

Отзыв

на автореферат и диссертацию Бухтиярова Андрея Валерьевича «Трансформация активных центров в биметаллических катализаторах под воздействием реакционной среды: эффекты адсорбционно-индуцированной сегрегации как инструмент управления каталитическими свойствами», представленной на соискание ученой степени доктора химических наук по специальности 1.4.14 – кинетика и катализ

Диссертационная работа Бухтиярова Андрея Валерьевича посвящена изучению активных центров модельных и реальных биметаллических катализаторов. Актуальность темы не вызывает сомнения, так как использование биметаллических частиц позволяет повысить эффективность катализаторов. Такие системы широко исследуют в настоящее время, однако полного понимания характера взаимодействия металлов в таких частицах нет, и литературные данные, в том числе и данные РФЭС, достаточно противоречивы. В работе предложены способы нанесения биметаллических катализаторов, получены важные результаты по закономерности формирования и трансформации активных центров в модельных биметаллических катализаторах на ВОПГ после нанесения металлов и при прогреве в сверхвысоком вакууме и реакционной среде. Исследования проведены для нескольких пар металлов, и на основании анализа полученных результатов предложены схемы формирования структуры биметаллических частиц. Наряду с исследованием модельных катализаторов, на примере системы PdIn/Al₂O₃ показана возможность управления структурой и каталитическими свойствами реальных катализаторов.

К достоинствам работы можно отнести использование самых современных подходов в исследовании образцов методом РФЭС, таких как *in-situ* приготовление и обработка образцов катализаторов, использование синхротронного излучения для получения информации с разной глубины. Наряду с методом РФЭС, который является основным методом исследования в данной работе, применены и другие методы исследования, что позволило провести комплексную характеристику образцов и повысить достоверность полученных результатов. Важно отметить, что обработка и интерпретация РФЭС спектров проведена на основе критического анализа литературных данных, а модели использованные при обработки РФЭС спектров не содержат явных ошибок, которые зачастую можно встретить в литературе.

В работе получен большой объем качественных экспериментальных данных, которые проанализированы с использованием современных подходов и литературных данных. Из полученных результатов сделаны обоснованные выводы. Результаты работы опубликованы в ведущих международных высокорейтинговых журналах.

В тоже время по работе имеются определенные вопросы и замечания:

1. Разложение на компоненты РФЭС спектров обычно делают в рамках какой-либо модели, которая включает в себя калибровку для устранения зарядки, вычитание фона неупругих потерь, выбор формы компонент, а также ограничения на параметры этих компонент. К сожалению, использованные модели плохо описаны в диссертации, что затрудняет оценку их достоверности и ограничивает воспроизводимость примененных подходов. В частности, по используемым моделям возникают следующие вопросы:

- Учитывали ли при разложении спектров на компоненты и расчете концентраций наложение линии Pd4s на линию Au4f, и линии Au4d_{5/2} на линию Pd3d_{5/2}?
- Из приведенных в работе спектров Pd3d видно, что использовали симметричные компоненты для линий металлического палладия. Из литературы же известно, что форма линий дублета Pd3d для металлического палладия ассиметричная. Использование симметричных компонент вместо ассиметричных может приводить к появлению «фиктивных» компонент при больших энергиях связи, как это и получилось у автора. Аналогичные вопросы возникают и к форме компонент для оксида PdO.

2. При анализе РФЭС спектров и обсуждении результатов по биметаллическим Pd-содержащим катализаторам на ВОПГ автор рассматривает взаимодействие палладия и второго металла, но совершенно не учитывает возможность взаимодействия металлов с углеродным носителем (подложкой). Особенно это актуально для палладия, сведения о взаимодействии которого с углеродом с образованием карбидоподобного состояния имеются в литературе (*Kaichev V.V., et. al. // The Journal of Physical Chemistry C. 2018. V. 122. № 8. P. 4315-4323, Teschner D., et. al. // Science. 2008. V. 320. № 5872. P. 86-89.*). Большую энергию связи линии Pd3d_{5/2} в биметаллических и монометаллических модельных Pd-содержащих катализаторах по сравнению с объемным металлическим палладием вполне можно объяснить образованием карбидоподобного состояния палладия, а уменьшение энергии связи линии Pd3d_{5/2} при прогреве образцов – распадом этого состояния.

3. В диссертации не описано, как определяли размеры частиц по СТМ изображениям. Хорошо известно, что изображение в зондовой микроскопии представляет собой свертку поверхности образца и формы зонда. При малых размерах частиц их латеральные размеры, измеренные по СТМ изображениям, могут быть завышены. Если же размеры частиц определяли по их высоте над подложкой, то возникают вопросы о реальной форме частиц, которая не обязательно сферическая. Кроме того, при предварительной обработке ионами на поверхности подложки формируется определенный рельеф, который, вероятно, затрудняет точное измерение высоты частиц. Какова погрешность определения среднего размера частиц? Например, на стр. 159 диссертации обсуждаются средние размеры частиц 4.6 и 4.7 нм. Является ли такое различие значимым? В работе не хватает результатов измерения размера, формы и распределения элементов в частицах металлов модельных катализаторов методом ПЭМ высокого разрешения.

4. Из приведенных в диссертации данных следует, что энергия связи линии Pd3d_{5/2} при прогревании образца PdAu/ВОПГ в сверхвысоком вакууме (рис 11) и прогревании образцов Pd/ВОПГ (рис. 36) и PdAu/ВОПГ (рис. 35) в реакционной смеси меняется схожим образом, а именно уменьшается от значений 335.7–336.0 эВ до значений 335.1–335.3 эВ. В диссертации такое сравнение изменений энергии связи не просматривается, и для указанных образцов наблюдаемые изменения в энергии связи линии Pd3d объясняются по-разному. Схожий характер изменений энергии связи линии Pd3d_{5/2}, как кажется, не позволяет делать однозначных выводов о роли реакционной среды и взаимодействии

палладия с золотом при трансформации активных центров в модельных катализаторах при нагревании.

5. В диссертации также встречаются некоторые неточности. Так, например, на стр. 20 при описании параметров «уравнения сохранения энергии» указано, что «Е_{св} – энергия связи электронов в веществе, т. е. энергия, необходимая для удаления фотоэлектрона на бесконечность при нулевой кинетической энергии». Это некорректная формулировка. Энергия связи в данном уравнении отсчитывается от уровня Ферми, а не от уровня вакуума.

Несмотря на указанные замечания, диссертационная работа Бухтиярова А.В. в целом выполнена на высоком современном уровне и соответствует требованиям «Положения о порядке присуждения ученых степеней» (утверждено Постановлением Правительства РФ от 24.09.2013 N 842 (ред. от 25.01.2024)), предъявляемым к докторским диссертациям, а ее автор Бухтияров Андрей Валерьевич заслуживает присвоения ему ученой степени доктора химических наук по специальности 1.4.14 – кинетика и катализ.

Старший научный сотрудник лаборатории Катализ и газовой электрохимии кафедры физической химии Химического факультета МГУ имени М.В.Ломоносова, к.ф.-м.н.



Маслаков Константин Игоревич

15.05.2024

119991, Москва, ГСП-1, Ленинские горы, д. 1, стр. 3 (e-mail: maslakov@my.msu.ru)

Подпись к.ф.-м.н. К.И. Маслакова заверяю:

И.о. декана Химического факультета МГУ



проф., д.х.н., С.С. Карлов