

Министерство науки и высшего образования
Российской Федерации



Федеральное государственное бюджетное учреждение науки
Институт физической химии и электрохимии
им. А.Н. Фрумкина Российской академии наук
(ИФХЭ РАН)

Ленинский проспект, д. 31, корп. 4. Москва. 119071.

Тел. (495) 955-46-01; Факс: (495) 952-53-08; E-mail: dir@phyche.ac.ru; http://www.phyche.ac.ru
ОКПО 02699292; ОГРН 1037739294230; ИНН/КПП 7725046608/772501001

18.09.2020 № 11105-01-12/917

На № _____ от _____

Председателю диссертационного
совета Д 002.222.02
при ФГБУН Институт органической
химии им. Н.Д. Зелинского РАН
доктору химических наук
члену-корреспонденту РАН
А.Л. Лapidусу

Уважаемый Альберт Львович!

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина Российской академии наук выражает согласие выступить ведущей организацией по диссертации Евдокименко Николая Дмитриевича на тему: «**Влияние условий процесса и состава моно- и биметаллических железосодержащих катализаторов на гидрирование диоксида углерода**», представленной на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.15 – кинетика и катализ.

Отзыв будет подготовлен в соответствии с требованиями и направлен в диссертационный совет в установленные сроки.

Приложение: сведения о ведущей организации – 2 экз.

Директор института
д.х.н. член-корр. РАН



А.К. Буряк

Сведения о ведущей организации

Полное наименование организации в соответствии с уставом	Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина Российской академии наук
Сокращенное наименование организации в соответствии с уставом	ИФХЭ РАН
Ведомственная принадлежность	Минобрнауки России
Почтовый индекс, адрес организации	119071, Москва, Ленинский проспект, 31, корп. 4
Веб-сайт	http://www.phyche.ac.ru
Телефон	(495) 955-46-01
Факс	(495) 952-53-08
Адрес электронной почты	dir@phyche.ac.ru

Список публикаций работников по теме диссертации за последние 5 лет:

1. Dundich, V. O. *et al.* Nickel catalysts for the hydrodeoxygenation of biodiesel. *Kinet. Catal.* **51**, 704–709 (2010).
2. Isaeva, V. I. *et al.* Fischer-Tropsch synthesis over MOF-supported cobalt catalysts (Co@MIL-53(Al)). *Dalt. Trans.* **45**, 12006–12014 (2016).
3. Rudnev, A. V. *et al.* The promoting effect of water on the electroreduction of CO₂ in acetonitrile. *Electrochim. Acta* **189**, 38–44 (2016).
4. Rudnev, A. V. *et al.* Transport Matters: Boosting CO₂ Electroreduction in Mixtures of [BMIm][BF₄]/Water by Enhanced Diffusion. *ChemPhysChem* **18**, 3153–3162 (2017).
5. Sergeev, M. O. *et al.* Fischer-Tropsch synthesis over MOF-supported cobalt catalysts (Co@MIL-53(Al)). *Dalt. Trans.* **176**, 63–74 (2018).
6. Tarasov, A. L., Isaeva, V. I., Tkachenko, O. P., Chernyshev, V. V. & Kustov, L. M. Conversion of CO₂ into liquid hydrocarbons in the presence of a Co-containing catalyst based on the microporous metal-organic framework MIL-53(Al). *Fuel Process. Technol.* **176**, 101–106 (2018).
7. Ellert, O. G. *et al.* Structure, Magnetic and Photochemical Properties of Fe–TiO₂ Nanoparticles Stabilized in Al₂O₃ Matrix. *Russ. J. Inorg. Chem.* **63**, 1403–1413 (2018).

8. Efimov, M. N. *et al.* Ethanol steam reforming over Co[сbnd]Ru nanoparticles supported on highly porous polymer-based carbon material. *Catal. Commun.* **128**, (2019).
9. Isaeva, V. I. *et al.* Effect of the support morphology on the performance of Co nanoparticles deposited on metal–organic framework MIL-53(Al) in Fischer–Tropsch synthesis. *Polyhedron* **157**, 389–395 (2019).
10. Solovov, R. D., Perevoznikova, A. Y. & Ershov, B. G. Hydrogen in Palladium Nanoparticles: Enhancement of Catalytic Activity in the Reaction of Hexacyanoferrate(III) Ion Reduction in Aqueous Solutions. *Colloid J.* **81**, 768–772 (2019).
11. Sergeev, M. O., Revina, A. A., Boeva, O. A., Zhavoronkova, K. N. & Zolotarevskii, V. I. Synthesis of Pd–Rh Bimetallic Nanoparticles with Different Morphologies in Reverse Micelles and Characterization of Their Catalytic Properties. *Prot. Met. Phys. Chem. Surfaces* **56**, 63–74 (2020).
12. Vasilyev, D., Shirzadi, E., Rudnev, A. V., Broekmann, P. & Dyson, P. J. Pyrazolium Ionic Liquid Co-catalysts for the Electroreduction of CO₂. *ACS Appl. Energy Mater.* **1**, 5124–5128 (2018).

Ученый секретарь ИФХЭ РАН,
кандидат химических наук



И.Г. Варшавская

«УТВЕРЖДАЮ»

Директор Федерального государственного
бюджетного учреждения науки Институт
физической химии и электрохимии им. А.Н.
Фрумкина Российской академии наук



чл.-корр. РАН, д.х.н., проф. А.К. Буряк

« » сентября 2020 г.

ОТЗЫВ

**ВЕДУЩЕЙ ОРГАНИЗАЦИИ ФЕДЕРАЛЬНОГО ГОСУДАРСТВЕННОГО
БЮДЖЕТНОГО УЧРЕЖДЕНИЯ НАУКИ ИНСТИТУТ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ И
ЭЛЕКТРОХИМИИ ИМ. А.Н. ФРУМКИНА РАН НА ДИССЕРТАЦИОННУЮ
РАБОТУ ЕВДОКИМЕНКО НИКОЛАЯ ДМИТРИЕВИЧА «ВЛИЯНИЕ УСЛОВИЙ
ПРОЦЕССА И СОСТАВА МОНО- И БИМЕТАЛЛИЧЕСКИХ
ЖЕЛЕЗОСОДЕРЖАЩИХ КАТАЛИЗАТОРОВ НА ГИДРИРОВАНИЕ ДИОКСИДА
УГЛЕРОДА», ПРЕДСТАВЛЕННУЮ НА СОИСКАНИЕ УЧЕНОЙ СТЕПЕНИ
КАНДИДАТА ХИМИЧЕСКИХ НАУК ПО СПЕЦИАЛЬНОСТИ 02.00.15 –
КИНЕТИКА И КАТАЛИЗ**

Актуальность темы диссертационной работы

Увеличение выбросов углекислого газа промышленными предприятиями и автомобильным транспортом приводит к накоплению углекислого газа в атмосфере и, как следствие, усилению парникового эффекта и изменению климата. Для решения этой проблемы требуется разработка и внедрение новых способов утилизации углекислого газа. Одним из таких методов является прямое гидрирование CO_2 в ценные продукты. Для широкого применения этого процесса требуется создание высокоэффективного и дешевого катализатора, например, на основе железа.

Решению этой задачи посвящена диссертационная работа Евдокименко Н.Д. в которой автором получены новые моно- и биметаллические железосодержащие

каталитические системы. Синтезированные системы были исследованы в широком диапазоне условий проведения процесса гидрирования CO_2 , в том числе в сверхкритической области.

Структура и содержание работы

Диссертационная работа Евдокименко Н.Д. изложена на 188 страницах и состоит из введения, литературного обзора, экспериментальной части, основной главы с описанием и обсуждением результатов собственных исследований, выводов, приложений, списка сокращений и списка цитируемой литературы, насчитывающего 254 литературных источника. Представляемый весьма обширный текст диссертации логично структурирован и содержит большой и удобный для анализа иллюстрированный материал в виде таблиц, схем и рисунков.

Литературный обзор представляет собой анализ научной литературы по современному состоянию исследований в области гидрирования CO_2 . Показано, что железосодержащие катализаторы могут рассматриваться в качестве перспективных каталитических систем в данных процессах. Глава заканчивается заключением и формулировкой задач исследования. Таким образом, представленный обзор литературных данных производит впечатление строгого и последовательного изложения и свидетельствует о высоком уровне подготовки автора.

В экспериментальной части автором подробно изложены условия проведения измерений с использованием физико-химических методов исследования: адсорбция N_2 , ТПВ- H_2 , РФЭС, различные виды спектроскопии (УФ, ИК-Фурье, видимой области и комбинационного рассеяния), электронной микроскопии. Приведены все методики получения моно- и биметаллических железосодержащих катализаторов, описана и представлена схема лабораторной установки, подробно прописаны условия проведения опытов и анализа полученных продуктов реакции. Важно отметить высокий уровень постановки экспериментальной части, поэтому достоверность полученных результатов не вызывает сомнений.

Обсуждение результатов состоит из четырех частей. В первой части автором приведено исследование влияния состава и метода синтеза на свойства монометаллических железосодержащих нанесенных катализаторов в реакции гидрирования CO_2 . Во второй и третьей частях рассматривается влияние добавок калия и переходных металлов на свойства железосодержащих катализаторов в гидрировании CO_2 . По результатам первых трех частей работы проведена оптимизация способа получения и состава моно- и биметаллических железосодержащих катализаторов, выбраны несколько наиболее перспективных образцов катализаторов для гидрирования CO_2 . В четвертой

части детально описаны результаты физико-химических исследований и каталитические свойства оптимизированных образцов катализаторов. Следует отметить, что теоретическая подготовка диссертанта в интерпретации результатов исследования гетерогенных катализаторов различными физико-химическими методами заслуживает высокой оценки и не вызывает сомнений. Наблюдаемые закономерности в каталитической активности нанесенных железосодержащих систем объясняются автором на основании результатов их физико-химических исследований. Таким образом, все части исследования автора многогранны, однако логично связаны между собой и представляют единое целое.

Выводы по результатам работы четко сформулированы, надежно обоснованы и полностью отражают большой объем проведенных исследований.

Научная новизна и практическая значимость работы

В работе впервые проведено комплексное исследование и установлены основные закономерности протекания процесса гидрирования углекислого газа в широком диапазоне давлений и температур, в том числе в сверхкритической области для смеси H_2 - CO_2 , на нанесенных железосодержащих катализаторах. Показано, что повышение давления в реакторе увеличивает скорость гидрирования CO_2 и влияет на селективность образования углеводородных продуктов.

Впервые проведены систематические исследования влияния различных факторов на каталитическую активность нанесенных железосодержащих катализаторов в гидрировании CO_2 , в частности, изучено влияние природы исходного соединения железа, комплексообразователя, растворителей, используемых для приготовления пропиточного раствора, носителя катализатора, процентного содержания железа в образцах, способа введения и содержания добавки калия, цинка, кобальта, никеля или меди. На основе полученных данных определено влияние добавок на каталитические свойства исследованных образцов в гидрировании CO_2 . Высказаны предположения о роли добавок в процессе гидрирования CO_2 на поверхности этих катализаторов.

Результаты данной работы могут быть использованы для создания эффективной технологии утилизации углекислого газа с одновременным получением предельных и непредельных углеводородов C_2 - C_{10} , ценных продуктов для химической и энергетической отраслей.

Обоснованность и достоверность выводов

Выводы из диссертационной работы, приведенные в заключении, полностью соответствуют полученным результатам, являются обоснованными и отражают основные результаты проведенного исследования. Характеристики синтезированных катализаторов

подтверждены комплексом физико-химических методов исследования: РФЭС, спектроскопии в УФ-, ИК-, видимой области и спектроскопии комбинационного рассеяния, электронной микроскопии). Анализ состава продуктов гидрирования CO_2 проведен методом газовой хроматографии. Таким образом, можно заключить, что диссертант выполнил значительное по объему оригинальное исследование. Достоверность полученных результатов и обоснованность выводов диссертации не вызывают сомнений. Работа прошла хорошую апробацию: основные результаты опубликованы в 3 научных статьях в отечественных и зарубежных журналах, рекомендованных ВАК, в 10 тезисах докладов на научных конференциях и одном патенте РФ. Автореферат диссертации представляет собой сжатое изложение результатов диссертационной работы Евдокименко Н.Д. и полностью соответствует содержанию диссертации.

При прочтении диссертации возникло несколько небольших **замечаний**:

1. Недостаточно четко обоснован выбор добавок второго металла, вводимых в железосодержащие катализаторы с целью повышения активности или селективности по определенным продуктам реакции.
2. В работе отсутствуют данные о дифракции рентгеновских лучей, которые позволили бы установить формирование активных фаз железа в структуре катализатора, как в исходных образцах катализаторов, так и после проведения гидрирования CO_2 .
3. В разделе, где приведены исследования влияния добавки меди не четко обоснованы причины, по которым оптимальным содержанием меди было выбрано именно 2%, хотя активность катализатора и селективность по углеводородам увеличивается и при более высоких содержаниях меди. Было бы интересно проследить влияние добавки меди при содержании меди более 3%.

В целом, указанные замечания являются скорее пожеланиями и не затрагивают существа диссертационной работы Евдокименко Н.Д. и не снижают ее общую высокую положительную оценку.

Заключение по работе

Общее содержание диссертационной работы Евдокименко Н.Д. «Влияние условий процесса и состава моно- и биметаллических железосодержащих катализаторов на гидрирование диоксида углерода», уровень и качество полученных результатов позволяют считать, что она является завершенной научно-квалификационной работой и полностью соответствует требованиям ВАК РФ, предъявляемым к кандидатским диссертациям на соискание ученой степени кандидата химических наук, установленным п. 9-14

«Положения о порядке присуждения ученых степеней» (утв. постановлением Правительства РФ от 24 сентября 2013 г. № 842 (ред. от 01.10.2018, с изм. от 26.05.2020), а ее автор, Евдокименко Николай Дмитриевич, безусловно, заслуживает присуждения ему ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.15 – Кинетика и катализ.

Отзыв на диссертационную работу Евдокименко Н.Д. обсужден и одобрен на секции радиохимии Ученого совета ИФХЭ РАН (протокол № 278/1 от 08.09.2020 г.).

Главный научный сотрудник ИФХЭ РАН,
доктор химических наук

А.В. Пономарев

Подпись А.В. Пономарева заверяю
Ученый секретарь ИФХЭ РАН
Кандидат химических наук



И.Г. Варшавская

Наименование организации: ~~Федеральное~~ Государственное бюджетное учреждение
Институт физической химии и электрохимии им А.Н. Фрумкина РАН
Почтовый адрес: 119071 Москва, Ленинский пр-т, д. 31, корп. 4
Телефон: +7 (495) 955-44-87
Адрес электронной почты: dir@phyche.ac.ru