

## ОТЗЫВ

на автореферат диссертации Сальниковой Ксении Евгеньевны на тему «Физико-химические особенности селективного гидрирования фурфурола в присутствии Pd- и Pd-Cu-полимер-стабилизированных наночастиц», представленной на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.4 Физическая химия

Биомасса – возобновляемый источник, который может быть использован для производства топлива и химических веществ с высокой добавленной стоимостью без применения сокращающихся ископаемых ресурсов, сопряженного с необходимостью решения целого ряда экологических проблем, в том числе производства фурфурола, образующегося при переработке гемицеллюлозы, а также продуктов его переработки. Автором были разработаны теоретические основы селективного гидрирования ФФ до ФС в присутствии Pd и Pd-Cu композитов на основе СПС. Физико-химическими методами (ТГА, БЭТ, РФА, ПЭМ, РД, РФЭС, МУРР) была изучена структура композитных систем на основе. Поэтому очевидно, что тема представленного исследования актуальна.

Автором были сформулированы теоретические основы селективного гидрирования ФФ до ФС в присутствии Pd и Pd-Cu композитов на основе СПС. Физико-химическими методами (ТГА, БЭТ, РФА, ПЭМ, РД, РФЭС, МУРР) была изучена структура композитных систем на основе наночастиц Pd и Pd-Cu. Изучение структуры носителя и композитных систем на его основе показало, что СПС остается стабильным до 350°C, что дает возможность использовать композиты в широком температурном интервале.

Было показано, что формирующиеся Pd-Cu наночастицы имеют структуру сплава, поверхность которого обогащена атомами Cu и содержит долю катионных частиц Pd и Cu, что приводит к высокой конверсии ФФ (90.9%) и селективности по ФС (99%), а также обеспечивает стабильность и возможность повторного использования композита.

В работе определены оптимальные условия для проведения процесса селективного гидрирования фурфурола (ФФ) до фурфурилового спирта (ФС) (температура – 120°C, давление водорода – 6.0 МПа, время процесса – 180 мин., скорость перемешивания – 1000 об/мин, концентрация ФФ – 0.48 моль/дм<sup>3</sup>) в присутствии Pd-Cu/СПС-г, которые позволяют достигать конверсию ФФ 90.9% и селективность по ФС 99%. Весьма оригинальна формально-кинетическая модель реакции и гипотеза о механизме селективного гидрирования ФФ до ФС в присутствии Pd-Cu наночастиц, стабилизированных в порах СПС.

Особый интерес вызывает состав наночастиц палладия в композитах, которые определяются как Pd<sup>0</sup> (32%) и Pd<sup>2+</sup> (68%) в одном случае и как Pd<sup>0</sup> (73%) и Pd<sup>2+</sup> (27%) в другом случае.

Для достижения цели и решения задач диссертационной работы автором были применены такие современные физико-химические методы исследования, как термогравиметрический анализ (ТГА), низкотемпературная адсорбция азота, рентгенофлуоресцентный анализ (РФА), просвечивающая электронная микроскопия (ПЭМ), рентгеновская дифракция (РД), рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия (РФЭС), малоугловое рентгеновское рассеяние (МУРР), хроматографический анализ, что позволяет считать представленные данные достоверными.

Замечания к работе:

1. Автором заявлено присутствие окисленно-восстановленных пар ( $\text{Pd}^0$  -  $\text{Pd}^0$  и  $\text{Cu}^{2+}$  -  $\text{Cu}^0$ ) на поверхности Pd-Cu наночастиц. Однако в кластере не могут одновременно существовать окисленные и восстановленные атомы металла, поскольку металлическая связь предполагает формирование кооперативной электронной подсистемы. Окисленные атомы металла должны быть связаны с лигандами типа ионов кислорода или другими нуклеофилами типа лигандов в исходных прекурсорах палладия или меди.

2. Данные РФЭС отработанных композитов показали, что для обоих образцов на поверхности уменьшается содержание  $\text{Pd}^0$  и увеличивается концентрация  $\text{Pd}^{2+}$ , что связано, по мнению автора, с окислением палладия. Однако речь идет о реакции гидрирования фурфурола, которое является восстановительным процессом.

3. Для характеристики изучаемых в работе процессов автор использует словосочетание «ФФ сильно адсорбируется на поверхности палладия». В практике обсуждения физико-химических закономерностей реакций вместо слова «сильно» лучше использовать словосочетания типа «с высокой энергией адсорбции» и т.д.

Отмеченные замечания не снижают научной и практической значимости результатов и не затрагивают основных положений диссертации.

Считаю, что диссертация Сальниковой Ксении Евгеньевны «Физико-химические особенности селективного гидрирования фурфурола в присутствии Pd- и Pd-Cu-полимер-стабилизированных наночастиц» соответствует требованиям п. 9 Положения о присуждении ученых степеней, предъявляемым к диссертациям на соискание ученой степени кандидата наук, а ее автор несомненно заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.4 Физическая химия.

Заведующий кафедрой «Химия и химическая технология», доктор химических наук, доцент

Плетнев Михаил Андреевич

«04» мая 2023г.

426069, Удмуртская Республика, г. Ижевск, ул. Студенческая, 7, ФГБОУ ВО «Ижевский государственный технический университет имени М.Т. Калашникова», телефон: +7 (3412) 77-60-55. <https://istu.ru/>

Подпись Плетнева М.А.  заверено: