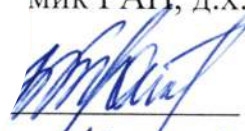


УТВЕРЖДАЮ:

Директор Федерального
государственного бюджетного
учреждения науки Институт катализа
Г.К. Борескова СО РАН
м.к. РАН, д.х.н.

 В.И. Бухтияров
"16" апреля 2021 г.

ОТЗЫВ

официального оппонента на диссертационную работу Клокова Сергея Вадимовича «Моно- и биметаллические композитные катализаторы гидродехлорирования хлорбензолов на основе палладия, кобальта и углерода», представленную на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.04 – «Физическая химия»

Разработка и усовершенствование методов утилизации хлорорганических соединений (ХОС) являются чрезвычайно актуальной задачей в рамках усилий мирового сообщества по защите окружающей среды. Хлорорганические соединения широко используют в промышленности, хотя давно известно, что они являются ксенобиотиками, многие из них воздействуют на эндокринную систему человека и животных, обладают канцерогенными и другими опасными свойствами и поэтому нуждаются в экологически безопасной утилизации.

Каталитическое гидродехлорирование (ГДХ) представляет собой выгодную альтернативу окислительным методам, в том числе традиционному сжиганию, поскольку позволяет сохранить углеводородную составляющую хлорорганических соединений и не приводит к образованию более токсичных продуктов. Разработано большое количество

каталитических систем для гидродехлорирования (ГДХ). Однако существуют проблемы как цены, так и устойчивости каталитических систем при работе в агрессивной среде (в реакции образуется HCl).

В диссертационной работе Клокова С.В. предложены методы приготовления металл-углеродных композитов на основе палладия и/или кобальта методом пиролиза в инертной атмосфере древесных опилок, пропитанных раствором солей металлов, и изучения влияния особенностей структуры, текстуры и морфологии, химического состава данных композитов на каталитические свойства в реакции ГДХ хлорбензолов. Использование углеродного материала обусловлено его высокой химической устойчивостью к воздействию хлороводорода – побочного продукта ГДХ ХОС. Для получения углеродных носителей часто используют отходы биомассы, а образующиеся угли подвергают активации при высоких температурах, иногда в присутствии солей металлов, или под действием кислот или щелочей.

Таким образом, разработка новых каталитических систем, включающих активный металл и углерод, представляет интерес не только для осуществления ГДХ, но и для других реакций окислительно-восстановительного катализа, что определяет актуальность данного диссертационного исследования.

Диссертационная работа состоит из введения, обзора литературы (глава 1), экспериментальной части (глава 2), результатов и их обсуждения (глава 3), выводов, списка цитированной литературы и опубликованных работ. Работа изложена на 139 страницах, включает 40 рисунков, 18 таблиц, 208 ссылок в списке литературы.

В *литературном обзоре* проведен критический анализ имеющихся литературных данных последних лет. Представлены данные, касающиеся существующих методов приготовления катализаторов, а также особенностей процесса ГДХ. Анализ данных литературы показал, что в основном на каталитические свойства влияет содержание металла, степень его

восстановления и размер частиц. Обсуждены данные о преимуществах и недостатках физической и химической активации биомассы, о влиянии гидротермальной обработки (ГО) биомассы на свойства каталитических материалов, а именно нанокompозитов, в которых частицы металла могут быть покрыты углеродной оболочкой. В целом, литературный обзор дает достаточно полное представление о современном состоянии исследований в данной области. Обзор литературы завершается заключением, в котором обосновывается выбор объектов исследования, методов изучения данных объектов и ставится цель работы – разработка методов приготовления новых форм катализаторов путем пиролиза биомассы в инертной атмосфере, а также проведение исследования для создания физико-химических основ методов модифицирования каталитических свойств металл-углеродных композитов на основе палладия и/или кобальта.

Во второй главе диссертации (экспериментальная часть) изложены методики проведения эксперимента, подробно описаны исходные материалы, способы приготовления каталитических композитов, приведена схема приготовления образцов Pd/C методом пиролиза берёзовых опилок. Описана методика проведения каталитических экспериментов и охарактеризования синтезированных композитов физико-химическими методами (РФЭС, СЭМ-ЭДС, ПЭМ, ТПВ, спектроскопия КР, ААС, РФА, низкотемпературная адсорбция-десорбция азота, магнитометрия).

Показано, что композит **Co@C** был синтезирован в ИФМ им. М.Н. Михеева УрО РАН разложением бутана на горячих наночастицах кобальта, полученных методом бесконтактной плавки в высокочастотном поле.

В третьей главе представлены результаты приготовления углеродных композитных материалов, изучения их текстурных и морфологических свойств рядом физико-химических методов, а также определения каталитической активности в парофазном и мультифазном гидродехлорировании.

Показано, что пиролиз в инертной атмосфере древесных опилок,

пропитанных водным раствором солей палладия и/или кобальта, позволяет приготовить **Pd/C**, **PdCo/C** и **Co/C**. При этом удаётся исключить отдельные энергоемкие стадии активации углеродного материала и восстановления металлов.

Найдено, что при гидротермальной обработке продолжительная пропитка опилок водным раствором солей металлов и варьирование продолжительности нагрева и изотермической стадии пиролиза способствуют развитию пористой структуры углеродного материала и позволяют регулировать как размер металлсодержащих частиц, так и распределение частиц палладия по размерам.

Впервые показано, что **Pd/C** образцы, приготовленные данным способом, содержат преимущественно Pd^0 в виде наночастиц в узком наноразмерном диапазоне (2.4-8.7 нм) и обладают высокой эффективностью в ГДХ хлорбензола и гексахлорбензола.

Установлено, что углеродный материал в композитах **Pd/C** содержит преимущественно микро- и ультрамикропоры, а по структуре схож с аморфным углеродом. Найдены способы многократного повышения величины удельной поверхности композитов **Pd/C** (с 6 до 150-250 м²/г) при сохранении восстановленного состояния палладия путём продолжительной обработки древесных опилок в водном растворе $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2$ или гидротермальной обработки.

Размер частиц палладия, наличие углеродной оболочки и концентрация Pd на поверхности композита влияют на активность в ГДХ хлорбензолов. В мультифазном ГДХ гексахлорбензола с образованием бензола высокую активность показал композит **Pd/C-НП** (НП – низкая продолжительность изотермической стадии пиролиза) с наибольшей степенью обогащения поверхности палладием, малым размером частиц и меньшей долей частиц, покрытых углеродной оболочкой.

Установлено, что биметаллические композиты **PdCo/C**, полученные пиролизом древесных опилок в инертной атмосфере в присутствии солей Pd

и Co, содержат углеродный материал, который по данным физических методов содержит наночастицы Pd^0 и CoO. По каталитической активности биметаллические композиты сравнимы с монометаллическими палладиевыми, однако проявляют значительную стабильность в реакционной среде. Метод РФЭС позволил предположить преимущественное хлорирование кобальта в биметаллических композитах.

Впервые обнаружена высокая эффективность в ГДХ хлорбензола композита **Co/C**. Исследование показало, что на поверхности находится CoO, который в условиях реакции при температурах 250 °C и выше способен восстанавливаться водородом с образованием Co^0 . Как CoO, так и Co^0 могут служить активными центрами ГДХ ХБ, причем первый обеспечивает высокую активность при относительно низких температурах (150-200 °C).

Исследование композита **Co@C**, полученного разложением бутана на горячих наночастицах металлического кобальта, показало наличие преимущественно наночастиц Co^0 , покрытых углеродной оболочкой толщиной до 1 нм, и до 10% частично или полностью не покрытых углеродом частиц, в которых кобальт окислен с образованием оксидов. Впервые продемонстрированы каталитические свойства **Co@C** в парофазном ГДХ хлорбензола.

Особо следует отметить, что использование магнитометрического метода с *in situ* восстановлением водородом для исследования кобальтсодержащих композитов дало Клокову С.В. возможность оценить электронное состояние кобальта и его изменение под действием термических обработок не только на поверхности, что возможно по результатам РФЭС, но и в объеме каталитических систем. В результате доказана возможность протекания реакции гидродехлорирования хлорбензола на оксидах кобальта, а не только на металлическом кобальте.

Обсуждение полученных результатов, заключение и выводы, представленные в работе, корректно сформулированы с привлечением современных литературных источников. Особо следует отметить широкое и

квалифицированное использование современных физико-химических методов для изучения влияния особенностей структуры, текстуры и морфологии приготовленных композитов на их каталитические свойства. Использование взаимно дополняющих друг друга современных методов физико-химического исследования материалов и процессов позволило надежно обосновать полученные в работе выводы.

По материалам диссертационной работы Клокова С.В. опубликованы 5 статей в журналах, рецензируемых в базах данных Web of Science, Scopus, RSCI и рекомендованных для защиты в диссертационном совете МГУ имени М.В. Ломоносова по специальности 02.00.04 – Физическая химия, и 4 тезисов докладов на российских и международных конференциях. Публикации и автореферат адекватно отражают суть результатов и их обсуждения, изложенных в диссертации. Результаты апробированы на престижных международных и российских конференциях.

Таким образом, среди новых и наиболее важных достижений автора диссертации можно выделить следующие:

1. Показано, что пиролиз в инертной атмосфере древесных опилок, пропитанных водным раствором солей палладия и/или кобальта, позволяет приготовить композиты **Pd/C**, **PdCo/C** и **Co/C**. При этом удаётся исключить отдельные энергоемкие стадии активации углеродного материала и восстановления металлов.

2. Установлены основные закономерности влияния гидротермальной обработки: так, продолжительная пропитка опилок водным раствором солей металлов и варьирование продолжительности нагрева и изотермической стадии пиролиза способствуют развитию пористой структуры углеродного материала и позволяют регулировать как размер металлсодержащих частиц, так и распределение частиц палладия по размерам. Разработаны способы многократного повышения величины удельной поверхности композитов **Pd/C** (с 6 до 150-250 м²/г) при сохранении восстановленного состояния палладия.

3. Впервые показано, что образцы **Pd/C** содержат преимущественно Pd^0 в виде наночастиц в узком наноразмерном диапазоне (2.4-8.7 нм) и обладают высокой эффективностью в ГДХ хлорбензола и гексахлорбензола.

4. Выявлены каталитические центры, ответственные за высокую каталитическую активность катализаторов на основе кобальта. Впервые обнаружена высокая эффективность композита **Co/C** в ГДХ хлорбензола. Исследование показало, что на поверхности находится CoO , который в условиях реакции при температурах 250°C и выше способен восстанавливаться водородом с образованием Co^0 . Как CoO , так и Co^0 могут служить активными центрами ГДХ хлорбензола.

5. Приготовлены биметаллические композиты **PdCo/C** пиролизом древесных опилок в инертной атмосфере в присутствии солей Pd и Co. Показано, что по каталитической активности биметаллические композиты сравнимы с монометаллическими палладиевыми, однако проявляют значительную стабильность в реакции ГДХ.

6. Впервые продемонстрированы каталитические свойства **Co@C** в парофазном ГДХ ХБ.

Задачи, поставленные в диссертационной работе, четко сформулированы, выбранные объекты исследования аргументированы. Цель, заявленная в работе, достигнута. Результаты работы могут быть использованы при создании эффективных и экономически более выгодных технологических процессов гидродехлорирования хлорбензолов как в газовой, так и в жидкой фазе.

По рассматриваемой диссертационной работе Клокова Сергея Вадимовича имеются некоторые замечания и предложения:

1. В работе используется термин «степень взаимодействия с углеродным материалом». Каким образом оценивается этот параметр?
2. Представляют интерес результаты исследования биметаллических композитов **PdCo/C** методом РФЭС и ТПВ, указывающие на взаимодействие металлов. Желательно было бы провести более

детальное исследование и выяснить, могут ли влиять условия приготовления образца для анализа на полученные данные.

3. Для более полного понимания состояния активного компонента (металла или оксида металла) в углеродном материале было бы целесообразно определить, насколько химически однородно состояние активного компонента в композите.
4. Изучалась ли стабильность катализаторов при хранении? Как длительность хранения полученных композитов влияет на состояние и каталитические свойства в реакции ГДХ?
5. Имеется ряд неточностей. Так, на стр. 50 диссертации пишется «газофазное ГДХ хлорбензола», а на стр. 79 «парофазное ГДХ хлорбензола».

Сделанные замечания носят частный характер и не влияют на общую высокую оценку диссертационной работы.

Таким образом, диссертационная работа Клокова Сергея Вадимовича «Моно- и биметаллические композитные катализаторы гидродегидрохлорирования хлорбензолов на основе палладия, кобальта и углерода», представленная на соискание ученой степени кандидата химических наук, является научной квалификационной работой, в которой на основании проведенных подробных и оригинальных исследований разработан методологический подход, а именно проведение пиролиза древесных опилок в инертной атмосфере, который позволяет приготавливать металл-углеродные композиты на основе палладия и/или кобальта, демонстрирующие высокую активность в реакции гидродегидрохлорирования хлорбензолов.

По объему выполненной работы, оригинальности, актуальности, научной и практической значимости полученных данных, их достоверности диссертация отвечает требованиям, установленным Московским государственным университетом имени М.В.Ломоносова к работам подобного рода. Содержание диссертации соответствует паспорту специальности 02.00.04 – «Физическая химия» (по химическим наукам), а также критериям, определенным в п.п. 2.1-2.5 Положения о присуждении ученых степеней в Московском государственном университете имени

М.В.Ломоносова, а также оформлена согласно приложениям № 5, 6 Положения о диссертационном совете Московского государственного университета имени М.В.Ломоносова.

Считаю, что соискатель Клоков Сергей Вадимович заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.04 – «Физическая химия».

Официальный оппонент:

Главный научный сотрудник отдела материаловедения и функциональных материалов
ФГБУН Институт катализа
им. Г.К. Борескова СО РАН,
доктор химических наук
В.И. Симагина



«16» апреля 2021 г.

Контактные данные:

тел.: 7(3833) 307336, e-mail: simagina@catalysis.ru

Специальность, по которой официальным оппонентом защищена докторская диссертация:

05.17.07 – «Химическая технология топлива и высокоэнергетических веществ»

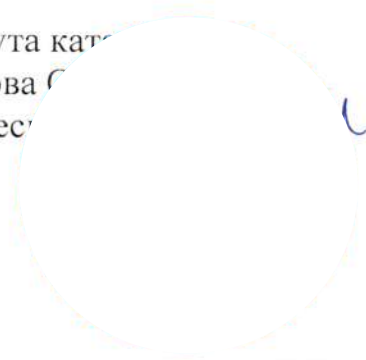
Адрес места работы:

630090 Новосибирск, просп. Академика Лаврентьева, д. 5;
ФГБУН Институт катализа
им. Г.К. Борескова СО РАН, отдел материаловедения и функциональных материалов
Тел.: 7(3833) 307336; e-mail: bic@catalysis.ru

Подпись Симагиной В.И. удостоверяю,

Учёный секретарь
Совета

ФГБУН Института катализа
им. Г.К. Борескова СО РАН,
кандидат химических наук



М. О. Казаков

«16» 04 2021 г.