

ОТЗЫВ

официального оппонента на диссертационную работу Терещенко Андрея Александровича «**Мониторинг роста и активности катализаторов на основе наночастиц благородных металлов с помощью спектральных методов**», представленную на соискание ученой степени кандидата физико-математических наук по специальности 2.6.6 – Нанотехнологии и наноматериалы (физико-математические науки).

Актуальность работы. В современном мире технологии наноматериалов стремительно развиваются и завоевывают рынки. В этой связи диссертационная работа Терещенко Андрея Александровича, посвященная разработке методов контроля и управления процессами роста наночастиц (НЧ) металлов на оксидных носителях – катализаторов широкого круга химических процессов, включая промышленно важные – является актуальной. Актуальность ее обусловлена огромной практической значимостью получения новых эффективных катализаторов и совершенствования методов их лабораторной диагностики, в том числе в условиях *in situ*, позволяющих оперативно управлять процессом.

Объектом исследования были выбраны НЧ палладия и золота на подложках диоксида церия и модифицированной металлоорганической каркасной структуры (МОКС) UiO-66. В качестве основного метода диагностики использовалась ИК-спектроскопия адсорбированных молекул – метод, зарекомендовавший себя при изучении активных центров как одноатомных катализаторов, так и поверхности НЧ металлов.

Научная новизна. Разработка новых эффективных инструментов и методов исследования имеет решающее значение для успешного развития науки и наукоемких технологий. Здесь соискателем получен ряд значимых научных результатов:

- Разработана лабораторная методика *in situ* ИК-спектральной диагностики формирования НЧ переходных металлов с помощью адсорбции зондирующих молекул монооксида углерода в ходе нуклеации. С ее помощью зафиксированы процессы, происходящие во время восстановления соли Pd^{II} прекурсора катализатора и появления субнаноразмерных частиц Pd^0 , изучена кинетика роста последних.
- Предложены и применены методы синтеза высокодисперсных низкотемпературных катализаторов окисления монооксида углерода на основе НЧ металлического палладия на поверхности CeO_2 , модифицированной тетраэтиленпентамином.
- Разработана новая методика внедрения НЧ Pd^0 в дефектные поры МОКС UiO-66 и применена для синтеза катализатора окисления CO. Установлена локальная

координация прекурсора палладия после пропитки им аминоксидомодифицированного носителя топологии UiO-66.

Практическая значимость полученных результатов тесно связана с научной новизной и заключается в разработке новых методик диагностики НЧ переходных металлов на пористых подложках с использованием ИК-спектроскопии адсорбированных молекул-зондов в геометрии диффузного отражения. Эта методика не требует использования дорогостоящего оборудования мега-класса, в частности источников синхротронного рентгеновского излучения, и доступна на лабораторном уровне. Соискателем также разработаны методы получения НЧ металлов регулируемой дисперсности на носителях, основанные на функционализации материалов носителей аминоксидсодержащими соединениями. Предложен метод синтеза катализаторов путем контролируемого создания дефектов в порах МОКС с последующим выращиванием НЧ металла преимущественно в дефектных порах. Полученные результаты могут быть полезны для разработки эффективных нанесенных катализаторов на основе НЧ переходных металлов заданной дисперсности и морфологии.

Помимо этого, предложенный в работе метод ИК-спектральной диагностики состояния НЧ металлов может оказаться весьма полезным для мониторинга эволюции катализаторов в использующих синтез-газ промышленных процессах, например, синтезе метанола, Фишера-Тропша и др.

Достоверность и обоснованность основных результатов и выводов подтверждается проведением экспериментальных исследований на современном оборудовании в сочетании с общепринятыми апробированными методами физико-химического анализа. Приведенные в работе результаты были неоднократно представлены на различных престижных конференциях в России и за рубежом, а также опубликованы в научных журналах первого и второго квартиля, индексируемых Scopus и Web of Science.

Структура диссертационной работы традиционна и содержит введение, обзор литературы, экспериментальную часть с подробным описанием методик экспериментов и синтезов, обсуждение полученных автором результатов, заключение и список литературы. Работа изложена на 149 страницах, содержит 42 рисунка и 10 таблиц, а также список литературы из 228 наименований.

Во **введении** обоснована актуальность темы и на основе краткого анализа степени её разработанности поставлены цель и задачи исследования. В этом же разделе сформулированы все обязательные моменты: научная новизна, практическая значимость работы, методология исследования, выносимые на защиту положения и данные об апробации работы.

Первый раздел содержит обзор литературы по методам синтеза и диагностики катализаторов на основе НЧ металлического палладия на различных носителях, кратко рассмотрены области применения метал-органических каркасных структур с акцентом

на их использование в катализе, дано обоснование выбора материалов, каталитической реакции и методов исследования.

Во **втором разделе** подробно описаны методы синтеза и диагностики исследуемых материалов, проведения экспериментов и анализа экспериментальных результатов, а также DFT-моделирования.

Третий раздел отражает результаты работы, приводится их обсуждение. Этот раздел состоит из трех обширных подразделов. В первом описан синтез и диагностика катализаторов на основе НЧ Pd^0 и Au^0 , нанесенных на модифицированный аминами диоксид церия, а также проведены каталитические испытания полученных катализаторов в реакции окисления окиси углерода. Во втором подразделе приведены результаты изучения методом *in situ* ИК-спектроскопии в геометрии диффузного отражения с использованием молекул-зондов СО кинетики роста НЧ Pd^0 на носителе CeO_2 при разных температурах 30, 150 и 300 °С. Наконец, полученные катализаторы были протестированы в реакции окисления СО. В третьем подразделе описано исследование процесса роста НЧ Pd в дефектных порах модифицированного МОКС топологии UiO-66, а также приведены результаты каталитических испытаний полученных катализаторов в реакциях окисления окиси углерода и декарбоксилирования муравьиной кислоты. Все подразделы третьей части объединяет использование метода ИК-спектроскопии в мониторинге адсорбции монооксида углерода, применяемого в качестве молекулярного зонда для диагностики как синтезированных заранее катализаторов, так и в процессе их синтеза.

В **заключении** суммированы основные результаты работы.

Таким образом, соискателем были разработаны перспективные материалы катализаторов, осуществлен их синтез и диагностика с помощью различных лабораторных и синхротронных методов, проведена оценка каталитической активности. Но самым ценным, на мой взгляд, результатом работы является предложенная соискателем относительно недорогая и доступная методика *in situ* диагностики поверхности НЧ переходных металлов и ее эволюции ходе различных процессов с помощью ИК-спектроскопии адсорбированных молекул, которая несомненно будет востребована в области нанокатализа и нанотехнологии катализаторов.

Вместе с тем к тексту автореферата и диссертации есть ряд **вопросов и замечаний**:

1. Диссертация и автореферат оформлены вызывающе небрежно. В автореферате соискатель почему-то сэкономил на пробелах между словами. Это было бы полбеда, если бы предложения были построены правильно, но они зачастую не согласованы. Из четырех уравнений, приведенных в автореферате, только первое и четвертое написаны читаемо. Большой кусок текста диссертации попал в ее Оглавление (стр. 3). Это примеры ошибок форматирования, которые сразу бросаются в глаза. Не обошлось без небрежности и в формулировках положений, выносимых на защиту.

Так, положение 3: «Модификация МОКП UiO-66 молекулами 1,4-аминобензойной кислоты (ВА-NH₂) позволяет осуществить локальную функционализацию пор МОКП наночастицами Pd, при этом в процессе **их восстановления с помощью спектрального мониторинга** происходит три процесса: выделение газообразного HCl, реактивация аминогрупп и рост протяженных поверхностей Pd». Восстанавливали с помощью спектрального мониторинга? Подобными лексическими ошибками изобилует весь текст.

2. Соискатель часто путает жанры. Так, в первом разделе (обзор литературы) не уместно забежать вперед и описывать результаты собственных исследований (последние абзацы разделов 1.2 и 1.3); здесь следует на основании анализа литературы поставить задачу и наметить пути ее решения – собственно, для этого и предназначен обзор литературы. В Разделе 3, где приводятся результаты и их обсуждение, не уместно описывать экспериментальные установки и детали эксперимента (разделы 3.1.4, 3.2.3 и 3.3.4) – это нужно было сделать в Разделе 2. Здесь нельзя смешивать результаты с обсуждениями: вначале результаты, т.е. факты, и только затем их обсуждение, причем грань между ними должна быть четкой и понятной читателю. Наконец, в Заключение, подводящем итог работы, следует в **сжатой** форме обобщить результаты, наметить дальнейшее развитие работы (if any) и сформулировать выводы. Здесь совсем не к месту пространно перечислять все сделанное или приводить литературные данные для сравнения с собственными результатами – все это следовало сделать в Разделе 3.
3. В области валентных колебаний CO в спектрах DRIFT образцов Pd/CeO₂-TEPA с предварительно заполненной CO поверхностью наблюдается увеличение интенсивности пиков в группе “B” (мостиковые карбонилы) и снижение интенсивности пиков в группе “L” (линейные карбонилы) при изотермическом снижении давления CO (рис. 3.8б). Это изменение было объяснено (стр. 57) перетеканием молекул CO из менее энергетически выгодных положений (линейные карбонилы) в более выгодные положения (мостиковая координация). Возникает вопрос: что является движущей силой такого перетекания? Ведь в начале эксперимента, при высоком давлении, установилось адсорбционное равновесие, поверхность была равновесно заполнена окисью углерода. Потом изотермически десорбировали CO путем снижения давления. Что движет перетеканием CO_{адс} с сайтов “L” в группу “B” – ведь там все доступные места уже были заполнены при более высоком давлении.
4. Используя разные приемы, соискатель получил 3 группы активных в окислении CO палладиевых катализаторов. Было бы логично сравнить их активность между собой и выяснить причины ее различия. К сожалению, в работе это не сделано. Более того, активности катализаторов приведены в разных единицах: для Pd/CeO₂-TEPA (раздел 3.1.4) это конверсия CO, а для палладия, нанесенного на не модифицированный амином CeO₂ (раздел 3.2.3) и на МОКС топологии UiO-66 (раздел 3.3.4) – удельная каталитическая активность (TOF), что затрудняет прямое

сопоставление активности катализаторов. Правда, в таблице 3.1 (раздел 3.1.4) автор попытался сравнить каталитическую активность полученного им катализатора Pd/CeO₂-ТЕРА с активностью катализаторов из большого массива литературных источников. В качестве меры активности использовалась конверсия СО, в таблице также приводятся содержание палладия в катализаторах на разных носителях и температура проведения окисления СО. Однако конверсия СО, помимо температуры и содержания активного металла в катализаторе, зависит еще и от времени контакта, т.е. объемной скорости газа.

5. При всех преимуществах предложенного в работе метода использования СО-зонда для ИК-мониторинга кинетики роста НЧ металла в ходе восстановления водородом его окисленного прекурсора такой прием потенциально может искажать картину роста НЧ из-за карбидизации поверхности НЧ металла. Кроме того, использование СО способно ускорить нуклеацию благодаря промежуточному образованию летучих карбониллов металла, содействующих остальдовскому созреванию. Кстати, этим может объясняться отмеченный в работе исключительно быстрый рост НЧ Pd в МОКС топологии UiO-66: здесь период полупревращения при 200 °С составил всего от 4 до 12 мин.
6. Довольно неуклюже в тексте диссертации (стр. 101) выглядят объяснения причин исчезновения отвечающих колебаниям аминогрупп полос в ИК-спектре после нанесения Pd^{II} на amino-модифицированный МОКС (образец Pd²⁺@UiO-BA-NH₂) и появления их вновь после восстановления палладия (образец Pd@UiO-BA-NH₂). Автор полагает, что взаимодействие соли-прекурсора Pd с аминогруппами “блокирует их колебания”, а “после роста НЧ Pd аминогруппы разблокируются, и в спектрах снова можно увидеть пики, связанные с их колебаниями”. Непонятно, как могут быть заблокированы валентные колебания N-H? Ведь связи N-H не разрываются при координации амина к металлу, соответственно валентные колебания должны проявляться. Разве что положение полосы может немного сместиться.
7. В работе использовали разные прекурсоры НЧ палладия: на amino-модифицированный CeO₂ наносили аминокомплексы [Pd(NH₃)₄]Cl₂ (подраздел 3.1), на не модифицированный диоксид церия – соль PdCl₂ (подраздел 3.2), а на МОКС – K₂PdCl₄ (подраздел 3.3). То же самое относится и к температурам восстановления палладия: нанесенный на модифицированный МОКС UiO-66 (подраздел 3.3) Pd²⁺ восстанавливали при 200 °С, а в случае носителя CeO₂ (подраздел 3.2) – при 30, 150 и 300 °С. Почему? Почему не использовать одинаковые прекурсоры и условия, чтобы можно было сравнивать результаты? А еще лучше было бы в первых двух подразделах палладий нанести на диоксид циркония вместо диоксида церия – тогда все подложки были бы циркониевыми!

Сделанные замечания не влияют на общее позитивное впечатление от работы и не ставят под сомнение новизну и значимость полученных результатов и положений, выносимых на защиту.

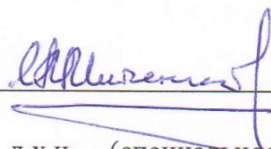
Заключение

Тематика и содержание работы соответствует формуле специальности 2.6.6 – Нанотехнологии и наноматериалы. Диссертационное исследование Терещенко А. А. выполнено на высоком научном уровне и полностью отвечает критериям раздела 2 Положения о присуждении ученых степеней в Федеральном государственном автономном образовательном учреждении высшего образования «Южный Федеральный Университет», предъявляемым к диссертациям на соискание ученой степени кандидата наук, а соискатель – Терещенко Андрей Александрович заслуживает присуждения учёной степени кандидата физико-математических наук по специальности 2.6.6 – Нанотехнологии и наноматериалы (физико-математические науки).

17.11.2023 г

Согласен на обработку моих персональных данных.

283050, Российская Федерация,
Донецкая Народная Республика,
г. Донецк, ул. Р. Люксембург, д. 70
Тел: +7 (856) 311-68-30
e-mail: samit_RPt@mail.ru



Митченко Сергей Анатольевич

д.х.н. (специальность 02.00.04 – физическая химия),
профессор.

Федеральное государственное бюджетное научное
учреждение «Институт физико-органической химии и
углехимии им. Л.М. Литвиненко», отдел исследований
электрофильных реакций, заведующий отделом

официальный оппонент

Подпись д.х.н., проф. С.А. Митченко удостоверяю:

И.о. директора ИНФОУ

17.11.2023 г.



Е.В. Хомутова