

## ОТЗЫВ

на автореферат диссертации Яковиной Ольги Александровны «Исследование нанесенных Pt катализаторов методами хемосорбции и термодесорбции», представленной на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.15 – Кинетика и катализ

Платина на оксидных носителях является основным активным компонентом в катализаторах для таких промышленно важных и крупномасштабных процессов, как рафинг и изомеризация углеводородов, осуществляемых при температурах от 100 °C до 500 °C. Платина на углеродном носителе широко используется в тонком органическом синтезе, где требуется обеспечить высокую селективность и производительность при относительно низкой температуре, служит основой для разработки топливных элементов. Уникальность платины обусловлена, в частности, тем, что ее состояние можно изменять путем модифицирования реагентами, что позволяет регулировать сорбционные и каталитические свойства.

Несмотря на прогресс в развитии физических методов, их успехи в исследовании платиновых катализаторов, до сих пор сложно получить информацию о состоянии компонентов на границе раздела металл-носитель, особенно, при малых размерах металлических кластеров (менее 1 нм). Широко используемые хемосорбционные методы в ряде случаев позволяют получать важную информацию о состоянии платины на поверхности, однако их применение встречает серьезные осложнения, обусловленные взаимодействием металла с носителем, возможностью спилловера адсорбата на носитель и загрязнения поверхности металла примесями. Многообразие действующих факторов объясняет разногласия в литературных данных.

Принимая во внимание большое практическое значение нанесенных катализаторов Pt/C и Pt/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, наблюдаемое для них сильное изменение адсорбционных и катализических свойств при обработках обуславливает **актуальность** проведения исследований по выявлению факторов, влияющих на состояние платины, установлению природы наблюденных эффектов, оценке информативности и корректности хемосорбционных данных, усовершенствованию существующих методик.

В диссертационной работе Яковиной О.А. выполнено системное исследование ультрадисперсных образцов Pt/C и Pt/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> комплексом хемосорбционных и физических методов. Установлено, что под действием водорода каталитическая система претерпевает непрерывные и в ряде случаев обратимые изменения, характер которых зависит от температуры, давления и состава газовой среды. Выявлены факторы и предложена схема протекающих процессов, учитывающая взаимное влияние адсорбата, металла и носителя. Установлена природа активированной хемосорбции водорода на ультрадисперсных Pt частицах.

Полученные в работе данные обладают **новизной**, являются оригинальными установленные закономерности изменения состояния платины под действием обработок представляют существенный вклад в развитие представлений о свойствах и поведении нанесенных нанокластеров. Они **повышают информативность адсорбционных методов**, полнее раскрывают их возможности в применении к ультрадисперсным системам, что важно **при их практическом использовании**. Разработанные и усовершенствованные методики **успешно применялись** также при изучении других каталитических систем, содержащих нанесенные Pt-Pd, Pt-Ru и Ag.

По автореферату можно отметить следующие 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 поверхности 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 Н<sub>2</sub> снижалась с увеличением температуры восстановления образца (таблица 2)....».

Указанные замечания не умаляют несомненных достоинств докторской работы. Докторская диссертация представляет системное исследование, содержит большой массив экспериментальных данных, полученных с использованием набора современных физических и химических методов. Результаты грамотно обсуждены, докладывались на российских и международных конференциях и опубликованы в журналах с высокими рейтингами. **Достоверность результатов и обоснованность выводов не вызывает сомнений**, т.к. они базируются на большом объеме экспериментального материала, полученного с привлечением комплекса современных аналитических методов.

В целом докторская выполнена на высоком научном уровне, представляет законченную научно-квалификационную работу, в которой предложено решение актуальной задачи совершенствования хемосорбционных методов изучения состояния платиновых катализаторов, повышения информативности и достоверности получаемых данных на примере наиболее важных и востребованных нанесенных Pd/C и Pt/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> систем. По актуальности решенных задач, объему, научной и практической значимости полученных результатов докторская работа «Исследование нанесенных Pt катализаторов методами хемосорбции и термодесорбции», соответствует требованиям п.9. «Положения о порядке присуждения ученых степеней», утвержденного Постановлением Правительства Российской Федерации 24.09.2013 г. № 842, предъявляемым к кандидатским докторским диссертациям, а автор Яковина Ольга Александровна заслуживает присуждения степени кандидата химических наук по специальности 02.00.15 – Кинетика и катализ.

д.х.н., профессор РАН



Таран Оксана Павловна

к.х.н.

Кузнецова Людмила Ивановна

Дата 28 сентября 2020г

Институт химии и химической технологии Сибирского отделения Российской академии наук – обособленное подразделение Федерального государственного бюджетного научного учреждения «Федеральный исследовательский центр «Красноярский научный центр Сибирского отделения Российской академии наук».

Россия, 660036, г. Красноярск, Академгородок, 50 стр. 24

Тел. (3

E-mail