

ОТЗЫВ

официального оппонента на диссертационную работу ЯКОВИНОЙ Ольги Александровны
«ИССЛЕДОВАНИЕ НАНЕСЕННЫХ Pt КАТАЛИЗАТОРОВ МЕТОДАМИ
ХЕМОСОРБЦИИ И ТЕРМОДЕСОРБЦИИ», представленную на соискание ученой
степени кандидата химических наук по специальности

02.00.15 – Кинетика и катализ

Диссертационная работа Ольги Александровны посвящена решению ряда важных для каталитического приложения аспектов: исследованию изменения адсорбционных свойств Pt/C и Pt/ γ -Al₂O₃ катализаторов при их термических обработках в присутствии различных газовых смесей и выявлению ключевых факторов, влияющих на изменение свойств нанокатализаторов. Объектами исследования являются ультрадисперсные системы с размерами частиц Pt < 2 нм, представляющие огромное практическое значение для производства высокооктанового бензина. Вместе с тем переход к субнанокластерным катализаторам сопровождается появлением ряда сложностей, связанных с ограниченностью методов исследования и отсутствием общепринятых методик изучения хемосорбционных измерений таких систем, неоднозначностью интерпретации результатов исследования свойств нанокатализаторов. *Актуальность* проводимых в работе исследований обусловлена потребностью в усовершенствовании подходов к изучению свойств нанокатализаторов с использованием доступных методов хемосорбции, температурно-программируемой десорбции (ТПД) и температурно-программируемого восстановления (ТПВ), что позволяет получить новые данные о сорбционных характеристиках нанокатализаторов и практические рекомендации по обработке нанокатализаторов для увеличения срока их эксплуатации.

Структура диссертации. Диссертация состоит из следующих разделов: «Введение», Глава 1 «Литературный обзор», Глава 2 «Методическая часть», Глава 3 «Платиновые катализаторы на углеродных носителях», Глава 4 «Исследование ультрадисперсных катализаторов Pt/ γ -Al₂O₃», Заключение, Основных результатов и выводов и Списка литературы (250 ссылок). На защиту также выносятся методика хемосорбционных измерений.

С первых глав *литературный обзор* позволяет читателю подробно ознакомиться с современными представлениями о состоянии нанесенного металла в высокодисперсных катализаторах, а с другой стороны подчеркивает разрозненность, как результатов, так и точек зрения по их интерпретации. В обзоре литературы досконально изложены методы исследования нанесенных катализаторов и обсуждены их особенности, что позволяет читателю лучше понять необходимость проведения системных исследований свойств нанокатализаторов для установления факторов, влияющих на эти свойства.

Положительное впечатление остается и после прочтения *методической части*, в которой учитываются особенности методов хемосорбции, ТПД и ТПВ и детально излагаются последовательность технологических операции, заостряя внимание на множестве параметров (чистота газов, пробоподготовка, временные параметры и т.д.), способных оказать влияние на конечные данные. Обсуждаются возможные побочные эффекты и предлагаются способы их устранения. Приводятся методики определения чистоты газовых смесей непосредственно в зоне тестируемого образца.

ИНСТИТУТ КАТАЛИЗА
Вх. № 1210
ДАТА 31.08.2020

Результаты исследования представлены в двух главах в зависимости от типа каталитической системы Pt/C (Глава 3) и Pt/ γ -Al₂O₃ (Глава 4). Результаты изложены последовательно и доступно, что позволяет понять объем проведенных работ:

Получены новые данные о хемосорбционных характеристиках в системах Pt/C с различным содержанием платины, типом носителя, способом нанесения платины. Установлены взаимосвязи между условиями обработки образцов и их адсорбционными характеристиками. Проведен сравнительный анализ дисперсности систем в зависимости от метода синтеза. Установлен активированный характер адсорбции H₂ в Pt/ γ -Al₂O₃ системах. С привлечением метода ТПД-H₂ показано, что в зависимости от температуры обработки, давления и состава газовой среды, Pt/ γ -Al₂O₃ система претерпевает непрерывные структурные изменения под действием водорода. Для системы Pt/ γ -Al₂O₃ определены условия обработки, позволяющие добиться обратимости свойств нанокатализаторов.

С практической точки зрения получены рекомендации к условиям обработок в Pt/C системах, позволяющие минимизировать побочный эффект зауглероживания поверхности наночастиц. Предложена методика проведения хемосорбционных измерений с участием СО адсорбтива, обеспечивающая корректность измерения дисперсности нанокатализаторов, позволяющая оптимизировать отдельные стадии синтеза нанокатализатора. Показана принципиальная возможность увеличения каталитической активности Pt/C катализаторов в реакции окисления вторичных спиртов, с учетом предложенных в диссертационной работе подходов.

Достоверность полученных данных подтверждается согласованностью экспериментальных данных, полученных независимыми методами. Заслуживает внимания и тот факт, что полученные результаты демонстрируют многократную воспроизводимость. Использование современных научных представлений о нанокаталитических системах и хорошая корреляция полученных результатов с литературными является дополнительным подтверждением научных положений и выводов, выносимых на защиту.

При прочтении диссертационной работы и автореферата возникли следующие *вопросы и комментарии*:

1. Прошу пояснить какова природа возникновения "хвоста" у первичного цикла титрования образцов в кислороде согласно данным, приведенным на стр.64 (рис. 29а). Наблюдаются ли аналогичный эффект в системе Pt/C, в целом, или он зависит от концентрации активного компонента и/или площади удельной поверхности носителя.
2. При выборе оптимального адсорбтива для оценки дисперсности нанесенного компонента в Pt/C катализаторах автор, прежде всего, пыталась исключить химическое взаимодействие адсорбтива с носителем. В этой связи, на первый взгляд, использование СО представляется более приемлемым по сравнению с H₂ и O₂, но вопрос о инертности СО не освещен в полной мере. Вступает ли адсорбтив СО в реакцию с углеродным носителем, если - нет, то справедливо ли это утверждение для всех типов углеродных носителей, используемых в работе, в независимости от их площади удельной поверхности? Почему в качестве адсорбтива не рассматривался другой газ, например, СО₂?

3. По какой причине наблюдается понижение стабильности наночастиц при температурной обработке в кислороде в случае образца с 30% содержанием Pt? Можно ли связать данный эффект с содержанием платины в катализаторе или с типом носителя (площадью его удельной поверхности). Влияют ли данные параметры на интервал температурных обработок.
4. Каково мнение автора о возможных причинах ускорения процесса перестройки кластеров платины на поверхности носителя с повышением концентрации H_2 ?
5. Возможно ли оценить количество H_2 , выделившегося при перестройке кластеров платины при титровании в O_2 в интервале температур 100-200°C?
6. Если допустить, что процесс перестройки кластеров платины идет в широком интервале температур 100-600°C, то корректно ли оценивать H/Pt , и, если - да, то в каком температурном интервале ее оценка представляется корректной.
7. Можно ли предполагать, что при проведении длительного более 4 часового отжига при 500-600 °C сформируется устойчивое состояние с постоянным отношением H/Pt ?

Кроме того, в работе присутствуют ряд опечаток: на рис. 50 отсутствует отнесение РФА пиков, наблюдается опечатка на рис. 51.

Вышеупомянутые замечания не портят общее положительное впечатление о диссертационной работе и не затрагивают сути основных результатов, выводов и положений, выносимых на защиту.

Заключение о соответствии диссертации требованиям Положения о порядке присуждения учёных степеней

Диссертационная работа Яковиной Ольги Александровны является законченным научным трудом. Автореферат и публикации автора отражают основное содержание диссертации. По теме работы опубликованы 4 статьи, в изданиях, индексируемых в международной системе научного цитирования Web of Science, и входящих в рекомендованный в ВАК список, в том числе в трех высоко рейтинговых журналах 1 квартиля (Applied Catalysis A, Langmuir, Physical Chemistry Chemical Physics).

Рецензируемая работа на соискание степени кандидата химических наук является научно-квалификационной, в которой решается ряд фундаментальных задач по синтезу ультрадисперсных нанокатализаторов, усовершенствованию методики хемосорбционных измерений в каталитических ультрадисперсных системах Pt/C и определению ключевых параметров, влияющих на адсорбционную емкость образцов, а также условий, обеспечивающих воспроизводимость свойств при исследовании систем Pt/ γ - Al_2O_3 с нано- и субнанокластерами методом ТПД- H_2 . Представленные данные имеют важное значение для раскрытия потенциала хемосорбции, ТПВ и ТПД в применений к ультрадисперсным системам и могут быть использованы при проведении научных и практических испытаний.

Диссертационная работа Яковиной Ольги Александровны «Исследование нанесенных Pt катализаторов методами хемосорбции и термодесорбции» соответствует паспорту специальности 02.00.15 – Кинетика и катализ. По объёму выполненных

