**У Т В Е Р Ж Д А Ю**

Проректор по науке

ФГБОУ ВО «РХТУ

имени Д. И. Менделеева»

д.х.н., доцент

_____ А. А. Щербина

«10» 05 2018 г.

# ОТЗЫВ ВЕДУЩЕЙ ОРГАНИЗАЦИИ

**на диссертационную работу Соловова Романа Дмитриевича на тему «Наночастицы палладия в водных растворах: адсорбция водорода и каталитические реакции с его участием», представленной на соискание учёной степени кандидата химических наук по специальности 02.00.04 – Физическая химия**

Диссертация Соловова Р.Д. посвящена разработке методов синтеза наночастиц палладия, изучению их физико-химических характеристик и каталитической активности на примере некоторых модельных реакций восстановления с участием водорода.

*Актуальность работы* обусловлена тем, что наноматериалы на основе металлов получили широкое применение в различных областях промышленности, техники и медицины. Получение наночастиц палладия, в частности, с хорошо контролируемыми размерами и формой частиц высокой дисперсности является ключевой задачей в синтезе и получении эффективных и селективных катализаторов. Размер и форма частиц могут сыграть решающую роль в каталитическом процессе. Поэтому направленный синтез монодисперсных частиц с оптимальным размером и формой позволяет наиболее эффективно использовать

металл. Кроме того, к настоящему времени известны многочисленные данные о высокой каталитической активности палладия в разнообразных реакциях органического синтеза, включая и имеющих важное промышленное значение. Особый интерес к этому металлу вызван его высокой каталитической активностью и возможностью замены им дорогой платины. Каталитическая активность, в первую очередь, определяется величиной удельной поверхности и состоянием самой поверхности. Также, способность палладия поглощать большое количество водорода позволяет проводить множество каталитических реакций в особом «режиме» – с предварительной обработкой палладиевых катализаторов водородом. Поэтому возможность применения наноструктурированных частиц палладия заданного размера и модифицирования их путем насыщения водородом, открывает новые перспективы для этого металла. Развитие данных направлений и определили цели и задачи диссертационной работы Соловова Р.Д.

*Целью* диссертационной работы Соловова Р.Д. стала разработка «химически чистого» метода синтеза золей палладия в водной среде и изучение основных кинетических закономерностей протекания каталитических реакций с участием наночастиц палладия и молекулярного водорода.

Диссертация изложена на 123 страницах и состоит из введения, 3 глав (литературный обзор, экспериментальная часть и результаты и обсуждения), заключения, списка литературы и включает 26 рисунков.

Во введении автором четко сформулированы цель и задача работы, указаны научная новизна и практическая значимость полученных результатов.

Литературный обзор **(Глава 1)** включает три раздела. В первом разделе рассмотрены способы и методы синтеза наночастиц металлов преимущественно в жидкой среде. Второй раздел содержит критический обзор физико-химических свойств наночастиц, в особенности каталитических свойств, а также рассмотрены вопросы, касающиеся состояния водорода в металлах. В третьем разделе кратко сформулированы выводы из литературного обзора.

**Глава 2** содержит описание экспериментальных методик и подходов, использованных в работе для получения наночастиц палладия в водной среде,

включая метод «доращивания» затравочных наночастиц, а также описание экспериментальных методик и процедур проведения всех реакций в водных растворах с участием молекулярного водорода, катализируемых наночастицами палладия. Рассматривая данный раздел, можно отметить, что материал экспериментальной части достаточно полно отражает ход выполнения работы и позволяет оценить полученные результаты как достоверные.

**В главе 3** последовательно изложены результаты получения гидрозолей палладия разными методами и исследования каталитической активности полученных наночастиц в различных реакциях восстановления водородом.

В разделе 3.1 предложен оптимизированный фотохимический метод получения гидрозолей палладия в водной среде в присутствии только полиакрилата натрия, играющего роль как донора высокоактивных восстановительных радикалов, так и стабилизатора образующихся наночастиц. В разделе 3.2, включающем разработку метода получения наночастиц разного размера путем восстановления ионного палладия на поверхности затравочных частиц, приводится описание протекания данного процесса, а также размеры полученных наночастиц и микрофотографии с просвечивающего электронного микроскопа. Результаты исследований каталитических свойств и активности наночастиц палладия в различных реакциях приведены в разделе 3.3, 3.4 и 3.5. Подробно рассмотрены все особенности протекания реакций и влияние различных параметров на кинетику данных процессов.

Суммируя можно сказать, что основная *научная новизна* исследования, проведенного диссертантом, заключается в развитии и изучении способов синтеза золей палладия в водных растворах с заданными каталитическими характеристиками, а также изучении каталитических реакций восстановления молекулярным водородом с их участием.

В диссертационной работе были оптимизированы условия «химически чистого» фотохимического метода получения гидрозолей палладия путем восстановления металла из растворимой соли высокоактивными радикалами, образующимися в растворе из присутствующего полиакрилат-иона. Полученные

частицы фотохимическим методом предложено использовать в качестве затравочных для синтеза высокостабильных наночастиц палладия более крупного размера путем восстановления ионов палладия $Pd^{2+}$ водородом. Кроме того, изучены основные закономерности и особенности протекания реакций с участием молекулярного водорода в водных растворах и наночастиц палладия как катализаторов. На примере реакции восстановления метилвиологена исследован размерный эффект; в реакции восстановления ионов меди $Cu^{2+}$ на поверхности затравочных наночастиц палладия показан стадийный одноэлектронный характер восстановления водородом. Также в диссертационной работе обнаружено различие протекания реакции восстановления гексацианоферрат(III)-ионов $[Fe(CN)_6]^{3-}$ водородом в присутствии наночастиц палладия без предварительного насыщения их водородом и с проведением насыщения и показано, что скорость каталитической реакции восстановления значительно выше для «гидрированного» гидрозоля палладия.

*Практическая значимость диссертации.* В результате проделанной работы автору удалось разработать методы «химически чистого» синтеза наночастиц палладия, который может быть использован как метод синтеза гидрозолей палладия с желаемыми свойствами: размером кристаллитов, высокой устойчивостью и известной каталитической активностью. Также, практическое значение имеет и метод «усиления» каталитических свойств в реакциях восстановления водородом путем предварительного насыщения золей палладия молекулярным водородом.

*Общая оценка работы.* Диссертация Соловова Р.Д. является завершенным исследованием, посвященным решению проблемы, важной как в научном, так и в практическом отношении – разработке методов синтеза наночастиц палладия и изучению их каталитической активности в реакциях в водной среде с участием водорода. Все выводы диссертации, сформулированные в 5 пунктах, не вызывают принципиальных возражений, и их следует признать достоверными. Работа написана подробно и на достаточном уровне проиллюстрирована литературными и экспериментальными данными.

По диссертационной работе имеются следующие **замечания и вопросы**.

1. В работе говорится о том, что были оптимизированы условия фотохимического метода получения гидрозолей палладия. При этом критерии оптимизации не указаны.
2. Требует пояснения причина такого большого (по абсолютной величине) значения дзета-потенциала получаемых наночастиц палладия: -(55,0±7,0) мВ.
3. В диссертации написано: «Изменение значения pH водного раствора, а также перемешивание не влияют на скорость реакции одноэлектронного восстановления ионов $[Fe(CN)_6]^{3-}$ водородом, катализируемой наночастицами палладия. Это указывает на то, что реакция не контролируется диффузией реагентов к поверхности катализатора или продуктов от нее». Не понятно, каков был гидродинамический режим перемешивания.
4. В работе указано, что лимитирующей стадией реакции одноэлектронного восстановления ионов $[Fe(CN)_6]^{3-}$ водородом является стадия диссоциативной адсорбции. Диссоциативная адсорбция - это многостадийный процесс. Какая конкретно элементарная стадия этого процесса является лимитирующей?

В целом, высказанные замечания не влияют на общую положительную оценку диссертационной работы. Работа выполнена автором на высоком научном уровне с использованием современных физико-химических методов и соответствует мировому уровню исследований в этой области науки.

Диссертационное исследование Соловова Р.Д. соответствует специальности 02.00.04 – физическая химия. Работа прошла успешную апробацию на 13 конференциях, а ее результаты представлены в 4 статьях в журнале из списка ВАК («Коллоидный журнал») и высокорейтинговом журнале «Catalysis Communication», индексируемом в научной базе «Web of Science». Результаты диссертационной работы могут быть полезны для научно-исследовательских институтов, занимающихся синтезом и исследованием наноразмерных катализаторов, изучающих способы усиления каталитических свойств в реакциях с участием металлов платиновой группы, например, ИОНХ имени Н. С.

Курнакова, Химический факультет МГУ имени М. В. Ломоносова, РХТУ имени Д. И. Менделеева, РТУ МИРЭА.

Таким образом, по объему, актуальности, научной новизне и обоснованности выводов работа полностью отвечает требованиям ВАК РФ, предъявляемых к кандидатским диссертациям в «Положении о порядке присуждения ученых степеней», утвержденном постановлением правительства РФ № 237 от 26 марта 2016 г., а ее автор Соловов Р.Д. заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.04 – физическая химия.

Отзыв заслушан, обсужден и утвержден на заседании кафедры Наноматериалов и нанотехнологии РХТУ им. Д.И. Менделеева от 28 мая 2018 года, протокол № 17.

Заведующий кафедрой
Наноматериалов и нанотехнологии
РХТУ им. Д.И. Менделеева,
чл.-корр. РАН, проф., д.х.н. Е.В. Юртов

Профессор кафедры
Наноматериалов и нанотехнологии
РХТУ им. Д.И. Менделеева
д.х.н. М.Ю. Королёва

Наименование организации: Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева», кафедра Наноматериалов и нанотехнологии
Почтовый адрес: 125047 Москва, Миусская пл., 9
Телефон кафедры: 8-(495)-495-21-26
Адрес электронной почты кафедры: namur@muctr.ru

Е.В. Юртова, М.Ю. Королевой
ВЕРЯЮ
МЕНДЕЛЕЕВА