

ЗАКЛЮЧЕНИЕ ДИССЕРТАЦИОННОГО СОВЕТА

Д 003.012.01, СОЗДАННОГО НА БАЗЕ Федерального государственного бюджетного учреждения науки «Федеральный исследовательский центр «Институт катализа им. Г.К. Борескова Сибирского отделения Российской академии наук», ведомственная принадлежность Минобрнауки России, ПО
ДИССЕРТАЦИИ НА СОИСКАНИЕ УЧЕНОЙ СТЕПЕНИ КАНДИДАТА
НАУК

аттестационное дело № _____

решение диссертационного совета от 25.11.2020 № 14

О присуждении Яковиной Ольге Александровне, гражданке РФ, ученой степени кандидата химических наук.

Диссертация «Исследование нанесенных Pt катализаторов методами хемосорбции и термодесорбции» по специальности 02.00.15 «Кинетика и катализ» принята к защите 02.07.2020 (протокол заседания № 7) диссертационным советом Д 003.012.01, созданным на базе Федерального государственного бюджетного учреждения науки «Федеральный исследовательский центр «Институт катализа им. Г.К. Борескова Сибирского отделения Российской академии наук», ведомственная принадлежность Минобрнауки России, 630090, г. Новосибирск, пр. Академика Лаврентьева, 5, приказ о создании диссертационного совета от 02.11.2012 № 714/нк.

Соискатель Яковина Ольга Александровна, 1986 года рождения, в 2008 году окончила Новосибирский государственный университет по специальности «химия». С 2009 по 2012 г. проходила обучение в очной аспирантуре Федерального государственного бюджетного учреждения науки «Федеральный исследовательский центр «Институт катализа им. Г.К. Борескова Сибирского отделения Российской академии наук» по специальности «Кинетика и катализ».

В период подготовки диссертации соискатель работала в Федеральном государственном бюджетном учреждении науки «Федеральный исследовательский центр «Институт катализа им. Г.К. Борескова Сибирского отделения Российской академии наук», ведомственная принадлежность Минобрнауки России, с 2009 г. по 2014 г. в группе металлокомплексного катализа в должности младшего научного сотрудника, с 2014 г. по 2019 г. – в лаборатории исследования и испытания новых материалов в катализе в должности младшего научного сотрудника. В настоящее

время работает заместителем начальника Технологического отдела в Акционерном обществе «Специальное конструкторско-технологическое бюро «Катализатор» (АО «СКТБ «Катализатор»).

Научный руководитель – доктор химических наук Лисицын Александр Сергеевич, ведущий научный сотрудник группы исследования адсорбции и пористости в Федеральном государственном бюджетном учреждении науки «Федеральный исследовательский центр «Институт катализа им. Г.К. Борескова Сибирского отделения Российской академии наук» (с 2007 г. по 2014 г. – ведущий научный сотрудник группы металлокомплексного катализа того же Института).

Официальные оппоненты:

1. Водянкина Ольга Владимировна, доктор химических наук, профессор, заведующая кафедрой физической и коллоидной химии химического факультета Федерального государственного автономного образовательного учреждения высшего образования «Национальный исследовательский Томский государственный университет»;

2. Доровских Светлана Игоревна, кандидат химических наук, научный сотрудник лаборатории химии летучих координационных и металлорганических соединений Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института неорганической химии им. А. В. Николаева Сибирского отделения Российской академии наук

дали положительные отзывы на диссертацию.

Ведущая организация – Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Санкт-Петербургский государственный университет», г. Санкт-Петербург, в своем положительном заключении, подписанном Тойкка Александром Матвеевичем, доктором химических наук, профессором, заведующим кафедрой химической термодинамики и кинетики, и Зверевой Ириной Алексеевной, доктором химических наук, профессором, профессором кафедры химической термодинамики и кинетики, указала, что «Диссертационная работа Яковиной О.А. «Исследование нанесенных Pt катализаторов методами хемосорбции и термодесорбции» представляет собой завершённую научно-квалификационную работу, решающую задачи получения новых знаний о нанесенных катализаторах, имеющую важное значение для развития гетерогенного катализа в целом. <...> Результаты могут быть рекомендованы для использования в научно-

исследовательских организациях и учебных центрах, где проводятся работы с платиновыми катализаторами, катализаторами на оксидных и углеродных носителях, включая их применение в процессах основного и тонкого органического синтеза <...> Реализованный методологический подход к исследованию нанокompозитных систем может быть рекомендован для центров коллективного пользования. Кроме того, полученные результаты могут быть использованы в педагогическом процессе при подготовке специалистов по направлениям «Химия» и «Химия, физика и механика материалов» <...> Работа по своей актуальности, научному уровню, объему выполненных исследований, новизне результатов и их значимости для фундаментальной науки и практики отвечает требованиям пп. 9-14 Положения о присуждении ученых степеней, утвержденного Постановлением Правительства Российской Федерации №842 от 24 сентября 2013 года (с изменениями, внесенными Постановлением Правительства РФ от 21 апреля 2016 года №335), предъявляемым к диссертациям на соискание ученой степени кандидата химических наук, а ее автор, Яковина Ольга Александровна, заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.15 – Кинетика и катализ».

Соискатель имеет 19 опубликованных работ, в том числе по теме диссертации опубликовано 9 работ, из них в рецензируемых научных изданиях опубликовано 4 работы, 5 тезисов докладов на конференциях. В диссертации отсутствуют недостоверные сведения об опубликованных соискателем работах. Общий объем публикаций соискателя составляет приблизительно 8 печатных листов. Авторский вклад в опубликованных работах составил 70%.

Наиболее значимые научные работы по теме диссертации:

- 1) Lisitsyn A.S., Yakovina O.A. On the origin of high-temperature phenomena in Pt/Al₂O₃ // Phys. Chem. Chem. Phys. – 2018. – V.20. – P. 2339-2350.
- 2) Yakovina O.A., Lisitsyn, A.S. Probing the H₂-induced restructuring of Pt nanoclusters in Pt/γ-Al₂O₃ by H₂ TPD // Langmuir. – 2016. – V. 32. – P. 12013–12021.
- 3) Яковина О.А., Лисицын А.С. Исследование нанесенных ультрадисперсных частиц Pt с помощью хемосорбции и термодесорбции // Химия в интересах устойчивого развития. – 2016. – № 24. – С. 177-185.
- 4) Kaprielova K.M., Yakovina O.A., Ovchinnikov I.I., Koscheev S.V., Lisitsyn A.S. Preparation of platinum-on-carbon catalysts via hydrolytic deposition: Factors influencing the deposition and catalytic properties // Appl. Catal. A. – 2012. – V. 449. – P. 203-214.

На диссертацию и автореферат поступили отзывы:

1. Из Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института химии твердого тела и механохимии Сибирского отделения Российской академии наук от доктора химических наук Баклановой Н.И., содержит замечания:

1) На с. 9 автор указывает на высокую стабильность нанокластеров платины, распределённых на поверхности $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, причем размер кластеров не чувствителен ни к повышению температуры, ни к возрастанию длительности термообработки. А в чем кроется причина такой стабильности нанокластеров платины?

2) На с. 7 автореферата, рассматривая Pt/C каталитические системы, Автор указывает, что «наблюдаемые ... изменения значений $\text{CO}_{\text{адс}}/\text{Pt}$ отражают ... изменение степени зауглерожённости металла». Могут ли какие-нибудь другие процессы, например, изменения структуры, размера кластеров платины также вносить вклад в эти изменения?

2. Из Федерального государственного автономного образовательного учреждения высшего профессионального образования «Российский государственный университет нефти и газа (национальный исследовательский университет) имени И.М. Губкина» от кандидата химических наук Глотова А.П., содержит замечание:

В качестве замечания можно отметить отсутствие в автореферате данных по каталитическим испытаниям, о которых упоминается (окисление спиртов, риформинг н-гептана), а также отсутствие сопоставления результатов хемосорбционных и термодесорбционных свойств полученных катализаторов с их каталитическими свойствами.

3. Из Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова» от доктора химических наук Ростовщиковой Т.Н., содержит замечания:

1) На стр. 7 указывается, что для ряда образцов (с низким содержанием и/или низкой дисперсностью Pt) соответствие данных разных методов достигается только после дополнительной очистки поверхности. Хорошо было бы указать, для каких катализаторов это справедливо. Кроме того, не совсем понятно, как содержание Pt коррелирует с ее дисперсностью?

2) Сходные замечания относятся к описанию результатов каталитических испытаний. Так на стр. 9 автор отмечает, что оптимизация размера наночастиц

Pt, их распределения по носителю и высокая степень очистки позволяют улучшить каталитическую активность в окислении вторичных спиртов. Хотелось бы узнать состав и стадии предподготовки катализатора, обеспечивающего «оптимальную» дисперсность и высокую конверсию спирта с указанием конкретного субстрата и продуктов его превращения. Также следовало бы детальнее привести и обсудить весьма интересные данные по влиянию температуры восстановления Pt/Al₂O₃ на селективность и активность в риформинге н-гептана (стр. 13).

4. Из Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Тверской государственный технический университет» от доктора химических наук Сульмана М.Г., содержит замечания:

- 1) В п.2 выводов автореферата автор указывает на возможность окислительной очистки поверхности Pt в катализаторах типа Pt/C, для более точного определения дисперсности, при этом возникает вопрос об устойчивости углеродной матрицы в процессе такой окислительной очистки?
- 2) Методы хемосорбции и термодесорбции реакционных газов могут быть применены для оценки размеров наночастиц, однако эти аспекты не отражены в автореферате, хотя бы интересно сравнить полученные результаты с данными ТЕМ и рентгеноструктурного анализа?
- 3) Какой реакционный коэффициент использовался автором при определении дисперсности активных металлов хемосорбции СО?

5. Из Центра новых химических технологий Федерального государственного бюджетного учреждения науки «Федеральный исследовательский центр «Институт катализа им. Г.К. Борескова Сибирского отделения Российской академии наук» от кандидата химических наук Бельской О.Б., содержит замечания:

- 1) В работе не отражено, насколько варьирование содержания, размеров кластеров, степени их взаимодействия с носителем, а следовательно, и электронного состояния металла влияет на стехиометрию адсорбции тестовых молекул различной природы (H₂, O₂, CO), и в какой степени учет стехиометрии способен изменять наблюдаемые значения дисперсности платины в изученных каталитических системах.
- 2) В автореферате не приведены убедительные примеры, демонстрирующие несколько изменения состояния поверхности активного металла, обнаруженные

хемосорбционными методами, способны влиять на каталитические характеристики.

6. Из Института химии и химической технологии Сибирского отделения Российской академии наук – обособленного подразделения Федерального государственного бюджетного научного учреждения «Федеральный исследовательский центр «Красноярский научный центр Сибирского отделения Российской академии наук» от доктора химических наук, профессора РАН Таран О.П. и кандидата химических наук Кузнецовой Л.И., содержит замечания:

1) Представляют интерес также результаты, полученные при изучении Pt/C катализаторов окисления вторичных спиртов, по оптимизации размера наночастиц металла, обеспечению чистоты их поверхности, распределению на поверхности носителя. В автореферате по этой части работы отмечено, что учет выявленных факторов позволяет повысить каталитическую активность на несколько порядков, однако конкретные данные и их обсуждение не приведены. Конечно, диссертация содержит очень большой объем экспериментального материала, что, видимо, не позволило автору более подробно рассмотреть результаты этого раздела. Но вместе с тем, существенная часть автореферата представлена просто описательным перечислением всех результатов диссертации, вместо того, чтобы выделить только отдельные, основные, отвечающие решению сформулированных в диссертации задач с их предметным обсуждением.

2) Иногда встречаются не вполне понятные формулировки, выражения. Например, на стр. 8 не понятна формулировка «... хемосорбционные измерения для образцов, синтезированных способами 1 и 2 (рис. 1), показали, что в первом случае дисперсность Pt является функцией поверхностной концентрации Pt, тогда как во втором – почти не зависит от удельной поверхности носителя». Варьировалось ли при этом содержание платины в катализаторах? Здесь же: что следует понимать под «автокаталитическим осаждением».

3) На стр. 10 ошибочно сделана ссылка на табл. 2 (вместо табл. 3) в предложении «Адсорбционная емкость по H₂ снижалась с увеличением температуры восстановления образца (таблица 2) ... ».

Все отзывы положительные.

Выбор ведущей организации обосновывается ее лидирующей позицией в исследованиях различных областей химии, включая такие разделы, как гомогенный и гетерогенный катализа, химическая термодинамика и кинетика, а также термохимия и адсорбция; официальных оппонентов – их высокой квалификацией и значительным опытом работы в области физической химии и катализа.

Диссертационный совет отмечает, что на основании выполненных соискателем исследований:

разработаны подходы к применению хемосорбционных методов для изучения обратимых изменений свойств ультрадисперсных металлических катализаторов;

разработана методика хемосорбционных измерений дисперсности наночастиц металла в катализаторах Pt/C, синтезируемых при низкой температуре; предложены способы проверки корректности экспериментальных данных;

предложена схема процессов, протекающих на поверхности ультрадисперсных катализаторов Pt/ γ -Al₂O₃ при обработках в водороде в мягких и жестких условиях.

Теоретическая значимость исследования обоснована тем, что:

впервые систематически изучено влияние условий проведения хемосорбционных измерений на экспериментальные значения дисперсности платиновых катализаторов; раскрыты факторы, отражающиеся на адсорбционной ёмкости образцов, и условия, обеспечивающие корректность результатов;

подробно изучены свойства нанесенных нанокластеров платины с помощью методов хемосорбции и термодесорбции;

доказано, что ультрадисперсная каталитическая система Pt/ γ -Al₂O₃ претерпевает непрерывные и существенные изменения под действием водорода, характер которых зависит от температуры, давления и состава реакционной среды; раскрыты факторы, ответственные за обратимость таких изменений;

предложена схема процессов, протекающих в ультрадисперсной системе Pt/ γ -Al₂O₃ при обработках в среде H₂, учитывающая взаимное влияние адсорбата, металла и носителя и расширяющая представления о свойствах и поведении нанесенных нанокластеров Pt.

Значение полученных соискателем результатов исследования для практики подтверждается тем, что:

представлены результаты, повышающие информативность адсорбционных и термодесорбционных методов при изучении нанесенных металлических катализаторов и полнее раскрывающие потенциал этих методов в применении к ультрадисперсным системам;

представлены новые знания о факторах, управляющих свойствами нанесенных металлических катализаторов;

представлены данные, доказывающие результативность разработанной методики определения дисперсности катализаторов Pt/C при тестировании широкого ряда образцов, различавшихся способом синтеза, содержанием платины и типом углеродного носителя; определены условия, позволяющие применять разработанные методики к катализаторам с другими металлами и на других носителях.

Оценка достоверности результатов исследования выявила:

результаты получены с использованием комплекса современных физико-химических методов, включая методы температурного программирования и хемосорбционные/десорбционные измерения с различными адсорбатами;

для экспериментальных работ по хемосорбции и термодесорбции использовано сертифицированное оборудование, использован тщательный контроль возможных побочных процессов, в том числе с применением оригинальных методик, позволяющих анализировать уровень примесей непосредственно в зоне тестируемого образца;

идея проведенного исследования базируется на обзоре и тщательном анализе литературных данных, а также использовании оригинальных методик проведения экспериментов и подготовки образцов;

установлено, что полученные результаты хорошо воспроизводятся на достаточно широком и репрезентативном ряде образцов и согласуются с литературными данными; достоверность сделанных выводов подтверждается высоким методическим уровнем проведенных экспериментов.

Личный вклад соискателя состоит в: участии в постановке задач, анализе имеющихся литературных данных, непосредственном проведении экспериментов, обработке, интерпретации и обобщении полученных данных, а также в апробации результатов и подготовке публикаций в профильные рецензируемые издания.

Диссертационная работа Яковиной О. А. представляет собой завершенную научно-квалификационную работу, решающую задачи получения новых знаний о

свойствах нанесенных металлических катализаторах и имеющую важное значение для развития гетерогенного катализа. По своей актуальности, научному уровню, объему выполненных исследований, новизне результатов и их значимости для фундаментальной науки и практики работа отвечает требованиям к диссертациям на соискание ученой степени кандидата химических наук, изложенным в пункте 9 Положения о присуждении ученых степеней.

На заседании 25.11.2020 диссертационный совет принял решение присудить Яковиной Ольге Александровне ученую степень кандидата химических наук по специальности 02.00.15 «Кинетика и катализ».

При проведении открытого голосования в удаленном интерактивном режиме диссертационный совет в количестве 16 человек, из них 8 докторов наук по специальности 02.00.15 «Кинетика и катализ» рассматриваемой диссертации, участвовавших в заседании, из 21 человека, входящих в состав совета, проголосовали: за - 16, против - 0.

Председатель

диссертационного совета, академик

В.Н. Пармон

И.о. ученого секретаря

диссертационного совета, д.х.н.

О.Н. Мартьянов

25.11.2020