

## ОТЗЫВ

на автореферат диссертации Каленчука Александра Николаевича «Гетерогенно-каталитические реакции гидрирования-дегидрирования полициклических углеводородов как основа для хранения химически связанного водорода и его выделения», представленную на соискание степени доктора химических наук по специальности 02.00.15 - Кинетика и катализ

Представленная диссертационная работа направлена на разработку новых функционализированных наносистем на основе обратимых каталитических реакций гидрирования-дегидрирования, используемых для целей хранения водорода и его выделения. Автором были разработаны физико-химические основы определения функционально активных компонентов для системы «субстрат-катализатор», способных при совместном присутствии обеспечить конверсию и селективность не менее 95% в многократных циклах гидрирования-дегидрирования полициклических углеводородов.

Углеродные наноматериалы являются одним из наиболее интересных в научном и техническом отношении элементом бурно развивающейся nanoиндустрии. В работе проведен системный анализ сходства и различий в структурных и морфологических углеродных наноматериалов, предложены экспериментальные подходы к их обработке и функционализации и показана эффективность применения модифицированных углеродных наноматериалов в реакциях каталитического гидрирования и дегидрирования полициклических углеводородов.

В каталитической части впервые получен ряд важных с научной и практической точек зрения результатов. В частности,

1. Проведено исследование и установлены основные закономерности, связывающие изменение зарядового состояния наночастиц Pt в одно-, двух- и трёхкомпонентных PtCrNi-системах, нанесённых на окисленный

углеродный носитель сибунит, с их каталитической активностью генерации водорода при дегидрировании бициклогексила. Показано, что активность в данной реакции сохраняется даже при содержании в катализаторах Pt (0,1% мас.) при примерно паритетном соотношении количеств в них неокисленной и электронодефицитной платины ( $Pt^0/Pt^{\delta+}$ ).

2. В сравнении с оксидом алюминия для сибунита установлено стабилизирующее действие функциональных групп окисленного носителя, выступающих в качестве электроноакцепторных центров, взаимодействие которых с наночастицами платины приводит к повышению дисперсности металла и подавлению процессов агломерации наночастиц. Показано, что стабилизация частиц  $Pt^{\delta+}$  на поверхности однокомпонентных систем Pt/C происходит за счёт уменьшения электронной плотности на наночастице Pt при контакте с функциональными группами сибунита.

3. Установлена связь повышения каталитической активности в реакции дегидрирования бициклогексила систем Pt/C, промотированных Cr и Ni с разными окислительно-восстановительными свойствами с платиной, с формированием высокостабильных сплавов  $Cr_xNi_{1-x}$ . Показано, что образование твёрдых растворов замещения Cr-Ni на стадии газофазной термообработки при синтезе катализаторов Cr-Ni/C и Pt-Cr-Ni/C препятствует образованию сплава  $Pt_xNi_{1-x}$ , контакт с которым способствует дезактивации частиц платины и их агломерации. Эти факторы повышают стабильность действия катализатора в тройных системах Pt/Cr/Ni/C.

Выработанные экспериментальные подходы к разработке систем «субстрат-катализатор» с низким содержанием благородных металлов, способных селективно и максимально эффективно проводить реакции поглощения и выделения химически чистого водорода, могут быть использованы в других областях гидрогенизационного катализа, демонстрируя большую активность по сравнению с известными катализаторами.

Результаты работы достаточно полно опубликованы в большом количестве ведущих международных и отечественных научных журналах, а также доложены в выступлениях на конференциях, в том числе международных.

В целом, диссертация Каленчука А.Н. представляет собой законченную научно-исследовательскую работу, посвященную решению серьезной и сложной научной проблемы, связанной с разработкой научных и прикладных основ создания системы «субстрат-катализатор» с использованием широкого класса наноструктур и расширением функционализации при их использовании для целей хранения химически чистого водорода и его выделения.

Диссертационная работа Каленчука А.Н. «Гетерогенно-каталитические реакции гидрирования-дегидрирования полициклических углеводородов как основа для хранения химически связанного водорода и его выделения» по поставленным задачам, уровню и глубине их решения, актуальности и научной новизне и практической значимости несомненно удовлетворяет требованиям ВАК РФ, предъявляемым к докторским диссертациям (п. 9 «Положения о порядке присуждения ученых степеней», утвержденного постановлением Правительства РФ от 24 сентября 2013 г. №842), а ее автор, Каленчук А.Н заслуживает присуждения ему ученой степени доктора химических наук по специальности 02.00.15 - Кинетика и катализ.

ФИО составителя Фомичев Валерий Вячеславович  
Почтовый адрес Москва, ул. Новаторов дом 40, корп.2, кв. 115  
Телефон 8.985 086 6034  
Адрес электронной почты valeryfom@rambler.ru  
Наименование организации (полное/сокращенное)  
МИРЭА Российский технологический университет, РТУ МИРЭА



Подпись Фомичева Валерия Вячеславовича заверяю

Гербовая печать организации

Дата 09.04.2021

Субботин Н. И.