

ОТЗЫВ

на автореферат диссертации Попова Антона Александровича
«Пористые наносплавы Co-Pt, Cu-Pd, Ni-Pt: синтез, исследование структурно-
фазовых превращений, каталитические испытания»,

представленной на соискание ученой степени кандидата химических наук
по специальностям: 1.4.4 – Физическая химия, 1.4.1 – Неорганическая химия

В настоящее время полиметаллические наносистемы находятся на острие исследований в различных областях науки и технологии вследствие своих уникальных физико-химических свойств, требуемая настройка которых достигается не только модификацией химического состава и микроструктуры, но и регулированием их дисперсности и управлением характером взаимодействия компонентов этих наносистем друг с другом. Однако огромное разнообразие такого рода объектов, чувствительность их свойств к методу приготовления и дисперсному составу являются основными причинами их сравнительно слабой изученности. Особенно это касается функциональных свойств, в частности, каталитических. В этой связи проблемы, на решение которых направлена научно-квалификационная работа А.А. Попова, являются весьма своевременными.

В диссертационной работе, представленной Поповым А.А., содержится решение научной задачи создания подходов к синтезу пористых биметаллических наносплавов Co-Pt, Cu-Pd и Ni-Pt, изучения закономерностей формирования их фазового состава при разложении предшественников, что позволило уточнить фазовые диаграммы состояния систем Cu-Pd и Ni-Pt, а также приблизиться к решению технической задачи приготовления высокоэффективных биметаллических сплавных катализаторов.

В результате выполнения работы Поповым Антоном Александровичем были разработаны оригинальные методики соосаждения комплексных солей металлов высаливанием при низкой температуре, что обеспечило достаточно малые размеры кристаллитов осажденных компонентов – предшественников металлов – и их однородное смешение. Кроме того, удачно выбраны сами предшественники, разлагающиеся при прокаливании с обильным выделением газов. Изучены особенности разложения этих предшественников. В конечном счёте, всё это способствовало получению пористых биметаллических наносплавов при восстановлении и прокаливании соосажденных предшественников при относительно низких температурах. Скрупулезно исследованы фазовые равновесия сверхструктурно-упорядоченных и неупорядоченных наносплавов, уточнены фазовые диаграммы состояния систем Cu-Pd и Ni-Pt, особенно в области низких температур, для которой литературные сведения до сих пор были весьма скудными. Для получения этих оригинальных результатов применен современный комплекс физико-химических методов: *ex situ* и *in situ* рентгенофазовый анализ в широком диапазоне температур, термический анализ, атомно-эмиссионная и атомно-абсорбционная спектрометрия, просвечивающая и сканирующая электронная микроскопия, метод БЭТ.

Значимой частью диссертационной работы Попова А.А. является также исследование особенностей функционирования полученных сверхструктурно-упорядоченных и неупорядоченных пористых наносплавов в ряде актуальных

каталитических процессов, имеющих важное значение в технологиях защиты окружающей среды (окисление СО, разложение дихлорэтана) и водородной энергетики (электровосстановление водорода), а также получения функциональных наноматериалов (синтез углеродных нановолокон). Следует ожидать, что разработанная Поповым Антоном Александровичем методика приготовления пористых биметаллических наносплавов, позволит расширить ассортимент таких материалов и область их применения в катализе.

Принципиальных замечаний по содержательной части автореферата нет. Тем не менее, имеется несколько замечаний и вопросов, хотя они могли возникнуть из-за краткости изложения результатов в автореферате, но ожидается, что в самой диссертации экспериментальный материал изложен достаточно подробно и глубоко обсуждён, поскольку она содержит 74(!) рисунка и 9 таблиц.

1. В реферате на стр. 11 при писании сплавов Cu-Pd отмечается, что *"пористая структура полученных сплавов представлена 80-100 нм частицами, связанными поликристаллическими перемычками"* (аналогично для Co-Pt сплавов на стр. 19). Замечание: термин *"пористая структура"* относится к пространству между частицами, и поры могут возникнуть только как результат неплотной упаковки частиц, их объём и геометрия определяются характером упаковки и морфологией частиц, но не *"представлены частицами"* как таковыми (это неправильный термин). Кроме этого, не приведено доказательств, что перемычки между частицами именно поликристаллические (и так ли важно это утверждение для решения основных проблем диссертации?)
2. В Автореферате на стр. 15 приведены данные о влиянии состава моно- и биметаллических катализаторов (Cu/CeO₂, Pd/CeO₂ и Cu_{0.55}Pd_{0.45}/CeO₂), приготовленных методом пропитки, на их каталитические свойства в окислении СО кислородом. Сделан вывод о *"наличии синергетического эффекта, выражающегося в повышении каталитической активности при сплавлении Cu и Pd."* К сожалению, сведений о состоянии металлов в катализаторах, методике каталитического тестирования и особенностях кинетики процесса окисления СО, представленных в Реферате, на мой взгляд, не достаточно для убеждения читателя в таком выводе:

Во-первых, приведен только средний размер биметаллических частиц, определенный методом ПЭМ, тогда как средние размеры частиц в монометаллических катализаторах не указаны. В таком случае можно допустить, что высокая активность катализатора Cu_{0.55}Pd_{0.45}/CeO₂ обусловлена просто высокой дисперсностью его частиц. Это можно обосновать особенностью метода приготовления катализаторов, а именно тем фактом, что массовая кристаллизация солей из их совместных растворов всегда приводит к меньшим размерам кристаллитов, чем кристаллизация из растворов, содержащих только один тип соединений. Поэтому размеры частиц меди и палладия в образцах Cu/CeO₂ и Pd/CeO₂ следовало бы указать.

Во-вторых, из Реферата не ясно, какая активность приведена на рис. 7: начальная или стационарная, т.е. после многих циклов проведения реакции.

В-третьих, при нехватке сведений о дисперсности частиц металлов в катализаторах было бы целесообразно привести значения энергии активации

окисления СО на этих катализаторах. В случае синергетического эффекта она должна быть отличной от значений для монометаллических катализаторов (при условии отсутствия размерных эффектов).

Высказанные замечания не носят принципиального характера и не умаляют положительного отношения к представленной работе. Выводы диссертационной работы Попова А.А. соответствуют поставленной цели и содержанию работы. Достоверность полученных автором результатов не вызывает сомнения и подтверждается апробацией работы на научных конференциях и уровнем подготовленных публикаций. Разработанная методика приготовления пористых наносплавов представляется универсальной и с лёгкостью может быть адаптирована для получения других многокомпонентных функциональных наносистем, в том числе с различной степенью смешения компонентов на атомарном уровне.

Данные диссертационной работы изложены в 4-х статьях в международных рецензируемых журналах, которые входят в перечень индексируемых в системе научного цитирования Web of Science, а также представлены научной общественности для обсуждения в виде 16-ти различных докладов на российских и зарубежных конференциях, тезисы которых опубликованы в материалах этих конференций. Из содержания автореферата следует, что по объёму и широте охвата проблемы, научному уровню и новизне предложенных решений и полученных результатов работа Попова Антона Александровича соответствует критериям, предъявляемым к диссертациям на соискание учёной степени кандидата химических наук согласно пунктам 9-11, 13 и 14 Положения о присуждении учёных степеней, утвержденном Постановлением Правительства РФ от 24.09.2013, № 842 (в действующей редакции), что может служить основанием для присуждения ему ученой степени кандидата химических наук по специальностям 1.4.4 «Физическая химия» и 1.4.1 «Неорганическая химия».

Согласен на обработку персональных данных.
Кандидат химических наук.
Старший научный сотрудник
отдела физико-химических методов исследования
ФГБУН Института катализа им. Г.К. Борескова
Сибирского отделения РАН
17.01.21.



П. А. Симонов

630090, г. Новосибирск,
пр. Академика Лаврентьева, 5
тел.: +7(383) 3304938
e-mail: spa@catalysis.ru

Подпись П.А.Симонова заверяю
Учёный секретарь ИК СО РАН
кандидат химических наук



М. О. Казаков