

Отзыв

на автореферат диссертации Бухтиярова Андрея Валерьевича на тему «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

Направленный дизайн каталитических систем является одной из ключевых проблем катализа. Установление взаимосвязей между структурой и каталитическими свойствами наноразмерных материалов является важнейшим направлением современных фундаментальных и прикладных исследований в области катализа. Яркая особенность данной работы заключается в том, что внимание автора сосредоточено именно на анализе структуры каталитически активной поверхности и ее эволюции под действием реагентов. Без таких знаний невозможно прогнозирование и создание новых катализаторов. Биметаллические катализаторы представляют особый интерес с точки зрения проявления синергических эффектов действия отдельных компонентов. Поэтому **актуальность** работы А.В. Бухтиярова, направленной на развитие методологии управления структурой активных центров биметаллических каталитических систем на атомарном уровне не вызывает сомнений. Предложенный в диссертации путь целенаправленного формирования каталитически активной поверхности за счет использования сегрегационных эффектов имеет значение как для развития фундаментальной науки о катализе, так и для повышения эффективности гетерогенных катализаторов селективного гидрирования ацетиленов, а также обезвреживания промышленных и автомобильных выбросов от СО. Данные, полученные на модельных катализаторах, успешно применены для управления структурой активной поверхности реальных каталитических систем на основе оксида алюминия. Эти результаты определяют **новизну работы, ее научную и практическую значимость**. Особой заслугой автора является разработанная в работе методология формирования дефектов на поверхности пиролитического графита. Использование таких подложек для термического вакуумного напыления металлов позволяет регулировать размер частиц, их структуру и степень заполнения поверхности, что имеет большое значение для развития фундаментальных исследований гетерогенных процессов. Несомненным достоинством представленной работы является одновременное использование набора современных физико-химических методов, контролирующих перестройку каталитической поверхности в условиях процессов, в первую очередь РФЭС *in situ* и ИК-спектроскопии адсорбированного СО. Сочетание структурных исследований с необходимыми каталитическими тестами обеспечивает высокую степень **достоверности** полученных результатов. Значение разработанных в работе подходов выходит за рамки данного исследования, а найденные сегрегационные эффекты существенно расширяют представления о механизме формирования и функционирования гетерогенных катализаторов на основе сплавных и интерметаллических наночастиц. Результаты достаточно полно обсуждены, а выводы - корректно сформулированы. Автореферат и публикации полностью отражает суть проведенного исследования.

Однако следует отметить некоторые недостатки изложения результатов работы в автореферате:

1. Прежде всего, хотелось бы больше внимания уделить описанию чрезвычайно интересной методологии предварительной модификации ВОПГ и приготовления модельных катализаторов на его основе. По-видимому, формирование частиц одного размера и их стабилизация на дефектах углеродного носителя происходит на стадии отжига нанесенных пленок. Было бы интересно сопоставить характеристики свежеприготовленных пленок и сформированных после отжига покрытий.
2. В автореферате и в выводах работы говорится, что дисперсность образцов изучена методами СТМ и ПЭМ, однако эти данные в автореферате отсутствуют. Например, на стр. 20,21 отмечено, что согласно данным СТМ, все образцы InPd характеризовались узким распределением частиц по размерам в диапазоне 4-6 нм, средний размер которых лишь незначительно увеличивался с ростом соотношения In/Pd. Откуда следует, что речь идет о биметаллических частицах?
3. При описании РФЭ-спектров автор, основываясь на литературные данные, относит состояния $Au4f_{7/2}$ и $Pd3d_{5/2}$ с большими значениями энергии связи к высокодисперсным частицам, стабилизированным в дефектах поверхности графита. Было бы интересно высказать предположения о природе таких взаимодействий.
4. Автору следовало бы указать интервалы варьирования размеров частиц, степени заполнения поверхности, толщины покрытий. Из автореферата остается неясным, влияют ли эти параметры на особенности поведения образцов. К сожалению, в автореферате отсутствуют данные о количествах осажденных металлов, которые, видимо, различаются для образцов с разным соотношением металлов.
5. Вопрос о толщине покрытий важен с точки зрения анализа состава образцов методом РФЭС на разной глубине. Соответствующие глубины анализа приведены только на рис. 12, а на рис. 2 отсутствуют. Сопоставление таких данных с размерами частиц и толщиной покрытий усилило бы вывод о структуре исходных частиц типа «ядро-оболочка».
6. Соотношение металлов на поверхности катализаторов, определенное по данным РФЭС, коррелирует с каталитическим поведением образцов. Контролировалось ли это соотношение в исходных образцах независимыми методами? Некоторое неудобство вызывает использование разных параметров Au/Pd и Pd/Au на рис. 6 и 8.
7. В автореферате отсутствует описание методов приготовления «реальных» катализаторов на оксиде алюминия, не указаны количества металлов, их соотношения и последовательность введения.
8. Рисунок 10 подтверждает важный вывод о том, что сегрегация Pd в катализаторах PdAg₂ приводит к образованию только Pd₂ активных центров, не наблюдается

образования больших ансамблей из трех и более соседних атомов Pd, что следовало обсудить детальнее.

Также следует отметить некоторые стилистические ошибки и неточности, присутствующие в автореферате, среди них такие фразы и формулировки «Для соотношения Pd/Au наблюдаются те же закономерности, что и ранее» на стр. 27 или «...преобладают многоатомные Pd_n центры, образующиеся в результате окисления и сегрегации индия на поверхность» на стр. 38. Сделанные замечания, скорее всего, связаны с огромным объемом проделанной работы, результаты которой трудно изложить в ограниченном объеме. Они, безусловно, не ставят под сомнение основные научные и практические результаты диссертационной работы.

Диссертационная работа «Трансформация активных центров в биметаллических катализаторах под воздействием реакционной среды: эффекты адсорбционно-индуцированной сегрегации как инструмент управления каталитическими свойствами» представляет собой законченное исследование, которое по своей актуальности, научной новизне, объему и практической значимости удовлетворяет требованиям, предъявляемым к диссертациям на соискание степени доктора наук - «Положения о порядке присуждения ученых степеней» (утверждено Постановлением Правительства РФ №842 от 24.09.2013 в текущей редакции), а её автор Бухтияров Андрей Валерьевич заслуживает присуждения ученой степени доктора химических наук по специальности 1.4.14 – Кинетика и катализ.

Даю согласие на обработку моих персональных данных, связанных с защитой диссертации и оформлением диссертационного дела Бухтиярова А.В.

Ведущий научный сотрудник кафедры химической кинетики химического факультета Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Московский государственный университет имени М.В.

Ломоносова),

доктор химических наук,

доцент

Адрес: 119991, г. Москва,

ГСП-1, Ленинские горы, д. 1,

стр. 3, химический факультет

Тел.: +7 (495) 939-34-98,

E-mail: rtn@kinet.chem.msu.ru

www.chem.msu.ru

Ростовщикова

Татьяна Николаевна

22.05.2024

