

Директору Федерального государственного  
бюджетного учреждения науки  
Институт органической химии  
им. Н.Д. Зелинского РАН  
Академику РАН  
Егорову Михаилу Петровичу

Глубокоуважаемый Михаил Петрович!

Настоящим подтверждаю свое согласие выступить в качестве официального оппонента по диссертационной работе Рассолова Александра Викторовича на тему «**Pd-Ag катализаторы с регулируемой структурой поверхности в селективном гидрировании замещенных алкинов**», представленной на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.15 – Кинетика и катализ в диссертационный совет Д 002.222.02 при ИОХ им. Н.Д. Зелинского РАН. Сведения об официальном оппоненте прилагаю.

Приложение: упомянутое на 2 л.

Доцент кафедры физической химии  
Химического факультета  
МГУ имени М.В.Ломоносова,  
кандидат химических наук

  
Е. В. Голубина  
  
Ларионова Н.С.

## Сведения об официальном оппоненте

**1. ФИО оппонента:** Голубина Елена Владимировна

**2. Ученая степень:** кандидат химических наук

**3. Специальность:** 02.00.15 – Кинетика и катализ

**4. Список публикаций оппонента по теме диссертации за последние 5 лет:**

4.1. Golubina E. V., Peristyuy A. A., Lokteva E. S., Maslakov K. I., Egorov A. V. Modification of Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyst with Pd nanoparticles for selective phenylacetylene semihydrodenation // Reaction Kinetics, Mechanisms and Catalysis. – 2020. – Т. 129, № 2. – С. 883-898.

4.2. Голубина Е. В., Локтева Е. С., Гурбанова У. Д., Харланов А. Н., Егорова Т. Б., Липатова И. А., Власкин М. С., Школьников Е. И. Мультифазное гидродехлорирование 1,3,5-трихлорбензола на палладиевых катализаторах, нанесенных на оксид алюминия: влияние свойств носителя и модификации гетерополикислотой на основе кремния и вольфрама // Кинетика и катализ. – 2019. – Т. 60, № 3. – С. 315-333.

4.3. Klokov S. V., Lokteva E. S., Golubina E. V., Maslakov K. I., Isaikina O. Y., Trenikhin M. V. Carbon-Supported Palladium–Cobalt Catalysts in Chlorobenzene Hydrodechlorination // Russian Journal of Physical Chemistry A. – 2019. – Т. 93, № 10. – С. 1986-2002.

4.4. Klokov S. V., Lokteva E. S., Golubina E. V., Chernavskii P. A., Maslakov K. I., Egorova T. B., Chernyak S. A., Minin A. S., Konev A. S. Cobalt–carbon nanocomposite catalysts of gas-phase hydrodechlorination of chlorobenzene // Applied Surface Science. – 2018. – Т. 463. – С. 395-402.

4.5. Golubina E. V., Rostovshchikova T. N., Lokteva E. S., Maslakov K. I., Nikolaev S. A., Egorova T. B., Gurevich S. A., Kozhevin V. M., Yavsin D. A.,

Yermakov A. Y. Chlorobenzene hydrodechlorination on bimetallic catalysts prepared by laser electrodispersion of NiPd alloy // Pure and Applied Chemistry. – 2018. – Т. 90, № 11. – С. 1685-1701.

4.6. Nikolaev S. A., Golubina E. V., Shilina M. I. The effect of H<sub>2</sub> treatment at 423–573 K on the structure and synergistic activity of Pd–Cu alloy catalysts for low-temperature CO oxidation // Applied Catalysis B: Environmental. – 2017. – Т. 208. – С. 116-127.

4.7. Golubina E. V., Lokteva E. S., Erokhin A. V., Veligzhanin A. A., Zubavichus Y. V., Likholobov V. A., Lunin V. V. The role of metal–support interaction in catalytic activity of nanodiamond-supported nickel in selective phenylacetylene hydrogenation // Journal of Catalysis. – 2016. – Т. 344. – С. 90-99.

**5. Полное наименование организации, являющейся основным местом работы на момент написания отзыва:** Федеральное Государственное Бюджетное Образовательное Учреждение Высшего Образования «Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова»

**6. Должность оппонента:** доцент кафедры физической химии



## Отзыв

официального оппонента на диссертационную работу **Рассолова Александра Викторовича** на тему «**Pd-Ag катализаторы с регулируемой структурой поверхности в селективном гидрировании замещенных алкинов**», представленную на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.15 – Кинетика и катализ

Диссертационная работа Рассолова Александра Викторовича посвящена исследованию Pd-Ag/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> катализаторов, относящихся к перспективному классу «single atom alloy catalysts». Оптимизация и рациональное использование активного компонента гетерогенных катализаторов уже долгое время является предметом научных исследований. Основные сложности часто связаны с тем, что даже в случае нанесенных наночастиц металлов, когда доля атомов, доступных для реагентов высока, остаются проблемы воспроизводимости синтеза, неоднородности поверхности, стабильности наночастиц и многие другие. Получение катализаторов на основе однородно распределенных атомов активного металла, стабильных к агрегации, представляет собой **актуальное направление** современных исследований в области направленного синтеза гетерогенных катализаторов. Выбор реакции также **вполне обоснован**, поскольку гидрирование непредельных соединений лежит в основе многих промышленных процессов. Следует отметить, что катализаторы должны быть эффективными в реакции парциального гидрирования алкинов, чтобы сохранить ненасыщенный характер органической молекулы.

**Актуальность исследования** обусловлена поиском эффективных катализаторов, характеризующихся высокой степенью использования активного металла, а также обеспечивающих эффективное протекание каталитической реакции гидрирования алкинов. Как известно, координационно-ненасыщенные атомы металлов чаще всего проявляют каталитическую активность, однако склонны к отравлению и агрегации. Стабилизация частиц металлов, близких по размеру к атомному, является серьезной задачей гетерогенного катализа. Многие методы стабилизации наночастиц, которые успешно применяются в других областях, например, инкапсулирование в полимерной матрице или покрытие стабилизирующими лигандами, малоэффективны в гетерогенном катализе, поскольку не обеспечивают возможности контакта активного компонента и реагирующих молекул. В последнее время актуальным направлением является получение

стабильных одиночных атомов металла, агрегация которых затруднена присутствием второго металла. Перспективным предшественником таких систем являются нанесенные на носитель частицы сплава. Определенные термические обработки приводят к перераспределению атомов с образованием эффективных каталитически активных центров. Поиск и оптимизация таких обработок в зависимости от соотношения металлов и природы носителя представляет *актуальную задачу* и, несомненно, имеет *практическую значимость* для современной промышленности, в том числе для получения катализаторов для стадий очистки мономерного сырья при производстве полимеров.

*Новизна* исследования определяется полученными в ходе выполнения диссертационной работы значимыми результатами. Впервые получены фундаментальные сведения о процессах образования изолированных атомов Pd на поверхности Pd-Ag частиц, а также о возможности регулирования процессов сегрегации при формировании активных центров. Автором проведено комплексное исследование каталитических систем физико-химическими методами, определены условия устойчивости формирующихся моноатомных центров. В работе установлена связь состава исходной биметаллической частицы с образованием фазы гидрида палладия, что является важным фактором для селективного протекания реакций с участием водорода.

Обоснованность и достоверность полученных результатов и сделанных выводов подтверждается использованием квалифицированного подобранных физико-химических методов исследования. Анализ полученных автором данных и обсуждение полученных результатов в полной мере обосновывают сделанные выводы.

Материал диссертационной работы изложен на 152 страницах машинописного текста, содержит 45 рисунков и 9 таблиц; список цитируемой литературы состоит из 263 наименований. Структура диссертационной работы включает введение, литературный обзор, экспериментальную часть, результаты и их обсуждение, выводы, список сокращений и список цитируемой литературы. Стиль написания диссертации достаточно четкий и лаконичный, что позволяет легко следить за последовательностью рассуждений.

В первой главе диссертационной работы представлен литературный обзор. Материал этой главы охватывает современные представления о «моноатомных»



катализаторах со структурой «single atom» и «single atom alloy catalysts» на основе биметаллических сплавов. Автор также приводит известные в литературе сведения о свойствах биметаллической Pd-Ag системы и областях применения катализаторов на основе Pd-Ag сплавов. В литературном обзоре проанализированы основные способы приготовления катализаторов со структурой «single atom». Автор уделяет внимание не только перечислению способов синтеза, но и критически анализирует преимущества и недостатки рассмотренных методов. В литературном обзоре приведен анализ литературы на тему поверхностной сегрегации в биметаллических системах, содержащих благородный металл. Материал литературного обзора в полной мере дает представление об обоснованности и актуальности выбора исследуемых реакций и катализаторов.

Экспериментальная часть содержит информацию о методиках синтеза каталитических систем, проведения каталитических испытаний, физико-химических методов исследования. Методики, использованные в работе, описаны достаточно подробно, а достоверность полученных результатов не вызывает сомнений.

Глава Обсуждение результатов содержит результаты проведенных исследований и их обсуждение. На первых этапах работы автором подробно изучены процессы формирования биметаллических Pd-Ag при нанесении из гетеро-биметаллического комплекса и из раствора нитратов солей. Анализируя процесс поглощения водорода в ходе температурно-программированного восстановления и ИК спектры адсорбированного CO, автор показал возможность образования каталитических центров типа «single atom» независимо от природы предшественника металлов и модификации  $Al_2O_3$ . В работе установлено влияние соотношения Pd/Ag на образование фазы гидрида палладия. Важным этапом работы является исследование стабильности образующихся моноатомных активных центров в условиях газовой атмосферы различного состава (CO; окислительно-восстановительные обработки). Автором проведено обобщение всех полученных результатов физико-химических исследований и выделены основные закономерности (Рис. 3-16, стр.97). Все полученные катализаторы исследованы в реакциях гидрирования нескольких субстратов: дифенилацетилена, 1-фенил-1-пропина и фенилацетилена. Установлена зависимость активности и селективности образования алкена от соотношения Pd/Ag и природы носителя.

Среди достижений автора диссертационной работы можно выделить следующие, обладающие *научной новизной*:

– Впервые для PdAg/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> катализаторов исследован процесс образования активных центров состава Pd<sub>1</sub>. Установлено, что тип центров Pd<sub>1</sub> преимущественно образуются при атомном соотношении металлов Ag/Pd > 0.125, а для образцов с соотношением металлов Ag/Pd ≥ 2 практически не происходит образование фазы гидрида палладия.

– Исследование образцов в процессе циклических окислительно-восстановительных обработок показало, что образующиеся Pd<sub>1</sub> центры устойчивы к агрегации, а катализаторы могут быть подвергнуты регенерации.

– Впервые показано, что структуру активных центров можно регулировать за счет поверхностной сегрегации Pd в ходе обработок катализаторов в атмосфере СО или О<sub>2</sub>. В работе установлено, что активность катализаторов можно повысить в 2-3 (при обработке СО-О<sub>2</sub>) и 5-6 раз (при обработке О<sub>2</sub>).

Полученные в работе результаты, несомненно, представляют существенную ценность для понимания и разработки технологий направленного синтеза гетерогенных катализаторов с заданными свойствами.

Автореферат диссертации отражает основное содержание диссертационной работы, выводы закономерны и обоснованы. Основные результаты работы прошли обсуждение на российских и международных научных конференциях. По материалу диссертационной работы опубликовано 5 статей и 7 тезисов докладов.

По рассматриваемой диссертационной работе Рассолова Александра Викторовича имеются некоторые замечания:

**1.** Автором в качестве носителей выбраны два оксида алюминия, которые различаются одновременно фазовым составом и площадью поверхности, причем значения S<sub>ВЕТ</sub> отличаются существенно. Для более надежного выявления роли модификации носителя было бы лучше выбрать носители с близкими значениями удельной площади поверхности. Так, например, различия в размере нанесенных частиц могут быть связаны с различиями в величине S<sub>ВЕТ</sub> носителей.

**2.** Неудачным представляется выбор микрофотографий ПЭМ. Так, например, микрофотографии на Рис.3-14 слишком темные. Возможно, следовало бы привести микрофотографии при различных увеличениях. Также дополнительное исследование



элементного состава в ходе ПЭМ исследования помогло бы разобраться в возможной неоднородностью образующихся биметаллических частиц.

**3.** В ИК спектрах диффузного отражения адсорбированного СО не наблюдается полоса поглощения в области  $2200\text{ см}^{-1}$ , характерная для комплексов СО с льюисовскими кислотными центрами поверхности оксида алюминия. Из текста работы не ясно, отсутствие этой полосы поглощения связано с тем, что рассматриваются разностные спектры или нанесенные частицы металлов закрывают эти центры?

**4.** При анализе процессов восстановления автор заключает, что наличие двух пиков поглощения водорода при  $30$  и  $52^\circ\text{C}$  свидетельствует о параллельном восстановлении компонентов. Выбор термина «параллельное» в этом случае не совсем удачный. В этом случае восстановление компонентов происходит последовательно, однако близкие значения температур максимумов скорости восстановления приводит к перекрыванию пиков на профиле ТПВ. Если бы компоненты действительно восстанавливались одновременно, то на профиле ТПВ наблюдался бы один пик поглощения водорода. Также Рис. 3-2 хорошо было бы дополнить профилем ТПВ для монометаллического Ag-содержащего образца.

**5.** В работе проведен анализ кинетических параметров реакции гидрирования алкинов. Для анализа кинетики автор пользуется предположением, что реакция протекает по последовательной кинетической схеме. В тоже время во многих работах отмечается, что в присутствии гетерогенного катализатора, помимо последовательного превращения, возможно протекание прямого гидрирования тройной связи, и для анализа кинетики реакций такого типа используют последовательно-параллельную схему реакцию. Так, например, можно отметить работы, в которых исследовали реакции гидрирования фенилацетилена [B.A. Wilhite, M.J. McCready, A. Varma, Kinetics of Phenylacetylene Hydrogenation over Pt/ $\gamma$ -Al $_2$ O $_3$  Catalyst, Industrial & Engineering Chemistry Research, 41 (2002) 3345-3350.; D. Duca, L.F. Liotta, G. Deganello, Liquid phase hydrogenation of phenylacetylene on pumice supported palladium catalysts, Catalysis Today, 24 (1995) 15-21.]. Автору стоило бы более аккуратно подойти к описанию кинетических параметров. Использование различных участков для определения констант скоростей возможно для приблизительной оценки эффективных констант скоростей, а не констант скоростей отдельных стадий, так как даже из вида кинетических кривых видно, что образование продукта полного гидрирования происходит уже на начальных этапах реакции.



Перечисленные замечания не снижают высокий научный уровень и практическую значимость рецензируемой диссертационной работы.

Таким образом, диссертационная работа **«Pd-Ag катализаторы с регулируемой структурой поверхности в селективном гидрировании замещенных алкинов»** является законченной научно-квалификационной работой, направленной на решение важной научно-технической проблемы поиска и повышения эффективности гетерогенных катализаторов селективного гидрирования, что соответствует требованиям п. 9 Постановления Правительства РФ от 24 сентября 2013 г. N 842 "О порядке присуждения ученых степеней" (с изменениями, внесенными Постановлением Правительства РФ от 21 апреля 2016 г. № 335), предъявляемым к диссертациям на соискание ученой степени кандидата наук, а ее автор, **Рассолов Александр Викторович**, заслуживает присуждения искомой ученой степени по специальности 02.00.04 – физическая химия.

Официальный оппонент,

Доцент кафедры физической химии

Химического факультета МГУ имени М.В.Ломоносова

Кандидат химических наук

Голубина Елена Владимировна

  
16.09.2020

119991, Москва, ГСП-1, Ленинские горы, д. 1, стр. 3,

Химический факультет МГУ имени М.В.Ломоносова

Телефон: +7 (495) 939-33-37

E-mail: golubina@kge.msu.ru,

