

В диссертационный совет Д002.021.02 при  
Федеральном государственном бюджетном  
учреждении науки Институте общей и  
неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН

### Отзыв официального оппонента

на диссертацию Е.В. Храмова «Формирование каталитически активных наносплавов и интерметаллидов из гетерометаллических комплексов палладия», представленную на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.04 – физическая химия

Биметаллические наночастицы различного строения (ядро-оболочка, гетероструктуры, интерметаллиды или сплавы) и нанокompозиты на их основе привлекают широкое внимание как важный класс материалов благодаря не только сочетанию свойств различных металлов, но и также проявлению новых синергетических свойств. Обычно такие системы обнаруживают зависимые от состава свойства поверхности и способность к атомной сегрегации, и интересные возможности их применения в таких областях как катализ, электроника, оптические и сенсорные материалы и т.д. Химические реакции восстановления и восстановительного термолитиза являются наиболее распространенными и доступными методами получения наночастиц. Широкий выбор восстанавливающих агентов и огромное разнообразие синтетических и природных полимеров и сурфактантов, используемых в качестве матричных и стабилизирующих сред, многопараметровый контроль условий реакций (температура, молярные соотношения реагентов и др.) позволяют конструировать материалы с заданным строением и свойствами.

Для монометаллических систем процессы зародышеобразования и роста могут легко контролироваться условиями реакции: концентрацией реагентов, молярным соотношением прекурсоров и сурфактантов, температурой и т.д. Но в случае биметаллических наночастиц это становится непростой задачей из-за их различных термодинамических и кинетических параметров при одних и тех же условиях реакций. Для того чтобы избежать разделение процессов нуклеации двух металлов, необходимо выбрать подходящие восстановители и реагенты, иметь возможность контролировать состав и свойства получаемых продуктов, варьируя стехиометрией исходных реагентов, металл-лигандным координационным окружением, а также осуществлять контроль структурных и морфологических изменений, размерных параметров, распределения элементов на атомарном уровне и валентного состояния металлов. Для решения этих

задач информативным является сочетание методов рентгеновской дифракции и XAFS-спектроскопии в режиме *in situ*, обеспечивающее анализ кристаллических фаз с определением средних значений размеров области когерентного рассеяния рентгеновской дифракцией, в то время как данные спектроскопии связаны с локальным окружением атомов выбранного элемента, что открывает возможности для характеристики металлосодержащих аморфных фаз.

В этой связи диссертационная работа Е.В. Храмова, посвященная исследованию механизмов формирования палладийсодержащих биметаллических наночастиц и их интермедиатов с использованием методов XAFS-спектроскопии и рентгеновской дифракции на синхротронном излучении в сочетании с режимом *in situ* является весьма **актуальной**.

**Научная новизна** работы заключается в том, что впервые в режиме *in situ* были исследованы особенности и установлена последовательность структурных и химических превращений ряда биметаллических ацетатных комплексов в ходе их восстановительного разложения с формированием биметаллических наноструктур. Диссертационная работа отличается комплексным и фундаментальным характером решаемых задач: от разработки методики совместных измерений XAFS+XRD в режиме *in situ* на синхротронном излучении в ходе обработки исследуемых образцов карбоксилатных комплексов, их механических смесей и реперных систем; обоснования выбора молекулярных биметаллических предшественников до исследования стадийных химических и структурных превращений, происходящих с металлосодержащей фазой, и установления механизма формирования биметаллических наноструктур и анализа зависимости *состав-строение-свойства*.

Диссертационная работа включает в себя введение, обзор литературы, экспериментальную часть, результаты и их обсуждение, заключение и выводы, список цитируемой литературы (131 наименование). Во введении приводится состояние вопроса в изучаемой области, обосновывается актуальность проблемы, сформулированы цели и конкретные задачи диссертационной работы. В литературном обзоре достаточно подробно рассмотрены вопросы синтеза и структуры гетерометаллических комплексов палладия, обосновывается суть альтернативного подхода, при котором в качестве исходных материалов используют заранее синтезированные би- и/или полиметаллические комплексные соединения с ацетатными, пивалатными и другими карбоксилатными лигандами, молекулы которых уже содержат в своем составе атомы металлов-компонентов формируемых биметаллических наноструктур. Рассмотрен широкий ряд гетерометаллических комплексов палладия, включающие в состав 3d-переходные металлы

и переходные металлы группы In, Ga, Tl, редкоземельные элементы и щелочно-земельные металлы. Подчеркиваются преимущества катализаторов, полученных при разложении комплексов рассматриваемого типа, не только перед монометаллическими аналогами, но и перед биметаллическими катализаторами того же состава, полученными раздельным нанесением монометаллических предшественников со сходной структурой.

Широкое применение гетерометаллических наноструктур в качестве биметаллических катализаторов в реакциях основного органического синтеза обуславливает необходимость детального изучения их строения, морфологии, состояния поверхности, что является важным как с **фундаментальной**, так и с **прикладной** точек зрения. В методической части диссертационной работы детально обосновывается необходимость непосредственного структурного исследования образцов во время обработки, т.е. в режиме *in situ*. Показано, что преимущества метода XAFS связаны с его элементной чувствительностью и локальным характером получаемых структурных данных, благодаря чему метод XAFS является уникальным средством для изучения структуры аморфных и нанокристаллических материалов. Среди структурных параметров, получаемых из моделирования данных EXAFS, особый интерес представляют радиусы координационных сфер, т.е. межатомные расстояния, и координационные числа.

В качестве наиболее **важных научных результатов** диссертационной работы Е.В. Храмова отметим следующие. Впервые на примере биметаллических комплексов  $\text{Pd}(\mu\text{-OOCMe})_4\text{Zn}(\text{OH}_2)$ ,  $\text{Pd}_2\text{Pt}(\mu\text{-OOCMe})_6 \times 2\text{C}_6\text{H}_6$ , двойного ацетата Pd-Ag показано, что в ходе химического восстановления или восстановительного термоллиза одномолекулярных карбоксилатных предшественников возможно получение биметаллических наночастиц PdZn, PdAg<sub>2</sub>, Pt<sub>0.35</sub>Pd<sub>0.65</sub> (с примесью 7% PdO) различного строения (интерметаллид, твердый раствор со структурой ядро-оболочка). Разложение биметаллического комплекса Pd-Ag при комнатной температуре ведет к сегрегации в виде двух кристаллических фаз – Ag и PdHx с размерами наночастиц 35.6 нм (Ag) и 21.3 нм (PdHx). Для образца комплекса, нагретого в токе He+5%H<sub>2</sub> до 500°C и выдержанного в течение часа при данной температуре наблюдается формирование однофазной системы твердого раствора. Для исследованных биметаллических комплексов, их механических смесей и реперных систем Zn(OAc)<sub>2</sub>·2H<sub>2</sub>O, Pd(OAc)<sub>2</sub> методами XAFS-спектроскопии и рентгеновской дифракции на синхротронном излучении в режиме *in situ* установлена последовательность структурных и фазовых превращений в процессе термораспада. Показано, что в системе Pd-Zn формирование интерметаллида PdZn (P4/mmm) протекает через стадии полного восстановления Pd и частичного для Zn с образованием разупорядоченного твердого

раствора (Pd, Zn) - Fm3m. Установлено, что применение гетерометаллического комплекса  $\text{PdZn}(\mu\text{-OOCMe})_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  в качестве мономолекулярного биметаллического предшественника приводит к формированию биметаллических наночастиц с меньшими размерами (4 нм), по сравнению с механической смесью ацетатов палладия(II) и цинка(II). В последнем случае в продукте разложения в широком интервале температур одновременно с интерметаллидом присутствует значительная доля Pd, переход в однофазную биметаллическую систему осуществляется лишь при высоких температурах до 500 °С, что и приводит к укрупнению размеров частиц. С использованием XANES и EXAFS моделирования на К-крае Pd и L3-крае Pt для продуктов разложения комплекса  $\text{Pd}_2\text{Pt}(\mu\text{-OOCMe})_6 \times 2\text{C}_6\text{H}_6$  в токе Ar до 400°С было исследовано распределение металлов по объему частиц и установлено, что продукты разложения представляют частицы твердого раствора со стехиометрией  $\text{Pt}_{0,35}\text{Pd}_{0,65}$  и структурным мотивом ядро-оболочка  $\text{Pt}@\text{Pd}$ . Интересные результаты получены и в системе  $\text{Pd}_2\text{Eu}_2(\mu, \mu_2\text{-OOCMe})_2(\mu\text{-OOCMe})_8(\text{OH}_2)_2\mu\text{-}(\text{HOOCMe})_2$ . На основе данных методов рентгеновской дифракции и *in situ* EXAFS/XANES прослежена последовательность фазовых превращений комплекса при нагревании в токе  $\text{He}+5\%\text{H}_2$  от комнатной температуры до 500°С. Сканирование в области указанных температур выявило ряд интермедиатных структур, включая  $\text{PdH}_x$  (200-300°С), безводный ацетат  $\text{Eu}^{2+}$  со структурой I4/mmm (200-300°С), при 300°С происходит процесс обратного перехода  $\text{Eu}^{2+}$  в  $\text{Eu}^{3+}$  с формированием оксиацетата  $\text{Eu}^{3+}$ . Высказано предположение, что обратимое восстановление европия связано с высокой восстановительной способностью атомарного водорода в нанокристаллической фазе гидриде палладия. В образце после обработки при 500°С присутствуют только металлический Pd и  $\text{Eu}_2\text{O}_3$ . Формирования интерметаллида не происходит.

В качестве некоторых замечаний можно отметить следующее.

1. При анализе структурных и химических превращений исследуемых карбоксилатов металлов не обсуждается роль химической трансформации органических лигандов молекулярных предшественников. С учетом формирования каталитически активных металлокластеров переходных металлов в ходе термического распада нельзя исключить различные реакции каталитического уплотнения (полимеризации) газообразных продуктов распада. Чем обусловлен, например, интенсивный экзотермический эффект на ДСК-ТГА термограмме разложения комплекса  $\text{Pd}_2\text{Pt}(\mu\text{-OOCMe})_6 \times 2\text{C}_6\text{H}_6$  (рис. 3.20) в условиях анализа в атмосфере инертного газа? Анализ газовой фазы продуктов разложения, в том числе и в режиме *in situ*, был бы весьма полезен.

2. Исследованные в работе биметаллические карбоксилаты металлов рассматриваются как предшественники для создания гетерометаллических бифункциональных катализаторов. Важными характеристиками для таких систем являются оценка не только размеров, но их распределение по размеру, величина удельной поверхности, морфология, пористость и т.д. В работе получены большой массив данных по структурным и химическим превращениям металлосодержащих фаз в ходе формирования конечных продуктов. Хотелось бы видеть сформулированные на базе полученных структурных данных рекомендации по улучшению эффективности, селективности каталитического действия получаемых продуктов.

3. К сожалению, в работе не для всех исходных карбоксилатов - одномолекулярных предшественников приведены их химический состав и формулы, а даны лишь их общие названия, как, например, биметаллический комплекс – двойной ацетат Pd-Ag, биметаллический комплекс Pd-Yb. Не приведены данные по элементному анализу использованных в работе биметаллических карбоксилатных комплексов, что может влиять на возможную нестехиометрию получаемых соединений и твердых растворов.

4. В работе имеются опечатки и неудачные выражения (например, на стр. 68 «... интерметаллидную фазу с неупорядоченной структурой твердого раствора...»), несогласованные обозначения кривых на рис. 3.5 и т.д.), не все аббревиатуры расшифрованы.

Высказанные замечания имеют частный характер и ни в коей мере не влияют на общую высокую оценку проведенной работы. Диссертационная работа Е.В. Храмова представляет собой комплексное исследование, выполнена на высоком научном и экспериментальном уровне с применением современных физико-химических методов, включая уникальные возможности экспериментальной станции «Структурное материаловедение» Курчатовского источника синхротронного излучения, обеспечивающих выполненному исследованию **надежность и достоверность** полученных результатов и выводов. **Научная и практическая значимость** работы определяется тем, что установлены стадийные структурные, фазовые и химические превращения в ходе разложения одномолекулярных карбоксилатных предшественников и определены области существования интерметаллидов и твердых растворов получаемых гетерометаллических наночастиц, представляющих практический интерес для получения эффективных каталитических систем для реакций органического синтеза.

Автореферат и опубликованные работы отражают основное содержание диссертации.

Совокупность полученных автором результатов позволяет говорить, что представленная диссертационная работа соответствует паспорту специальности 02.00.04 – физическая

химия в пунктах: 1. Экспериментальное определение и расчет параметров строения молекул и пространственной структуры веществ; 10. Связь реакционной способности реагентов с их строением и условиями осуществления химической реакции.

Диссертация Е.В. Храмова по актуальности темы, новизне полученных результатов, научному и практическому значению соответствует требованиям, предъявляемым к кандидатским диссертациям, изложенным в "Положении о присуждении ученых степеней" (пп.9-13), утвержденном Постановлением Правительства Российской Федерации № 842 от 24.09.2013 г. Автор диссертации – Храмов Евгений Владимирович – заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.04 - физическая химия.

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки

Институт проблем химической физики РАН (ИПХФ РАН)

Заведующая лабораторией металлополимеров, доктор химических наук, специальность 02.00.06 - высокомолекулярные соединения, без звания

Джардималиева Гульжиан Исаковна

25 мая 2018 г.

Подпись зав.лаб. д.х.н. Г.И. Джардималиевой заверяю:

Ученый секретарь ИПХФ РАН

доктор химических наук



Б.Л. Психа

Почтовый адрес: 142432. г. Черноголовка, Московская обл., пр. акад. Семенова, 1.

Тел.: +8 (49652) 27781, e-mail: [dzhardim@icp.ac.ru](mailto:dzhardim@icp.ac.ru)

## СВЕДЕНИЯ ОБ ОФИЦИАЛЬНОМ ОППОНЕНТЕ

по диссертационной работе Е.В. Храмова «Формирование каталитически активных наносплавов и интерметаллидов из гетерометаллических комплексов палладия», представленной на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.04 – физическая химия.

Фамилия, имя, отчество	Джардималиева Гульжиан Искаковна
Гражданство	РФ
Ученая степень (с указанием шифра специальности научных работников, по которой защищена диссертация)	Доктор химических наук, 02.00.06 – Высокомолекулярные соединения
Ученое звание (по кафедре, специальности)	Без звания
Место работы:	
Почтовый индекс, адрес, web-сайт, электронный адрес организации	142432, Московская область, Ногинский р-н, г. Черноголовка, Проспект Академика Семенова, 1 <a href="http://www.icp.ac.ru/ru/">http://www.icp.ac.ru/ru/</a> , <a href="mailto:director@icp.ac.ru">director@icp.ac.ru</a>
Полное название организации в соответствии с уставом	Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт проблем химической физики Российской академии наук
Должность	Заведующая лабораторией
Публикации по теме диссертации (специальность 02.00.04 – физическая химия)	
<ol style="list-style-type: none"> <li>1. Кокорин А.И., Кулябко Л.С., Дегтярев Е.Н., Коварский А.Л., Пацаева С.В., Джардималиева Г.И., Юрищева А.А., Кыдралиева К.А.. Строение и свойства наноразмерных композитов на основе Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> с гуминовыми кислотами // Химическая физика, 2018, Т. 37, № 2, С. 88-94. 10.7868/S0207401X18020127.</li> <li>2. B. C. Yadav, S. Sikarwar, R. Yadav, P. Chaudhary, G. I. Dzhardimalieva, N. D. Golubeva. Preparation of zinc (II) nitrate poly acrylamide (PAAm) and its optoelectronic application for humidity sensing. Journal of Materials Science: Materials in Electronics. 2018. <a href="https://doi.org/10.1007/s10854-018-8774-0">https://doi.org/10.1007/s10854-018-8774-0</a>.</li> <li>3. Dzhardimalieva G.I., Uflyand I.E. Synthetic methodologies and spatial organization of metal chelate dendrimers and star and hyperbranched polymers // Dalton Trans. 2017. V.46, PP.10139-10176. DOI: 10.1039/c7dt01916e rsc.li/Dalton</li> <li>4. Dzhardimalieva G.I., Uflyand I.E. Design and synthesis of coordination polymers with chelated units and their application in nanomaterials science // RSC Adv. 2017. 7, 42242–42288. DOI: 10.1039/c7ra05302a rsc.li/rsc-advances</li> <li>5. Pomogailo DmА, Spirin M.G., Skobeeva V.M., Dzhardimalieva G.I., Pomogailo S.I., Smyntyna V.A., Deniskin Yu.I., Kydralievа K.A.. Spectral luminescence properties of CdS nanocomposites in a polymer SHELL. Composites: Mechanics, Computations, Applications // International Journal 2017. 8(2) , PP. 171 – 180 DOI: 10.1615/CompMechComputApplIntJ.v8.i2.50</li> <li>6. А.К. Жармагамбетова, К.С. Сейткалиева, Э.Т. Талгатов, А.С. Ауэзханова, Г.И. Джардималиева, А.Д. Помогайло. Модифицированные полимерами нанесенные палладиевые катализаторы гидрирования ацетиленовых соединений . Кинетика и катализ. 2016, Т. 57, No. 3, С. 362–369. А. К. Zharmagambetova, K. S. Seitkalieva, E. T. Talgatov, A. S. Auezkhanova, G. I. Dzhardimalieva, A. D. Pomogailo. Polymer-modified supported palladium catalysts for the hydrogenation of acetylene compounds. Kinetics and Catalysis. 2016. V. 57, P. 360-367. DOI: 10.1134/S0023158416030174</li> <li>7. Семенов С.А., Дробот Д.В., Мусатова В.Ю., Пронин А.С., Помогайло А.Д., Джардималиева Г.И. Влияние внутримолекулярной водородной связи в молекулах</li> </ol>	

- ненасыщенных дикарбоновых кислот на образование карбоксилатов кобальта(ii) и никеля(ii). Ж. неорг. химии, 2016, т. 61, №1, С. 63-66. S. A.Semenov, D. V. Drobot, V. Yu.Musatova, A. S.Pronin, A. D.Pomogailo, G. I. Dzhardimalieva. Effect of intramolecular hydrogen bond in Unsaturated Dicarboxylic Acid Molecules On The Formation Of Cobalt(II) And Nickel(II) Carboxylates. Russ. J. Inorg. Chem. 2016. V. 61. N 1. P. 59-62. DOI: 10.1134/S0036023616010216
8. Gulzhian I. Dzhardimalieva, Igor E. Uflyand. Metal Chelate Monomers as Precursors of Polymeric Materials. J Inorg Organomet Polym. 2016. Vol. 26. N6. pp. 1112-1173. DOI 10.1007/s10904-016-0418-3
9. Семенов С.А., Дробот Д.В., Мусатова В.Ю., Пронин А.С., Помогайло А.Д., Джардималиева Г.И. Влияние внутримолекулярной водородной связи в молекулах ненасыщенных дикарбоновых кислот на образование карбоксилатов кобальта(ii) и никеля(ii). Ж. неорг. химии, 2016, т. 61, №1, С. 63-66.
10. G. I. Dzhardimalieva, S. A. Semenov, E. I. Knerelman, G. I. Davydova, K. A. Kydralieva. Preparation and Reactivity of Metal-Containing Monomers. 78. Scandium-Containing Monomers And Polymers: Synthesis, Structure and Properties. J. Inorg. Organomet. Polym., 2016, Vol. 26. N6. pp. 1441-1451. DOI 10.1007/s10904-016-0421-8

Заведующая лабораторией металлополимеров,  
Федеральное государственное бюджетное учреждение науки  
Институт проблем химической физики РАН (ИПХФ РАН)

доктор химических наук

Джардималиева Гульжиан Искаковна



*Джардималиевой Г.И.*  
*[Signature]*