

МИНОБРНАУКИ РОССИИ  
ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ  
УЧРЕЖДЕНИЕ НАУКИ

ИНСТИТУТ ХИМИИ ТВЕРДОГО  
ТЕЛА И МЕХАНОХИМИИ  
СИБИРСКОГО ОТДЕЛЕНИЯ  
РОССИЙСКОЙ АКАДЕМИИ НАУК  
(ИХТТМ СО РАН)

ул. Кутателадзе, д. 18, Новосибирск, 630128  
Телефон (383) 332-40-02, факс (383) 332-28-47  
E-mail: root@solid.nsc.ru, http://www.solid.nsc.ru  
ОКПО 03534021, ОГРН 1025403647972,  
ИНН/КПП 5406015261/540801001

Утверждаю  
Зам.директора Института  
химии твердого тела и  
механохимии Сибирского  
отделения Российской  
академии наук

Д.Х.Н.

Бычков А.Л.

17.01.2022 г.

№ 01. 2022 № 15333-62-03

На № \_\_\_\_\_ от \_\_\_\_\_

### ОТЗЫВ ВЕДУЩЕЙ ОРГАНИЗАЦИИ

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 А.А. Попова посвящена *актуальной* проблеме синтеза и исследования наноразмерных сплавов платиновых металлов из-за их стабильности в кислых и щелочных средах и способности катализировать большой ряд химических реакций. Пористые наноразмерные сплавы обладают сравнительно большой удельная поверхность, высокой электрической проводимостью, а также повышенной устойчивостью к укрупнению при повышенных температурах. Автор выбирает в качестве объектов исследования системы такие системы как Co-Pt, Cu-Pd и Ni-Pt, что обусловлено возможностью формирования сверхструктуры с образованием интерметаллидов. Такое сверхструктурное упорядочение задает особую атомную и электронную структуру поверхности, определяющую адсорбционные и каталитические свойства сплава.

К наиболее важным результатам рассматриваемой диссертационной работы, характеризующим ее *научную новизну*, можно отнести следующие:

- с использованием предложенной в работе методики синтезированы в широкой области составов сверхструктурно-упорядоченные и неупорядоченные пористые наносплавы Co-Pt, Cu-Pd, Ni-Pt.
- изучены процессы формирования пористых сплавов и сверхструктурного упорядочения в изучаемых системах. Получены новые равновесные данные о строении диаграмм состояния систем Cu-Pd и Ni-Pt: уточнено положение фазовых границ; показано, что в условиях термодинамического равновесия не происходит образования фазы двумерной длиннопериодической структуры (2D-LPS); впервые экспериментально определены границы области существования упорядоченного сплава NiPt<sub>3</sub>.

фазы двумерной длиннопериодической структуры (2D-LPS); впервые экспериментально определены границы области существования упорядоченного сплава NiPt<sub>3</sub>.

- Исследована каталитическая активность пористых сплавов Co-Pt, Ni-Pt различного состава и кристаллического строения в реакциях разложения углеводородов с образованием УНВ. Показано, что добавление платины к кобальту и никелю приводит к синергетическому эффекту, который проявляется в повышенной каталитической активности катализатора. Обнаружено, что продукт, образующийся на промежуточной стадии реакции разложения этилена в присутствии водорода на катализаторе Ni-Pt, и состоящий из частиц сплава, закрепленных в массиве углеродных волокон, обладает высокой каталитической активностью в реакции электрохимического выделения водорода.

- Продемонстрирован синергетический эффект при сплавлении меди и палладия, который проявляется в виде повышенной активности сплава Cu-Pd в реакции окисления СО по сравнению с активностью индивидуальных металлов.

*Практическая значимость* работы заключается в применимости разработанных методик получения пористых наносплавов Co-Pt, Cu-Pd, Ni-Pt для синтеза пористых наносплавов в других системах. Полученные данные о фазовых равновесиях в изученных системах имеют практическое значение при выборе условий получения сплавных материалов с желаемым фазовым составом, а также служат основой для проверки работоспособности теоретических моделей. Показано, что пористые сплавы в системах Co-Pt, Ni-Pt проявляют каталитическую активность в реакции разложения углеводородов с образованием УНВ с высокой удельной поверхностью, а частичное замещение палладия медью приводит к повышению активности катализатора в реакции окисления СО.

*Оценка содержания диссертации, её завершенности.* Диссертационная работа Попова А.А., выполненная в Федеральном государственном бюджетном учреждении науки Институте неорганической химии СО РАН по содержанию и структуре полностью отвечает научно-квалификационной работе на соискание ученой степени кандидата химических наук. Она изложена на 150 страницах, содержит 74 рисунка, 9 таблиц, приложения с двумя таблицами и состоит из введения, обзора литературы, экспериментальной части (описания объектов и методов исследования), главы, посвященной обсуждению результатов, заключения, списка сокращений и списка цитируемой литературы из 190 наименований.

*Введение* содержит такие разделы, как актуальность и степень разработанности темы исследований, научная новизна, практическая значимость, цель и задачи работы, основные положения, выносимые на защиту, сведения об апробации работы, публикациях, структуре и объеме диссертации.

*Первая глава* является литературным обзором, отражает современное состояние исследований по пористым сплавам и состоит из семи разделов. Первый раздел посвящен определению объектов исследований. Во втором описаны способы синтеза – травление, темплатный и другие методы. Указаны их преимущества и недостатки. Так, например, метод травления ограничен выбором подходящего «жертвенного» металла, в темплатном – многостадийность и большое количество реагентов затрудняют его масштабирование. Далее следует описание упорядоченных сплавов. Указано, что для систем, образующих интерметаллиды, одним из способов эффективного влияния на каталитические свойства материала является формирование упорядоченной сверхструктуры в кристаллической решетке. При этом происходит изменение электронных свойств поверхности сплава, что может привести к дополнительному

усилению его каталитических свойств для ряда химических процессов. Следующие разделы описывают сверхструктурное упорядочение для систем Cu-Pd, Ni-Pt, Co-Pt. Приводятся литературные данные для диаграмм состояния указанных сплавов. В заключении к литературному обзору Попов А.А. приходит к выводу, что создание эффективных методик получения пористых сплавов, в том числе сверхструктурно-упорядоченных, уточнение равновесных диаграмм состояния сплавных систем, а также разработка катализаторов на основе интерметаллидов остаются нерешенными задачами для исследователей и требуют проведения дальнейших исследований.

*Вторая глава* содержит подробные сведения об инструментах и методах исследований, методике получения биметаллических пористых наносплавов. Приведено описание использованных в работе экспериментальных методик: РФА, в том числе *in situ* методика, ПЭМ, СЭМ, ИК-спектроскопии, термогравиметрии, определения удельной поверхности. Под термином «наносплав» в данной работе подразумевается наноразмерный твердый раствор замещения двух металлов, который в свою очередь может быть упорядоченным или неупорядоченным. Для получения пористых наносплавов применялось термическое разложение специально приготовленных предшественников, содержащих металлы-компоненты сплава в требуемом соотношении.

*Третья глава* посвящена полученным результатам исследования и состоит из трех разделов. В первом рассматривается система Cu-Pd: ее предшественники и продукты разложения, изучение фазовых превращений *in situ*, уточнение фазовой диаграммы. Сканирующей электронной микроскопией обнаружено, что для образцов, полученных соосаждением, размер гомогенных областей составляет 1-5 мкм, а термолиз при 300 °С приводит к образованию пористых наносплавов в неравновесном состоянии. Оценку кинетики упорядочения и разупорядочения проводили изучением изменения фазового состава сплавов Cu-Pd *in situ* в инертной атмосфере. Как показали эти эксперименты, процессы упорядочения в системе Cu-Pd протекают относительно быстро. Отсюда заключено - отжиг в течение четырех и более недель надежно обеспечивает достижение равновесного состояния в образцах, что необходимо для уточнения положения границ фазовых областей диаграммы состояния. С использованием экспериментальных данных уточнена диаграмма состояния Cu-Pd. Полученный соосаждением солей и последующим прокаливанием при 300 °С катализатор  $\text{Cu}_{0.55}\text{Pd}_{0.45}/\text{CeO}_2$  был испытан в реакции низкотемпературного окисления СО. Обнаружено, что температура полуконверсии этого образца составляет 70 °С, в то время как для монометаллических образцов - 80 и 90 °С, соответственно. Таким образом, для системы Cu-Pd получен широкий ряд (15–70 ат.% Pd) пористых наносплавов Cu-Pd, уточнена диаграмма состояния, исправлены положения границ двухфазных и трехфазных областей, образованных упорядоченными и неупорядоченными сплавами. Показано, что наносплав Cu-Pd проявляет каталитическую активность в реакции низкотемпературного окисления СО. В данном процессе обнаружен синергетический эффект, который проявляется в виде повышенной активности наносплава  $\text{Cu}_{0.55}\text{Pd}_{0.45}$  по сравнению с активностью монометаллических образцов.

Второй раздел посвящен системе Ni-Pt. *In situ* исследования процессов разложения предшественников, различных по способу получения и составу привели к выводу, что для получения интерметаллидов  $\text{Ni}_3\text{Pt}$  и  $\text{NiPt}_3$  с высокой степенью упорядочения отжигов в течение нескольких часов недостаточно, необходима длительная выдержка. Для изучения диаграммы состояния системы Ni-Pt, серию порошков гомогенизированных сплавов в области составов 15–85 ат.% Pt подвергли длительному отжигу (в течение 6 недель или дольше) при выбранных температурах. На

основе всех полученных данных уточнена диаграмма состояния Ni-Pt. Далее приводятся данные по определению каталитической активности пористых наносплавов, содержащих 10–75 ат.% Pt в реакции разложения этилена. Установлено, что максимальный привес углеродных нановолокон достигается для состава  $Ni_{0.90}Pt_{0.10}$  затем незначительно уменьшается для чистого никеля. Основными выводами по системе Ni-Pt являются: разработка методики получения пористых наносплавов, уточнение положения границ областей диаграммы состояния Ni-Pt, обнаружение синергетического эффекта в реакции разложения этилена и каталитической активности в электрохимической реакции выделения водорода.

В третьем разделе представлены исследования системы Co-Pt. Для получения сплавов в системе Co-Pt был использован тот же подход, что и в других системах. На основе результатов *in situ* и *ex situ* исследований подобраны условия проведения восстановительного термолиза предшественников с образованием серии сплавов Co-Pt заданного состава. В дальнейшем изучается их каталитическая активность в реакциях разложения этилена и 1,2-дихлорэтана. Показано, что она достигает максимума для образца, содержащего 75 ат.% Co. Вместе с тем, установлено, что на морфологические свойства синтезированного углеродного материала оказывают влияние элементный и фазовый составы использованного катализатора. Например, интерметаллид CoPt приводит к образованию углеродного материала с наибольшей удельной поверхностью при сравнительно невысоком привесе, а состав 25 ат.% Pt к Co имеет в 4 раза больший привес при удельной поверхности в полтора раза ниже.

В заключении, которым завершается работа, обобщены результаты диссертационного исследования.

Таким образом, диссертация Попова Антона Александровича «Пористые наносплавы Co-Pt, Cu-Pd, Ni-Pt: синтез, исследование структурно-фазовых превращений, каталитические испытания» является *оригинальным и завершенным* научным исследованием.

*Достоверность* полученных результатов обеспечивается, главным образом, их воспроизводимостью, использованием широко апробированных методов исследования структуры и свойств твердофазных неорганических соединений, а также тщательной обработкой полученных результатов, согласием с экспериментальными результатами других авторов и непротиворечивостью известным физико-химическим моделям.

По работе имеются **вопросы и замечания:**

– Автор полагает, что механизм формирования пористой структуры наносплавов при термическом разложении предшественников подобен механизму травления или синтеза с использованием темплатов – в процессе термолиза предшественника происходит удаление в газовую фазу атомов неметаллов, входящих в состав лигандов и противоионов солей металлов (стр. 54). В темплатном методе другой механизм. В случае образования наносплавов разложением гетерогенных смесей не ясно, за счет чего происходит формирование твердого раствора, если температура этого процесса 400–600 °С, что гораздо ниже температуры предплавления, когда происходит диффузия в решетке. Как происходит формирование твердого раствора?

– На стр. 69 Попов А.А. пишет о предварительной гомогенизации образца при 800 °С, а затем об исследованиях при температурах до 410 °С и выше. Не ясно, что имеется ввиду под термином «гомогенизация» и не происходят ли описанные далее процессы еще на стадии «гомогенизации».

– Палладий и платина хорошо поглощают водород (800-900 объемов), а часть экспериментов проведена в водородной атмосфере. Учтено ли это при расчетах параметров решетки чистых металлов и сплавов?

– В третьей части третьей главы, посвященной системе Co-Pt, нет явного вывода о фазовой диаграмме. Видимо, полученные данные совпадают с литературными.

– В реакции разложения ДХЭ самым активным катализатором является чистый Co (стр. 128). Есть ли смысл добавлять дорогую платину, если это приводит к уменьшению активности катализатора в этом процессе?

Перечисленные вопросы и замечания не снижают общей положительной оценки диссертации, выполненной на высоком научном уровне.

Автореферат полностью отражает содержание диссертации. Полученные результаты и выводы апробированы на всероссийских и международных конференциях, отражены в статьях. Основное содержание работы представлено в 20 публикациях, в том числе 4 статьях в рецензируемых научных журналах и изданиях, индексируемых в международных базах данных Web of Science и Scopus, и 16 тезисах докладов и материалах всероссийских и международных конференций.

Диссертация Попова А.А. отвечает требованиям как научно-квалификационная работа и 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). На основании выполненных автором исследований в области неорганической и физической химии решена актуальная задача, имеющая значение для развития научных и прикладных аспектов получения пористых наносплавов, а ее автор, Попов Антон Александрович, заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальностям 1.4.4 – физическая химия и 1.4.1 – неорганическая химия.

Отзыв о диссертации Попова А.А. составлен доктором химических наук, главным научным сотрудником Толочко Б.П. Работа обсуждена, а отзыв заслушан и одобрен на научном семинаре Института химии твердого тела и механохимии СО РАН 15 декабря 2021 г., протокол № 2021-012.

доктор химических наук,  
главный научный сотрудник  
Лаборатории методов  
синхротронного излучения  
17.01.2021

Толочко Борис Петрович

630128, г. Новосибирск, Ул. Кутателадзе, д. 18.  
Тел. +7 (383) 329-41-05  
Email: bptolochko@solid.nsc.ru