

ОТЗЫВ

официального оппонента на диссертационную работу Яковиной Ольги Александровны на тему «Исследование нанесенных Pt катализаторов методами хемосорбции и термодесорбции», представленную к защите на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.15 – Кинетика и катализ

Актуальность работы

Катализаторы, содержащие в своем составе платиновые металлы, относятся к наиболее важным каталитическим системам и широко используются в промышленности. Эффективность использования дорогостоящего компонента напрямую зависит от размера его частиц, и повышение эффективности таких катализаторов требует знания о факторах, которые влияют на дисперсность нанесенного металла и ее изменения в процессе синтеза, предварительной подготовки и последующей эксплуатации катализатора. В свою очередь, это делает актуальным повышение корректности и надежности тех методов, которые используют для оценки состояния активного компонента, в частности хемосорбционных и родственных им методов, которые обладают относительной простотой и доступностью и широко применяются как в фундаментальных исследованиях, так и в прикладных работах. На повышение информативности таких методов в применении к Pt катализаторам на углеродных носителях и ультрадисперсным системам на основе оксида алюминия как раз и направлена диссертационная работа О.А. Яковиной. Цель работы заключалась в исследовании изменений адсорбционных свойств катализаторов Pt/C и Pt/ γ -Al₂O₃ при термических обработках в различных средах. Тем самым: 1) выявить факторы, влияющие на результаты измерений дисперсности наночастиц платины в катализаторах Pt/C и усовершенствовать существующие методики; 2) установить причины обратимого изменения свойств ультрадисперсных катализаторов Pt/ γ -Al₂O₃ под действием H₂.

Содержание и объем работы. Диссертационная работа состоит из введения, 4-х глав, выводов, списка цитируемой литературы и 1-го приложения (разработанная методика измерений). Работа изложена на 152 страницах, включает 84 рисунка, 33 таблицы и 250 ссылок на литературные источники.

Во введении обоснована актуальность работы, сформулированы цели и стоявшие задачи, раскрыта научная новизна и практическая значимость работы, отмечены использованные методы исследования и личный вклад автора, приведены положения, выносимые на защиту, и сведения об апробации результатов.

В первой главе представлен обзор литературных данных, посвященный особенностям Pt катализаторов, нанесенных на оксидные и углеродные носители, и анализу

результатов исследований таких катализаторов с помощью хемосорбции и родственных методов. Изложены современные представления о состоянии нанесенного металла в высокодисперсных Pt катализаторах, основанные на результатах теоретических и экспериментальных исследований, обсуждено влияние носителя и условий синтеза катализаторов на свойства получаемых наночастиц Pt, а также возможные изменения этих свойств при термообработках образцов в различных средах. Рассмотрены основные принципы и методики, на которых базируется использование хемосорбции, ТПД и ТПВ для исследования нанесенных катализаторов; обсуждены достоинства и основные недостатки этих методов. Отмечен рост интереса к ультрадисперсным системам Pt/ γ -Al₂O₃, содержащим суб-нанокластеры платины, и сложность исследования таких систем даже с помощью наиболее современных и дорогостоящих физических методов. Также отмечено отсутствие системных исследований хемосорбционных свойств Pt катализаторов на углеродных носителях и слабое знание тех факторов, которые влияют на результаты измерений дисперсности металла в таких катализаторах.

Во второй главе описаны методики синтеза образцов Pt/C и Pt/ γ -Al₂O₃, хемосорбционных измерений с использованием различных адсорбатов, экспериментов по ТПВ и ТПД, а также каталитических испытаний образцов. Отражены методические аспекты использования физических методов (ПЭМ, РФА, РФЭС и др.).

В главе 3 представлены результаты экспериментов, выполненных с катализаторами Pt/C. В первых разделах этой главы представлены результаты сравнительных экспериментов с использованием 3-х адсорбтивов: H₂, O₂ и CO. Отмечены осложнения, наблюдавшиеся при хемосорбции H₂ и O₂ на катализаторах этого типа, а также отрицательные последствия термических обработок, сопровождавшихся зауглероживанием поверхности нанесенного металла. В последующих разделах более подробно описаны закономерности, наблюдавшиеся при хемосорбции CO, и рассмотрены достоинства этого адсорбата. Ценным наблюдением является и замеченная обратимость адсорбционных свойств при последовательных обработках образцов в нейтральной и окислительной средах, что позволило в дальнейшем разработать способы окислительной очистки образцов перед их тестированием. В последнем разделе этой главы показано, в какой степени полученные результаты способствовали разработке новых методов получения данных катализаторов и тех факторов, которые управляют их каталитическими свойствами (влияние носителя и метода нанесения платины на ее дисперсность, оптимизация условий жидкофазного восстановления, устранение блокировки активного компонента в порах носителя, оценка скорости окислительно-восстановительных процессов на поверхности активного компонента).

В четвертой главе представлены результаты исследования свойств ультрадисперсных катализаторов Pt/ γ -Al₂O₃. В 2-х первых разделах этой главы описаны использовавшиеся подходы и дана общая характеристика приготовленных образцов. В третьем разделе представлены экспериментальные данные по взаимодействию нанокластеров Pt с водородом в относительно мягких условиях, при температурах до 200 °С. Описаны эксперименты, которые включали хемосорбционные измерения как при комнатной, так и пониженной температуре, и подтверждают активированный характер адсорбции водорода. Предложена схема процессов, протекающих на границе раздела металл–носитель и объясняющая выявленные закономерности. В следующем разделе рассмотрены последствия восстановительных обработок образцов Pt/ γ -Al₂O₃ в более жестких условиях, при температурах более 200 °С. Представлены результаты, полученные с помощью хемосорбции и ТПД H₂, в том числе в специальных условиях (при введении H₂O, непосредственно или с помощью H₂-O₂ титрований). На основании полученных данных предложена схема процессов, протекающих на границе раздела металл–носитель при высокотемпературных обработках Pt/ γ -Al₂O₃ в восстановительной и нейтральной средах и объясняющих сильные, но обратимые изменения адсорбционных и каталитических свойств.

В конце «содержательных» глав 3 и 4 дается краткое **заключение к этим главам**, где суммируются наиболее значимые результаты. Диссертация завешается **общими выводами, списком опубликованных автором работ по теме диссертации и списком цитируемой литературы**. В качестве **приложения** представлена утвержденная «Методика измерения активной поверхности и дисперсности платины в катализаторах на углеродных носителях с использованием хемосорбции монооксида углерода».

Научная новизна работы. Впервые систематически исследовано влияние условий проведения хемосорбционных измерений на экспериментальные значения дисперсности металла в Pt катализаторах на углеродных носителях. Установлены факторы, отражающиеся на адсорбционной емкости образцов, и найдены условия, при которых обеспечивается соответствие результатов хемосорбционных и физических методов. Предложены способы контроля чистоты поверхности нанесенного металла.

Выполнено подробное исследование ультрадисперсных образцов Pt/ γ -Al₂O₃ комплексом хемосорбционных и термодесорбционных методов и показано, что данная система претерпевает непрерывные и существенные изменения под действием H₂, характер которых зависит от температуры, давления и состава газовой среды. Выявлены факторы, ответственные за обратимость таких изменений. Предложена схема протекающих процессов, учитывающая взаимное влияние адсорбата, металла и носителя и расширяющая

представления о свойствах и поведении нанесенных нанокластеров Pt. Подтверждено, что адсорбция водорода на ультрадисперсных Pt катализаторах является активированной, и выяснены причины этого явления.

Практическая значимость. Полученные результаты повышают информативность адсорбционных методов и ТПД при изучении нанесенных металлических катализаторов и полнее раскрывают потенциал этих методов в применении к ультрадисперсным системам. Получены новые знания о факторах, которые управляют свойствами нанесенных металлических катализаторов, и выяснены причины имеющихся разногласий в литературных данных. Заложенные в основу методов подходы позволяют применять их и для исследования каталитических систем с другими металлами. Предложенные в диссертации методики измерения дисперсности Pt в катализаторах на углеродных носителях доказали свою результативность при разработке методов синтеза катализаторов данного типа через гидролитическое и восстановительное осаждение, а также при оптимизации их свойств для практических целей.

Достоверность представленных результатов основывается на высоком методическом уровне проведенной работы, использовании современного оборудования и стандартизованных процедур для характеристики исследуемых материалов и проведения каталитических и сорбционных экспериментов. Автором обосновано и грамотно использованы приборы и аналитические методы для конкретной научной задачи и обеспечения необходимой и достаточной точности измерений. Полученные экспериментальные результаты воспроизводятся и согласуются с литературными данными.

Степень обоснованности полученных результатов, выводов и рекомендаций. Обоснованность научных положений и выводов диссертационной работы обеспечивается применением современных инструментальных методов анализа, базируется на большом массиве экспериментальных данных, воспроизводимости основных закономерностей и сопоставлении полученных диссертантом данных с опубликованными работами других авторов. Диссертация не содержит некорректно заимствованных материалов, в ней содержатся все ссылки на использование сведений других авторов.

Анализ полученных результатов и их интерпретация автором, заключение и выводы свидетельствуют о тщательности проведения экспериментов, глубине методической проработке эксперимента и понимании химизма протекающих процессов.

Вопросы и замечания.

1. Химическое уравнение (10), представленное на стр. 24 диссертации, вызывает некоторые сомнения.

2. На рис.48 (с.92) диссертационной работы представлены результаты исследований каталитических свойств образцов Pt/C в окислении изопропанола в зависимости от использованного носителя. Чем автор объясняет высокую начальную скорость окисления изопропанола для образца 2 (катализатор приготовлен на основе носителя Vulcan XC-72), которая достаточно резко снижается во времени? Для приготовления анализируемых на рис.48 катализаторов был использован одинаковый способ нанесения?

3. Чем отличаются кривые 1(a) и 1(b) на рис.49? Почему наблюдается изменение значений TOF более чем в 2 раза для одного и того же образца (рис.49б)?

4. Перед проведением повторного ТПД-Н₂ после процедуры титрования ОТ проводилась ли дополнительная термообработка для удаления образовавшейся воды или адсорбция Н₂ осуществлялась на поверхность «мокрого» образца? Как отслеживали в продуктах ТПД (кривая 2 на рис. 66, стр.109 диссертации) появление паров воды вместе с Н₂?

5. Что имеет ввиду автор при использовании термина «атомарно-дисперсный оксид...» (стр.7 автореферата)?

Отмеченные недостатки не снижают значимости основных результатов и не влияют на общую высокую оценку рецензируемой работы.

Диссертационная работа очень хорошо оформлена. Основные положения диссертации опубликованы в 4-х статьях, входящих в перечень рецензируемых научных изданий, в которых должны быть опубликованы основные научные результаты диссертаций на соискание ученой степени кандидата наук, и доложены на 5-и российских конференциях. Автореферат и опубликованные работы полностью отражают содержание и выводы диссертации.

Заключение

Диссертационная работа Яковиной О.А. «Исследование нанесенных Pt катализаторов методами хемосорбции и термодесорбции» по своей актуальности, научной новизне, обоснованности научных положений, выводов и рекомендаций, практической значимости результатов 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, и представляет собой законченную научно-квалификационную работу, в которой на основании выполненных автором исследований решена задача по выявлению основных факторов, определяющих состояние активного компонента и дисперсность Pt катализаторов, нанесенных на γ -Al₂O₃ и углеродные

носители, на всех стадиях приготовления и предварительной обработки, а также, в ряде случаев, после эксплуатации в условиях каталитического процесса, имеющих существенное научное значение для развития катализа; полученные результаты соответствуют положениям паспорта специальности 02.00.15 – Кинетика и катализ (п. 5 «Научные основы приготовления катализаторов. Строение и физико-химические свойства катализаторов. Разработка и усовершенствование промышленных катализаторов, методов их производства и оптимального использования в каталитических процессах» и п. 7 «Разработка методов и приборов для изучения явления катализа и испытания катализаторов»), а ее автор, Яковина Ольга Александровна, заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.15 – Кинетика и катализ.

Официальный оппонент

Заведующая кафедрой физической и коллоидной химии химического факультета федерального государственного автономного образовательного учреждения высшего образования «Национальный исследовательский Томский государственный университет» (ТГУ)

Доктор химических наук, профессор

Водянкина Ольга Владимировна

Почтовый адрес: Российская Федерация, 634050, г. Томск, пр. Ленина, 36, www.tsu.ru, тел.

8 e-mail:

О.В. Водянкина

«30» 09 2020

Подпись О.В. Водянкиной заверяю

Ученый секретарь ТГУ, к.т.-м.н.



Сазонтова Наталья Анатольевна