

## ОТЗЫВ

официального оппонента на диссертационную работу

Попова Антона Александровича

«Пористые наносплавы Co-Pt, Cu-Pd, Ni-Pt: синтез, исследование структурно-фазовых превращений, каталитические испытания»,

представленную на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальностям 1.4.4 - физическая химия и 1.4.1 – неорганическая химия

Диссертационная работа Попова А.А. посвящена разработке способа синтеза пористых наносплавов различных составов, исследованию структурно-фазовых превращений в этих сплавах и их собственной каталитической активности в различных реакциях.

### **Актуальность работы**

Наноразмерные сплавы в течение длительного времени привлекают пристальный интерес исследователей как с фундаментальной, так и с практической точки зрения. Изменение составов сплавов, а также способов их синтеза позволяет управлять объемными и поверхностными свойствами этих материалов и, соответственно, находить для них новые интересные области применения. В свою очередь, использование сплавов с развитой поверхностью, пористых наносплавов, представляет несомненный интерес для катализа, где эти системы могут эффективно использоваться в качестве катализаторов различных процессов. Для эффективного использования пористых наносплавов, в том числе в катализе, необходимы фундаментальные знания о формировании их структуры и сверхструктуры. В этой связи, представленная работа, направленная на получение этих знаний, является актуальной. Выбор в работе основного металла сплавов (Co, Ni и Cu) определяется известной активностью этих металлов в промышленно важных реакциях синтеза углеродных наноматериалов, окисления CO и электрохимического получения водорода. Использование в качестве второго компонента сплава металлов платиновой группы для увеличения активности сплавов является интересным под-

ходом и, несомненно, является перспективным направлением в области управляемого синтеза наноразмерных объектов. Кроме того, в рамках работы поставлен важный для практического применения пористых сплавов вопрос о влиянии сверхструктурного упорядочения на их каталитическую активность в различных реакциях.

### **Содержание работы**

Диссертация изложена на 150 страницах, содержит 9 таблиц, 74 рисунка и 1 приложение. Диссертация состоит из введения, трех глав, заключения, основных результатов, выводов и списка литературы, содержащего 190 ссылок.

**Во введении** обоснована актуальность исследования, сформулированы цели и задачи диссертационной работы, ее научная новизна и практическая значимость.

**Первая глава** представляет собой подробный литературный обзор, в котором дается довольно полное представление о проблеме: описаны известные методы синтеза пористых сплавов, обозначены основные недостатки этих методов, обобщены данные о влиянии упорядочения сплавов на их каталитическую активность в различных реакциях и, наконец, приведены подробные литературные данные о сверхструктурном упорядочении в системах Cu-Pd, Ni-Pt, Co-Pt, включающие диаграммы состояния. В заключении обозначены основные нерешенные проблемы в отношении способа синтеза интерметаллидов и достоверных диаграмм состояний этим систем и сделаны обобщающие выводы, которые обосновывают цель и задачи данной работы.

**Вторая глава** содержит информацию об использованных методах анализа, включая подробные методики расчетов погрешностей в методе РФА, методики синтеза биметаллических пористых сплавов с обоснованием выбора предшественников, и исследование каталитической активности синтезированных объектов в реакциях окисления СО, разложении 1,2-дихлорэтана, этилена и электрохимической реакции выделения водорода.

**Третья глава** состоит из трех больших разделов. *Первый раздел* посвящен синтезу и исследованию Cu-Pd сплавов. С помощью методов РФА, микроскопии и термических методов описано формирование сплавов с различным соотношением компонентов. На основании прецизионных исследований структурных характеристик после длительных отжигов в интервале замещения палладием от 15 до 70 ат.% построена уточненная диаграмма состояния системы Cu-Pd. На примере одного состава протестирована активность нанесенного на  $\text{CeO}_2$  сплава в реакции окисления CO. *Во втором разделе* приведены данные изучения системы Ni-Pt с использованием аналогичного алгоритма исследований. Функциональные свойства синтезированных сплавов были протестированы в реакциях разложения этилена и 1,2-дихлорэтана для получения углеродных нановолокон (УНВ), а композита в виде частиц Ni-Pt и образовавшихся на них УНВ - в электрохимической реакции выделения водорода. *В третьем разделе* описаны результаты синтеза и исследования системы Co-Pt, а функциональные свойства сплавов были изучены также в процессе роста УНВ разложением этилена и 1,2-дихлорэтана.

В работе использован широкий набор физико-химических методов исследования для описания синтезированных объектов таких как РФА, РФА *in situ* на синхротронном излучении, просвечивающая электронная микроскопия с ЭДС картированием, сканирующая электронная микроскопия, термические методы, метод БЭТ и др.

Наиболее интересными и значимыми результатами, на мой взгляд, являются (1) разработанная методика синтеза наноразмерных пористых сплавов, которая характеризуется универсальностью в отношении химического состава и соотношения компонентов (2) скорректированные диаграммы состояния бинарных систем Cu-Pd и Ni-Pt, что имеет важное фундаментальное значение, (3) синтез композита Ni-Pt/УНВ, проявляющего высокую активность в электрохимической реакции выделения водорода, сравнимая с активностью коммерческого катализатора Pt/Vulcan XC-72R, что имеет важное практическое значение и (4) вывод об отсутствии положительного влияния

сверхупорядочения пористых наносплавов на их активность в процессе образования УНВ. Описание экспериментальных данных отличается хорошей стройностью и логикой и создает положительное впечатление при прочтении.

**Научная новизна** работы заключается в следующих основных аспектах: (1) разработке методики синтеза сверхструктурно-упорядоченных и неупорядоченных пористых наносплавов Co-Pt, Cu-Pd, Ni-Pt в широком интервале соотношения компонентов, (2) получении новых равновесных данных о строении диаграмм состояния систем Cu-Pd и Ni-Pt, (3) получении оригинальных данных об активности Co-Pt и Ni-Pt сплавов с различным соотношением компонентов в процессе образования УНВ, Ni-Pt сплава в матрице УНВ в реакции электрохимического выделения водорода и Cu-Pd сплава в реакции окисления CO.

**Практическая значимость.** В рамках диссертационной работы разработаны методики получения пористых наносплавов Co-Pt, Cu-Pd, Ni-Pt, которые могут быть применены для синтеза наносплавов других составов. Показана перспективность использования пористых сплавов Co-Pt и Ni-Pt для синтеза УНВ, которые могут быть использованы в качестве носителя катализаторов и компонента для приготовления других материалов.

**Достоверность результатов.** Достоверность результатов и выводов определяется согласованностью экспериментальных данных, полученных различными методами, использованием широкого набора современных методов исследования, публикациями в рецензируемых журналах.

По диссертации хотелось бы высказать следующие **замечания**:

1. В литературном обзоре представлены сведения о повышенной активности интерметаллидов в реакциях разложения муравьиной кислоты, селективном гидрировании непредельных углеводородов, окисления, электрохимических реакциях. Есть ли такие сведения в отношении процесса получения углеродных наноматериалов разложением различных углеводородов?

2. В литературном обзоре для системы Cu-Pd в Таблице 1 приведены обобщающие данные о всех возможных фазовых состояниях в системе Cu-Pd, что значительно улучшает восприятие прочитанного материала. Для систем Co-Pt и Ni-Pt, к сожалению, такое обобщение не приведено.
3. В диссертации показано преимущество метода соосаждения для получения пористых сплавов по сравнению с использованием смеси индивидуальных предшественников. Для окончательного вывода было бы целесообразно исследовать мехактивированную смесь предшественников.
4. При формировании системы Cu-Pd/CeO<sub>2</sub> необходимо учитывать возможность взаимодействия нанесенных компонентов с носителем, поэтому предположение о формировании нанесенной фазы интерметаллида CuPd требует дополнительных доказательств.
5. На основании данных, приведенных на рис. 55, автор делает вывод о синергетическом эффекте в системе Ni-Pt в отношении активности в процессе роста УНВ, при этом сравниваются величины 32 и 31 г<sub>УНВ</sub>/г<sub>кат</sub>, разница составляет 3% и не превышает ошибку данного типа экспериментов.
6. В работе при описании экспериментов по активности Ni-Pt и Co-Pt сплавов не приводятся данные о конверсии углеводородов (этилена и 1,2 дихлорэтана). Эти данные важны для объяснения различных значений привесов углерода на образцах, которые могут объясняться изменением скорости реакции разложения углеводорода или скорости диффузии углерода через частицу катализатора.
7. В диссертации приводятся сведения об удельной поверхности только Co-Pt сплавов, сведения об удельной поверхности Cu-Pd и Ni-Pt сплавов отсутствуют. Кроме того, важную характеристику, степень упорядочения интерметаллидов целесообразно было бы внести в таблицы с РФА данными для улучшения восприятия материала.
8. Для более наглядного сравнения активности композитов Ni-Pt-УНВ и



коммерческого катализатора в электрохимической реакции выделения водорода необходимо было указать содержание платины в катализаторе Pt/Vulcan и размер ее частиц.

9. В работе используются непонятные выражения, например, «сверхструктурно-упорядоченная решетка задает особую атомную структуру поверхности (стр. 5), «данные о строении диаграмм состояния», «для достижения сопоставимой активности» (стр. 108).

Следует отметить, что сделанные замечания носят частный характер, не затрагивают основных выводов и не влияют на общую положительную оценку работы Попова А.А. Диссертационная работа ясно изложена, практически не содержит ошибок и опечаток, оформлена в соответствии с правилами ВАК. Автореферат отражает основное содержание диссертации и также соответствует требованиям ВАК. Результаты диссертации опубликованы в 4 статьях, цитируемых в базах данных Scopus и Web of Science, доложены на всероссийских и международных конференциях.

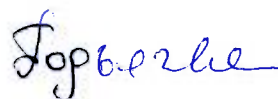
**Заключение.** Считаю, что диссертация «Пористые наносплавы Co-Pt, Cu-Pd, Ni-Pt: синтез, исследование структурно-фазовых превращений, каталитические испытания» представляет собой законченную работу, которая вносит важный вклад в дальнейшее развитие материаловедения пористых наносплавов. Работа полностью соответствует критериям, предъявляемым к диссертациям на соискание ученой степени кандидата химических наук в соответствии с пунктами 9-11, 13, 14 Положения о присуждении ученых степеней (утверждено Постановлением Правительства РФ от 24.09.2013 г. № 842 в действующей редакции), а ее автор, Попов Антон Александрович, заслуживает присуждения искомой степени кандидата химических наук по специальностям 1.4.4. – «физическая химия» и 1.4.1. – неорганическая химия.

Согласна на включение моих персональных данных в аттестационное дело и их дальнейшую автоматизированную обработку.

Доктор химических наук,  
Ведущий научный сотрудник  
Отдела гетерогенного катализа  
ФГБУН Институт катализа им. Г.К. Борескова  
Сибирского отделения РАН

20.01.2022

630090 г. Новосибирск,  
проспект Лаврентьева, 5,  
Тел. +7 (383) 326 9579,  
e-mail: [pod@catalysis.ru](mailto:pod@catalysis.ru)



Подъячева Ольга Юрьевна

Подпись Подъячевой О.Ю. заверяю

Ученый секретарь Института

катализа СО РАН,

кандидат химических наук



Казаков М.О.