

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

Понимание фундаментальных основ процессов, происходящих на границе металл-носитель (М-Н), позволяет установить основные тенденции и методологию для управления степенью и природой взаимодействия, что чрезвычайно важно для разработки новых гетерогенных катализаторов с заданными свойствами на основе наночастиц металлов. Особенно важно понимание природы взаимодействия М-Н и подбор способов для направленного регулирования свойств гетерогенных катализаторов для систем, приготовленных новыми оригинальными методами, такими как лазерное электродиспергирование, бесконтактная плавка металла в присутствии углеводорода, пиролиз пропитанных солями металла древесных опилок. Особенности взаимодействия М-Н в таких системах мало изучены и нуждаются в системном анализе и обобщении. В этой связи представленная диссертационная работа Голубиной Е.В. является **актуальной и своевременной**, поскольку направлена на решение как фундаментальных, так и важных прикладных задач, связанных процессами гидродехлорирования хлоралканов, парциального гидрирования алкинов и окисления СО.

Цель работы Голубиной Е.В. состояла в выявлении фундаментальных основ взаимодействия М-Н в гетерогенных катализаторах, включающих наночастицы переходных металлов. Приготовление каталитических систем осуществлялось как традиционными, так и новыми оригинальными методами. Важно отметить, что формирование каталитически активных центров всесторонне контролировалось при помощи совокупности современных инструментальных методов.

При решении конкретных задач управления эффективностью нанесенных гетерогенных катализаторов автором оправданно использованы многофакторные подходы, касающиеся взаимодействия М-Н, а именно:

- оптимизация свойств катализатора за счет изменения свойств носителя: термическая и/или химическая обработка носителя для регулирования размера наночастиц при синтезе катализаторов;

- выбор носителя, обладающего проводящими или непроводящими свойствами, с целью регулирования электронного состояния нанесенного компонента (на примере ЛЭД катализаторов);

- варьирование количества функциональных групп поверхности носителя, способных координировать катион металла, для изменения ВМН с целью контроля соотношения  $Ni^0/Ni^{2+}$  на стадии приготовления (на примере катализаторов на наноалмазе);

- нанесение наночастиц металлов, сформированных без контакта с поверхностью носителя, и варьирование степени покрытия поверхности носителя такими частицами (на примере ЛЭД катализаторов);

- одновременное формирование наночастиц металла и носителя, приводящее к изменению типа ВМН по сравнению с традиционными методами (на примере катализаторов Pd-ZrO<sub>2</sub> и композитов металл-углерод, синтезированных методами БППУ и ППДО);

- варьирование условий термических окислительной и восстановительной обработок катализатора с целью управления типом связывания активного компонента с носителем (на примере изменения доли нестехиометрических шпинельных форм в катализаторах Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>);

- введение в состав активного центра второго металла с целью модифицирования гидрирующей способности или изменения адсорбционных характеристик активных центров, образованных вследствие взаимодействия М-Н (на примере NiPd ЛЭД катализаторов, композитов PdCo-C, приготовленных методом ППДО, и NiZn/НА);

- создание новых активных центров на основе дефектной углеродной оболочки, контактирующей с наночастицей металла (на примере композитов металл-углерод, синтезированных методами БППУ и ППДО).

Диссертация Голубиной Е.В. построена в традиционном стиле. 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. Диссертация состоит из введения, обзора литературы, экспериментальной части, обсуждения полученных результатов, заключения, основных выводов и результатов, списка литературы. Во введении обоснована актуальность темы, сформулированы цель и основные задачи работы. **Выносимые на защиту автором положения в полной мере отражают основное содержание работы, отвечают критериям научной новизны и свидетельствуют о значительном личном вкладе автора.** Большой объём экспериментальных данных, на которых основаны данные положения, а также корректная интерпретация полученных результатов с помощью совокупности современных физико-химических методов анализа позволяют сделать вывод об их **достоверности.**

В обзоре литературы приведены основные факторы, определяющие активность и селективность катализаторов для данного круга реакций, проведен сравнительный анализ активности и селективности катализаторов на основе различных классов носителей. Собранный автором объем литературных данных весьма обширен и в полной мере обосновывает необходимость систематических исследований, посвященных сравнительному анализу активности и селективности известных катализаторов, в которых тем не менее не делался акцент на природе взаимодействия М-Н. В силу своей аналитичности литературный обзор гармонично связан с остальными разделами работы, а вытекающие из него цели и задачи выглядят логически оправданными и обоснованными. Этот раздел, как, впрочем, и вся работа, написан хорошим живым литературным языком и представляет самостоятельную ценность, например, в качестве научного обзора для периодического издания, а также учебного или методического пособия.

В экспериментальной части подробно описаны методы синтеза гетерогенных катализаторов. Приведены физико-химические методы исследования характеристик синтезированных материалов, методики проведения каталитических экспериментов

и анализа продуктов реакции. Автором продемонстрированы творческий подход и умелое применение указанных инструментальных методов к весьма сложным с точки зрения методики объектам исследования. Их сочетание с обширным кругом синтетических приемов свидетельствуют о глубоком понимании изучаемых процессов и явлений. Высокий научный и методический уровень проведенного исследования не оставляет сомнений в его **достоверности**.

К основным **научным достижениям** автора можно отнести следующее:

- впервые выявлено взаимодействие М-Н в катализаторах, полученных осаждением на носитель наночастиц металлов (Ni, Pd, NiPd, Au, Pt) методом ЛЭД. Окисленные формы металла восстанавливаются под действием компонентов реакционной смеси в процессе ГДХ ХБ или окисления СО. Впервые установлено, что каталитическая активность ЛЭД систем нелинейно зависит от степени покрытия поверхности носителя наночастицами металла;

- впервые синтезированы биоморфные композиты Pd-C, Co-C и PdCo-C одностадийным методом ППДО и продемонстрирована роль взаимодействия М-Н в этих системах. Композиты Pd-C включают углеродный материал низкой степени активации и наночастицы Pd<sup>0</sup> в узком размерном диапазоне. Интересно, что наименьший размер (менее 4 нм) формируется при использовании древесных опилок без предварительной обработки. Гидротермальная обработка опилок способствует образованию более крупных частиц (6-8 нм);

- впервые установлено, что металл-углеродные нанокompозиты Fe@C и Ni@C со структурой «металлическое ядро – углеродная оболочка» проявляют каталитическую активность в ГДХ хлорбензола и гидрировании ФА. Показано, что на поверхности графеновой оболочки нанокompозитов Me@C может протекать диссоциативная адсорбция водорода вследствие наличия дефектов в структуре углеродной оболочки и электронного действия металла в подповерхностном слое;

- установлены закономерности взаимодействия М-Н в Ni- и Pd-содержащих катализаторах на Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и ZrO<sub>2</sub>, приготовленных традиционными методами пропитки и осаждения, за счет изменения условий синтеза. Прокаливание при температурах 400°C и выше в ходе синтеза Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> приводит к полному связыванию никеля с носителем в виде нестехиометрических шпинельных форм. Оптимальное сочетание

температур прокаливания (300°C) и восстановления (450°C) обеспечивает получение катализаторов, проявляющих наибольшую эффективность в ГДХ ХБ. В катализаторах Pd-ZrO<sub>2</sub> при нанесении металла осаждением Pd(OH)<sub>2</sub> образуются сильно связанные формы Pd<sub>x</sub>Zr<sub>y</sub>O<sub>z</sub> однородного состава, обладающие высокой гидрирующей способностью.

С помощью совокупности физико-химических методов охарактеризован генезис сложных гибридных композиций каталитических систем, показана взаимосвязь их структуры и каталитических свойств. Систематические исследования в этой области могут существенно повлиять на развитие и совершенствование технологий ряда гетерогенно-каталитических процессов.

Таким образом представленная диссертационная работа представляет значительный вклад в методологию формирования и совершенствования гетерогенных каталитических систем. В ней предложен комплекс подходов и способов направленного регулирования свойств поверхности катализаторов, включающих наночастицы металлов и углеродные/оксидные носители, для реакций гидродеchlorирования, селективного гидрирования и окисления СО, в том числе с привлечением оригинальных методик приготовления катализаторов для решения проблемы управления эффективностью нанесенных гетерогенных катализаторов в реакциях ГДХ, гидрирования ФА и окисления СО.

Основные результаты работы представлены в 32 печатных работах, в том числе 31 статье 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 патенте РФ на изобретение. Материалы работы широко обсуждены на престижных научных форумах.

**Текст автореферата полностью соответствует материалу диссертации.**

По работе имеются следующие **вопросы и пожелания:**

1. Проводились ли структурные исследования катализаторов после опытов? Как изменялись общие количественные характеристики содержания металлов на поверхности и в объеме при различных способах их приготовления? В какой степени

изменяется дисперсность частиц, происходит ли их агрегация, миграция по поверхности носителя?

2. На мой взгляд, имеются определенные неточности в формулировке научной новизны: «Научная новизна работы обусловлена комплексом подходов к направленному формированию и регулированию свойств каталитически активных центров за счет варьирования ВМН». Полагаю, научная новизна не может быть обусловлена комплексом подходов. Как количественно может быть оценено варьирование взаимодействия металл–носитель? Или это качественная характеристика? Это же пожелание также относится, в частности, к тезису (глава 1) о том, что в работе выявлялась возможность изменения степени взаимодействия М-Н за счет добавления модификатора (ГПС) или второго активного компонента.

3. Представляет интерес РФЭС-исследование никелевых и палладиевых катализаторов. Не очень, однако, понятны причины более инертного поведения при восстановлении водородом биметаллических систем по сравнению с монометаллическими аналогами. Происходит ли взаимный обмен никеля и палладия внутри наноразмерных частиц? Почему не рассматривается возможность образования Pd в степени окисления 1?

4. Как проводились испытания активности катализаторов? В каком режиме они проходили - при кинетическом контроле или в диффузионной области. Проводились ли специальные эксперименты, подтверждающие режимы протекания реакций? В качестве общего пожелания, хотелось бы предложить автору впредь обращать большее внимание на кинетику изучаемых процессов, включая контроль за всеми компонентами изучаемых систем.

5. Интересным представляется исследование катализаторов, в которых наночастицы металлов покрыты углеродной оболочкой. Получены оригинальные результаты с использованием изотопов водорода, на основании которых автор делает вывод о возможности его активации на поверхности углерода. Этот вывод базируется на обнаружении моно-дейтерированного стирола при гидрировании ФА. Полагаю, что объяснение этого, безусловно, интересного наблюдения может быть связано и с иными причинами, например, с различной проницаемостью изотопов через углеродную «мембрану» и их активации на поверхности активного компонента.

Нельзя также исключить возможность образования молекул Н-D уже на стадии электролиза  $D_2O$ , так как в тяжелой воде всегда содержится  $H_2O$ , а водородный обмен в воде – фундаментальное явление. Было бы полезно провести сравнительное гидрирование ФА не только смесью  $H_2+D_2$ , но полученным «чистым»  $D_2O$ , определяя наличие или отсутствие кинетического изотопного эффекта. Важная информация могла бы быть получена при анализе стерео-направленности этого процесса.

Отмеченные выше недостатки, носящие, скорее, характер пожеланий, несколько не снижают общего благоприятного впечатления от представленной работы. Она выполнена на высоком теоретическом и экспериментальном уровне, свидетельствует о глубоком понимании автором механизмов формирования катализаторов, их применения и характеризует ее как высококвалифицированного и творчески мыслящего специалиста.

Диссертация «Взаимодействие металл-носитель в дизайне гетерогенных катализаторов на основе d-металлов для реакций с участием водорода и окисления СО» Голубиной Елены Владимировны отвечает требованиям, установленным Московским государственным университетом имени М.В. Ломоносова к работам подобного рода. Содержание диссертации соответствует паспорту 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 физико-химические свойства катализаторов», а также критериям, определенным пп. 2.1-2.5 Положения о присуждении ученых степеней в Московском государственном университете имени М.В. Ломоносова, а также 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, профессор,

заведующий кафедрой физической химии им. Я.К. Сыркина Института тонких химических технологий им. М.В. Ломоносова Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «МИРЭА - Российский технологический университет»

*ЛЛ*

**Флид Виталий Рафаилович**

Дата: 20.05.2024 г.

Контактные данные: Тел.: +7 \_\_\_\_\_ }; e-mail: [vlid@mirea.ru](mailto:vlid@mirea.ru)

Специальность, по которой официальным оппонентом защищена диссертация: 05.17.04 – «Технология продуктов тяжелого (основного) органического синтеза».

Адрес места работы: 119454, ЦФО, г. Москва, проспект Вернадского, д. 78;

Рабочий тел.: +7 495 246-05-55 доб. 730; рабочий e-mail: [flid@mirea.ru](mailto:flid@mirea.ru)

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «МИРЭА - Российский технологический университет», Институт тонких химических технологий им. М.В. Ломоносова.

Подпись сотрудника Института тонких химических технологий им. М.В. Ломоносова ФГБОУ ВО «МИРЭА - Российский технологический университет» Флида В.Р. удостоверяю:



**Первый проректор РТУ МИРЭА**

**Александр Иванович**

