

ЗАКЛЮЧЕНИЕ ДИССЕРТАЦИОННОГО СОВЕТА ЮФУ801.01.04,
созданного на базе федерального государственного автономного образовательного
учреждения высшего образования «Южный федеральный университет» по
диссертации на соискание учёной степени кандидата наук

*аттестационное дело № _____,
решение диссертационного
совета от 12.12.2023 г. № 16*

О присуждении Терещенко Андрею Александровичу, гражданину Российской Федерации, учёной степени кандидата физико-математических наук.

Диссертация «Мониторинг роста и активности катализаторов на основе наночастиц благородных металлов с помощью спектральных методов» по специальности 2.6.6 – «Нанотехнологии и наноматериалы» принята к защите 28.09.2023 г. (протокол заседания № 8) диссертационным советом ЮФУ801.01.04 на базе федерального государственного автономного образовательного учреждения высшего образования «Южный федеральный университет» в соответствии с приказами № 229-ОД от 27.09.2022, № 252-ОД от 05.09.2023 г., № 284-ОД от 29.09.2023 г.

Соискатель, Терещенко Андрей Александрович, 1994 года рождения, в 2016 году окончил с отличием бакалавриат по направлению 28.03.02 «Нанотехнологии и микросистемная техника», в 2018 году окончил с отличием магистратуру по направлению 03.04.02 «Физика», а в 2022 году окончил аспирантуру по направлению 03.06.01 «Физика и астрономия» федерального государственного автономного образовательного учреждения высшего образования «Южный федеральный университет». В настоящее время работает в должности инженера Международного исследовательского института интеллектуальных материалов федерального государственного автономного образовательного учреждения высшего образования «Южный федеральный университет».

Диссертация выполнена в Международном исследовательском институте интеллектуальных материалов федерального государственного автономного образовательного учреждения высшего образования «Южный федеральный университет».

Научный руководитель – Солдатов Александр Владимирович, доктор физико-математических наук, профессор, федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Южный федеральный университет», научный руководитель направления.

Официальные оппоненты:

1) **Митченко Сергей Анатольевич**, доктор химических наук (специальность 02.00.04 – физическая химия), Федеральное государственное бюджетное научное учреждение «Институт физико-органической химии и углехимии им. Л. М. Литвиненко», заведующий отделом исследований электрофильных реакций;

2) **Каичев Василий Васильевич**, доктор химических наук (специальность 1.4.4 – физическая химия), кандидат физико-математических наук (специальность 02.00.04 – физическая химия), Федеральное государственное бюджетное учреждение науки «Федеральный исследовательский центр «Институт катализа им. Г. К. Борескова Сибирского отделения Российской академии наук», заведующий отделом исследования катализаторов

дали положительные отзывы на диссертацию.

Соискатель имеет 25 опубликованных работ, опубликованных в рецензируемых научных изданиях, входящих в базы данных международных индексов научного цитирования Scopus и Web of Science, в том числе 4 статьи по теме диссертации.

Наиболее значимые работы:

A1. Ultra-small Pd nanoparticles on ceria as an advanced catalyst for CO oxidation / Tereshchenko A. A., Polyakov V. A., Guda A. A., Lastovina T. A., Pimonova Y. A., Bulgakov A. N., Tarasov A. L., Kustov L. M., Butova V. V., Trigub A. L., Soldatov A. V. // Catalysts. – 2019. – Т. 9, № 4. – С. 385. – DOI 10.3390/catal9040385

A2. Pd nanoparticle growth monitored by DRIFT spectroscopy of adsorbed CO / Tereshchenko A. A., Guda A. A., Polyakov V. A., Rusalev Y. V., Butova V. V., Soldatov A. V. // Analyst. – 2020. – Т. 145, № 23. – С. 7534-7540. – DOI 10.1039/d0an01303j

A3. Rational Functionalization of UiO-66 with Pd Nanoparticles: Synthesis and In Situ Fourier-Transform Infrared Monitoring / Tereshchenko A. A., Butova V. V., Guda A. A., Burachevskaya O. A., Bugaev A. L., Bulgakov A. N., Skorynina A. A., Rusalev Y. V., Pankov I. V., Volochaev V. A., Al-Omouh M., Ozhogin I. V., Borodkin G. S., Soldatov A. V. // Inorganic Chemistry. – 2022. – Т. 61, № 9. – С. 3875-3885. – DOI 10.1021/acs.inorgchem.1c03340

A4. Synthesis and Description of Small Gold and Palladium Nanoparticles on CeO₂ Substrate: FT-IR Spectroscopy Data / Tereshchenko A. A., Polyakov V. A., Guda A. A., Bulgakov A. N., Tarasov A. L., Kustov L. M., Butova V. V., Trigub A. L., Soldatov A. V. // Journal of Surface Investigation: X-ray, Synchrotron and Neutron Techniques. – 2020. – Т. 14, № 3. – С. 447-458 – DOI 10.1134/s1027451020030180.

На диссертацию и автореферат поступили отзывы:

1. д. х. н. Смирнова Н. В. (Южно-Российский государственный политехнический университет (НПИ) им. М. И. Платова, г. Новочеркасск): «1) В названии работы заявлено изучение наночастиц благородных металлов с помощью спектральных методов. В то же время работа базируется практически целиком на изучении наночастиц палладия; 2) Чем обусловлен выбор геометрии диффузного отражения при проведении измерений ИК-спектров зондирующих молекул? Почему не применялась более традиционная методика измерения в геометрии на пропускание?».

2. д. ф.-м. н. Домашевская Э. П. (ФБГОУВО «Воронежский государственный университет», г. Воронеж): не содержит замечаний.

3. к. х. н. Наранов Е. Р. (ИНХС РАН, г. Москва): «1) В формуле 2, описывающей предложенный авторами двухэтапный механизм протекания гидролиза, отсутствует правая часть; 2) Какова стабильность полученных катализаторов в ходе многократного циклирования? В описанном исследовании данный вопрос не изучался, тем не менее для практического применения стабильность полученных образцов имеет крайне высокую значимость»;

4. к. ф.-м. н. Велигжанин А. А. (ФГБУ НИЦ «Курчатовский институт», г. Москва): «1) На стр. 17 Автореферата приводятся данные EXAFS вместе с модельными кривыми, но отсутствуют параметры моделей, которые соответствуют этим кривым, в частности, координационные числа, которые можно было бы привести непосредственно на рисунке; 2) Утверждается, что обнаружен заметный сигнал от рассеяния фотоэлектронов на атомах кислорода. В то же время, интенсивность соответствующего пика Фурье-трансформанты EXAFS заметно ниже, чем для стандарта с кислородной координацией $\text{Pd}(\text{OAc})_2$, особенно для образца $\text{Pd}^{2+}@\text{UiO-BANH}_2$. Значение кислородного координационного числа, полученное при моделировании EXAFS, может оказаться ниже соответствующей погрешности; 3) Дополнительно, для доказательства кислородной координации атомов Pd можно было бы привести спектры XANES»;

5. д. ф.-м. н. Рембеза Е. С. (ФГБОУ ВО «Воронежский государственный

университет»): не содержит замечаний.

Выбор официальных оппонентов обосновывается тем, что Митченко С. А. имеет высокую квалификацию в области гетерогенного катализа, в том числе с использованием материалов на основе благородных металлов, а Каичев В. В. является специалистом в использовании метода спектроскопии рентгеновского поглощения и ИК-спектроскопии в катализе и для наноструктурированных материалов, в настоящее время является заведующим отдела исследования катализаторов ИК СО РАН.

Диссертационный совет отмечает, что на основании выполненных соискателем исследований:

***доказано**, что при модификации поверхности носителя в виде наночастиц диоксида церия с помощью источника первичных и вторичных аминогрупп (тетраэтиленпентамина) и последующего выращивания наночастиц Pd на ней:

- 1) образуются высокодисперсные наночастицы Pd со средним размером менее 2 нм,
- 2) наночастицы Pd гомогенно распределены по поверхности носителя,
- 3) полученные нанокатализаторы обладают высокой каталитической активностью в реакции окисления CO уже при 50 °C.

***доказано**, что при росте наночастиц Pd на носителе диоксида церия в смеси H₂/CO: 1) средний размер наночастиц Pd возрастает при уменьшении температуры, при которой осуществляется восстановление, 2) максимальный размер наночастиц Pd достигается после 25 мин при 300 °C, 40 мин при 150 °C и 60 мин при 30 °C.

***доказано**, что при модификации МОКП UiO-66 молекулами 1,4-аминобензойной кислоты: 1) достигается локальная функционализация пор МОКП наночастицами Pd, 2) в процессе восстановления зафиксировано выделение газообразного хлороводорода, происходит реактивация аминогрупп и наблюдается рост протяженных поверхностей Pd.

***предложены:** 1) применение метода ИК-спектроскопии адсорбированных молекул в условиях *in situ* для анализа процесса роста наночастиц Pd на носителях в виде наноразмерного диоксида церия и металл-органической каркасной структуры UiO-66, 2) структурные модели прекурсора палладия при пропитке

немодифицированного и amino-модифицированного носителя МОКП топологии UiO-66.

Теоретическая значимость исследования обоснована тем, что:

- *использованы** численные методы для моделирования структурных моделей и расчета частот колебаний адсорбированных на нанокластеры Pd молекул CO из первых принципов;
- *установлена** локальная координация прекурсора Pd после пропитки носителя МОКП топологии UiO-66 в зависимости от используемых модуляторов;
- *применительно к проблематике диссертации результативно** (эффективно, то есть с получением обладающих новизной результатов)
- *установлено**, что модификация поверхности носителя CeO_2 с помощью ТЕРА и последующее выращивание на ней наночастиц Pd позволяет получить эффективные низкотемпературные катализаторы для реакции окисления CO;
- *изучен** процесс роста наночастиц Pd на носителе в виде диоксида церия при 30 °C, 150 °C и 300 °C.
- *изучен** процесс роста наночастиц Pd на носителе в виде amino-модифицированной металлорганической каркасной структуры при 200 °C.

Значение полученных соискателем результатов исследования для **практики** подтверждается тем, что

***предложена** лабораторная методика ИК-Фурье спектроскопии молекул проб CO применена в режиме *in situ* для диагностики формирования наночастиц благородных металлов;

***предложен** метод синтеза высокодисперсных низкотемпературных катализаторов окисления CO на основе наночастиц палладия на подложке диоксида церия, базирующийся на модификации поверхности носителя с помощью тетраэтиленпентамина (ТЕРА);

***разработана** методика рационального внедрения наночастиц палладия в дефектные поры МОКП топологии UiO-66.

Оценка достоверности результатов исследования выявила:

***теоретическая основа** работы опирается на общепринятые фундаментальные подходы и современные методы анализа данных, а также

согласуется с экспериментальными данными диссертации;

***установлено** качественное и количественное соответствие результатов, полученных в диссертационном исследовании, с независимыми результатами, представленными в научных статьях, опубликованных в международных изданиях, для схожих материалов;

***достоверность полученных результатов и заключений**, приведенных в данном диссертационном исследовании, подтверждена рядом публикаций в изданиях, индексируемых Scopus и Web of Science. Эксперименты проведены с использованием современного оборудования, в том числе и установок мега-класса (например, источник синхротронного излучения НИЦ «Курчатовский институт»). Для обработки, анализа и интерпретации результатов использовалось лицензионное программное обеспечение и надёжные методы обработки данных. Противоречия сформулированных результатов и положений с современными концепциями естественно-научных дисциплин и направлений отсутствуют;

***выводы диссертации** обоснованы и не вызывают сомнений.

Личный вклад соискателя состоит в получении и анализе основных научных результатов диссертации. Все ИК-спектральные измерения и анализ полученных спектров выполнены лично соискателем. С помощью программного комплекса VASP автором проведены расчеты из первых принципов частот колебаний адсорбированных молекул. Измерение рентгеновских порошковых дифрактограмм проведено лично соискателем. Большая часть каталитических испытаний проведена лично соискателем. Соискатель принимал активное личное участие в постановке задач и построении предлагаемых теоретических моделей. Основные публикации по теме диссертации подготовлены соискателем совместно с соавторами, где соискатель выступает в качестве основного автора.

На заседании диссертационного совета было отмечено, что:

- 1) результаты диссертационного исследования могут быть использованы при производстве и диагностике новых нанокатализаторов в таких организациях как Институт нефтехимического синтеза им. А. В. Топчиева РАН, ФГБОУ ВО «Московский государственный университет имени М. В. Ломоносова»,

НИЦ «Курчатовский институт», ЦКП «СКИФ»;

- 2) в диссертации установлены фундаментальные закономерности и связи между параметрами синтеза и свойствами полученных образцов, параметрами локальной атомной структуры активных центров катализаторов.

На заседании 12.12.2023 г. диссертационный совет отметил, что рассматриваемая диссертация соответствует критериям раздела 2 «Положения о присуждении ученых степеней в федеральном государственном автономном образовательном учреждении высшего образования «Южный федеральный университет»» и паспорту специальности 2.6.6 – Нанотехнологии и наноматериалы (физико-математические науки) принял решение присудить Терещенко Андрею Александровичу учёную степень **кандидата** физико-математических наук.

При проведении тайного голосования диссертационный совет в количестве 9 человек, из них 8 докторов наук, участвовавших в заседании, из 10 человек, входящих в состав совета (дополнительных членов в состав совета не вводилось), проголосовали: за – «9», против – «нет», воздержался – «нет».

Председатель заседания
диссертационного совета
ЮФУ801.01.04,
д. ф.-м. н., профессор


Бугаев Лусеген Арменакович


Гуда Любовь Владимировна



Учёный секретарь
диссертационного совета
ЮФУ801.01.04
12.12.2023 г.