

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).

Диссертационная работа Терещенко Андрея Александровича посвящена исследованию наночастиц благородных металлов, преимущественно палладия, на поверхности различных носителей. Данные материалы рассматриваются как модельные катализаторы ряда практически важных реакций. Синтезированные материалы охарактеризованы широким набором современных методов, в том числе методами рентгеновской дифракции, просвечивающей электронной микроскопии и спектроскопии рентгеновского поглощения. Также в работе активно применяется метод инфракрасной спектроскопии адсорбированных молекул для исследования состояния поверхности наночастиц благородных металлов на поверхности диоксида церия и метал-органических каркасных структур. В исследовании приводится применение данного метода непосредственно в процессе формирования и роста наночастиц палладия с целью исследования кинетики их роста. Таким образом, данное исследование посвящено работе над **актуальной и практически важной задачей** получения и диагностики новых эффективных катализаторов на основе наночастиц благородных металлов, а также развития методов их диагностики в условиях *in situ*.

Структура диссертации Терещенко А. А. классическая: она включает в себя введение, три основные главы, заключение и список литературы. Работа изложена на 149 страницах, содержит 42 рисунка и 10 таблиц. Во **введении** приводятся цели и задачи исследования, обосновывается актуальность данной работы, формулируется научная новизна и практическая значимость работы. **Первая глава** содержит обзор современного состояния исследований по теме диссертационного исследования. В частности, приводится обоснование выбора исследуемых материалов – наночастиц палладия на различных носителях, методов их синтеза и их диагностики, в частности инфракрасной спектроскопии адсорбированных молекул. Во **второй главе** описаны материалы, исследуемые в данной работе, и приводится описание методов их синтеза и диагностики. **Третья глава**, разбитая на три подраздела, содержит основные результаты научно-исследовательской

работы, приводится их обсуждение и сформулированы положения, выносимые на защиту. В **заключении** кратко представлены основные результаты работы и сформулированы выводы.

В рамках диссертационной работы приводятся методики получения высокодисперсных наночастиц путем модификации материала носителей, в частности высокодисперсных катализаторов низкотемпературного окисления СО на основе наночастиц Pd на оксиде церия, модифицированного с помощью тетраэтиленпентамина, а также внедрения наночастиц в дефектные поры металлоорганических каркасных структур UiO-66. В работе изложена методика *in situ* ИК-спектральной диагностики формирования наночастиц благородных металлов с помощью адсорбции зондирующих молекул СО непосредственно в процессе синтеза, на основе чего изучена кинетика роста НЧ палладия. Помимо этого, в работе изучена локальная координация прекурсора Pd после пропитки им носителя из amino-модифицированного каркаса UiO-66. Описанные выше **наиболее важные результаты** определяют **научную новизну данной диссертационной работы**.

Достоверность и практическая значимость диссертационного исследования подтверждаются применением ряда современных методов диагностики материалов. Полученные в данной работе образцы, а также коммерческие образцы сравнения были изучены методами электронной микроскопии, сорбционными методами, методом ИК-Фурье спектроскопии в геометриях нарушенного полного внутреннего отражения и диффузного рассеяния, а также рентгеновскими методами, такими как рентгеновский флуоресцентный элементный анализ, рентгеновская порошковая дифракция и рентгеновская спектроскопия поглощения. Активность полученных материалов проверяли в каталитических реакциях окисления СО и дегидрирования муравьиной кислоты, причем для оценки конверсии применяли как ИК-Фурье спектроскопию газовой фазы, так и масс-спектроскопию. Полученные данные обработаны и представлены корректным образом. Помимо этого, проводилось компьютерное моделирование для расчета частот колебаний С-О молекул СО, адсорбированных на поверхности нанокластеров палладия. Все это в совокупности свидетельствует о высокой квалификации Терещенко Андрея Александровича и подтверждает достоверность представленных данных.

При прочтении диссертации возникло несколько **замечаний**.

- 1) Автор использует термин «подложка» для описания носителя модельных катализаторов. Данный термин действительно используется в области

материаловедения для обозначения основного материала, поверхность которого подвергается различным видам обработки, в результате чего образуются слои с новыми свойствами или наращивается плёнка другого материала. В катализе как правило используется термин «носитель», как для дисперсных, так и для модельных планарных катализаторов. «Носитель» – это материал, на поверхность которого наносится активный компонент катализатора в виде тонкого покрытия, наночастиц или кластеров.

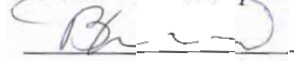
- 2) Автор проводил исследования методом ИФ-Фурье спектроскопией с разрешением 1 см^{-1} (стр. 41). Насколько это обосновано? Обычно при записи спектров поглощения твердых тел используют более низкое спектральное разрешение 4 см^{-1} , что обеспечивает высокое соотношение сигнал/шум в спектрах.
- 3) При анализе спектров СО адсорбированного на поверхности оксида церия CeO_2 (рис. 3.8а), полосу в районе 2172 см^{-1} автор отнес к молекулам СО адсорбированным на катионах Ce^{4+} , а полосу в районе 2159 см^{-1} – к молекулам СО адсорбированным на катионах Ce^{3+} . Первая полоса поглощения имеет существенно меньшую интенсивность. Значит ли это, что используемый оксид церия восстановлен и его правильнее описывать как Ce_2O_3 ? Следует объяснить это противоречие.
- 4) В работе проводится сравнение активности различных нанесенных палладиевых катализаторов с катализатором $\text{Pd/CeO}_2\text{-TEPA}$ (таблица 3.1). Сделан вывод, что катализатор $\text{Pd/CeO}_2\text{-TEPA}$ наиболее активен в низкотемпературном окислении СО, однако из текста диссертации не ясно с чем это связано. Известно, что при окислении СО на палладии наблюдается размерный эффект. Можно ли сделать вывод о том, что катализатор $\text{Pd/CeO}_2\text{-TEPA}$ проявляет максимальную активность благодаря малому размеру нанесенных наночастиц – 2 нм ?
- 5) На рисунке 3.35 представлены результаты каталитических испытаний. При этом конверсия СО выражена в единицах ммоль(СО)/с/г(Pd) . По определению конверсия – это доля вещества, превращенного в данной реакции, выражается в процентах.
- 6) В диссертации приведены результаты квантово-химических расчетов частот валентных колебаний изолированных молекул СО на поверхности кластера палладия. Наблюдалась ли зависимость этих частот от степени заполнения поверхности палладия молекулами СО?

В заключении следует отметить, что сделанные замечания имеют частный характер и не снижают общей положительной оценки работы. Основные защищаемые положения диссертации обоснованы, характеризуются научной новизной и практической значимостью.

Все вышеизложенное позволяет с полным основанием считать, что представленная к защите диссертационная работа Терещенко Андрея Александровича выполнена 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

 Каичев Василий Васильевич,
кандидат физико-математических наук
(специальность 02.00.04 – физическая химия),
доктор химических наук
(специальность 1.4.4 – физическая химия)

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки «Федеральный исследовательский центр «Институт катализа им. Г.К. Борескова Сибирского отделения Российской академии наук»,
Отдел исследования катализаторов,
руководитель отдела
официальный оппонент
(Адрес: 630090, г. Новосибирск,
пр-т Академика Лаврентьева, д. 5,
тел.: +7 (383) 3269-456 e-mail: vvk@catalysis.ru)

