

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, Максимов Антон Львович, член корреспондент РАН, доктор химических наук, директор ФГБУН Институт нефтехимического синтеза им. А.В.Топчиева РАН, 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.

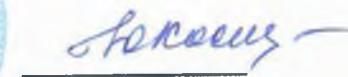
Также подтверждаю, что даю согласие на размещение полного текста отзыва на диссертацию и сведений об официальном оппоненте на сайте (портале) Института органической химии им. Н.Д. Зелинского Российской Академии Наук в информационно-телекоммуникационной сети «Интернет» по адресу <https://zioc.ru/events/novosti-dissertacziionnyix-sovetov>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

Приложение: сведения об официальном оппоненте
Член-корр. РАН, Доктор химических наук,
директор ФГБУН Институт нефтехимического
синтеза им. А.В.Топчиева РАН

 А.Л. Максимов

Подпись д.х.н. Максимова А.Л. удостоверяю
Ученый секретарь д.х.н. Костина Ю.В.





26 февраля 2024 г.

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	Максимов Антон Львович
Гражданство	РФ
Ученая степень, наименование отрасли науки, научных специальностей, по которым защищена диссертация	Доктор химических наук (02.00.13)
Ученое звание	Член-корреспондент РАН, профессор, профессор РАН
Полное наименование организации в соответствии с уставом	Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Ордена Трудового Красного Знамени Институт нефтехимического синтеза им. А.В.Топчиева Российской Академии Наук
Сокращенное наименование организации в соответствии с уставом	ФГБУН ИНХС РАН
Ведомственная принадлежность организации	Министерство науки и высшего образования Российской Федерации
Полное наименование кафедры	
Почтовый индекс, адрес организации	119991, ГСП-1, Москва, Ленинский проспект, 29
Веб-сайт	http://www.ips.ac.ru/
Телефон	+7(495) 955-42-01
Адрес электронной почты	director@ips.ac.ru
Список основных публикаций в рецензируемых изданиях, монографии, учебники за последние пять лет по теме диссертации (не более 15 публикаций)	1. Bazhenova M.A., Kulikov L.A., Bolnykh Y.S., Maksimov A.L., Karakhanov E.A. Palladium catalysts based on porous aromatic frameworks for vanillin hydrogenation:

	<p>Tuning the activity and selectivity by introducing functional groups // Catal. Comm. - 2022. - V. 170. - P. 106486: 1-10.</p> <p>2. Makeeva D., Kulikov L., Zolotukhina A., Maximov A., Karakhanov E. Functionalization strategy influences the porosity of amino-containing porous aromatic frameworks and the hydrogenation activity of palladium catalysts synthesized on their basis // Mol. Catal. - 2022. - V. 517. - P. 112012: 1-12.</p> <p>3. Golubeva M.A., Maximov A.L. Selective production of γ-valerolactone and ethyl valerate from ethyl levulinate using unsupported nickel phosphide // Appl. Catal. A: General. - 2021. - V. 628. - P. 118401: 1-6.</p> <p>4. Nenasheva M., Gorbunov D., Karasaeva M., Maximov A., Karakhanov E. Non-phosphorus recyclable Rh/triethanolamine catalytic system for tandem hydroformylation/hydrogenation and hydroaminomethylation of olefins under biphasic conditions // Mol. Catal. - 2021. - V. 516. - P. 112010: 1-11.</p> <p>5. Glotov A., Demikhova N., Rubtsova M., Melnikov D., Tsaplin D., Gushchin P., Egazar'yants S., Maximov A., Karakhanov E., Vinokurov V. Bizeolite Pt/ZSM-5:ZSM-</p>
--	--

	<p>12/Al₂O₃ catalyst for hydroisomerization of C-8 fraction with various ethylbenzene content // Catal. Tod. - 2021. - V. 378. P. 83–95.</p> <p>6. Serdyukov S.I., Kniazeva M.I., Sizova I.A., Zubavichus Y.V., Dorovatovskii P.V., Maximov A.L. A new precursor for synthesis of nickel-tungsten sulfide aromatic hydrogenation catalyst // Mol. Catal. - 2021. - V. 502. - P. 111357:1-10.</p>
Являетесь ли Вы работником Института органической химии им. Н.Д. Зелинского Российской Академии Наук (в том числе по совместительству)?	Не являюсь
Являетесь ли Вы работником (в том числе по совместительству) организации, где работает соискатель ученой степени, его научный руководитель?	Не являюсь
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

 подпись _____ /.

Подпись д.х.н. Максимова А.Л. удостоверяю
 Ученый секретарь
 ФГБУН Институт нефтехимического
 синтеза им. А.В. Топчиева РАН д.х.н. Костина Ю.В.



_____ дата

ОТЗЫВ

официального оппонента на диссертацию

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

Создание новых высокоактивных и высокоселективных катализаторов требует глубокого понимания особенностей формирования активных центров в условиях катализируемой реакции и разработки подходов к управлению этим процессом. А для этого необходим значительный объем знаний по эволюции исходных состояний предшественников активных центров в условиях реакции и разработка методов, позволяющих получение таких знаний в условиях реакции. Как правило, используемые на практике катализаторы следует скорее рассматривать как предшественники, претерпевающие даже после активации определенную эволюцию, связанную с формированием активных центров и самой динамической природой катализа. Понимание такой трансформации оказывается одним из ключевых моментов в установлении особенности активности отдельных центров катализатора и служит основой для создания инструментов управления каталитическими свойствами. А это требует расширения объема исследований в данной области, в том числе исследований *in situ*. Одним из наиболее интересных объектов в этом случае являются биметаллические системы на основе наночастиц металлов, в которых атомы металлов могут выполнять различную роль. Использование биметаллических катализаторов открывают широкий спектр возможностей регулирования свойств катализатора как за счет изменения состава, формы и размера, равномерности распределения атомов металла в активной частице и, что особенно важно – на ее поверхности; собственно природы самой частицы (сплав или интерметаллид) и т.д. Зачастую введение второго металла обеспечивает достижение синергетического эффекта - благоприятного изменения активности и селективности в тех или иных реакциях, однако природа такого эффекта, как и особенности эволюции поверхности наночастиц в биметаллических катализаторах зачастую не ясны. Исследования в этой области имеют как теоретическую, так и практическую значимость, и позволяют разработать

подходы к созданию новых вариантов катализаторов для известных промышленных систем с улучшенными свойствами.

Все это позволяет утверждать, что диссертационная работа Бухтиярова А.В., посвященная разработке способов и механизмов «тонкой» настройки свойств поверхности модельных (PdMe/ВОПГ) и «реальных» биметаллических нанесенных катализаторов (PdMe/Al₂O₃) за счет управления эволюцией наночастиц (прежде всего сегрегационными эффектами на поверхности), является актуальным и важным с практической точки зрения исследованием. Цель и задачи, сформулированные автором диссертационной работы, находятся в русле современного направления развития науки о катализе.

Диссертационная работа Бухтиярова А.В. состоит из введения, четырех глав, заключения, выводов, списка использованных литературных источников общим числом 275. Объем работы составляет 331 страницу, включая 89 рисунков и 16 таблиц.

Во введении в соответствии с требованиями ВАК приведено обоснование актуальности темы диссертации, сформулирована цель и задачи исследования, научная новизна, определена практическая значимость работы, представлены положения выносимые на защиту и т.д.

В первой главе дана методическая основа работы, описаны использованные методы исследования и материалы. Во второй главе диссертации даны подходы, использованные для приготовления модельных биметаллических катализаторов для исследования *in situ* на основе высокоориентированного пиролитического графита (ВОПГ), описана методология нанесения металлических наночастиц на поверхность плоских носителей на примере золота и биметаллических модельных катализаторов на ВОПГ на основе сплавов, и интерметаллидов.

В третьей главе «Исследование эффектов адсорбционно-индуцированной сегрегации на биметаллических катализаторах на основе твердых растворов (PdAu и PdAg) методами *in situ* РФЭС и ИК-спектроскопии адсорбированного СО в режиме диффузного отражения» обобщены результаты исследований по сегрегации палладия в биметаллических частицах под действием нагревания и обработки СО, окисления СО кислородом.

В четвертой главе представлены данные по особенностям эволюции поверхности катализаторов на основе интерметаллических соединений (PdIn) под действием СО и кислорода. Обсуждается влияние перестройки поверхности катализатора на процесс каталитического жидкофазного гидрирования дифенилацетилена.

В пятой главе работы приведены обобщения различий в «донастройке» поверхности для интерметаллида по сравнению с системами на основе твердых растворов. Представлены вывод о причине наблюдаемых различий проявления эффектов адсорбционно индуцированной сегрегации для двух типов биметаллических систем: на основе твёрдых растворов замещения и интерметаллических соединений, предложены перспектив развития данного исследования

Основные научные результаты диссертационной работы Бухтиярова А.В., определяющие её новизну, состоят в следующем:

1. На основе проведенного комплекса физико-химических и каталитических исследований разработана методология управления структурой активных центров Pd-содержащих биметаллических катализаторов, основанная на совместном использовании адсорбционно-индуцированной поверхностной сегрегации палладия и оптимизации состава биметаллических наночастиц. Показано, что подходы для направленной сегрегации для твердых растворов и для интерметаллидов существенно различаются.

2. Для исследования реакций *in situ* разработана методика получения модельных каталитических систем на основе наночастиц активного компонента (PdAu, PdAg, PdIn, PdCu, AgAu, AgCu, AuCu) и высокоориентированного пиролитического графита (ВОПГ).

2. Выявлены закономерности процесса адсорбционно-индуцированной сегрегации атомов палладия под воздействием атмосферы CO в биметаллических PdAu и PdAg частицах, нанесенных на ВОПГ, и предложены подходы для целенаправленного изменения структуры активных центров на поверхности наночастицы.

3. Для окисления CO кислородом показано, что каталитическая активность биметаллических PdAu/ВОПГ и PdAg/ВОПГ катализаторов обеспечивается образованием твердого раствора замещения с повышенным содержанием атомов палладия на поверхности в условиях самого процесса. Определены условия, обеспечивающие оптимальную сегрегацию атомов палладия, и показано, что поверхность катализатора существенным образом меняется с изменением температуры с формированием оптимального по строению для протекания окисления поверхностью.

4. Установлено, что сегрегации под воздействием CO на поверхности нанесенных биметаллических PdAg/Al₂O₃ катализаторов может позволить осуществить настройку каталитического центра на селективное гидрирование ацетилена, причем полученный катализатор сохраняет стабильность сформированных активных центров.

5. Для катализаторов на основе интерметаллида индия и палладия (PdIn/ВОПГ) возможна сегрегация, индуцированная за счет селективного окисления индия с образованием на поверхности наночастиц мультиатомных PdIn центров. С применением комплекса методов, включающего *in situ* РФЭС,

ИК-спектроскопию адсорбированного СО и просвечивающую электронную микроскопию сверхвысокого разрешения, показано что такая сегрегация является элементом «тонкой» настройки для селективного гидрирования дифенилацетилена и в случае интерметаллических PdIn систем с носителем на основе оксида алюминия. Это позволяет управлять каталитическими свойствами (соотношение активность-селективность) и в реакциях жидкофазного гидрирования замещенных алкинов.

Результаты диссертационной работы прошли апробацию на международных и всероссийских научных конференциях. По материалам диссертации опубликована 21 статья в журналах, индексируемых в библиографических базах данных Web of Science и Scopus

Диссертационная работа, несомненно, представляет собой завершённую научно-квалификационную работу, однако имеется ряд замечаний и дополнений, касающихся некоторых аспектов интерпретации результатов работы:

- 1) Подавляющее большинство материалов диссертации посвящено системам, содержащим палладий в качестве одного из активных компонентов. Возможно, целесообразно было бы отразить это обстоятельство в самой работе
- 2) При обсуждении исследований процессов сегрегации палладия на поверхности наночастиц металлов не обсуждается влияние на этот процесс природы и силы взаимодействия носитель-наночастица (данные показывают, что при замене графита на оксид алюминия процессы в целом оказываются схожи, но сам вопрос заслуживает отдельного обсуждения). Как на процесс сегрегации повлияет размер наночастиц активного компонента и насколько важным для тонкой «настройки» будет узость распределения частиц по размерам? Этот вопрос также требует отдельного обсуждения
- 3) При рассмотрении процессов, протекающих с биметаллическими палладиевыми частицам палладий-золота в процессе окисления СО автор не обсуждает собственно влияние кислорода. Автор подчеркивает, что «активные центры формируются на поверхности частиц только в условиях реакции, когда на образце протекает реакция» и эти данные «однозначно указывают на то, что специфические центры палладия, обеспечивающие максимальную активность, формируются на поверхности частиц непосредственно в ходе протекания реакции». Но является ли здесь необходимым собственно участие кислорода – не ясно. Кроме того не ясна причина десорбции СО при температуре выше 150°C, сопряженная с уменьшением концентрации палладия на поверхности наночастиц.

Это может быть и изменение стабильности связи палладий-СО с температурой, и увеличение стабильности твердого раствора, и собственно «запуск» реакции СО с кислородом с последующей перестройкой поверхности с образованием твердого раствора с меньшим содержанием палладия. Что из этого является причиной десорбции? Кроме того, автор сам указывает, что присутствие атомов Au, способных адсорбировать СО в низкотемпературном диапазоне является условием активности катализатора согласно литературным данным. Почему же тогда палладий предпочтительно связывает СО при низких температурах, а не золото? Здесь требуются определенные дополнительные пояснения. Наконец, на рис. 50 имело бы смысл в центральной части вместе со сплавом упомянуть и Pd-СО для нижней частицы, тем более что согласно рисунку такая связь также имеется на поверхности и при низком отношении Pd/Au.

- 4) Не рассматривал ли автор для палладий-индиевых систем возможность гетеролитической активации водорода на оксиде индия или на границе оксид индия- палладий? Такого рода активация протекает для систем синтеза метанола и может влиять на протекание процесса
- 5) При сравнении на рис. 86 активности и селективности для Pd-In систем корректно было бы сравнивать селективность при равной конверсии. При низких конверсиях селективность и должна быть высокой. Более точным является представление, основанное на скоростях реакции приведены в Таблице 7. При этом возникает вопрос – почему исходный катализатор настолько активен и селективен по сравнению со всеми другими, и даже частичное окисление при 250°C не возвращает селективности по стильбену (образец 5).

Указанные недостатки не влияют на высокую оценку работы в целом. Рассматриваемая диссертационная работа представляет законченное научное исследование, в котором на основе проведенных экспериментов предложен новый подход к управлению структурой активных центров катализаторов. Цель проводимых автором исследований, теоретические и экспериментальные методы решения поставленных задач логически связаны между собой. Результаты получены с использованием современных физико-химических методов анализа и полностью обоснованы. Следует указать, что все исследования, проведенные с использованием современных методов спектроскопии *in situ* и других методов изучения поверхности катализаторов

и сам методологический подход имеет самостоятельное значение для развития науки о катализе. Автореферат и публикации, в том числе, в высокорейтинговых журналах, полностью отражают содержание, основные результаты и выводы диссертационной работы.

Представляемая диссертация является законченной научно-квалификационной работой, в которой на основании выполненных автором исследований разработаны теоретические положения в области подходов к созданию активных биметаллических катализаторов, совокупность которых можно квалифицировать как научное достижение. По своей актуальности, научной новизне и практической значимости диссертация полностью соответствует требованиям п. 9 «Положения о присуждении ученых степеней» (утвержденного постановлением Правительства РФ от 24 сентября 2013 года № 842), предъявляемым к докторским диссертациям, а её автор, Бухтияров Андрей Валерьевич, заслуживает присуждения ему ученой степени доктора химических наук по специальности 1.4.14. Кинетика и катализ

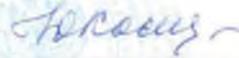
Официальный оппонент:

Директор Федерального государственного бюджетного учреждения науки Ордена Трудового Красного Знамени Института нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева Российской академии наук (ИНХС РАН)
Доктор химических наук (специальность 02.00.13 – Нефтехимия), член-корреспондент РАН, профессор Максимов Антон Львович
Я, Максимов Антон Львович, согласен на автоматизированную обработку персональных данных, приведенных в настоящем документе.



Максимов А.Л.

Подпись Максимова Антона Львовича заверяю.
Учёный секретарь ИНХС РАН
Д-р хим. наук, доцент



/ Ю.В. Костина /

Дата составления отзыва: 14.05.2024 г.

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Ордена Трудового Красного Знамени Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева Российской академии наук (ИНХС РАН)
119991, ГСП-1, Москва, Ленинский проспект, 29
Тел: 84959554201
E-mail: director@ips.ac.ru