

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, Турищев Сергей Юрьевич, доктор физико-математических наук, доцент, заведующий кафедрой общей физики ФГБОУ ВО «Воронежский государственный университет», 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-dissertacziionnyix-sovetov> с момента подписания настоящего согласия.

Приложение: сведения об официальном оппоненте  
доктор физико-математических наук,  
заведующий кафедрой общей физики ФГБОУ ВО  
«Воронежский государственный университет»

Турищев Сергей Юрьевич



Федеральное государственное бюджетное учреждение высшего образования «Федеральный научный центр органической химии» (ФГБОУ ВО «ВГУ»)

*Турищев С.Ю.*

начальник отдела кадров

*З* О.И. Зверева 24.01.21

20



**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	Турищев Сергей Юрьевич
Гражданство	РФ
Ученая степень, наименование отрасли науки, научных специальностей, по которым защищена диссертация	Доктор физико-математических наук (01.04.10)
Ученое звание	доцент
Полное наименование организации в соответствии с уставом	Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Воронежский государственный университет»
Сокращенное наименование организации в соответствии с уставом	ФГБОУ ВО ВГУ
Ведомственная принадлежность организации	Министерство науки и высшего образования Российской Федерации
Полное наименование кафедры	
Почтовый индекс, адрес организации	394018, Россия, г. Воронеж, Университетская площадь, 1
Веб-сайт	<a href="http://www.vsu.ru/">http://www.vsu.ru/</a>
Телефон	+7(473) 240-66-53
Адрес электронной почты	tsu@phys.vsu.ru
Список основных публикаций в рецензируемых изданиях, монографии, учебники за последние пять лет по теме	I. Manyakin M. D., Kurganskii S. I., Dubrovskii O. I., Chuvenkova O. A., Domashevskaya E. P., Ryabtsev S. V., Ovsyannikov R., Parinova E. V., Sivakov V., Turishchev S. Y. Electronic and atomic structure studies of tin oxide layers using X-ray absorption near edge structure spectroscopy data modelling // Materials Science in Semiconductor Processing. –



диссертации (не более 15 публикаций)

2019. – Т. 99. – С. 28-33.
2. Turishchev S. Y., Parinova E. V., Pisliaruk A. K., Koyuda D. A., Yermukhamed D., Ming T., Ovsyannikov R., Smirnov D., Makarova A., Sivakov V. Surface deep profile synchrotron studies of mechanically modified top-down silicon nanowires array using ultrasoft X-ray absorption near edge structure spectroscopy // *Scientific Reports*. – 2019. – Т. 9, N 8066, - С. 1-7.
3. Shaposhnik A. V., Shaposhnik D. A., Turishchev S. Yu., Chuvenkova O. A., Ryabtsev S. V., Vasiliev A. A., Vilanova X., Hernandez-Ramirez F., Morante J. R. Gas sensing properties of individual SnO<sub>2</sub> nanowires and SnO<sub>2</sub> sol-gel nanocomposites // *Beilstein Journal of Nanotechnology*. – 2019. – Т. 10. – С. 1380-1390.
4. Domashevskaya E. P., Terekhov V. A., Parinova E. V., Sinelnikov A. A., Kharin A. N., Prizhimov A. S., Turishchev S. Y. Formation of Si nanocrystals in LP CVD semi-insulating polycrystalline silicon films // *Materials Science and Engineering B: Solid-State Materials for Advanced Technology*. – 2020. – Т. 259. – С. 114575.
5. Parinova E. V., Pisliaruk A. K., Schleusener A., Koyuda D. A., Chumakov R. G., Lebedev A. M., Ovsyannikov R., Makarova A., Smirnov D., Sivakov V., Turishchev S. Y. Peculiarities of electronic structure and composition in ultrasound milled silicon nanowires // *Results in Physics*. – 2020. – Т. 19. – С. 103332.
6. Turishchev S.Yu., Marchenko D., Sivakov V., Belikov E.A., Chuvenkova O.A., Parinova E.V., Koyuda D.A., Chumakov R.G., Lebedev A.M., Kulikova T.V., Berezhnoy A.A., Valiakhmedova I.V., Praslova N.V., Preobrazhenskaya E.V., Antipov S.S. On the possibility of PhotoEmission Electron Microscopy for E. coli advanced studies // *Results in Physics*. – 2020. – Т. 16. – С. 102821.
7. Kurganskii S. I., Dezhina O. A., Manyakin M. D., Parinova E. V., Koyuda D. A., Turishchev S. Y. Natural surface oxidation consideration in first principles modeling of the X-ray absorption near edge fine structure of silicon // *Results in Physics*. – 2021. – Т. 21. – С. 103778.
8. Ming T., Turishchev S., Schleusener A., Parinova E., Koyuda D., Chuvenkova O., Schulz M., Dietzek B., Sivakov V. Silicon Suboxides as Driving Force for Efficient Light-Enhanced Hydrogen Generation on Silicon Nanowires // *Small*. – 2021. – Т. 17, № 8. – С. 2007650.
9. Parinova E. V., Antipov S. S., Sivakov V., Kakuliia I. S., Trebunskikh S. Y., Belikov E. A., Turishchev S. Y. Dps protein localization studies in nanostructured silicon matrix by scanning electron microscopy // *Condensed Matter and Interphases*. –



	<p>2021. – V. 23, №4. – С. 644-648.</p> <p>10. Koyuda D. A., Titova S. S., Tsurikova U. A., Kakuliia I. S., Parinova E. V., Chuvenkova O. A., Chumakov R. G., Lebedev A. M., Kannykin S. V., Osminkina L. A., Turishchev S. Y. Composition and electronic structure of porous silicon nanoparticles after oxidation under air- or freeze-drying conditions // <i>Materials Letters</i>. – 2022. – Т. 312. – С. 131608.</p> <p>11. Derepko V.N., Ovchinnikov O.V., Smirnov M.S., Grevtseva I.G., Kondratenko T.S., Selyukov A.S., Turishchev S. Yu. Plasmon-exciton nanostructures, based on CdS quantum dots with exciton and trap state luminescence // <i>Journal of Luminescence</i>. – 2022. – Т. 248. – С.118874.</p> <p>12. Parinova E. V., Antipov S. S., Belikov E. A., Chuvenkova O. A., Kakuliia I. S., Koyuda D. A., Trebunskikh S. Y., Skorobogatov M. S., Chumakov R. G., Lebedev A. M., Sinelnikov A. A., Artyukhov V. G., Ovchinnikov O. V., Smirnov M. S., Turishchev S. Y. TEM and XPS studies of bio-nanohybrid material based on bacterial ferritin-like protein Dps // <i>Condensed Matter and Interphases</i>. – 2022. – Т. 24, № 2. – С. 265-272.</p> <p>13. Parinova E. V., Antipov S. S., Sivakov V., Belikov E. A., Kakuliia I. S., Trebunskikh S. Y., Turishchev S. Y. Localization of Dps protein in porous silicon nanowires matrix // <i>Results in Physics</i>. – 2022. – Т. 35. – С. 105348.</p> <p>14. Perepelitsa A. S., Ovchinnikov O. V., Smirnov M. S., Grevtseva I. G., Kondratenko T. S., Aslanov S. V., Turishchev S. Y., Chuvenkova O. A., Bondarenko D. A. Transformation of Trap States during the Formation of Luminescent Core/Shell Nanostructures Based on Ag<sub>2</sub>S Quantum Dots // <i>Bulletin of the Russian Academy of Sciences: Physics</i>. – 2022. – Т. 86, № 6. – С. 687-691.</p> <p>15. Turishchev S., Schleusener A., Chuvenkova O., Parinova E., Liu P., Manyakin M., Kurganskii S., Sivakov V. Spectromicroscopy Studies of Silicon Nanowires Array Covered by Tin Oxide Layers // <i>Small</i>. – 2023. – Т. 19, № 10. – С. 2206322.</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)</p>	<p>Не являюсь</p>



организации, где работает соискатель ученой степени, его научный руководитель?	
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)?	Не являюсь
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

Турищев Сергей Юрьевич



Подпись: *Турищев С. Ю.*

Инициалы: *С. Ю.*

Имя: *О. И. Зверева*

Фамилия: *Ячова*

20

*[Handwritten signature]*



## ОТЗЫВ

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

Диссертация Бухтиярова А.В. посвящена изучению свойств биметаллических катализаторов в виде функциональных наночастиц малого размера. Такие объекты имеют повышенную каталитическую активность и дают возможность плавно через состав и структуру регулировать весь набор фундаментальных физико-химических свойств, включая активность, селективность и стабильность. Поэтому эти системы вызывают большой исследовательский и практический интерес, в том числе в области гетерогенного катализа. Важность и необходимость использования катализаторов с управляемыми свойствами сложно переоценить в таких областях как промышленные каталитические процессы, окислительные и восстановительные процессы CO, каталитическое восстановление NO, прямой синтез пероксида водорода, селективное гидрирование ацетилена в этилен и многих других. Введение в состав катализатора второго металлического компонента является одним из способов эффективного управления каталитическими характеристиками, в то же время расширяющим области применимости нанокатализаторов. Уменьшение размера частиц активного компонента катализаторов, с другой стороны, является неизбежным следствием миниатюризации как направления применений функциональных материалов в целом. При этом определяющую и критическую роль в фундаментальных свойствах таких объектов играет активная развитая поверхность, ее физико-химическое состояние. Применение комплекса современных экспериментальных и теоретических подходов к выявлению свойств активной поверхности является залогом глубокого понимания фундаментальных свойств новых наносистем биметаллических катализаторов и выработки стратегий к их применению.

**Научная новизна.** В работе впервые в комплексе изучены системы биметаллических наночастиц с высокой способностью к проявлению каталитических свойств в целом двух классов: модельные, сформированные на подложках высокоориентированного пиролитического графита (ВОПГ) и «реальные» системы с активным компонентом, нанесенным на пористый  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ . С применением высокоточных экспериментальных методов, а именно рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС) с различными методиками применения, в том числе при давлениях близких к атмосферному, в том числе с применением высокоинтенсивного излучения синхротронных источников класса «Мегасайенс» ультрамягкого рентгеновского диапазона, а также современных сканирующей туннельной и просвечивающей электронной микроскопии, ИК-спектроскопии и масс-спектрометрии,



использования теоретических подходов в рамках теории функционала плотности, всесторонне изучены биметаллические системы PdAu, PdAg, PdIn, PdCu, AgAu, AgCu, AuCu. Впервые и в комплексе проведена отработка подходов к управляемому формированию всех изученных биметаллических катализаторов, сопоставление стадий формирования таких систем, изучение каталитических свойств, детальное изучение и анализ проявления эффектов адсорбционно-индуцированной сегрегации, оценка этих эффектов как механизма управляющего каталитическими свойствами.

### **Общая характеристика диссертационной работы**

Диссертационная работа Бухтиярова Андрея Валерьевича «Трансформация активных центров в биметаллических катализаторах под воздействием реакционной среды: эффекты адсорбционно-индуцированной сегрегации как инструмент управления каталитическими свойствами» содержит большой объем результатов, полученных при проведении современных комплексных исследований. Изучались морфология и структура, физико-химическое состояние развитой поверхности и приповерхностных слоев и их взаимосвязь с проявлениями каталитических свойств широкого набора биметаллических катализаторов, в том числе под воздействием реакционной среды как инструмента управления каталитическими свойствами за счет изученных проявлений адсорбционно-индуцированной сегрегации. Востребованность широкого набора полученных научных результатов о закономерностях и особенностях фундаментальных свойств изученных систем составляет **актуальность** работы.

Работа состоит из введения, списка сокращений и условных обозначений, пяти глав, выводов и списка литературы, который содержит 275 источников. Содержание диссертации изложено на 331 странице машинописного текста, снабжено большим количеством таблиц и рисунков. Материал диссертационной работы изложен по главам логично, объекты рассматриваются в порядке увеличения сложности систем, от модельных, сформированных на подложках высокоориентированного пиролитического графита (ВОПГ), до «реальных» систем с активным компонентом, нанесенным на пористый  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ .

В первой главе рассмотрены методические вопросы диссертации. Приводятся основы экспериментальных и теоретических методов исследования. Изложена методика получения рентгеновских фотоэлектронных спектров, включая использование синхротронных источников излучения. Приводятся данные по исследованиям методами сканирующей туннельной микроскопии, ИК-спектроскопии, масс-спектрометрии и просвечивающей электронной микроскопии. Описано проведение вычислений методом теории функционала плотности. В завершении первой главы приводится сводная информация о материалах, использованных для формирования объектов исследования, способах получения объектов исследования.

Глава 2 посвящена обсуждению способов подготовки биметаллических катализаторов. Материалы содержат обоснование выбора носителя



модельных и «реальных» каталитических систем, способы обработки носителей. Приводятся особенности нанесения металлических моно- и биметаллических наночастиц на поверхности носителей, включая обсуждение формирования сплавных наночастиц. Глава содержит рекомендации для приготовления биметаллических PdAu/ВОПГ систем с заданными характеристиками и их возможным применением при проведении *in-situ* экспериментов. Приводятся результаты исследований биметаллических модельных катализаторов на основе металлов, образующих твердые растворы замещения в наночастицах: Ag-Au, Cu-Au и Ag-Cu. Обсуждаются результаты изучения модельных катализаторов с нанесенными на ВОПГ PdAg и PdCu наночастицами. Наконец приводятся результаты исследований биметаллических модельных PdIn/ВОПГ катализаторов на основе металлов, образующих интерметаллические соединения.

Третья глава содержит материал обширных исследований эффектов адсорбционно-индуцированной сегрегации биметаллических катализаторов на основе систем наночастиц твердых растворов PdAu и PdAg. Основой для материалов главы является всестороннее обсуждение результатов, полученных с использованием метода РФЭС в режиме *in-situ* как основного, а также результаты применения ИК-спектроскопии в режиме диффузного отражения. Материалы главы включают исследования реакции окисления СО на модельных PdAu/ВОПГ катализаторах. Проводится оценка влияния реакционной среды на структуру, электронные и каталитические свойства. Обсуждается эффект сегрегации атомов палладия под воздействием СО и в зависимости от условия проведения реакции, соотношения металлов. Отдельный раздел посвящен обсуждению возможностей тонкого управления свойствами поверхности при помощи адсорбционно-индуцированных эффектов в «реальных» системах PdAg/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> на основе полученных результатов в реакции гидрирования ацетилена в этилен.

Глава 4 посвящена всестороннему обсуждению результатов исследований биметаллических катализаторов на основе интерметаллических соединений (PdIn) и проявления эффектов адсорбционно-индуцированной сегрегации методами *in-situ* РФЭС и ИК-спектроскопии в режиме диффузного отражения. Для модельных биметаллических PdIn/ВОПГ катализаторов методом *in-situ* РФЭС рассматриваются эффекты адсорбционно-индуцированной сегрегации, происходящей под воздействием O<sub>2</sub>. Всесторонне обсуждается вопрос тонкой настройки свойств поверхности «реальных» PdIn/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> катализаторов в реакции жидкофазного гидрирования дифенилацетилена при использовании адсорбционно-индуцированных эффектов. Отдельно рассмотрены объяснения обратимых изменений каталитических характеристик при рассмотрении стадий трансформации наночастиц PdIn в восстановительных и окислительных обработках в зависимости от температуры.

Наконец пятая глава подводит итоги обсуждения результатов масштабных комплексных исследований, которые представлены в диссертации. В главе последовательно обобщаются итоги изучения



воздействия CO и O<sub>2</sub> на биметаллических частицы на основе твёрдых растворов замещения и интерметаллических соединений, причины различных проявлений эффектов адсорбционно индуцированной сегрегации для обоих типов частиц. В завершении главы проанализированы перспективы развития исследований представленных в диссертации.

К важным научным результатам, полученным диссертантом, относятся:

Разработана оригинальная методика приготовления модельных биметаллических катализаторов с наночастицами активного компонента, которые нанесены на поверхность ВОПГ. Определены условия, обеспечивающие формирование наночастиц твёрдых растворов и интерметаллических соединений с заданными характеристиками.

Выявлены особенности процесса адсорбционно-индуцированной сегрегации атомов палладия под воздействием атмосферы CO в биметаллических PdAu/ВОПГ и PdAg/ВОПГ. Определены факторы, позволяющие управлять процессом и направленно изменять структуру активных центров на поверхности наночастиц.

Установлен характер зависимости каталитических свойств модельных биметаллических PdAu/ВОПГ и PdAg/ВОПГ катализаторов окисления CO от процессов трансформации структуры биметаллических наночастиц в условиях реакции.

Установлен эффект обогащения поверхности PdAg наночастиц атомами Pd в результате их адсорбционно-индуцированной сегрегации под воздействием CO на поверхности нанесенных биметаллических PdAg/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> катализаторов селективного гидрирования ацетилена. Регулирование степени воздействия CO позволяет проводить «тонкую» настройку структуры активных центров и увеличивать каталитическую активность при сохранении селективности по этилену. Показана стабильность структуры активных центров в условиях протекания реакции гидрирования ацетилена.

Установлено, что процесс адсорбционно-индуцированной сегрегации интерметаллических PdIn/ВОПГ катализаторов протекает в кислород-содержащей атмосфере. Движущей силой является селективное окисление индия, а на поверхности биметаллических наночастиц формируются мультиатомные центры палладия. Условия обработки позволяют управлять структурой активных центров биметаллических PdIn наночастиц.

«Тонкая» настройка поверхности интерметаллических PdIn/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> катализаторов с помощью O<sub>2</sub>-индуцированной сегрегации обеспечивает инструмент управления каталитическими свойствами – соотношение активность-селективность в реакциях жидкофазного гидрирования замещенных алкинов.

### **Личный вклад автора**

Материалы диссертации позволяют заключить, что основные результаты получены автором лично. Научные данные и их обсуждение носят целостный, последовательный характер в изучении природы свойств биметаллических катализаторов и их изменений под воздействием



реакционной среды, эффектов адсорбционно-индуцированной сегрегации как инструмента управления каталитическими свойствами.

Основные результаты изложены в 21 статье в журналах, рекомендованных ВАК РФ (индексируемых в базах данных Web of Science и Scopus), многократно докладывались и обсуждались на международных и всероссийских конференциях.

### **Рекомендации по использованию работы**

Установленные взаимосвязи в ключевом направлении работы – изучении природы свойств биметаллических катализаторов и их изменений под воздействием реакционной среды, выявлении и анализе эффектов адсорбционно-индуцированной сегрегации как инструмента управления каталитическими свойствами – позволяют выработать новые и модернизировать имеющиеся стратегии практического применения каталитических систем на основе биметаллических наночастиц что безусловно востребовано в современных науке, технике и технологиях.

### **Замечания по диссертационной работе**

1. Необходимо отметить особенность порядка изложения материалов диссертации. Работа не содержит обособленного анализа литературных источников. Эта важная часть обоснования диссертационного исследования дается в каждой из глав, в той мере, которая необходима для проводимого обсуждения, что делает главы и разделы диссертации точно выстроенными в обоснованной последовательности. Однако в начале диссертации ощущается нехватка хотя бы компактного раздела с обоснованием цели и задач работы.

2. Для формирования модельных каталитических систем на основе биметаллических наночастиц автором в работе обоснованно и успешно используется высокоориентированный пиролитический графит. Однако анализ использования других несущих планарных поверхностей как альтернативных не приводится.

3. Для нагрева изучаемых в работе систем использованы различные значения температуры. Очевидным влияющим фактором при нагреве является также его продолжительность. В ряде случаев продолжительность нагрева не указана (например, нагрев 500 С на стр.72 или стр.233, или указанные времена нагрева, отличные от одного часа, на странице 90). Вопрос выбора длительности нагрева, ее вариаций и влияния на свойства модифицированных систем, например, стабильность, в ряде случаев, например, при спекании или ходе реакции, не обсуждается.

4. На Рисунке 10 (стр. 73) приводятся гистограммы распределения частиц по размерам, рассчитанные из микроскопических изображений, для модельных PdAu/ВОПГ после нагрева при температурах 500 С. Здесь преждевременным видится использование обозначения «сплав», так как факт успешного спекания обсуждается в работе далее. К указанным распределениям авторы почему-то не приводят СТМ-изображение, как это



сделано ранее в работе, демонстрирующее возможные изменения или их отсутствие в морфологии структуры как результат нагрева.

5. В соответствующих главах работы для изучаемых каталитических структур авторы обоснованно использовали различные значения энергии синхротронного излучения, возбуждающего фотоэлектронный спектр, для достижения единой кинетической энергии фотоэлектронов, покидающих образец. Это подразумевает вариации глубины информативного слоя метода РФЭС. Однако оценки значения этой величины приводятся в тексте далеко не всегда. Это затрудняет понимание обсуждаемых эффектов в частицах катализаторов того или иного состава, например, сегрегации в задаваемых условиях эксперимента.

6. В работе обоснованно обсуждаются изменения в положении экспериментально полученных значений энергии связи спектральных компонент и приводятся обоснования этих наблюдений. Однако не всегда обсуждение возможных причин сдвигов значений энергий связи (изменения зарядового состояния атома того или иного сорта) проводится с необходимой полнотой. Например, на стр. 75 сдвиги в положении компоненты связываются с образованиями сплавов. Но анализа иных возможных причин (образования малых островковых структур, протяженных цепочек, выстраиваемых по ступеням структуры ВОПГ), способных локально повлиять на зарядовое состояние атомов биметаллической частицы, или отсутствия этих причин нет.

7. На стр. 136-140 и далее в работе обсуждается существование при определенных условиях, в первую очередь температурах, компонент ответственных за оксид палладия и связь палладия с СО. Из тонкой структуры РФЭС данных, а именно интенсивностей экспериментальных линий, например на Рис. 35, одновременное существование не может быть исключено. На заданный момент обсуждения результатов работы (раздел 3.1.1.1) возможно лишь предположить, но не объяснить наблюдаемые экспериментальные результаты вкладом компонент PdO или Pd-CO.

8. Обсуждение результатов изменений атомных концентраций, значений энергий связи в ряде случаев, иных данных могло бы быть более показательным, если бы наряду с построенными зависимостями иллюстративно приводились фотоэлектронные спектры, во всяком случае в «крайних» точках вариации изменяющего параметра эксперимента (в первую очередь температуры).

9. Работа содержит определенное количество технических неточностей, опечаток. Например, не везде на приводимых рисунках подписаны характерные особенности спектров РФЭС, часть из них пропущена. В ряде случаев невооруженным взглядом видны отличия в тонкой структуре приводимых фотоэлектронных спектров, данных микроскопических исследований. Однако этим наблюдениям не уделяется должного внимания.

Однако сделанные замечания носят уточняющий, технический или рекомендательный характер к работе, которая выполнена на самом высоком научном уровне и оставляет хорошее впечатление после ее изучения.



Сделанные замечания не влияют и не ставят под сомнения научную значимость положений, выносимых на защиту, и выводов из работы, новизну и практическую значимость материалов диссертации. Анализ диссертационной работы Бухтиярова А.В. позволяет заключить, что соискатель провел масштабные комплексные научные исследования в области изучения закономерностей и особенностей свойств различных катализаторов на основе твердых растворов замещения и интерметаллических соединений, способах управления этими свойствами.

Диссертационная работа «Трансформация активных центров в биметаллических катализаторах под воздействием реакционной среды: эффекты адсорбционно-индуцированной сегрегации как инструмент управления каталитическими свойствами» по новизне, практической значимости, достоверности результатов и обоснованности выводов удовлетворяет требованиям «Положения о порядке присуждения ученых степеней» (утверждено Постановлением Правительства РФ №842 от 24.09.2013, с изменениями Постановления Правительства РФ от: 21.04.2016 г. № 335; 02.08.2016 г. №748; 29.05.2017 г. № 650; 20.03.2021 г. №426), а её автор Бухтияров Андрей Валерьевич заслуживает присуждения ученой степени доктора химических наук по специальности 1.4.14 – кинетика и катализ.

Официальный оппонент

**Турищев Сергей Юрьевич**

доктор физико-математических наук, доцент,  
заведующий кафедрой общей физики.

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение  
высшего образования «Воронежский государственный университет»

Адрес: 394018, г. Воронеж, Университетская площадь, д.1

тел +7 473 2406653, +7 952 950 665

e-mail: tsu@phys.vsu.ru

«17» мая 2024г.

Турищев С.Ю.

