

Отзыв

На автореферат диссертации Голубиной Е.В. «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 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. Роль эффектов взаимодействия металл-носитель (ВМН) продемонстрирована на каталитических системах различной природы, содержащих наночастицы широкого ряда металлов Pd, Pt, Ni, Au, Co, Fe, нанесенных на оксидные (Al_2O_3 , ZrO_2), углеродные (высоко ориентированный пиролитический графит, детонационный наноалмаз) подложки и биоморфные композиты.

Научная новизна работы обусловлена комплексом подходов к направленному формированию и регулированию свойств каталитически активных центров за счет варьирования взаимодействия металл-носитель. Формирование ВМН, необходимого для реакций определенного типа, достигалось варьированием условий синтеза и использованием оригинальных методов синтеза, таких как лазерное электродиспергирование, бесконтактная плавка металла в присутствии углеводорода, пиролиз пропитанных солями металла древесных опилок, а также созданием функционального покрова поверхности носителя заданного состава. Найденные подходы к регулированию ВМН в традиционных и новых каталитических системах на основе наночастиц d-металлов имеют важное значение для разработки теоретических основ направленного синтеза нанесенных гетерогенных катализаторов.

Практическая значимость работы определяется разработкой новых способов направленного регулирования свойств поверхности катализаторов, включающих наночастицы металлов и углеродные/оксидные подложки, и предназначенных для актуальных реакций. Полученные в работе новые катализаторы с оптимизированной степенью ВМН проявили улучшенные каталитические свойства в реакциях гидродеchlorирования хлорбензола и полихлорированных органических соединений, селективного гидрирования фенилацетилена до стирола, окислении СО кислородом по сравнению с традиционными катализаторами.

Работа выполнена на высоком экспериментальном уровне с использованием комплекса современных физико-химических методов (РФЭС, ИКДО $\text{CO}_{\text{адс}}$, ТПВ- H_2 , СЭМ, ПЭМ, XAFS-спектроскопии и др.), и достоверность результатов не вызывает сомнений. Научная значимость работы подтверждена публикацией результатов исследований в рецензируемых журналах высокого научного уровня.

Ограниченность объема автореферата привела к возникновению ряда вопросов.

При изучении системы $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$ не исследованы свойства никелевых центров (размер частиц, состояние никеля, каталитические свойства), формирующихся из $\beta\text{-NiO}$ (при высоком содержании металла), т.е. при реализации максимального взаимодействия между оксидными формами никеля и носителем. Также не обсуждены свойства катализаторов, показанных на рис. 2б, в части практически не меняющейся конверсии хлорбензола для образца $10\%\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3\text{-}[300/250]$ и даже уменьшающей для образца $10\%\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3\text{-}[300/450]$ при проведении реакции в направлении понижения температуры.

При анализе состояния никеля методом РФЭС (после его *in situ* восстановления) отсутствуют данные о содержании никеля и температуре предварительной окислительной обработки. Поэтому отсутствие Ni^0 в образцах $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$, восстановленных при 300 и 450 °С, может противоречить данным, представленным на рис. 1. Остаются открытыми вопросы, является ли повышенное содержание Ni^0 результатом ослабления взаимодействия NiO с модифицированным носителем или разложением $\text{NiW}(\text{Mo})\text{O}_x$ в восстановительной среде, а также, насколько существенным является вклад нанесенных форм молибдена в наблюдаемые каталитические свойства. При гидрировании фенилацетилена было бы полезным показать, насколько предложенный метод модифицирования ВМН способен влиять на селективность образования стирола. Также в разделе 2.2 не приведены данные (указанные в заголовке) о варьировании степени ВМН в $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$ катализаторах при их модифицировании добавками Pd.

Активность образцов Pd-ZrO_2 в гидрировании полихлорированных бензолов определялась однородностью состава $\text{Pd}_x\text{Zr}_y\text{O}_z$ на поверхности PdO/ZrO_2 . Не указано каким образом устанавливался количественный состав данных поверхностных шпинелей.

Требуется объяснения высокая активность в гидрировании хлорбензола образцов Pd-Сго(г) и Pd-Сго(ж) (даже в области низких температур), принципиально различающихся величиной удельной поверхности и содержащих в 10-раз меньшее количество палладия с более крупными размерами частиц по сравнению с 7Pd-С. Также возникает необходимость объяснения близкой активности катализаторов Au/НА (Т реакции превращения 1,3,5-трихлорбензола 350- 400 °С), существенно различающихся содержанием металла 0.05-1.0 мас% и, вероятно, вследствие этого ВМН.

Изложенные замечания не влияют на высокую положительную оценку выполненной научной работы и не ставят под сомнение основные выводы соискателя учёной степени.

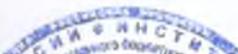
Проведенные исследования по своему объему, актуальности, научной новизне, практической значимости достигнутых результатов полностью соответствуют критериям, определенным п.п. 2.1–2.5 «Положения о присуждении ученых степеней в Московском государственном университете имени М.В. Ломоносова», а ее автор — Голубина Елена Владимировна — заслуживает присуждения ученой степени доктора химических наук по специальности 1.4.14 — «Кинетика и катализ».

16.05.2024

Бельская Ольга Борисовна

Ведущий научный сотрудник отдела каталитических процессов Центра новых химических технологий Федерального государственного бюджетного учреждения науки «Федеральный исследовательский центр «Институт катализа им. Г.К. Борескова Сибирского отделения Российской академии наук» (Омский филиал) (630090, Новосибирск, пр. Академика Лаврентьева, 5, (383) 330-67-71, bic@catalysis.ru, <http://catalysis.ru>, Омский филиал 644040, Омск, ул. Нефтезаводская, 54, (3812)67-33-32, direct@ihcp.ru, <http://catalysis.ru>), кандидат химических наук (02.00.04 - Физическая химия)

Подпись Бельской Ольги Борисовны
Учёный секретарь ЦНХТ ИК СО РАН
к. х. н. Сырьева А.В.



Я, Бельская Ольга Борисовна, даю согласие на включение своих персональных данных в документы, связанные с защитой диссертации Голубиной Елены Владимировны, и их дальнейшую обработку.