

Отзыв официального оппонента на диссертационную работу
Селивановой Александры Васильевны
**«Исследование процессов адсорбции и окисления метанола и этанола на платине
методом ИК-спектроскопии отражения-поглощения с модуляцией поляризации
излучения»,**

представленную на соискание ученой степени кандидата химических наук
по специальности 1.4.4 – Физическая химия

Диссертация Селивановой А.В. посвящена изучению процесса адсорбции метанола и этанола при низких температурах, а также их окислению на поверхности монокристаллической платины. Интерес к такому исследованию связан с каталитической активностью платины в процессах разложения и окисления спиртов и необходимостью понимания на атомно-молекулярном уровне процессов, протекающих на её поверхности, что является одним из ключевых фактором при создании эффективных катализаторов. Ранее подобные процессы, как правило, изучались в условиях сверхвысокого вакуума или в режиме *ex situ*, что не позволяло получать реальной картины тех процессов, которые протекают при давлении близком к атмосферному. Появление новых чувствительных методов, одним из которых является метод ИК-спектроскопии отражения-поглощения с модуляцией поляризации излучения (PM-IRRAS), позволяющий проводить исследования в режиме *in situ/operando* и получать одновременно информацию как о химических формах в газовой фазе, так и об адсорбированных на поверхности катализатора частицах, открывает широкие возможности для исследования гетерогенных каталитических реакций.

В этой связи диссертационная работа Селивановой А.В., **целью** которой является изучение адсорбции метанола и этанола при низких температурах на поверхности Pt(111), а также идентификация основных интермедиатов и их роли в образовании продуктов полного и парциального окисления этанола и метанола на поверхности платины и установлении механизма окисления метанола и этанола на поверхности платины при разных температурах и давлениях порядка 10 мбар, безусловно, **актуальна и имеет большое фундаментальное и практическое значение**. Для достижения цели работы автор использовал комплекс современных физико-химических методов, включающий ТПД, РФЭС в режиме *in situ* и PM-IRRAS в режиме *operando*.

Диссертация изложена на 138 стр. текста, включая 60 рисунков, 16 таблиц и 158 библиографических ссылок и включает 3 главы: литературный обзор (Гл. 1, 29 стр.), экспериментальная часть (Гл. 2, 31 стр.), результаты и обсуждение (Гл. 3, 49 стр.) и 2

приложения, в одном из которых приведен список публикаций по теме диссертации, а в другом – данные количественного анализа РМ-IRRAS спектров газовой фазы.

Во введении формулируется актуальность исследования, степень разработанности проблемы, цель и конкретные задачи диссертации, описывается ее научная новизна, теоретическая и практическая значимость, методология и методы исследования, а также положения, выносимые на защиту. Проведена оценка личного вклада соискателя.

В литературном обзоре рассмотрены существующие исследования различных фаз метанола и этанола и процессов их адсорбции на металлах. Рассмотрены различные работы по изучению окисления метанола и этанола в разных условиях. Литературный обзор выполнен обстоятельно и содержит анализ публикаций за достаточно широкий период времени, включая работы, проведенные за последние несколько лет. На основании литературного обзора сформулированы основные задачи.

Вторая глава представляет собой экспериментальную часть, в которой описаны объекты и методы исследования. Третья глава посвящена результатам исследования адсорбции метанола и этанола, а также процессов их окисления на поверхности платины. Отметим, что в ходе работы были получены **оригинальные результаты**:

1. Применение современного метода инфракрасной спектроскопии отражения-поглощения с модуляцией поляризации в режиме *operando*, позволило одновременно получить информацию как об адсорбированных частицах на поверхности, так и о молекулах в газовой фазе непосредственно во время протекания реакции каталитического окисления, что позволило установить механизмы окисления метанола и этанола на платине.
2. Детально исследованы особенности адсорбции метанола и этанола на металлических поверхностях при низких температурах. Установлена зависимость структуры твердой фазы метанола и этанола на поверхности платины от температуры.

Научная и практическая значимость диссертационной работы также сомнений не вызывают. Необходимо особо отметить часть работы, в которой была получена информация об интермедиатах на поверхности и в газовой фазе при окислении метанола и этанола, так как она позволяет получить представление о дезактивации платиновых катализаторов при давлениях близких к реальным условиям катализа.

Достоверность результатов подтверждается данными необходимого набора современных физико-химических методов исследования, которые были использованы для решения поставленных в работе задач.

Изучение результатов, представленных в диссертационной работе Селивановой А.В., позволяет сделать вывод, что автор имеет высокую квалификацию в области физической химии, глубокое понимание текущего состояния исследований в данной области науки и

умело применяет современные экспериментальные методы исследования для решения поставленной задачи. Работа выполнена очень тщательно и скрупулезно. Обработан большой массив спектральных данных. Работа очень аккуратно оформлена, хочется особо отметить наглядное и информативное представление рисунков.

В результате проведенного анализа текста диссертации и автореферата Селивановой А.В. можно ответственно заявить, что **цель работы**, сформулированная во введении, автором **достигнута**. Сделанные соискателем заключение и выводы аргументированы и достоверны. Они всецело отражают объем, научную новизну и значимость проведенного диссертационного исследования. Автореферат диссертации и опубликованные работы достаточно полно отражают основное содержание работы.

Основные результаты диссертации опубликованы соискателем в рецензируемых научных журналах (4 статьи) и представлены на тематических научных конференциях высокого уровня (5 тезисов докладов).

При чтении диссертации возникли некоторые замечания и вопросы:

- 1) На рис 4 (стр. 27) следовало бы указать единицы измерения энергий реакций.
- 2) Не понятен смысл предложения на стр. 41 “В области $4000-1500\text{ см}^{-1}$ наблюдают полосы определенных групп атомов, которые имеют похожие полосы независимо от окружающих их групп”.
- 3) На стр. 83 вместо “кристаллизованная фаза” лучше сказать “кристаллическая фаза”.
- 4) В таблице 12 следовало бы пояснить, что означают величины, указанные в процентах, и по каким данным они были рассчитаны. В тексте обсуждение этих величин также отсутствует. Из контекста можно догадаться, что, имеется ввиду процентное содержание аморфной фазы и α -фазы метанола.
- 5) При описании экспериментов по исследованию окисления метанола не объясняется, чем определялся выбор общего давления. В большинстве экспериментов общее давление разное. Так, при исследовании окисления метанола методом РФЭС общее давление составляло 0.005 мбар, а при исследовании методом PM-IRRAS оно составляло 10 мбар при соотношении метанола к кислороду 1:1 и 55 мбар при соотношении 1:10. При исследовании окисления этанола общее давление также отличалось: при соотношении этанола к кислороду 1:1 оно было 20 мбар, при соотношении 1: 3 - 13 мбар, а при соотношении 1:10 - 11 мбар.
- 6) Также в тексте имеются опечатки, хотя надо отметить, что их количество небольшое, например, “селективность образование CO_2 ” (стр. 10), “путь состоит из взаимодействия” (стр. 30), “разрыв связей имеют низкие барьеры” (стр. 35), “в... газовой фазы” (стр. 73), “в спектре, полученным при 80 К” (стр. 76), “перестала уменьшаться” (стр. 106).

Все сделанные замечания носят рекомендательный характер и не снижают общей оценки диссертационной работы Селивановой А.В.

В целом, диссертационная работа Селивановой А.В. «Исследование процессов адсорбции и окисления метанола и этанола на платине методом ИК-спектроскопии отражения-поглощения с модуляцией поляризации излучения» представляет завершённую научно-исследовательскую работу, которая соответствует паспорту специальности 1.4.4 – Физическая химия. По своей новизне и актуальности полученных результатов, уровню обсуждения и практической значимости, представленная диссертационная работа соответствует требованиям п.п. 9-14 «Положения о порядке присуждения ученых степеней» ВАК Министерства образования и науки Российской Федерации, утвержденного Постановлением Правительства РФ от 24 сентября 2013 г. № 842 (с изменениями, внесенными Постановлением Правительства РФ от 21 апреля 2016 года № 335), предъявляемым к диссертациям, представленным на соискание ученой степени кандидата наук, а ее автор, Селиванова Александра Васильевна, заслуживает присуждения искомой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.4 «Физическая химия».

Заведующая лабораторией химии летучих координационных и металлоорганических соединений Института неорганической химии им. А.В. Николаева Сибирского отделения Российской академии наук

Доктор химических наук,

профессор Российской академии наук

Басова Тамара Валерьевна

23 ноября 2023 г.

Контактные данные:

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт неорганической химии им. А.В. Николаева Сибирского отделения Российской академии наук (ИНХ СО РАН)

Российская Федерация, 630090, г. Новосибирск, проспект Академика Лаврентьева, 3

Телефон:

e-mail: b: