



МИНОБРНАУКИ РОССИИ  
ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ  
БЮДЖЕТНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ НАУКИ

ИНСТИТУТ  
НЕОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ  
им. А.В. Николаева

СИБИРСКОГО ОТДЕЛЕНИЯ  
РОССИЙСКОЙ АКАДЕМИИ НАУК  
(ИНХ СО РАН)

Проспект Академика Лаврентьева, 3, Новосибирск, 630090  
Телефон: (383) 330-94-90, Факс: (383) 330-94-89  
niic@niic.nsc.ru, http://www.niic.nsc.ru

Заместителю директора  
Федерального  
государственного бюджетного  
учреждения науки «Институт  
Органической химии им. Н.Д.  
Зелинского РАН» (ИОХ РАН),  
член-корр. РАН  
Александр Давидовичу  
Дильману

10.04.2024 № 15325-05-6215-561

На № \_\_\_\_\_ от \_\_\_\_\_

Г

Г

СОГЛАСИЕ  
ведущей организации

В ответ на Вашу просьбу №12104-24/б.н.у.е от 7.03.2024, Федеральное государственное бюджетное учреждение науки «Институт Неорганической химии имени А.В. Николаева Сибирского отделения Российской академии наук» дает согласие выступить в качестве ведущей организации и предоставить отзыв на диссертацию Бухтиярова Андрея Валерьевича, представленную на соискание ученой степени доктора химических наук на тему: «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.

Директор ИНХ СО РАН  
Д.х.н., профессор РАН



К.А. Брылев

## Сведения о ведущей организации

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

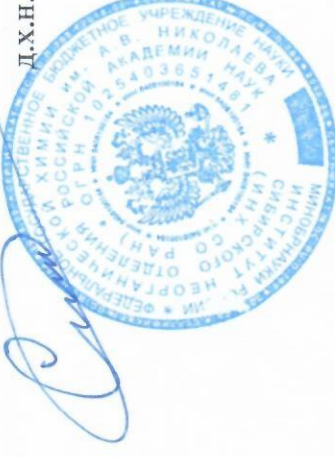
на соискание ученой степени доктора химических наук

Полное наименование организации в соответствии с уставом	Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт неорганической химии им. А.В. Николаева Сибирского отделения Российской академии наук
Сокращенное наименование организации в соответствии с уставом	ИНХ СО РАН
Ведомственная принадлежность	Министерство науки и высшего образования Российской Федерации
Структурное подразделение готовящее отзыв	Лаборатория химии редких платиновых металлов
Почтовый индекс, адрес организации	630090, Российская Федерация, Новосибирск, Проспект Академика Лаврентьева, 3.
Веб-сайт	<a href="http://www.niic.nsc.ru">http://www.niic.nsc.ru</a>
Телефон	(383) 330-94-90
Адрес электронной почты	E-mail: <a href="mailto:niic@niic.nsc.ru">niic@niic.nsc.ru</a>
Список основных публикаций работников структурного подразделения, составляющего отзыв, за последние пять лет по теме диссертации (не более 15 публикаций)	<ol style="list-style-type: none"><li>1. Filatov E.Yu., Zadesenets A.V., Komogortsev S.V., Plyushin P.E., Cherpurov A.A., Korenev S.V. «Study of Co<sub>x</sub>Pt<sub>1-x</sub> nanoalloy formation mechanism via single-source precursors» // Powder Diffraction, 2019, P. 1-5.</li><li>2. Zadesenets A.V., Garkul I.A., Filatov E.Yu., Plyushin P. E., Filippov T.N., Asanova T.I., Korolkov I.V., Baidina I.A., Asanov I.P., Korenev S.V. « Oxalato complexes of Pd(II) with Co(II) and Ni(II) as single-source precursors for bimetallic nanoalloys» // Journal of Thermal Analysis and Calorimetry, 2019, 138, P. 111-121.</li></ol>

3. Popov A.A., Shubin Yu. V., Plyusnin P.E., Sharafutdinov M.R., Korenev S.V. «Experimental redetermination of the Cu-Pd phase diagram» // Journal of Alloys and Compounds, 2019, 777, P.204-212.
4. Гаркуль И.А., Задесенц А.В., Плюснин П.Е., Филатов Е.Ю., Асанова Т.И., Козлов Д.В., Корнев С.В. “Оксалагопалладаты(II) цинка(II) и марганца(II) как предшественники биметаллических наноматериалов” // Журн. неорг. химии. 2020, Т.65, № 10, С. 1371-1376
5. Popov A.A., Shubin Y.V., Bauman Y.I., Plyusnin P.E., Mishakov I.V., Sharafutdinov M.R., Maksimovskiy E.A., Korenev S.V., Vedyagin A.A. “Preparation of porous Co-Pt alloys for catalytic synthesis of carbon nanofibers” // Nanotechnology. 2020. V. 31. Iss. 49. P. 495604
6. Slavinskaya, E.M., Zadesenets, A.V., Stonkus, O.A., Stadnichenko, A.I., Shchukarev, A.V., Shubin, Y.V., Korenev, S.V., Boronin, A.I. “Thermal activation of Pd/CeO<sub>2</sub>-SnO<sub>2</sub> catalysts for low-temperature CO oxidation.” // Applied Catalysis B: Environmental 2020, V. 277, 119275
7. Гладышева М.В., Плюснин П.Е., Воробьева С.Н., Комаров В.Ю., Ткачев С.В., Шубин Ю.В., Корнев С.В. «Комплексная соль [Pd(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>][Pd(NH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>NO<sub>2</sub>][RhOx<sub>3</sub>]·H<sub>2</sub>O — перспективный предшественник наносплавов Pd-Rh. Кристаллическая структура Na<sub>3</sub>[RhOx<sub>3</sub>]·4H<sub>2</sub>O» // ЖСХ. 2021. Т. 62. №5. С. 839-851.
8. Asanova T.I., Asanov I.P., Yusenko K.V., Fontaine C.La, Gerasimov E., Zadesenets A., Korenev S.V. “Time-resolved study of Pd-Os and Pt-Os nanoalloys formation through thermal decomposition of [Pd(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>][OsCl<sub>6</sub>] and [Pt(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>][OsCl<sub>6</sub>] complex salts” Materials Research Bulletin 2021, V.144, P.1115111.
9. Potemkin D.I., Snytnikov P.V., Badmaev S.D., Gorlova A.M., Zadesenets A.V., Filatov E.Y., Plyusnin P.E., Shubin Y.V., Korenev S.V., Sobyenin V.A. “Design of Nanoalloyed Catalysts for Hydrogen Production Processes” // Nanobiotechnology reports. 2021. V. 16, Iss. 2. P. 195-201.
10. Zadesenets A.V., Shubin Yu. V., Korenev S.V. “Experimental investigation of phase equilibria of the Ir-Pt binary system in subsolidus region” // Materials Today Communications. 2022. V. 31. 103247
11. Popov A.A., Varygin A.D., Plyusnin P.E., Sharafutdinov M.R., Korenev S.V., Serkova A.N., Shubin Y.V. “X-ray diffraction reinvestigation of the Ni-Pt phase diagram” // Journal of Alloys and Compounds. 2022. V. 891. 161974.

12. Гладышева М.В., Плюснин П.Е., Шубин Ю.В., Ведягин А.А., Коренев С.В. «Новые комплексные соли – предшественники пористых наносплавов Pd–Ir–Rh» // ЖНХ. 2022. Т. 67, № 8, с. 1041–1049.
13. Плюснин П.Е., Шубин Ю.В., Коренев С.В. «Синтез, структура и термические свойства двойных комплексных солей – предшественников наносплавов несмешивающихся металлов» // ЖСХ. 2022. Т. 63, № 3, С. 271–297.
14. Zadesenets A. V., Garkul I. A., Filatov E. Y., Sukhikh A. S., Plyusnin P. E., Urlukov A. S., Uskov S. I., Potemkin D. I., Korenev S. V. Double oxalates of Rh(III) with Ni(II) and Co(II) – Effective precursors of nanocoalloys for hydrocarbons steam reforming // International Journal of Hydrogen Energy. 2023. V. 48. N 59. P. 22428-22438. DOI:10.1016/j.ijhydene.2023.01.365
15. Lagunova V., Filatov E., Plyusnin P., Kostin G., Urlukov A., Potemkin D., Korenev S. Metal-oxide catalysts for CO TOX and PROX processes in the Pt–Cr/Mo/W systems // International Journal of Hydrogen Energy. 2023. V. 48. N 64. P. 25133-25143. DOI:10.1016/j.ijhydene.2022.09.086

Заместитель директора по научной работе



д.х.н., профессор С.В. Коренев

«10» апреля 2024 г.

УТВЕРЖДАЮ  
Директор  
ФГБУН «Институт неорганической  
химии им. А.В. Николаева СО РАН  
д.х.н., профессор РАН



  
К.А. Брылев

26 сентября 2024 г.

### ОТЗЫВ

ведущей организации ФГБУН «Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН» 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.

Диссертационная работа Бухтиярова Андрея Валерьевича посвящена **актуальному направлению** в области физической химии поверхности – изучению изменений активных центров гетерогенных катализаторов при их взаимодействии с газовой средой различной природы. Несмотря на большое число исследований, посвященных изучению синергических эффектов, возникающих при использовании биметаллических катализаторов, характер взаимного влияния компонентов может существенно отличаться для различных каталитических систем и, как следствие, с трудом поддается обобщению. Тем не менее, большинство исследователей сходятся во мнении, что именно изучение состава поверхности образца является ключом к пониманию роли второго компонента в биметаллических катализаторах, так как соотношение компонентов на поверхности может существенно отличаться от объемного состава наночастиц. Для выяснения причин проявления синергических эффектов в биметаллических катализаторах, очевидна необходимость проведения детального систематического исследования каталитических свойств (активность и/или селективность) при добавлении второго компонента в монометаллические катализаторы в зависимости от структуры и химического состава поверхности. Кроме того, необходимо детальное исследование эффектов, связанных с сегрегацией одного из компонентов сплава под воздействием газовых или реакционных сред, современными физико-химическими методами, что в конечном итоге позволит разработать и развить методологию управления структурой активных центров биметаллического катализатора на атомарном уровне. Для этого необходимо получить спектральную информацию о составе адсорбционного слоя на поверхности катализатора и его электронных свойствах, структурную информацию об изменении морфологии наночастиц с одновременным тестированием каталитических свойств изучаемого образца и осуществить управление параметрами протекания реакции.

В диссертационной работе подробно исследованы эффекты адсорбционно-индуцированной сегрегации, как в процессах приготовления и подготовки каталитических систем,

так и непосредственно в ходе каталитических процессов на модельных и «реальных» катализаторах. Целью исследования было установление корреляций между каталитическими свойствами и химической природой активного компонента на поверхности биметаллических катализаторов. Цель, по нашему мнению, успешно достигнута, и одним из результатов явилась разработка рекомендаций по «тонкой настройке» поверхности в биметаллических катализаторах для достижения максимальной активности, стабильности и селективности. Выигрышным моментом диссертационной работы Бухтиярова А.В. явилось широкое использование самых современных методов и методик изучения поверхности - комбинация методов РФЭС в режиме *in situ* и (или) масс-спектрометрии, и (или) ИК спектроскопии адсорбированного СО в режиме диффузного отражения.

Учитывая, что биметаллические системы все чаще начинают использоваться в области гетерогенного катализа, и именно введение в состав катализатора второго металлического компонента является одним из основных и наиболее эффективных методов управления каталитическими характеристиками, **актуальность** выбранной диссертантом темы не вызывает каких-либо сомнений и лежит в общем ключе развития новых направлений исследования каталитических процессов.

**Научная новизна** представленных в диссертационной работе результатов несомненна, поскольку они являются уникальными и востребованными мировым научным сообществом, как в области развития методов и подходов науки о поверхности, так и в области гетерогенного катализа. Впервые предложены методики приготовления биметаллических наночастиц различного состава, нанесенных на поверхность планарного носителя – высокоориентированного пиролитического графита (ВОПГ) с контролируемыми характеристиками (соотношение металлов, размер частиц и их структура). Проведено исследование каталитических свойств и эволюции состава поверхности модельных биметаллических PdAu/ВОПГ и PdAg/ВОПГ катализаторов в реакции окисления СО комбинацией методов РФЭС в режиме *in situ* и масс-спектрометрии. Впервые комбинацией методов рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии в режиме *in situ* и ИК спектроскопии адсорбированного СО в режиме диффузного отражения изучены возможности применения адсорбционно-индуцированной сегрегации для целенаправленного изменения структуры поверхности PdM наночастиц двух типов: со сверхструктурным упорядочением (PdIn) и обладающих структурой статистического твердого раствора замещения (PdAg). Получена уникальная информация о влиянии структуры активных центров, сформированных на внешней поверхности биметаллических наночастиц за счёт использования эффектов адсорбционно-индуцированной сегрегации, на каталитические свойства биметаллических катализаторов разного типа в реакциях селективного гидрирования углеводородов. Новизна использования указанных эффектов для «тонкой» настройки поверхности биметаллических катализаторов заключается в том, что целенаправленное формирование активных центров реализуется не на этапе синтеза катализатора, а на последующем этапе активационной обработки реакционным газом. В работе полностью реализован фундаментальный подход к разработке катализаторов, заключающийся в том, что детальное исследование структуры активных центров, в том числе с использованием модельных образцов, служит основой разработки методов молекулярного дизайна новых каталитических систем.

**Практическая значимость** работы определяется тем, что разработан методологический подход, позволяющий сформулировать рекомендации по улучшению каталитических характеристик (активность/селективность) биметаллических катализаторов за счёт «тонкой» настройки структуры поверхности и целенаправленного создания центров нужного типа с использованием эффектов адсорбционно-индуцированной сегрегации. Этот метод управления каталитическими характеристиками является абсолютно безотходным и в случае промышленной реализации позволит осуществлять целенаправленную модификацию свойств катализаторов, уже загруженных в каталитический реактор, с целью существенного повышения эффективности процесса.

**Объем и структура диссертации.** Работа изложена на 331 странице текста, состоит из Введения, 5 глав, Выводов и Списка литературы. В конце каждой главы есть заключение, в котором кратко структурирован изложенный материал. Обзор литературных данных представлен по ходу изложения в каждой главе, что значительно облегчает восприятие экспериментального материала. Список литературы содержит 275 ссылок. Диссертация хорошо иллюстрирована, содержит 89 рисунков и 16 таблиц. По теме работы опубликована 21 статья в рецензируемых журналах, результаты прошли апробацию на 19 конференциях. Текст изложен грамотным научным языком и логично скомпонован. Положения, выносимые на защиту, хорошо сформулированы и аргументированно раскрыты по ходу изложения, что позволило автору однозначно выделить основные итоги исследования и определить дальнейшие перспективы развития данного направления.

**Во Введении**, автор обосновывает актуальность темы исследования, дает информацию о степени разработанности темы, формулирует цель и задачи диссертационной работы, обосновывает выбор объектов и методов исследования. Здесь показаны научная новизна, теоретическая и практическая значимость работы, сформулированы основные положения, выносимые на защиту, отражен личный вклад автора, а также приведены сведения о достоверности результатов, публикациях и апробации работы.

**Глава 1. Методическая часть.** Состоит из трех разделов. **В первом разделе** описаны три основных подхода, которые автор использовал при проведении исследований. Первый подход - использование комплекса физико-химических методов, обычно применяемых в науке о поверхности, для изучения модельных систем с целью получения детальной информации о закономерностях формирования активных центров. Второй подход - проведение сравнительного исследования эффектов адсорбционно-индуцированной сегрегации в модельных планарных биметаллических системах двух различных типов: интерметаллических и обладающих структурой твердых растворов замещения. Третий подход - проверка возможности переноса закономерностей, найденных при исследовании модельных биметаллических катализаторов, на «реальные» нанесенные катализаторы. **Во втором разделе** представлено описание используемого оборудования и материалов. Следует отметить, что автор не просто перечисляет приборы, но и приводит сведения об основных принципах используемого физического метода и его преимуществах в том или ином аппаратном исполнении. **Третий раздел (заключение)** содержит обоснования выбора методологии предложенного исследования.

**Глава 2. Приготовление модельных биметаллических катализаторов.** Состоит из четырех разделов. **В первом разделе** обоснован выбор носителя для приготовления модельных катализаторов, использованных в дальнейшем исследовании, а также

разработана методология формирования дефектов на его поверхности для стабилизации металлических наночастиц. **Во втором разделе** представлены результаты отработки методики получения модельных образцов, содержащих золото. Такие монометаллические образцы были в дальнейшем использованы в качестве «матрицы» для нанесения второго металла. **В третьем разделе** подробно описаны эксперименты по изучению закономерностей формирования биметаллических частиц различного состава, а также показана созданная методология получения модельных биметаллических систем с заданными характеристиками. Конкретно была детально изучена система Pd-Au, нанесенная на ВОПГ, и на ее примере разработана методика приготовления двух типов частиц: наночастицы со структурой типа «ядро-оболочка» и наночастицы биметаллического твердого раствора. При этом показана возможность контроля за: плотностью частиц на поверхности; размером частиц; соотношением металлов; структурой частиц. Показано, что сплавные катализаторы стабильны по отношению к спеканию. Разработанные подходы, были успешно использованы для получения и изучения других биметаллических систем (Ag-Au, Cu-Au, Cu-Ag, Pd-Ag, Pd-Cu). Обнаружен интересный факт, что в случае частиц PdAg и PdCu, изменение порядка нанесения металлов не влияет на температуры формирования сплавных частиц, но при этом может меняться средний размер частиц. В заключении этого раздела приводится описание работ по приготовлению и исследованию нанесенных наночастиц PdIn. Установлено, что уже непосредственно в ходе напыления In на монометаллический палладиевый образец происходит образование интерметаллида PdIn на поверхности. Однако для получения наночастиц интерметаллида необходима дополнительная окислительно-восстановительная обработка. **В четвертом разделе (заключении)** констатируется, что при использовании метода последовательного термического напыления металлов на модифицированную поверхность ВОПГ получают биметаллические наночастицы со структурой «ядро-оболочка», а дальнейший нагрев приводит к формированию частиц сплава. Указано, что все полученные образцы стабильны, что делает их перспективными для изучения в каталитических реакциях методом РФЭС в режиме *in situ*.

**Глава 3. Исследование эффектов адсорбционно-индуцированной сегрегации на биметаллических катализаторах на основе твердых растворов (PdAu и PdAg) методами *in situ* РФЭС и ИК-спектроскопии адсорбированного CO в режиме диффузного отражения.** Состоит из трех разделов. **В первом разделе** подробно освещены исследования нанесенных модельных катализаторов на основе твердых растворов PdAu/ВОПГ и PdAg/ВПОГ заявленными методами в реакции окисления CO. Установлено, что под воздействием реакционной среды уже при комнатной температуре наблюдается сегрегация атомов палладия, индуцированная адсорбцией молекул CO. В активном состоянии (при температуре выше 150°C) одновременно с разложением состояния Pd-CO за счет десорбции монооксида углерода, происходит образование твердых растворов PdAu или PdAg. Здесь также приведены расчетные данные, полученные методом теории функционала плотности и методом расчёта энергий гомопопов, которые показали, что адсорбция CO уже при заполнении менее 0.3 монослоя достаточна для термодинамической стабилизации структуры биметаллических частиц, где все внешние террасы (111) полностью заняты атомами Pd. Установлено, что структурой активных центров данных



биметаллических катализаторов можно управлять путем изменения начального соотношения металлов, варьированием температуры прокалики и использованием сегрегационных эффектов. **Во втором разделе** изучено использование эффектов адсорбционно-индуцированной сегрегации для «тонкой» настройки поверхности палладий-серебряных катализаторов, нанесенных на  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (с разным соотношением палладия и серебра), а также исследовано влияние этих эффектов на каталитические свойства изучаемых систем в реакции селективного гидрирования ацетилена в этилен. Показано, что увеличение каталитической активности связано с обогащением поверхности биметаллических частиц образца  $\text{PdAg}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$  атомами палладия с частичной трансформацией изолированных атомов Pd в димеры Pd-Pd за счет CO-индуцированной сегрегации. Затем были изучены закономерности, связанные с CO-индуцированной сегрегацией палладия, и разработаны практические рекомендации по «тонкой настройке» структуры поверхности палладий-серебряных наночастиц для улучшения их каталитических характеристик. Для этого была использована комбинация методов РФЭС в режиме *in situ* и масс-спектрометрии при сравнении структуры поверхности и химического состава биметаллических наночастиц для свежевостановленного биметаллического катализатора  $\text{PdAg}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ . **В третьем разделе (заключении)** констатируется, что использование методов в режиме *in situ* для модельных PdAu/ВОПГ и PdAg/ВОПГ катализаторов позволило получить уникальную информацию об эволюции структуры биметаллических частиц непосредственно в ходе протекания реакции окисления CO, также на примере «реальных» биметаллических PdAg/ $\text{Al}_2\text{O}_3$  катализаторов, продемонстрировано, что эффекты адсорбционно-индуцированной сегрегации палладия, под воздействием CO, могут быть использованы в качестве инструмента «тонкой настройки» их поверхности и, соответственно, их каталитических характеристик.

**Глава 4. Исследование эффектов адсорбционно-индуцированной сегрегации на биметаллических катализаторах на основе интерметаллических соединений (PdIn) методами *in situ* РФЭС и ИК-спектроскопии адсорбированного CO в режиме диффузного отражения.** Состоит из трех разделов. **В первом разделе** проведены исследования, направленные на выяснение структуры частиц, состава и химического состояния поверхности после длительного хранения на воздухе, а также изучена эволюция палладий-индиевых наночастиц при их обработке дикислородом в субмиллибарном диапазоне давлений, при повышенной температуре. Показано, что эффекты адсорбционно-индуцированной сегрегации, вызванные обработкой таких систем, можно использовать для целенаправленной настройки структуры поверхности PdIn катализаторов с целью достижения наилучших каталитических свойств в той или иной реакции. **Во втором разделе** изучено применение эффектов адсорбционно-индуцированной сегрегации для тонкой настройки поверхности палладий-индиевых катализаторов, нанесенных на  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , в том числе исследовано влияния этих эффектов на каталитические свойства в реакции жидкофазного селективного гидрирования дифенилацетилена с помощью методов *in situ* РФЭС и DRIFTS CO. Четко прослеживаются этапы и объекты исследования. Исходный PdIn/ $\text{Al}_2\text{O}_3$  катализатор. Восстановление PdIn/ $\text{Al}_2\text{O}_3$  в  $\text{H}_2$  при температуре 500°C. «Мягкая» окислительная обработка PdIn/ $\text{Al}_2\text{O}_3$  катализатора в  $\text{O}_2$  (25 – 100°C). «Жёсткая» окислительная обработка PdIn/ $\text{Al}_2\text{O}_3$  катализатора

в  $O_2$  (150 – 250°C). Повторное восстановление PdIn/ $Al_2O_3$  катализатора в  $H_2$  при температуре 500°C. Установлено, что каталитические свойства повторно восстановленного PdIn/ $Al_2O_3$  катализатора становятся идентичны, наблюдаемым для катализатора после первой восстановительной обработки, что свидетельствует об обратимости всех изменений, происходящих при окислительно-восстановительных обработках. **Третий раздел (заключение)** констатирует, что посредством использования восстановительно-окислительных обработок при определенных условиях можно управлять каталитическими свойствами PdIn/ $Al_2O_3$  катализатора в реакции жидкофазного гидрирования дифенилацетилена. Сделан вывод, что полностью окисленное состояние катализатора, на поверхности которого преобладают многоатомные  $Pd_n$  центры, образующиеся в результате окисления и сегрегации индия на поверхность, проявляет высокую активность в реакции при относительно низкой селективности. Использование «мягкой» окислительной обработки, которая приводит лишь к частичному разложению PdIn «интерметаллидной» структуры частиц, является эффективным инструментом предобработки поверхности для достижения оптимальных каталитических характеристик.

**Глава 5. Обсуждение причин наблюдаемых различий проявления эффектов адсорбционно индуцированной сегрегации для двух типов биметаллических систем: на основе твёрдых растворов замещения и интерметаллических соединений, а также перспектив развития данного исследования.** Состоит из трех разделов. В начале главы есть краткий обзор литературных данных о двух типах биметаллических систем, рассмотренных в диссертации: твердых растворах замещения и интерметаллических соединениях. **В первом разделе обсуждаются** особенности поверхностной сегрегации исследованных в работе биметаллических систем Pd-Ag и Pd-In при воздействии газообразным монооксидом углерода. Различия между этими системами изложены с точки зрения их строения, термодинамической и кинетической стабильности. Рассмотрены особенности адсорбции CO на различных центрах, выявленные как с помощью физико-химических методов непосредственно в экспериментах, так и с помощью различных квантово-химических моделей. **Во втором разделе** обобщаются данные об окислительной обработке рассматриваемых биметаллических систем, которая также приводит к сегрегации. Несмотря на то, что этот процесс (окисление), как и при воздействии CO на твёрдые растворы замещения, называется адсорбционно-индуцированной сегрегацией, наблюдается принципиальные различия. Основное – это разрушение структуры интерметаллида в результате селективного окисления оксофильного индия, приводящего к его миграции на поверхность наночастицы, и образования «поверхностного» оксида индия. Также предложены к обсуждению причины, приводящие к значительному снижению селективности катализаторов при подобной обработке. **Третий раздел** – перспективы развития данного исследования. Автором констатируется, что логичным продолжением исследований в этой области видится многопараметрическая оптимизация подобных катализаторов за счёт изменения соотношений металлов и использования эффектов адсорбционно-индуцируемой сегрегации. Кроме того, предложенный подход позволит создать комплексную методологию формирования поверхностной структуры активных центров Pd-содержащих биметаллических катализаторов, основанную на совместном использовании адсорбционно-индуцированной поверхностной сегрегации активного компонента и оптимизации состава биметаллических наночастиц.

**Выводы** по диссертации обоснованы экспериментальными данными и в целом хорошо отражают положения, выносимые на защиту.

Автореферат по форме и содержанию полностью соответствует содержанию диссертационной работы.

Достоверность полученной информации не вызывает сомнений и обусловлена применением комплекса современных физико-химических методов исследования, огромным количеством добротных экспериментальных данных, а также хорошей апробацией работы на научных конференциях.

**По диссертационной работе имеется ряд вопросов и замечаний:**

1. В методике приготовления (стр. 49) биметаллического катализатора PdIn/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> не указана концентрация (был ли это, например, насыщенный раствор?) уксуснокислого раствора комплекса Pd( $\mu$ -AcO)<sub>4</sub>In(AcO), поэтому не ясно для чего требовалась именно семикратная пропитка по влагоемкости. Также не ясно происхождение этого соединения, был ли это коммерческий реактив или же его специально синтезировали в лаборатории.
2. При исследовании образцов PdCu/ВОПГ (стр. 106-110) указывается, что «для исходного образца практически весь палладий находится в окисленном состоянии, а после прогрева при температуре 250°C происходит полное восстановление палладия до металла. Прогрев до более высоких температур приводит к возникновению дополнительной компоненты в фотоэлектронных спектрах Pd3d, отнесённой к Pd-Cu сплаву...». При этом ничего не говорится о втором металле, окислена ли медь, или она в отличие от палладия остается металлической? И если да, то чем это объяснить?
3. Рассматриваемые в диссертации двойные системы имеют диаграммы состояния различного типа. Так, Ag-Cu, Pd-In, Pd-Cu – системы с интерметаллидами, Ag-Cu – система с очень ограниченными областями существования твердых растворов, остальные системы, наоборот, имеют широкие области существования неупорядоченных твердых растворов. Было бы весьма полезным соотнести свойства изучаемых объектов (систем) с их фундаментальными термодинамическими свойствами, отражением которых являются фазовые диаграммы. (Хотя частично это сделано в 5 главе). В частности, хотелось бы получить объяснение (предположение), того, за счет чего, несмешивающиеся в равновесных условиях медь и серебро, исходно полученные в работе в двухфазном состоянии «ядро-оболочка», при ~ 250°C формируют сплавные биметаллические частицы с гомогенным распределением металлов в объёме.
4. При окислительной обработке модельного PdIn/ВОПГ-7 не наблюдается образование оксида палладия (стр. 235), а при окислительной обработке образцов PdIn/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> значительная доля палладия находится в виде PdO (стр. 251). Есть ли у автора объяснение этого факта?
5. Имеются примеры использования случайных или ненадежных литературных источников для цитирования. Так, на стр. 282 дается утверждение: «Согласно этим правилам, образование ИМС между двумя соседними металлами в таблице Менделеева невозможно [242, 250].» Между тем, известно достаточное количество двойных систем, образованных соседними атомами, с интерметаллическими соединениями: Cu-Zn, Cr-Mn, In-Sn, Re-W и др.

6. Опечатки и неудачные выражения (в основном в автореферате (АР)): PdAg<sub>3</sub>/Al<sub>2</sub>O (стр.197), «спектры регионов» (часто встречается), «на 331 страницах» (стр. 12 АР), «прогрев образца» (стр. 14 АР), «приготовлены PdIn/ВОПГ образы» (стр. 20 АР), «Гидроксид индия ... значительно падает» (стр. 34 АР), «Связь между атомами Pd и In в ИМС носит **преимущественно ковалентный характер**, потому для диффузии к поверхности, атомы Pd должны преодолевать достаточно высокий активационный барьер, связанный с необходимостью разрыва Pd–In связей, имеющих при этом **выраженный ковалентный характер**» (стр. 38 АР).

Высказанные замечания не снижают общее положительное впечатление от прочтения диссертационной работы и не затрагивают сути ее результатов, выводов и положений, выносимых на защиту.

**Заключение о соответствии диссертации требованиям Положения о порядке присуждения ученых степеней.** Диссертация Бухтиярова А.В. является законченным фундаментальным научным трудом. Автореферат и публикации автора в целом отражают основное содержание диссертационной работы. Личный вклад автора не вызывает сомнений.

Результаты диссертационной работы могут быть использованы при проведении научных исследований в Институте общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН, Институте органической химии им. Н.Д. Зелинского РАН, Институте нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева РАН, Федеральном исследовательском центре химической физики им. Н.Н. Семенова РАН, на Химическом факультете Московского государственного университета им. М.В. Ломоносова.

Диссертационная работа соответствует паспорту специальности 1.4.14 – кинетика и катализ в пунктах: 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. По актуальности рассматриваемых вопросов, научной и практической значимости полученных результатов, их новизне и достоверности диссертация Бухтиярова А.В. «Трансформация активных центров в биметаллических катализаторах под воздействием реакционной среды: эффекты адсорбционно-индуцированной сегрегации как инструмент управления каталитическими свойствами», полностью соответствует требованиям, предъявляемым к докторским диссертациям (п.9-14 «Положения о порядке присуждения ученых степеней», утвержденного Постановлением правительства РФ №842 от 24.09.2013 (в действующей редакции)). В целом диссертация является хорошим примером научной работы, в которой реализован фундаментальный подход к разработке катализаторов, заключающийся в том, что детальное исследование структуры активных центров, в том числе с использованием модельных образцов, служит основой разработки методов молекулярного дизайна новых каталитических систем.

Автор работы – Бухтияров Андрей Валерьевич, заслуживает присуждения ученой степени доктора химических наук по специальности 1.4.14 – кинетика и катализ.

Отзыв рассмотрен и одобрен на заседании семинара Отдела химии координационных, кластерных и супрамолекулярных соединений Федерального государственного бюджетного учреждения науки Институт неорганической химии им. А.В. Николаева Сибирского отделения Российской академии наук (ИНХ СО РАН), протокол № 305 от 26.04.2024.

Отзыв подготовил:

доктор химических наук, профессор, заместитель директора по научной работе ФГБУН Институт неорганической химии им. А.В. Николаева Сибирского отделения Российской академии наук (ИНХ СО РАН)



Коренев Сергей Васильевич  
26 апреля 2024 г.

630090 г. Новосибирск, пр. ак. Лаврентьева, 3, ФГБУН Институт неорганической химии им. А.В. Николаева Сибирского отделения Российской академии наук (ИНХ СО РАН)  
Тел. (383) 3309490, E-mail: [niic@niic.nsc.ru](mailto:niic@niic.nsc.ru)

Подпись Коренева С.В. заверяю  
Ученый секретарь  
ИНХ СО РАН

Герасько О.А.

Отзыв рассмотрен и одобрен на заседании семинара Отдела химии координационных, кластерных и супрамолекулярных соединений Федерального государственного бюджетного учреждения науки Институт неорганической химии им. А.В. Николаева Сибирского отделения Российской академии наук (ИНХ СО РАН), протокол № от 26.04.2024.

Отзыв подготовил:

доктор химических наук, профессор, заместитель директора по научной работе ФГБУН Институт неорганической химии им. А.В. Николаева Сибирского отделения Российской академии наук (ИНХ СО РАН)

Коренев Сергей Васильевич  
26 апреля 2024 г.

630090 г. Новосибирск, пр. ак. Лаврентьева, 3, ФГБУН Институт неорганической химии им. А.В. Николаева Сибирского отделения Российской академии наук (ИНХ СО РАН)  
Тел. (383) 3309490, E-mail: [niic@niic.nsc.ru](mailto:niic@niic.nsc.ru)

Подпись Коренева С.В. заверяю  
Ученый секретарь  
ИНХ СО РАН



Герасько О.А.