

ЗАКЛЮЧЕНИЕ ДИССЕРТАЦИОННОГО СОВЕТА 24.2.411.02,
СОЗДАННОГО НА БАЗЕ ФЕДЕРАЛЬНОГО ГОСУДАРСТВЕННОГО
БЮДЖЕТНОГО ОБРАЗОВАТЕЛЬНОГО УЧРЕЖДЕНИЯ ВЫСШЕГО
ОБРАЗОВАНИЯ «ТВЕРСКОЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ»
МИНИСТЕРСТВА НАУКИ И ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ РОССИЙСКОЙ
ФЕДЕРАЦИИ, ПО ДИССЕРТАЦИИ НА СОИСКАНИЕ УЧЕНОЙ СТЕПЕНИ
КАНДИДАТА НАУК

аттестационное дело № _____
решение диссертационного совета от 01.06.2023 г. № 9

О присуждении **Сальниковой Ксении Евгеньевны**, гражданке Российской Федерации, ученой степени кандидата химических наук.

Диссертация «Физико-химические особенности селективного гидрирования фурфурола в присутствии Pd- и Pd-Cu-полимер-стабилизированных наночастиц» по специальности 1.4.4. Физическая химия принята к защите 29 марта 2023 г. (протокол №4) диссертационным советом 24.2.411.02, созданным на базе федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Тверской государственный университет» Министерства науки и высшего образования РФ; адрес: 170100, г. Тверь, ул. Желябова, 33; приказ № 105/нк от 11 апреля 2012 г.

Соискатель – Сальникова Ксения Евгеньевна, 19 января 1993 года рождения, в 2017 году окончила с отличием федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Тверской государственный технический университет» с присвоением квалификации магистр по направлению подготовки 04.04.01 Химия; в 2021 году окончила аспирантуру федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Тверской государственный университет» по направлению подготовки 04.06.01 Химические науки.

Работает специалистом по учебно-методической работе на кафедре биотехнологии, химии и стандартизации федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Тверской государственный технический университет» Министерства науки и высшего образования РФ.

Диссертация выполнена на кафедре биотехнологии, химии и стандартизации федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Тверской государственный технический университет» Министерства науки и высшего образования РФ.

Научный руководитель – доктор химических наук, профессор Матвеева Валентина Геннадьевна, федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Тверской

государственный технический университет», профессор кафедры биотехнологии, химии и стандартизации.

Официальные оппоненты:

Локтева Екатерина Сергеевна, доктор химических наук, доцент, ФГБОУ ВО «Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова», профессор кафедры физической химии;

Прозоров Дмитрий Алексеевич, доктор химических наук, ФГБОУ ВО «Ивановский государственный химико-технологический университет», заведующий научно-исследовательской лабораторией синтеза, исследований и испытания каталитических и адсорбционных систем для процессов переработки углеводородного сырья, дали **положительные отзывы** на диссертацию.

Ведущая организация - федеральное государственное бюджетное научное учреждение «Федеральный исследовательский центр «Красноярский научный центр Сибирского отделения Российской академии наук» (ФИЦ КНЦ СО РАН), г. Красноярск, в своем **положительном отзыве**, подписанном доктором химических наук, профессором, заслуженным деятелем науки РФ Кузнецовым Борисом Николаевичем, руководителем научного направления ФИЦ КНЦ СО РАН, г.н.с. лаборатории химии природного органического сырья Института химии и химической технологии СО РАН, и утвержденном член-корреспондентом РАН, доктором сельскохозяйственных наук Шпедтом Александром Артуровичем, директором ФИЦ КНЦ СО РАН, указала, что диссертационная работа Сальниковой К.Е. является законченной научно-квалификационной работой, которая по актуальности, научной новизне, практической и теоретической значимости полученных результатов удовлетворяет требованиям, предъявляемым ВАК к кандидатским диссертациям. Работа соответствует пп. 9-14 «Положения о порядке присуждения ученых степеней» (Постановление Правительства Российской Федерации № 842 от 24.09.2013), а ее автор заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.4. Физическая химия.

Соискатель имеет 39 научных работ, в том числе по теме диссертации опубликовано 26 работ, из них в рецензируемых научных изданиях опубликовано 10 статей.

Наиболее значимые **научные работы** по теме диссертации:

1. **Sal'nikova, K.E.** Catalytic Hydrogenation of Furfural / K.E. Sal'nikova, V.S. Isaev, V.G. Matveeva, A.I. Sidorov, A.V. Bykov, I.P. Shkilyeva, E.M. Sul'man // Catalysis in Industry. - 2018. - Vol. 18. - № 2. - P. 6 - 10.

2. **Salnikova, K.** The Liquid Phase Catalytic Hydrogenation of the Furfural to Furfuryl Alcohol / K. Salnikova, V. Matveeva, A. Bykov, G. Demidenko, I. Shkileva, E. Sulman // Chemical Engineering Transactions. – 2018. – Vol. 70. – P. 379 – 384.

3. **Salnikova, K.E.** Selective Hydrogenation of Biomass-Derived Furfural: Enhanced Catalytic Performance of Pd-Cu Alloy Nanoparticles In Porous Polymer

/ К.Е. Salnikova, Yu.V. Larichev, E.M. Sulman, A.V. Bykov, A.I. Sidorov, G.N. Demidenko, M.G. Sulman, L.M. Bronstein, V.G. Matveeva // ChemPlusChem. – 2020. – Vol. 85. – P. 1 – 8.

Публикации соискателя в достаточной степени отражают содержание, новизну, практическую и теоретическую значимость диссертационного исследования.

На диссертацию и автореферат поступило 12 отзывов, все **отзывы положительные**:

1. Зубкова Ивана Николаевича, к.т.н., ведущего инженера НИИ «Нанотехнологии и новые материалы» ФГБОУ ВО «Южно-Российский политехнический университет (НПИ) имени М.И. Платова». В отзыве содержится вопрос о причине выбора Pd- и Pd-Cu-композитов с содержанием металла 3 масс.%?

2. Самсоновой Татьяны Ивановны, к.х.н., доцента, руководителя испытательного центра АО «Научно-исследовательский институт синтетического волокна с экспериментальным заводом». Замечаний не содержит.

3. Томилина Олега Борисовича, к.х.н., доцента, зав. кафедрой физической химии ФГБОУ ВО «Национальный исследовательский Мордовский государственный университет им. Н.П. Огарёва». В качестве замечания отмечено, что в тексте встречаются отдельные опечатки.

4. Кошеля Георгия Николаевича, д.х.н., профессора, профессора кафедры «Общая и физическая химия» ФГБОУ ВО «Ярославский государственный технический университет». В отзыве содержатся следующие вопросы и замечания: на рисунке 2 не подписаны кривые; на рисунке 5 представлено достаточно большое количество данных, поэтому он неудобен для восприятия; на рисунке 9а отсутствует масштаб.

5. Чураковой Светланы Константиновны, д.т.н., доцента, профессора базовой кафедры «Моделирование и проектирование процессов и аппаратов химической технологии» ФГБОУ ВО «Уфимский государственный нефтяной технический университет». Замечаний не содержит.

6. Селищевой Светланы Александровны, к.х.н., научного сотрудника Инжинирингового центра ФГБУН «ФИЦ «Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН». В отзыве содержатся следующие вопросы и замечания: приведенные значения конверсии фурфурола и селективности по продуктам приведены с разной точностью. На стр. 8-9 не указано, в каком виде исследовались образцы катализаторов методами низкотемпературной адсорбции азота, ПЭМ, МУРР и РФЭС. На схеме гидрирования фурфурола не указано отщепление молекулы воды. Как в работе определялось ее содержание? Были ли проведены исследования гидрирования фурфурола без участия газообразного водорода? Наблюдалось ли в ходе реакции образование ацетона? Оценивался ли Оже-параметр для идентификации состояний меди?

7. Кучкиной Нины Владимировны, к.х.н., старшего научного

сотрудника ФГБУН «Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова Российской академии наук». В отзыве содержатся следующие вопросы и замечания: с чем связано окисление палладия в катализаторе в результате реакции гидрирования фурфурола? Почему в качестве прекурсора палладия для синтеза биметаллических катализаторов автор использовал ацетат палладия?

8. Плетнева Михаила Андреевича, д.х.н., доцента, зав. кафедрой «Химия и химическая технология» ФГБОУ ВО «Ижевский государственный технический университет имени М.Т. Калашникова». В отзыве содержатся следующие вопросы и замечания: автором заявлено присутствие окисленно-восстановленных пар (Pd^{2+} - Pd^0 и Cu^{2+} - Cu^0) на поверхности Pd-Cu наночастиц, но в кластере не могут одновременно существовать окисленные и восстановленные атомы металла. Не понятно, как в реакции гидрирования фурфурола, которая является восстановительным процессом, увеличивается концентрация Pd^{2+} , что связано, по мнению автора, с окислением палладия. Неудачно использовано выражение для характеристики изучаемых в работе процессов: «ФФ сильно адсорбируется на поверхности палладия».

9. Харламовой Тамары Сергеевны, к.х.н., доцента кафедры физической и коллоидной химии, старшего научного сотрудника лаборатории каталитических исследований ФГАОУ ВО «Национальный исследовательский Томский государственный университет». В отзыве содержатся следующие вопросы и замечания: почему активность и селективность катализаторов в гексане, хоть и ниже, чем в пропанол-2, но заметно выше, чем в воде? Протекает ли процесс гидрирования ФФ с гетеролитическим или гомлитическим разрывом связей? На чем основан выбор соотношений Pd:Cu в композитах? Что представляют собой частицы в композитах с отношением Pd:Cu, равным 1:5 и 5:1? На чем основан выбор модели Ленгмюра-Хиншельвуда для реакции селективного гидрирования ФФ до ФС?

10. Шестеркиной Анастасии Алексеевны, к.х.н., научного сотрудника кафедры «Общая химия» и Кустова Александра Леонидовича, к.х.н., доцента, зам. зав. кафедрой «Общая химия» ФГБОУ ВО «Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова». В отзыве содержатся следующие вопросы и замечания: из текста автореферата не совсем понятно, чем обусловлен выбор прекурсоров палладия для синтеза монометаллических катализаторов, а также как осуществлялся синтез биметаллических Pd-Cu катализаторов. Что использовали в качестве осаждающего агента в ходе приготовления катализаторов? Проводились ли промежуточные стадии прокаливания образцов перед восстановлением? Следует уточнить, за какое время были получены представленные каталитические данные по конверсии фурфурола. В автореферате не приводится сравнение каталитических свойств полученных автором самостоятельно Pd- и Pd-Cu композитов с известными из литературы.

11. Чередниченко Александра Генриховича, д.х.н., зав. кафедрой

физической и коллоидной химии ФГАОУ ВО «Российский университет дружбы народов имени Патриса Лумумбы». В отзыве содержатся следующие вопросы и замечания: в тексте автореферата имеются смысловые повторения. Результаты, полученные методами ПЭМ и МУРР, существенно отличаются по количественным значениям. Найденные автором оптимальные условия гидрирования фурфурола (с.11) не совсем согласуются с дальнейшим продолжением исследований по увеличению времени реакции и сопровождающимся при этом ростом конверсии исходного сырья. Следует обратить внимание на использование автором в качестве научной публикации патента РФ, который по содержанию не соответствует теме диссертации.

12. Кузнецова Сергея Викторовича, к.х.н., заведующего кафедрой химии ФГБОУ ВО «Брянский государственный университет имени академика И.Г. Петровского». В качестве замечания указано, что в случае палладий-медных частиц образуется твердый раствор с характерным изменением параметров, а не сплав как указано в работе.

Выбор ведущей организации обусловлен тем, что работающие в ней специалисты широко известны своими исследованиями в области физической химии, соответствующими тематике диссертации. Официальный оппонент Д.А. Прозоров является ведущим специалистом в области гетерогенного катализа, исследований и испытаний каталитических и адсорбционных систем для процессов переработки углеродного сырья. Официальный оппонент Е.С. Локтева имеет большой опыт в методах реализации процессов «зеленой» химии, катализе и газовой электрохимии.

Диссертационный совет отмечает, что **на основании выполненных соискателем исследований:**

- **показано**, что природа прекурсора палладия оказывает влияние на структуру, состав и каталитические свойства Pd-содержащих композитов в процессе селективного гидрирования фурфурола до фурфурилового спирта; полярность растворителя влияет на каталитические свойства композитов на основе палладиевых наночастиц, стабилизированных в порах гидрофобной полимерной матрицы сверхсшитого полистирола; сформированные в порах сверхсшитого полистирола Pd-Cu наночастицы имеют структуру сплава, поверхность которого обогащена атомами Cu; оптимальный состав и строение Pd-Cu наночастиц обеспечивают высокие значения конверсии фурфурола и селективности по фурфуриловому спирту, а также возможность повторного использования композита; присутствие окисленно-восстановленных пар ($\text{Pd}^{2+} - \text{Pd}^0$ и $\text{Cu}^{2+} - \text{Cu}^0$) на поверхности Pd-Cu наночастиц является благоприятным для диссоциативной адсорбции водорода и, соответственно, высокой конверсии фурфурола, а модификация и обогащение поверхности Pd-Cu наночастиц медью приводит к подавлению адсорбции фуранового кольца и его гидрированию, что обеспечивает высокую селективность по фурфуриловому спирту;

- **предложены** формально-кинетическая модель реакции и гипотеза о механизме селективного гидрирования фурфурола до фурфурилового спирта в присутствии Pd-Cu композитной системы.

Теоретическая значимость исследования обоснована тем, что в работе были сформулированы теоретические основы селективного гидрирования фурфурола до фурфурилового спирта в присутствии Pd и Pd-Cu композитов на основе сверхсшитого полистирола. Физико-химическими методами была изучена структура композитных систем на основе наночастиц Pd и Pd-Cu. Выявлено, что полимерный носитель представляет собой пористую структуру, в которой имеют место микро-, мезо- и макропоры. Показано, что при использовании разных прекурсоров Pd, в порах сверхсшитого полистирола формируются палладийсодержащие наночастицы с мономодальным и/или мультимодальным распределением по размеру. После использования композитных систем на основе Pd и Pd-Cu наночастиц в процессе гидрирования фурфурола не обнаружено изменений элементного состава композитов.

Значение полученных соискателем **результатов исследования для практики** обусловлено тем, что Pd и Pd-Cu композиты на основе коммерчески доступного носителя могут быть успешно **использованы** для создания ресурсосберегающей технологии получения фурфурилового спирта, который имеет широкое практическое применение. Изучение структуры носителя и композитных систем на его основе показало, что сверхсшитый полистирол остается стабильным до 350°C, что дает возможность использовать композиты в широком температурном интервале. **Предложены** формально-кинетическая модель реакции и гипотеза о механизме селективного гидрирования фурфурола до фурфурилового спирта в присутствии Pd-Cu композитной системы.

Оценка достоверности результатов работы выявила: получены результаты о структуре, составе и свойствах Pd и Pd-Cu композитов, которые основываются на высоком методическом уровне проведения исследований, согласованности и воспроизводимости результатов, полученных различными современными физико-химическими методами; проведено тщательное тестирование Pd и Pd-Cu композитов в процессе гидрирования фурфурола до фурфурилового спирта, а также сопоставление с теоретическими и экспериментальными исследованиями других авторов.

Личный вклад соискателя: автором разработана методика и лично проведены эксперименты по исследованию активности синтезированных композитов в селективном гидрировании фурфурола до фурфурилового спирта. Автор принимал непосредственное участие в формулировке цели и задач, обработке и теоретическом анализе, рассмотрении и обсуждении полученных результатов, подготовке публикаций. Результаты проведенного исследования в форме устных и стендовых докладов представлялись на российских и международных конференциях.

В ходе защиты диссертации были высказаны критические замечания о

способе выявления структуры сплава Pd-Cu композита, а также о поверхностной сегрегации атомов Pd и Cu; способе стабилизации наночастиц.

Соискатель Сальникова К.Е. ответила на задаваемые ей в ходе заседания вопросы и привела собственную аргументацию об особенностях использования физико-химических методов при выявлении сложной структуры сплава Pd-Cu композита и стабилизации наночастиц матрицей композита (сверхсшитый полистирол).

Диссертация соответствует критериям «Положения о порядке присуждения ученых степеней» №842 от 24.09.2013 г. в текущей редакции. На заседании 1 июня 2023 года диссертационный совет 24.2.411.02 принял решение **присудить** Сальниковой К.Е. ученую степень кандидата химических наук по специальности 1.4.4. Физическая химия за решение научной задачи комплексного физико-химического исследования Pd и Pd-Cu наночастиц, стабилизированных в матрице сверхсшитого полистирола, и изучения влияния Pd и Pd-Cu композитов на гидрирование фурфурола до фурфурилового спирта, имеющее важное теоретическое значение, так как полученные данные могут расширить научную базу в области изучения каталитических методов обработки биомассы как возобновляемого источника платформенных соединений для производства топлива и химических веществ с добавленной стоимостью.

При проведении тайного голосования диссертационный совет в количестве 13 человек (из них 7 докторов наук по специальности 1.4.4. Физическая химия (химические науки)), участвовавших в заседании, из 15 человек, входящих в состав совета, проголосовал: «за» – 11, «против» – нет, недействительных бюллетеней – 2.

Председатель
диссертационного совета

Орлов
Юрий Димитриевич

Ученый секретарь
диссертационного совета

Барабанова
Екатерина Владимировна

01.06.2023 г.