**ОТЗЫВ ОФИЦИАЛЬНОГО ОППОНЕНТА**

Трусовой Елены Алексеевны

на диссертационную работу Малютина Александра Владимировича

**«Наноструктуры взаимодействия металл-носитель в нанесенных катализаторах Me/$Ce_{0.72}Zr_{0.18}Pr_{0.1}O_2$ (где Me=Pt,Pd,Ru)»,**

представляемую на соискание ученой степени кандидата химических наук

по специальности 05.16.08 – Нанотехнологии и наноматериалы

(химия и химическая технология)

В настоящее время исследование закономерностей формирования двумерных структур на поверхности нанесенных катализаторов представляет одно из важнейших направлений в химии и технологии наноструктурированных катализаторов. Важное место в этом исследовании занимает изучение роли взаимодействия металл-носитель в формировании каталитической активности системы. Диссертация Малютина А.В. посвящена исследованию процесса формирования активных фаз типа «металл/металл-оксид» на основе Pt, Pd и Ru на поверхности носителя, представляющего собой $CeO_2$, допированный цирконием и празеодимом.

Синтез носителя проводили методом соосаждения с использованием нитратов. Для последующего нанесения Pt, Pd и Ru использовали их ацетилацетонаты, специально синтезированные автором. Работа сфокусирована на исследовании окружения атомов/катионов Pt, Pd и Ru в ходе превращения их ацетонатов на поверхности носителя на основе допированного $CeO_2$. Для этой цели использован комплекс инструментальных методов, включающий рентгенофазовый анализ, просвечивающую электронную микроскопию, электронную микроскопию высокого разрешения, дифракцию электронов, рентгеновскую фотоэлектронную спектроскопию, термогравиметрический анализ с дифференциальной сканирующей калориметрией, спектроскопию характеристических потерь энергии электронов, рентгеновскую абсорбционную спектроскопию тонкой структуры.

Актуальность работы обусловлена большим интересом разработчиков каталитических систем к наноструктурированным нанесенным катализаторам, создание которых требует глубокой фундаментальной проработки и исследования процессов получения сложных нанокомпозитов на атомно-молекулярном уровне.

Текст диссертации изложен на 195 страницах и состоит из введения, четырех глав, выводов и списка цитируемой литературы. Во введении обоснована актуальность работы, ее цели, задачи, отмечена ее своевременность для решения комплекса фундаментальных и практических задач в области создания новых катализаторов.

В литературном обзоре большое внимание уделено публикациям, касающимся исследованию сильного взаимодействия металл-носитель для систем на основе Pt, Pd, Ru и $CeO_2$. Также проанализированы особенности превращения ацетилацетонатов Pt, Pd и Ru на поверхности $CeO_2$. При работе над литературным обзором использовано 152 источника. Проведенный анализ опубликованных результатов позволил обосновать поставленную задачу и ее значение в накоплении экспериментальных данных для развития знаний о нанесенных нанокатализаторах на основе $CeO_2$ и металлов Pt, Pd и Ru.

В «Экспериментальной части» описаны синтезы ацетилацетонатов Pt, Pd и Ru, твердого раствора $Ce_{0.72}Zr_{0.18}Pr_{0.1}O_2$ и нанесение Pt, Pd и Ru на порошок твердого раствора, играющего роль носителя. Все синтезированные в ходе эксперимента катализаторы были исследованы с помощью комплекса инструментальных методов, предназначенного для решения задач подобного типа.

В главе «Результаты и их обсуждение» проведено комплексное исследование структуры носителя, установлено изменение зарядового состояния Pt, Pd и Ru в ходе их нанесения на твердый раствор, при термообработке на воздухе и в токе водорода. Для нанесения металлов были использованы ацетилацетонаты в виде растворов в хлористом метилене. Исследовано локальное окружение атомов и катионов металлов в прокаленных нанесенных катализаторах. Особое внимание уделено исследованию состава так называемых структур взаимодействия, формирующихся на поверхности носителя в ходе пропитки растворами

ацетилацетонатов и последующей термообработки. Утверждается, что ответственной за их состав и массовую долю является стадия термообработки. При этом предлагается механизм, согласно которому основными стадиями процесса формирования являются диссоциативная адсорбция и термолиз с переносом протона. Приведены результаты тестирования синтезированных катализаторов на основе Pt, Pd и Ru в окислении CO, метана, сажи, а также в реакции NO + CO. Показано, что в окислении CO и метана каталитическая активность увеличивается в ряду Ru<Pd<Pt, соответствующем увеличению массовой доли структур взаимодействия с участием соответствующего металла.

Квалифицированный анализ большого объема экспериментальных данных, полученных в ходе синтезов и с помощью комплекса инструментальных методов исследования полученных катализаторов, указывает на достоверность полученных результатов и позволяет считать обоснованными сделанные выводы.

Научная новизна результатов заключается в следующем: (1) предложен механизм взаимодействия ацетилацетонатов Pt, Pd и Ru в растворе хлористого метилена с поверхностью наноструктурированного твердого раствора $Ce_{0.72}Zr_{0.18}Pr_{0.1}O_2$, включающий стадию диссоциативной адсорбции; (2) показано, что формирование так называемых поверхностных структур взаимодействия происходит при термолизе с обменом протона; (3) установлено, что локальное окружение атомов Pt, Pd и Ru в составе поверхностных структур не является однородным, (4) показано, что не более 45 и 57 ат.% Ru и Pd, соответственно, находилось на поверхности носителя в 0-валентном состоянии, при этом остальной металл и вся нанесенная Pt имели степень окисления 2+, 3+ или 4+; (5) продемонстрирована высокая каталитическая активность синтезированных нанокатализаторов в модельных реакциях окисления кислородом воздуха CO, сажи, метана, в реакции NO + CO при температурах 100-500°C.

Практическая значимость работы обусловлена широким экспериментальным полем, охватывающим синтез ацетилцетонатов Pt, Pd и Ru, нанесение их из растворов хлористого метилена на разработанный наноструктурированный твердый раствор на основе $CeO_2$, большим комплексом инструментальных

методов исследования синтезированных объектов и грамотной интерпретацией полученных спектральных данных. Все это вносит существенный вклад в развитие знаний о способах получения и физико-химических свойствах композитных наноструктур.

Автореферат отвечает содержанию диссертации.

Опубликованные по теме диссертации статьи полностью соответствуют поставленным задачам и тексту диссертации, их высокий уровень характеризуется тем, что четыре из них опубликованы в изданиях из списка ВАК. Результаты работы прошли апробацию на четырех научных конференциях.

Из недостатков работы можно отметить следующие

1. В литературном обзоре отсутствуют ссылки на обзоры S.J. Tauster 1987 г. и Л.В. Ермолова и А.А. Слинкина 1991 г., посвященные сильному взаимодействию металл-носитель, откуда берет начало это понятие. При обсуждении механизма П. Марса – Д. ван Кревелена было бы уместно упомянуть работы О.В. Крылова.

2. В диссертации встречаются грамматические ошибки, неудачные выражения и неточности. В некоторых местах в рисунках и соответствующем им тексте используются различные единицы измерения. В ряде случаев автором используются нестандартные термины, не отвечающие номенклатуре IUPAC.

3. Предлагаемый лабораторный метод получения трудно назвать технологически приемлемым, т.к. он включает дорогостоящий синтез ацетилацетонатов, требует большого количества воды для промывки, в нем используется токсичный растворитель – хлористый метилен.

4. Фрагменты описания эксперимента, содержащиеся в обсуждении, загромождают его.

5. Точность определения размеров кристаллитов на основании результатов РФА составляет 2-3 нм, однако, автор приводит размер кристаллитов с десятичными долями нм, что не имеет смысла.

6. Автор ошибочно относит $CeO_2$ к амфотерным окислам. Церий – РЗМ.

7. В параграфе 3.2.3. проводится сравнение данных рентгеновской дифракции для нанесенных систем. Поиск рефлексов, свидетельствующих о присутствии Pt,

Pd или Ru успехом не увенчался. Однако если бы автор провел сравнение дифракционной картины для нанесенных систем и чистого носителя (Рис. 22), то можно было бы увидеть, что разрешение рефлексов, соответствующих грани (311) для Pt-содержащего катализатора, существенно отличается от разрешения для чистого носителя. Это означает, что ионы платины, скорее всего, в большей степени встраиваются в плоскость (311), изменяя межплоскостные расстояния в приповерхностных монослоях. Это, в свою очередь, и вызывает снижение энергии активации образования кислородных вакансий, о котором говорится на с. 124 (параграф 3.3.2).

8. Вывод о присутствии наночастиц металлического Ru на основании микрофотографий ПЭМ нельзя считать убедительным.

9. Не проведен анализ на полноту удаления хлора с поверхности носителя, что необходимо для корректного исследования поверхностных структур.

10. Связывать температуру кипения ацетилацетона с началом взаимодействия ацетилацетоната с поверхностью неправильно, т.к. температура кипения является физическим свойством ацетилацетона в конденсированной фазе, но не в молекулярной или адсорбированной формах. Не сделано предположения о том, куда «уходят» катионы Ce при обмене с Ru, например (с. 147). И удаляются ли они из решетки на самом деле?

Однако указанные замечания не отражаются на значимости полученных результатов и научном уровне представленной А.В. Малютиным диссертации.

На основании выше изложенного можно заключить, что диссертационная работа «Наноструктуры взаимодействия металл-носитель в нанесенных катализаторах $Me/Ce_{0.72}Zr_{0.18}Pr_{0.1}O_2$ (где Me = Pt, Pd, Ru)» является законченным исследованием, которое по новизне, актуальности полученных экспериментальных результатов и их практической значимости, а также качеству и достоверности сделанных выводов отвечает всем требованиям "Положения о порядке присуждения ученых степеней" (Постановление Правительства Российской Федерации от 24 сентября 2013 года № 842) и паспорту специальности 05.16.08 - Нанотехнологии и наноматериалы (химия и химическая технология), а ее автор Малютин Александр Владимирович

заслуживает присуждения ему искомой ученой степени кандидата химических наук по специальности 05.16.08 - Нанотехнологии и наноматериалы (химия и химическая технология).

Старший научный сотрудник лаборатории
функциональной керамики Института металлургии
и материаловедения им. А.А. Байкова
Российской академии наук
кандидат химических наук Е.А. Трусова

29.05.2015 г

Подпись Трусовой Е.А. заверяю
ученый секретарь ИМЕТ РАН
им. А.А. Байкова О.Н. Фомина

119991 г. Москва, Ленинский проспект, д. 49
Тел. 8-926-794-37-25. E-Mail: trusova03@gmail.com