

## ОТЗЫВ

### на автореферат диссертации Латыповой Адель Ришатовны «Физико-химические свойства катализаторов жидкофазной гидрогенизации

4-нитроанилина на основе Pd/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Pd/C, Pd/SiO<sub>2</sub>», представленной  
на соискание учёной степени кандидата химических наук  
по специальности 02.00.04 – физическая химия

Диссертация Латыповой Адель Ришатовны посвящена установлению взаимосвязи между структурой материалов на основе палладия, нанесённого на твердофазные матрицы (SiO<sub>2</sub>,  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, уголь марки AP-Д) с их физико-химическими свойствами и каталитической активностью в процессе жидкофазной гидрогенизации 4-нитроанилина. Стоит отметить большой объём экспериментальных исследований: получение широкого ряда различных катализаторов, характеристика полученных материалов и изучение их физико-химических свойств современными методами анализа, таких как температурно-программируемая десорбция/восстановление, импульсная хемосорбция водорода, а также рентгенофотоэлектронный анализ материалов, рентгенофлуоресцентный анализ и сканирующая/просвечивающая электронная микроскопия, что свидетельствует о высокой достоверности и надежности полученных данных. По результатам работы было опубликовано три статьи, рекомендованных ВАК, две из которых входят в список Scopus и/или Web of Science.

В результате работы показано, что изменение каталитической активности материалов под воздействием процесса жидкофазного гидрирования 4-нитроанилина обусловлена агломерацией частиц палладия, частичного окисления металлического палладия до оксидов PdO и PdO<sub>2</sub>. Установлено, что наличие сильных кислотных центров Льюиса во многом определяет каталитическую активность в ходе длительного использования палладиевых материалов в процессе гидрирования 4-нитроанилина в качестве каталитического агента, что показано в том числе при получении новых катализаторов на основе модифицированных матриц оксида алюминия, а также кремнезёма, модифицированного аминопропильными группами.

После ознакомления с основными результатами работы, изложенных в автореферате Латыповой Адель Ришатовны, имеется ряд вопросов и замечаний:

1. Корректно ли проводить разложение пиков на компоненты (рис. 1) и делать заключение об их числе и положении на температурной шкале, если, по утверждению автора, полученные данные могут *«свидетельствовать, что количество водорода, отвечающее точке экстремума, может быть больше, чем измерено»*?

2. На рис. 2 отсутствуют подписи с информацией о том, к каким катализаторам соответствуют приведённые кривые, что затрудняет оценивание результатов.

3. Стр. 8: «дисперсность нанесенного металла на кремнеземе значительно больше, но в то же время активность всех катализаторов на  $\text{SiO}_2$  сильно уступает катализаторам на глиноземе и угле марки AP-Д. Очевидно, это связано с тем, что активные центры в  $\text{Pd/SiO}_2$  расположены на внутренней поверхности носителя и доступ к ним затруднен».

Возможно ли, что меньшая активность катализатора на кремнезёме связана в первую очередь не с расположением наночастиц, а с меньшей площадью поверхности таких катализаторов, что подтверждается данными табл. 1 и 2?

4. Ряд катализаторов, построенный по увеличению размера наночастиц в них, (стр. 10) не согласуется с данными, представленными ранее на рис. 3, где показано, что самые крупные наночастицы образуются на углеродном катализаторе.

5. Стр. 13: «в случае палладий-содержащих материалов, где расхождение в балансе было заметным, часть каталитической фазы вышла из состава композитов в виде незакрепленных наночастиц палладия». Какую величину можно считать «заметной» и почему?

6. Были ли проведены исследования по изучению площади удельной поверхности и концентрации наночастиц палладия на модифицированных катализаторах (на основе оксида алюминия и кремнезёма (стр. 15))?

7. Стр. 20: «Увеличение количества металлического палладия, покрытого пленкой окисла может быть связано с окислением палладия под воздействием кислорода нитро группы». Кислород в нитрогруппе не является окислителем.

8. Встречается ряд неудачных, на мой взгляд, фраз и выражений, а также опечаток:

Стр. 17: «... динамика изменений значений активности ... была менее постоянной»;

Стр. 18: «Как можно видеть, аминомодифицированный кремнезем обладает значительно большим количеством сильных кислотных центров Льюиса...». Профили температурно-программируемой десорбции аммиака не позволяют «видеть количество центров Льюиса».

Стр. 18: «...в результате воздействия, протекающего на поверхности материала.»

Стр. 18: «... присутствие палладия в чисто металлическом виде...».

Стр. 18 «...сравнение атомных концентраций  $\text{Pd}^0$  показало, что последние (катализаторы) обладают значительно большей начальной каталитической активностью». Концентрация наночастиц не показывает каталитическую активность.

В сделанные замечания и вопросы носят дискуссионный и уточняющий характер и не умаляют значимость полученных результатов.

Таким образом, можно заключить, что диссертация «Физико-химические свойства катализаторов жидкофазной гидрогенизации 4-нитроанилина на основе Pd/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Pd/C, Pd/SiO<sub>2</sub>» отвечает критериям пп. 9-14 Положения о присуждении учёных степеней, утвержденного постановлением Правительства Российской Федерации №842 от 24 сентября 2013 г. (в действующей редакции), а её автор Латыпова Адель Ришатовна заслуживает присуждения искомой учёной степени кандидата химических наук по специальности 02.00.04 – физическая химия.

Поляков Максим Сергеевич  
кандидат химических наук (02.00.04 – физическая химия)

ФГБОУ ВО «Санкт-Петербургский государственный архитектурно-строительный университет» (СПбГАСУ), кафедра строительной физики и химии, старший преподаватель

190005, г. Санкт-Петербург,  
2-я Красноармейская ул., д.4  
тел.: 8 (812) 317-81-43  
e-mail: mpolyakov@lan.spbgasu.ru

Согласен на включение моих персональных данных в документы, связанные с работой диссертационного совета, и их дальнейшую обработку.

\_\_\_\_\_/Поляков М.С./

28 мая 2021 г.

Подпись к.х.н. Полякова М.С. удостоверяю