертация:
02.00.04 – «Физическая химия»

Адрес места работы: 170026, г. Тверь, наб. А. Никитина, д. 22; ФГБОУ ВО «Тверской государственный технический университет», Химико-технологический факультет.
Тел.: + 7(4822)789317, e-mail: su

Подпись Сульмана М.Г. заверяю: Ученый секретарь Ученого совета Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Тверской государственный технический университет»

_____ д.т.н., проф. Болотов А.Н.