

В диссертационный совет 24.1.092.02 по защите диссертаций на соискание ученой степени доктора химических наук при Федеральном государственном бюджетном учреждении науки Институте органической химии им. Н.Д. Зелинского Российской академии наук

## СОГЛАСИЕ ОФИЦИАЛЬНОГО ОППОНЕНТА

Я, Локтева Екатерина Сергеевна, доктор химических наук, доцент, профессор кафедры физической химии химического факультета ФГБОУ ВС «Московский государственный университет имени М. В. Ломоносова», даю свое согласие выступить в качестве официального оппонента по 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» на соискание ученой степени доктора химических наук по специальности 1.4.14 – кинетика и катализ и предоставить отзыв в диссертационный совет в установленном порядке.

В соответствии с Федеральным законом от 27.07.2006 № 152-ФЗ «О персональных данных» настоящим даю согласие на обработку моих персональных данных в целях включения в аттестационное дело для защиты диссертации соискателя. Согласие распространяется на следующие персональные данные: фамилия, имя, отчество; ученая степень; ученое звание; шифр специальности, по которой защищена диссертация; место основной работы; должность; контактный телефон, e-mail; научные публикации.

Также подтверждаю, что даю согласие на размещение полного текста отзыва на диссертацию и сведений об официальном оппоненте на сайте (портале) Института органической химии им. Н.Д. Зелинского Российской Академии Наук в информационно-телекоммуникационной сети «Интернет» по адресу <https://zioc.ru/events/novosti-dissertacionnyix-sovetov> с момента подписания настоящего согласия.

Приложение: сведения об официальном оппоненте  
Доктор химических наук, доцент, профессор  
кафедры физической химии химического  
факультета Московского государственного  
университета имени М. В. Ломоносова





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

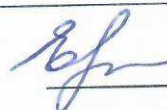
Фамилия, имя, отчество	Локтева Екатерина Сергеевна
Гражданство	РФ
Ученая степень, наименование отрасли науки, научных специальностей, по которым защищена диссертация	Доктор химических наук (02.00.15)
Ученое звание	Доцент
Полное наименование организации в соответствии с уставом	Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Московский государственный университет имени М. В. Ломоносова»
Сокращенное наименование организации в соответствии с уставом	ФГБОУ ВО МГУ
Ведомственная принадлежность организации	Московский государственный университет имени М.В.Ломоносова
Полное наименование кафедры	Кафедра физической химии
Почтовый индекс, адрес организации	119991, Москва, Ленинские горы, д. 1, стр. 3, химический факультет
Веб-сайт	<a href="http://www.chem.msu.ru/">http://www.chem.msu.ru/</a>
Телефон	+7(495)939-33-37
Адрес электронной почты	les@kge.msu.ru
Список основных публикаций в рецензируемых изданиях, монографии, учебники за последние пять лет по теме диссертации (не более 15 публикаций)	1. Lokteva E.S., Shishova V.V., Maslakov K.I., Golubina E.V., Kharlanov A.N., Rodin I.A., Vokuev M.F., Filimonov D.S., Tolkachev N.N. Bimetallic PdFe catalysts in hydrodechlorination of diclofenac: Influence

	<p>of support nature, metal deposition sequence and reduction condition // <i>Appl. Surf. Sci.</i> - 2023. - V. 613. - P. 156022: 1-16.</p> <p>2. Kaplin I.Yu., Lokteva E.S., Maslakov K.I., Tikhonov A.V., Kharlanov A.N., Fionov A.V., Kamaev A.O., Isaikina O.Ya., Maksimov S.V., Golubina E.V. Ceria-silica mesoporous catalysts for CO preferential oxidation in H<sub>2</sub>-rich stream: The effect of Ce:Si ratio and copper modification // <i>Appl. Surf. Sci.</i> - 2022. - V. 594. - P. 153473: 1-15.</p> <p>3. Lokteva E.S., Shishova V.V., Tolkachev N.N., Maslakov K.I., Kamaev A.O., Maksimov S.V., Golubina E.V. Hydrodehalogenation of 4-chlorophenol and 4-bromophenol over Pd-Fe/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>: influence of catalyst reduction conditions // <i>Mend. Comm.</i> - 2022. - V. 32. - P. 249-252.</p> <p>4. Golubina E.V., Rostovshchikova T.N., Lokteva E.S., Maslakov K.I., Nikolaev S.A., Shilina M.I., Gurevich S.A., Kozhevnikov V.M., Yavsin D.A., Slavinskaya E.M. Role of surface coverage of alumina with Pt nanoparticles deposited by laser electrodispersion in catalytic CO oxidation // <i>Appl. Surf. Sci.</i> - 2021. - V. 536. - P. 147656: 1-13.</p> <p>5. Golubina E.V., Lokteva E.S., Erokhin A.V.,</p>
--	--



	<p>Murzin V.Yu., Chernikova V.S., Veligzhanin A.A. Formation of Active Centers of Nickel–Zinc Catalysts Deposited on the Nanodiamond for the Selective Hydrogenation of Phenylacetylene // Russ. J. of Phys. Chem. A - 2021. - V. 95. - P. 492-502.</p> <p>6. Bryzhin A.A., Golubina E.V., Maslakov K.I., Lokteva E.S., Tarkhanova I.G., Gurevich S.A., Yavsin D.A., Rostovshchikova T.N. Bimetallic Nanostructured Catalysts Prepared by Laser Electrodispersion: Structure and Activity in Redox Reactions // Chem. Cat. Chem. - 2020. - V. 12. - P. 4396 – 4405.</p>
<p>Являетесь ли Вы работником Института органической химии им. Н.Д. Зелинского Российской Академии Наук (в том числе по совместительству)?</p>	<p>Не являюсь</p>
<p>Являетесь ли Вы работником (в том числе по совместительству) организации, где работает соискатель ученой степени, его научный руководитель?</p>	<p>Не являюсь</p>
<p>Являетесь ли Вы работником (в том числе по совместительству) организаций, где ведутся научно-исследовательские работы, по которым соискатель ученой степени является руководителем или работником организации-заказчика или исполнителем (соисполнителем)?</p>	<p>Не являюсь</p>

Являетесь ли Вы членом Высшей аттестационной комиссии при Министерстве образования науки Российской Федерации?	Не являюсь
Являетесь ли Вы членом экспертных советов Высшей аттестационной комиссии при Министерстве образования науки Российской Федерации?	Не являюсь
Являетесь ли Вы членом диссертационного совета, принявшего диссертацию к защите?	Не являюсь
Являетесь ли Вы соавтором соискателя степени по опубликованным работам по теме диссертационного исследования?	Не являюсь

 подпись (Локтева Е.С.).



Капустина Т.А.

## ОТЗЫВ

официального оппонента о диссертационной работе  
Бухиярова 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

Разработка новых каталитических систем с улучшенными каталитическими свойствами до сих пор ведется в соответствии с феноменологическим подходом. Установление фундаментальных связей между строением поверхности катализаторов, их эволюцией в реакционной среде и каталитическими свойствами помогает в создании промышленных катализаторов, в которых в настоящее время остро нуждается отечественная промышленность. Выявление указанных связей – сложная фундаментальная научная задача, решение которой начинается с исследования модельных каталитических систем на высокоупорядоченных носителях, современными высокотехнологичными физико-химическими методами. При этом важно, чтобы выявленные закономерности проявлялись и в системах схожего состава, но приближенных по строению к реальным катализаторам. Решению этой задачи в отношении биметаллических катализаторов на основе палладия, который остается одним из наиболее востребованных активных компонентов катализаторов самых различных реакций окислительно-восстановительного катализа, посвящена настоящая диссертация. Выявленные в работе эффекты обеспечивают способы направленного регулирования свойств поверхности палладий-индиевых и палладий-серебряных катализаторов на модельных углеродных носителях и на оксиде алюминия.

**Новизна работы** прежде всего обусловлена использованием оригинального метода адсорбционно-индуцированной сегрегации для настройки свойств активных центров биметаллических систем, включающих палладий. Для демонстрации возможностей метода выбраны два типа

биметаллических систем, с интерметаллидным сверхструктурным упорядочением (Pd-In) и обладающих структурой статистического твердого раствора замещения (Pd-Ag, Pd-Au). В первом случае сегрегация палладия на поверхности под действием CO затруднена в связи с высокой термодинамической стабильностью интерметаллида; во втором случае этот процесс возможен и способен определять каталитические свойства.

Использование возможностей центров синхротронных исследований позволило осуществить исследования и получить результаты, которые практически невозможно было бы реализовать на обычной аппаратуре РФЭС. В частности, применение синхротронного излучения обеспечивает возможность изменения глубины анализа поверхности без разрушения, только за счёт варьирования энергии возбуждения. Из работы видна высокая квалификация автора в применении этих методов, что позволило более глубоко анализировать полученные результаты, чем это делается в большинстве работ. Так, интересные результаты получены при сравнении свойств биметаллических частиц (состав, электронное состояние) в зависимости от глубины анализа. В результате достоверно показано изменение структуры частиц в результате воздействия компонентов реакционных сред: структура «ядро-оболочка» способна перестраиваться в сплавную и обратно.

**Практическая ценность** работы определяется разработкой рекомендаций, позволяющих направленно регулировать состав поверхности биметаллических частиц и их каталитические свойства в востребованных в промышленности реакциях окисления CO, селективного гидрирования ацетилена в этилен и дифенилацетилена в стилибен за счет адсорбционно-индуцированной сегрегации или десегрегации компонентов – палладия в системах PdAu и PdAg, индия и его соединений в системах PdIn. При этом в каждом разделе сначала исследовали закономерности в модельных системах, но далее автор переходил к катализаторам, приближенным к реальным по



составу, а именно нанесенным на оксид алюминия, что усиливает практическую ценность работы.

**Достоверность и обоснованность.** В ходе выполнения работы автор использовал современные высокоточные физико-химические методы исследования поверхности биметаллических катализаторов, преимущественно *in situ* РФЭС с использованием ряда вспомогательных приборов, например, камер высокого давления, масс-спектрометра, источника синхротронного излучения; ИК спектроскопию диффузного рассеяния адсорбированного CO, и несколько вспомогательных - сканирующую туннельную микроскопию (СТМ), просвечивающую электронную микроскопию высокого разрешения (ПЭМВР), энергодисперсионный анализ (EDAX), и расчетные методы. Квалифицированное использование этих методов позволило достоверно выявить и обосновать причины наблюдаемых закономерностей, найти подходы к улучшению каталитических свойств биметаллических катализаторов в ряде промышленно важных реакций. Усиливает достоверность полученных результатов проведенное в 1 главе подробное описание принципов работы сложных установок, использованных в работе, и методик проведения исследований катализаторов, описанных в работе.

Диссертационная работа построена необычным образом: в ней отсутствует классический обзор литературы, но имеется много технических деталей - подробное описание сути и принципов применяемых сложных методов исследования поверхности образцов (варианты РФЭС, СТЭМ, ИК ДО спектроскопия с Фурье-преобразованием и др.). Работа включает введение, 5 глав, выводы и список литературы из 275 наименований. Она изложена на 331 страницах, содержит 16 таблиц и 89 рисунков.

В **первой главе** обсуждаются методические аспекты работы, оборудование и материалы, обоснованы методологические подходы к проведению исследований.



Во **второй главе** описаны методики приготовления модельных биметаллических катализаторов с регулируемыми свойствами, основанные на сочетании методов поверхностного травления поверхности ВОПГ ионами аргона с низкой энергии с целью создания дефектов для закрепления биметаллических наночастиц, термического вакуумного напыления металлов и термической обработки в условиях сверхвысокого вакуума. Кроме того, в главе охарактеризованы особенности получаемых структур для различных сочетаний металлов (PdAg, PdCu, PdAu, AgAu, CuAu и RuAg).

**Третья глава** посвящена анализу эффектов адсорбционно-индуцированной сегрегации палладия на поверхности биметаллических частиц в катализаторах состава PdAu и PdAg, носителем для которых служил ВОПГ, и возможностям регулирования каталитических свойств в окислении CO за счет таких эффектов. Инструментами исследования служили методы РФЭС in situ и ИКДО спектроскопии адсорбированного CO, а также масс-спектрометрия. Так, сочетание методов РФЭС и масс-спектрометрии позволило обнаружить эффекты поверхностной сегрегации в двух сериях PdAu/ВОПГ катализаторов с варьируемым соотношением металлов. Показано, что сегрегация палладия на поверхности наночастиц в результате сильной адсорбции CO сильно ухудшает каталитические свойства в окислении CO. Торможение снимается при повышении температуры эксперимента в результате десорбции CO и образования сплава, обладающего повышенной активностью в реакции окисления CO. Также дезактивация в меньшей степени происходит в случае низкого содержания палладия в сплавной частице, в которой сегрегация палладия на поверхности не способна полностью удалить с поверхности участки сплава. Результаты этого раздела показали возможности управления каталитическими свойствами путем варьирования состава катализатора и условий его обработки реакционной смесью. Нужно отметить, что работа смотрелась бы более цельно, если бы автор объединил обсуждение двух серий

катализаторов PdAu/ВОПГ аналогичного состава, но с четырьмя разными составами.

Далее в третьей главе эффекты адсорбционно-индуцированной сегрегации выявляли для системы PdAg/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, которая по составу приближена к катализаторам, используемым в селективном гидрировании ацетилена до этилена. Оказалось, что в этом случае обогащение поверхности палладием оказывает положительное воздействие на активность биметаллического катализатора без снижения селективности образования этилена. Метод ИК ДО адсорбированного СО в сочетании с РФЭС показал, что в ходе индуцированной обработкой СО сегрегации, которая может протекать уже при комнатной температуре, образуются преимущественно димерные частицы палладия, высоко селективные в целевой реакции. Таким образом, обнаруженный в работе эффект обеспечивает удобный инструмент для повышения активности катализаторов селективного гидрирования тройной связи до двойной без снижения селективности процесса – обработку монооксидом углерода при определенной температуре.

В четвертой главе выявлено влияние температурных обработок и воздействия кислорода или водорода на эволюцию поверхности PdIn частиц на модельном носителе ВОПГ и на приближенном к реальным носителе – оксиде алюминия. Особенность этой части работы заключалась в том, что в таких системах поверхность обогащалась не палладием, а соединениями индия – оксидом, гидроксидом или интерметаллидом с палладием, в зависимости от условий обработки. Каталитические свойства палладий-индиевых систем выявляли в селективном гидрировании дифенилацетилена до стильбена.

В пятой главе проведено обобщение полученных результатов по влиянию эффектов адсорбционно-индуцированной сегрегации на распределение металлов в биметаллических частицах в зависимости от типа биметаллических систем (твердые растворы замещения или интерметаллиды), включая их термодинамические особенности и степень

структурной упорядоченности. В этом разделе приведены литературные данные, поясняющие разделение биметаллических систем на способные образовывать интерметаллиды и другие, которые способны образовывать сплавы. Обсуждается большая устойчивость палладия в составе интерметаллических систем к сегрегации на поверхности, обусловленная термодинамическими и кинетическими факторами, в частности, ковалентным характером связи палладия с индием. Сформулированы предпочтительные особенности обработки систем различного типа, позволяющие повысить активность палладий-серебряных систем в гидрировании ацетилена в этилен при сохранении высокой селективности, и окислительных обработок палладий-индиевых катализаторов, позволяющие улучшить каталитические свойства в гидрировании дифенилацетилена в стильбен.

Диссертационная работа обладает внутренним единством. Несмотря на фундаментальный характер работы, ряд полученных в ней результатов имеют очевидную практическую ценность для дизайна и синтеза катализаторов с воспроизводимыми свойствами. Так, в работе найдены условия изменения структуры биметаллических частиц (вместо структур ядро-оболочка формируются сплавы, а именно твердые растворы замещения) путем обработки в сверхвысоком вакууме. Выявлены температуры образования сплава и температурные интервалы стабильности для биметаллических систем, включающих золото, палладий, серебро, медь в разных сочетаниях. Обнаружено, что структуры ядро-оболочка не образуются в системах, включающих палладий и индий. Попутно найдены подходы к направленному регулированию других характеристик наночастиц, получаемых методом термовакuumного напыления на ВОПГ: размера, плотности их распределения на поверхности. Также предложена методика получения катализаторов, включающих различные интерметаллиды PdIn, путем изменения соотношения металлов в ходе синтеза методом термического вакуумного напыления. Для получения биметаллических



частиц более равномерного состава подходит цикл окислительно-восстановительной обработки.

К достоинствам работы можно отнести убедительные схемы превращений биметаллических частиц, происходящие в системах PdAu, PdAg, PdIn под действием адсорбции реакционных газов (CO или кислород), которые подводят итог каждого этапа обсуждения результатов; теоретический расчет, показывающий стабилизацию сегрегированного состояния палладия в системе PdAu при увеличении адсорбции CO и дающий количественную оценку порога заполнения поверхности малых и более крупных биметаллических частиц адсорбированным CO для обеспечения энергетической выгоды от сегрегации палладия; заключительный небольшой раздел диссертации, в котором описаны перспективы развития данной работы, связанные с многопараметрической оптимизацией состава и условий обработки биметаллических систем и с изменением соотношения палладия с индием в системах этого состава.

Результаты работы опубликованы в двадцати одной статье в рецензируемых отечественных и зарубежных журналах, среди которых несколько журналов первого кварття, и представлены на конференциях хорошего уровня. Следовательно, они успешно прошли внешнее рецензирование. Содержание опубликованных работ полно отражает сущность проведенных исследований. Работа соответствует специальности 1.4.14 – Кинетика и катализ по следующим пунктам Программы данной специальности:

2. Установление механизма действия катализаторов. Изучение элементарных стадий и кинетических закономерностей протекания гомогенных, гетерогенных и ферментативных каталитических превращений. Исследование природы каталитического действия и промежуточных соединений реагентов с катализатором с использованием химических, физических, квантово-химических и других методов исследования.

3. Поиск и разработка новых катализаторов и каталитических композиций, усовершенствование существующих катализаторов для проведения новых химических реакций, ускорения известных реакций и повышения их селективности.

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.

Автореферат адекватно отражает содержание работы.

В то же время по работе можно сделать ряд **замечаний**.

1. Образование моно- и биметаллических частиц в изученных системах (например, в системе PdAu/ВОПГ на стр. 70-75) обсуждается, как правило, на основании данных СТМ и РФЭС. Убедительность приведенных доказательств сильно бы возросла, если бы в дополнение были приведены данные просвечивающей электронной микроскопии с энергодисперсионным анализом и/или картированием, демонстрирующие локализацию металлов в одних и тех же областях. Такие данные есть в работе только для 2.5%Pd-2.7%In/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> катализатора (рис. 75в).

2. На с. 27 диссертации указано, что анализ спектров РФЭС и их разложение на индивидуальные компоненты проводились с помощью программы XPSPeak 4.1. В диссертации, основанной на методе РФЭС, хотелось бы видеть более подробное описание метода разложения спектров на индивидуальные компоненты. В описании метода РФЭС на с. 20 при описании переменных в формуле не указано, что энергию связи следует отсчитывать от уровня Ферми. Из приведенного описания следует, что отсчет ведут от уровня вакуума. На с. 58 сказано: «после «стандартного» травления поверхности ВОПГ ионами Ag<sup>+</sup> прогрев образца в вакууме не приводит к восстановлению атомарного разрешения». Однако атомарное разрешение — это не свойство образца, а скорее качество полученных данных. К тому же на

описываемом рис. 4 атомарного разрешения не прослеживается. По-видимому, автор имел в виду атомную гладкость образца.

3. В диссертации недостаточно полно обсуждается возможное взаимодействие компонентов биметаллических частиц с подложкой. Например, известно, что палладий может взаимодействовать с углеродом с образованием карбидных структур. С учетом довольно низкого содержания металлов на поверхности модельных систем, нанесенных на ВОПГ, это взаимодействие может быть весьма значительным. Не исключено, что эволюция степени взаимодействия вносит вклад в наблюдаемые изменения положений пиков палладия в спектрах РФЭС в ходе проводимых обработок. В расчетной части работы (раздел 3.1.1.2.) также влияние носителя не учтено.

4. С предыдущим замечанием тесно связано другое, связанное с интерпретацией пика при энергии связи 445.8 эВ в спектре In3d, измеренных для образца PdIn/ВОПГ, которое содержится в спектре наряду с состоянием с энергией связи 444,3 эВ. Буквально все процитированные в работе источники связывают пик 445.8 эВ с окисленным индием, а автор настоящей работы с образованием сплава, хотя по литературным данным образование сплава должно приводить к появлению пика при меньших, а не при больших энергиях. Автор пишет, что нанесение индия проводили в сверхвысоком вакууме, что не должно приводить к окислению, однако возможное содержание кислорода в носителе он не обсуждает. При ультрамалых нанесениях металлов, как в модельных системах в настоящей работе, даже небольшого содержания кислорода будет достаточно для окисления индия. Далее на с. 117 при обсуждении спектра другого образца (Pd-In/ВОПГ-4), побывавшего на воздухе, автор уверенно приписывает пик In3d<sub>5/2</sub> при 445.4 эВ оксиду индия.

5. Сомнительным выглядит предположение на с. 102 о более легком окислении наночастиц палладия при контакте с воздухом по сравнению с наночастицами серебра, которое автор использует при описании результатов



формирования частиц PdAg в ходе изменения порядка напыления металлов. Оно не подтверждено какими-либо литературными ссылками.

6. В работе не обсуждается сильное различие в положении полос, которые автор относит к линейной адсорбции CO на палладии, в спектрах Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и PdAg<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> после их восстановления в H<sub>2</sub> (2050 и 2088 см<sup>-1</sup>, рис. 60), хотя далее в объяснении к рис. 61 происходящий при обработке CO сдвиг положения этой полосы использован для объяснения структуры поверхности.

7. В работе не указаны доверительные интервалы, которые дали бы возможность оценить степень различий между приведенными величинами. Например, на рис. 30 рассчитанные атомные соотношения In/Pd для систем PdIn1 и PdIn3 мало зависят от условий эксперимента, и хотелось бы понимать, насколько значимы наблюдаемые небольшие различия. Также хотелось бы видеть воспроизводимость метода синтеза образцов. Например, в разделе 3.1.1.4. обсуждается влияние соотношения металлов (золото и палладий) на происходящие в системе изменения под действием адсорбции реагентов. При небольшом различии в соотношении металлов (Pd/Au составляет 0.75 и 1) изменения, происходящие в ходе адсорбционно-индуцированной сегрегации, сильно различаются. В связи с этим встает вопрос, насколько воспроизвелись бы получаемые результаты РФЭС для образца с тем же составом, приготовленного в отдельном эксперименте. Также в этом и соседних разделах не обсуждается влияние адсорбции кислорода, содержащегося в обрабатываемой смеси, на распределение металлов в биметаллических частицах.

8. Каталитический эксперимент в главе 3 диссертационной работы проведен только в условиях термопрограммированной реакции в камере РФЭ спектрометра. Как справедливо указано в работе, результаты могут сильно отличаться от тех, которые были бы получены в обычном проточном реакторе. Жаль, что в работе таких данных нет.

9. На с. 261 диссертации сказано, что все кривые на рис. 84 имеют характерный излом, связанный с завершением гидрирования тройной связи до двойной. Однако такой излом наблюдается совсем не на всех кривых, поскольку две из четырех приведенных кривых не достигают поглощения водорода в 1 М. В табл. 15 приведены величины активности катализаторов (TOF), однако при этом не указано, к какому количеству активных центров приводили значения. Эти величины практически не обсуждены в тексте.

Диссертационная работа хорошо изложена, но содержит небольшое количество стилистических ошибок: например, на с. 114 «основываясь на литературные данные», на с. 128 «образцы характеризуются трехмерными частицами», на с. 136 «пик Pd3d<sub>5/2</sub> с E<sub>св</sub> ~ 336.0 эВ был идентифицирован, как палладиевые атомы», на с. 195 «структурой активных центров биметаллических катализаторов (PdAu и PdAg) можно управлять за счёт изменения соотношение металлов на стадии синтеза, температурой постсинтетической прокали ...», на с. 198 «практически круглых кубооктаэдрических частиц».

Представленные замечания в основном носят характер пожеланий, поэтому они не снижают общего хорошего впечатления о диссертационной работе Бухтиярова А.В.

В диссертационной работе на базе детального выявления особенностей адсорбционно-индуцированных изменений состава и структуры биметаллических катализаторов, модельных и приближенных к реальным, разработаны теоретические положения, описывающие эволюцию биметаллических каталитических систем под действием компонентов реакционной среды (CO+O<sub>2</sub>, ацетилен, дифенилацетилен), изменения температуры в зависимости от их состава и способа приготовления, совокупность которых можно квалифицировать как научное достижение, которое открывает возможности для настройки состава и морфологии поверхности и целенаправленного формирования на поверхности биметаллических частиц активных центров строго определённой структуры с

целью достижения высокой селективности и активности катализаторов в мягких условиях в важных промышленных процессах.

Учитывая актуальность, объем и достоверность проведенных исследований, научную новизну и практическую значимость полученных результатов считаю, что представленная диссертационная работа удовлетворяет всем требованиям, установленным п.п. 9-14 «Положения о присуждении ученых степеней», утвержденного постановлением Правительства РФ №842 от 24.09.2013 г. (с изменениями №335 от 21.04.2016 г., №748 от 02.08.2016г., № 650 от 29.05.2017г., № 1024 от 28.08.2017г., № 1168 от 01.10.2018г.), предъявляемым к диссертациям на соискание ученой степени доктора наук, а ее автор, Бухтияров Андрей Валерьевич, заслуживает присуждения ученой степени доктора химических наук по специальности 1.4.14 – Кинетика и катализ.

**Официальный оппонент:**

Профессор кафедры физической химии  
Федерального государственного  
бюджетного учреждения  
высшего образования  
«Московский государственный  
университет имени М.В.Ломоносова»,  
Доцент, д.х.н.  
15.05.2024

**Локтева Екатерина Сергеевна**

Подпись Локтевой Е.С. заверяю.

И.о.декана химического факультета МГУ,

Профессор



**Карлов С.С.**

ФГБУВО «Московский государственный университет имени  
М.В.Ломоносова»

Адрес: 119991 Москва, Ленинские горы д.1 строение 3

Химический факультет МГУ

Телефон +74959393337

e-mail: [LES@kge.msu.ru](mailto:LES@kge.msu.ru)

<https://istina.msu.ru/profile/Lokteva/>

*Согласна на обработку моих персональных данных*