

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

Общая характеристика работы.

Диссертационная работа Е.В.Храмова посвящена исследованию процессов термического и окислительно-восстановительного разложения гетероядерных ацетатных комплексов с целью получения биметаллических наночастиц, перспективных для применения в различных областях науки и технологии, в частности, для создания гетерогенных каталитических систем. Для достижения поставленной цели автором были исследованы возможности и условия получения палладий-содержащих гетерометаллических наночастиц из ацетатных предшественников, определены способы управления морфологией наночастиц, установлены стадийные последовательности структурных превращений металлокомплексов и конечных наночастиц. В качестве объектов исследования в работе выбраны биметаллические ацетатные комплексы Pd-Zn, Pd-Eu, Pd-Ag, Pd-Yb и Pd-Pt. Работа выполнена в Национальном Исследовательском Центре «Курчатовский Институт» методами рентгеновской дифракции и спектроскопии поглощения с использованием синхротронного излучения – основными методами исследования структуры функциональных наноматериалов.

Актуальность избранной темы.

Каталитические системы на основе благородных металлов интенсивно и успешно используются в различных химических процессах, в том числе в процессах крупнотоннажной химии. Вместе с тем, пристальное внимание исследователей привлекают материалы, которые могли бы заменить дорогостоящие металлы платиновой группы на более дешёвые аналоги без потерь эффективности. В этом смысле биметаллические катализаторы рассматриваются как источник существенной экономии при производстве каталитических систем. С другой стороны, гетероядерные композиции могут обладать уникальными каталитическими свойствами, которыми не обладают отдельные компоненты. В настоящее время созданию и исследованию бинарных наносплавов посвящено постоянно растущее количество публикаций – Web of Science по запросу “bimetallic nanoparticles” выдаёт порядка 10 000 ссылок. Поэтому работа Е.В.Храмова, безусловно, представляется актуальной.

Степень обоснованности научных положений, выводов и рекомендаций, сформулированных в диссертации.

В ходе выполнения работы автор использовал, наряду с традиционными методами характеристики функциональных наноматериалов, уникальные методы, основанные на

применении синхротронного излучения (СИ). Специфические особенности спектрально-углового распределения интенсивности СИ дают возможность исследователю реализовать комплексный подход в изучении структуры функциональных наноматериалов, заключающийся в совместном использовании двух комплементарных методов – рентгеновской спектроскопии поглощения (XAFS) и рентгеновской дифракции (XRD). В зависимости от типа решаемой задачи, один из методов может рассматриваться как основной, а второй – дополнительный. В своей работе Е.В.Храмов обоснованно предпочитает в качестве базового метода использовать XAFS. Такой подход позволяет детально исследовать особенности локальной структуры синтезируемых биметаллических наночастиц методом спектроскопии поглощения, предварительно установив методом рентгеновской дифракции характерные времена протекающих в образце процессов, вызванных внешними условиями (температурой и реакционной средой). Применение двух комплементарных методов исследования, а также привлечение других лабораторных методов для получения экспериментальных данных, повышает степень обоснованности научных положений и выводов диссертации.

Достоверность и новизна исследования, полученных результатов, выводов и рекомендаций, сформулированных в диссертации.

В литературном обзоре по теме диссертации Е.В.Храмов приводит примеры работ, в которых авторы синтезируют аналогичные биметаллические наночастицы, используя, однако, при этом либо другие соединения-предшественники, либо иные методы получения конечных наноматериалов. Отмечается также, что широкое распространение приобретает метод синтеза биметаллических наночастиц из предшественника со сложной структурой, содержащего атомы обоих металлов (Single-Source Precursor, SSP). Е.В.Храмовым подобраны SSP, в результате разложения которых получались бы наночастицы заданного состава. Новизна исследования состоит в подборе соответствующих предшественников, в установлении последовательности структурных превращений методами In Situ для ряда биметаллических ацетатных комплексов. Кроме того, впервые в процессе разложения двойного ацетата палладия-европия обнаружена неизвестная фаза предполагаемого состава $\text{Eu}(\text{OAc})_2$, изоструктурная безводному ацетату стронция. Достоверность полученных результатов подтверждена публикациями автора в отечественных и зарубежных рецензируемых журналах, неоднократной апробацией работы на российских и международных научных конференциях.

Практическая значимость полученных результатов.

Представленная работа относится к области молекулярного дизайна катализаторов и состоит в поиске путей синтеза гетерометаллических наночастиц, которые демонстрировали бы улучшенные по сравнению с имеющимися аналогами каталитические характеристики – активность, селективность по целевому продукту и стабильность во времени. Для возможного практического применения наиболее перспективны системы Pd-Zn, Pd-Ag и Pd-Pt. Система Pd-Zn проявляет каталитическую активность в реакциях селективного гидрирования ацетилена в этилен и в паровой конверсии этанола. Палладий-серебряные катализаторы, встроенные в металл-органические каркасы, дают возможность осуществлять каскадные реакции, протекающие на разных участках биметаллических наночастиц. На биметаллических наносистемах Pd-Pt основаны каталитические нейтрализаторы выхлопных газов, они также могут быть

более экономичной альтернативой чистой платине в протонообменных мембранах топливных элементов. Можно утверждать, что спектр практического применения результатов исследований Е.В.Храмова достаточно широк.

Степень завершенности работы.

Работа представляет собой завершенное исследование, выводы, сделанные на основании проведенных экспериментов, могут быть использованы при создании новых каталитических систем. Фактический материал, полученный в работе, может быть включён в образовательные программы университетских кафедр катализа, нанотехнологий, физического материаловедения.

Достоинства и недостатки в содержании и оформлении диссертации.

Диссертация Е.В.Храмова хорошо структурирована и состоит, помимо введения, заключения и выводов, из трёх основных частей. В первой главе приведен подробный обзор литературных данных, касающихся синтеза и структуры соединений-предшественников – гетерометаллических карбоксилатных комплексов на основе палладия, описаны методы получения биметаллических наночастиц путем термической и химической обработки предшественников. Даны также некоторые сведения о каталитических применениях биметаллических наночастиц в различных промышленно важных процессах. Вторая глава посвящена методической части работы – экспериментальной станции «Структурное Материаловедение» в КИСИ-Курчатов и ее возможностям для проведения исследований структурных преобразований биметаллических ацетатных комплексов. Наконец, третья глава содержит фактический материал, полученный автором непосредственно в результате работы: данные о структуре и структурных превращениях ацетатных комплексов Pd-Zn, Pd-Ag, Pd-Pt, Pd-Yb и Pd-Eu при термическом и окислительно-восстановительном воздействии. Каждая из частей работы обладает несомненными достоинствами: обзор литературы даёт исчерпывающее представление о методах синтеза, структурных характеристиках и применении гетерометаллических карбоксилатных комплексов, методическая часть характеризует и обосновывает выбор исследовательских методик, реализуемых с использованием исследовательской инфраструктуры Курчатовского Центра СИ, фактическая часть представляет уникальные результаты исследования поведения гетероядерных комплексов и биметаллических наночастиц под воздействием температуры и реакционной среды. Ряд результатов получен автором впервые, материалы исследований опубликованы в отечественных и зарубежных научных журналах, представлены на международных конференциях. Диссертация производит очень хорошее впечатление, легко читается, оформление текста и иллюстраций практически не вызывают нареканий. Тем не менее, при прочтении диссертации возникают несколько уточняющих вопросов.

Методическая часть.

- 1) Дифракционные данные удобнее было бы представлять в шкале векторов рассеяния, не зависящей от использованной длины волны излучения.
- 2) В тексте диссертации, как правило, не указаны временные характеристики процессов, за исключением процесса разложения карбоксилатов палладия-серебра. Из описания станции СТМ можно заключить, что время, необходимое для накопления рентгенограммы в методе рентгеновской дифракции (XRD), порядка нескольких

секунд или десятков секунд, а время записи спектра поглощения (XAFS) порядка нескольких минут или даже десятков минут. Тем не менее, автор выбирает XAFS в качестве основного метода, а XRD рассматривает как дополнительный. Можно предположить, что характерные времена процессов, происходящих в образцах, много больше времён накопления экспериментальных данных, но это едва ли соответствует действительности. Кроме того, в образце даже в изотермических условиях могут происходить процессы, приводящие к изменению его состояния, поэтому, как справедливо замечает автор, за время записи спектра состояние образца может измениться. Чем же тогда обоснован выбор медленного XAFS в предпочтении перед быстрым XRD?

- 3) Автор во всех случаях использует массивные образцы исследуемых гетероядерных комплексов. Это удобно, т.к. сигнал от массивного образца сильнее, чем от нанесенного в силу разницы концентраций исследуемого компонента. В этом случае, однако, при повышенных температурах возможно спекание образовавшихся биметаллических наночастиц. В системе присутствует разбавитель BN в концентрации примерно 6-7 массовых долей. Можно ли говорить, что нитрид бора является агентом, препятствующим спеканию получаемых биметаллических частиц?

Система Pd-Zn.

- 4) В тексте диссертации системе Pd-Zn отведено более 30 страниц, тогда как каждая из других систем описана на 10-12 страницах. Чем вызвано такое пристальное внимание к палладий-цинковой системе?

Система Pd-Ag.

- 5) Автор утверждает, что размеры образовавшихся частиц палладия и серебра более 20 нм. Но использованный метод синтеза биметаллических наночастиц как раз предназначен для получения частиц, размер которых не превышал бы 10 нм. Чем может быть вызвано такое увеличение размеров частиц металла?
- 6) Автор не приводит химические формулы исходных соединений, за исключением комплекса Pd-Eu, поэтому определить стехиометрию получаемых бинарных наносплавов возможно только по конечному результату.
- 7) Значения сегрегационного параметра для системы «палладий-серебро» указывают на наличие слоистой структуры биметаллических наночастиц. В таком случае рентгеновская дифракция должна зафиксировать появление сверхструктурных рефлексов с параметром, равным межслоевому расстоянию. Видны ли на рентгенограммах такие рефлексы, и если нет, то почему?

Система Pd-Pt.

- 8) Сопоставление текстов диссертации и автореферата показывает, что представленная в автореферате на стр. 14 мольная доля палладия в объёме твердого раствора составляет 0.373. По-видимому, здесь речь идет о мольной доле платины.
- 9) Сегрегацию палладия на поверхности биметаллических частиц можно объяснить различием поверхностных энергий палладия и платины – у последней поверхностная энергия выше (1.5 Дж/м^2 у Pd против 1.8 Дж/м^2 у Pt). Однако поверхностная энергия у серебра существенно ниже, чем у палладия (0.93 Дж/м^2), но сегрегации серебра на поверхности не наблюдается. Почему?

Система Pd-Yb.

10) Рентгеновская дифракция свидетельствует об образовании массивной фазы оксида иттербия после прогрева образца до 500°C, а на Фурье-трансформанте отсутствует максимум, соответствующий расстоянию «металл-металл» в оксиде иттербия. Судя по ширине и интенсивности рефлексов на рентгенограмме, размеры частиц сформировавшегося Yb₂O₃ довольно велики, порядка нескольких нанометров, следовательно, иттербий во второй координационной сфере должен присутствовать. Чем объясняется такое несоответствие результатов двух методов?

Система Pd-Eu.

11) Автором установлено, что в результате разложения гетерометаллических ацетатных комплексов палладия и редкоземельных металлов биметаллические наночастицы «Pd-RE» не образуются. Можно ли предложить альтернативный метод синтеза таких наночастиц?

Перечисленные замечания не влияют на благоприятное впечатление от работы. Диссертация Евгения Владимировича Храмова является научно-квалификационной работой, в которой содержится решение актуальной задачи контролируемого синтеза биметаллических наночастиц, выполнена на очень высоком экспериментальном уровне с использованием уникальных методов исследования и привлечением современной исследовательской инфраструктуры. Достоверность полученных результатов не вызывает сомнений, сделанные выводы подтверждают защищаемые положения.

Работа полностью 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., а ее автор, Храмов Евгений Владимирович, заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.04 – физическая химия.

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки
Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН
Ведущий научный сотрудник, доктор физико-математических наук

Шмаков Александр Николаевич

29 мая 2018 г.

Подпись А.Н. Шмакова заверяю:

Ученый секретарь ИК СО РАН,
доктор химических наук, профессор РАН



Д.В.Козлов

Почтовый адрес: пр. Академика Лаврентьева 5, Новосибирск, Россия, 630090, e-mail: bic@catalysis.ru
Телефон: +7 (383) 330 80 56

Председателю
Диссертационного совета
Д 002. 021. 02
академику В.М.Новоторцеву

Я, Шмаков Александр Николаевич, согласен выступить официальным оппонентом по диссертации Храмова Евгения Владимировича на тему: «ФОРМИРОВАНИЕ КАТАЛИТИЧЕСКИ АКТИВНЫХ НАНОСПЛАВОВ И ИНТЕРМЕТАЛЛИДОВ ИЗ ГЕТЕРОМЕТАЛЛИЧЕСКИХ КОМПЛЕКСОВ ПАЛЛАДИЯ» на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.04 – физическая химия.

Согласен на включение моих персональных данных в аттестационное дело и их дальнейшую автоматизированную обработку.

Совместных публикаций по теме диссертации с соискателем не имею.

Сведения об официальном оппоненте

Фамилия, имя, отчество (последнее – при наличии) официального оппонента	Шмаков Александр Николаевич
ученая степень, обладателем которой является официальный оппонент, и наименования отрасли науки, научных специальностей, по которым им защищена диссертация	Доктор физико-математических наук 02.00.04 – физическая химия
полное наименование организации, являющейся основным местом работы официального оппонента на момент представления им отзыва в диссертационный совет, и занимаемая им в этой организации должность (в случае осуществления официальным оппонентом трудовой деятельности)	Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт катализа им. Г. К. Борескова Сибирского отделения Российской Академии наук, ведущий научный сотрудник

Подпись

А.Н.Шмаков

12 апреля 2018 г.

Подпись Шмакова А.Н. заверяю:
Ученый секретарь ИК СО РАН,
д.х.н., проф. РАН



Д.В. Козлов

**Список основных публикаций официального оппонента по теме диссертации в
рецензируемых научных изданиях за последние 5 лет**

1. Evangelisti C., Guidotti M., Tiozzo C., Psaro R., Maksimchuk N.V., Ivanchikova I.D., Shmakov A.N., Kholdeeva O.A. Titanium-Silica Catalyst Derived from Defined Metallic Titanium Cluster Precursor: Synthesis and Catalytic Properties in Selective Oxidations. // *Inorganica Chimica Acta*. – 2018. – V.470. – P.393-401. DOI: 10.1016/j.ica.2017.06.059. Impact Factor: 2.002
2. Arkatova L.A., Kasatsky N.G., Maximov Y.M., Pakhnutov O.V., Shmakov A.N. Intermetallides as the Catalysts for Carbon Dioxide Reforming of Methane. // *Catalysis Today*. – 2018. – V.299. – P.303-316. DOI: 10.1016/j.cattod.2017.09.021. Impact Factor: 4.636
3. Maksimchuk N.V., Ivanchikova I.D., Zalomaeva O.V., Chesalov Y.A., Shmakov A.N., Zaikovskii V.I., Kholdeeva O.A. Tungsten-Based Mesoporous Silicates W-MMM-E as Heterogeneous Catalysts for Liquid-Phase Oxidations with Aqueous H₂O₂. // *Catalysts*. – 2018. – V.8. – N 3. 95 :1-20. DOI: 10.3390/catal8030095. Impact Factor: 3.082
4. Sadykov V.A., Pikalova E.Y., Kolchugin A.A., Fetisov A.V., Sadovskaya E.M., Filonova E.A., Ereemeev N.F., Goncharov V.B., Krasnov A.V., Skriabin P.I., Shmakov A.N., Vinokurov Z.S., Ishchenko A.V., Pikalov S.M. Transport Properties of Ca-Doped Ln₂NiO₄ for Intermediate Temperature Solid Oxide Fuel Cells Cathodes and Catalytic Membranes for Hydrogen Production. // *International Journal of Hydrogen Energy*. – 2018. Available Online. DOI: 10.1016/j.ijhydene.2018.03.039. Impact Factor: 3.582
5. Saraev A.A., Vinokurov Z.S., Kaichev V.V., Shmakov A.N. and Bukhtiyarov V.I. The origin of self-sustained reaction-rate oscillations in the oxidation of methane over nickel: an *operando* XRD and mass spectrometry study. // *Catalysis Science and Technology*. – 2017. – V.7. – P.1646–1649. DOI: 10.1039/C6CY02673G. Impact factor: 5.773
6. Sadykov V.A., Ereemeev N.F., Vinokurov Z.S., Shmakov A.N., Kriventsov V.V., Lukashevich A.I., Krasnov A.V., Ishchenko A.V. Structural Studies of Pr Nickelate-Cobaltite – Y-Doped Ceria Nanocomposite. // *Journal of Ceramic Science and Technology*. – 2017. – V.8 – P.129–140. DOI: 10.4416/JCST2016-00099. Impact Factor: 1.220
7. Chesnokov V.V., Podyacheva O.Yu., Shmakov A.N., Kibis L.S., Boronin A.I., Ismagilov Z.R. Comparison of Growth Mechanisms of Undoped and Nitrogen-Doped Carbon Nanofibers on Nickel-Containing Catalysts. // *Cuihua Xuebao/Chinese Journal of Catalysis*. – 2016. – V. 37. – N 1. – P. 169-176. DOI: 10.1016/S1872-2067(15)60982-2. Impact Factor: 2.628
8. Khassin A.A., Simentsova I.I., Shmakov A.N., Shtertser N.V., Bulavchenko O.A., Cherepanova S.V. Effect of Nitric Oxide on the Formation of Cobalt-Aluminum Oxide Structure from Layered Double Hydroxide and Its Further Transformation During Reductive Activation. // *Applied Catalysis A: General*. – 2016. – V. 514. – P. 114-125. DOI: 10.1016/j.apcata.2016.01.012. Impact Factor: 4.012
9. Litasov K.D., Rashchenko S.V., Shmakov A.N., Palyanov Yu.N., Sokol A.G. Thermal expansion of iron carbides, Fe₇C₃ and Fe₃C, at 297-911 K determined by in situ X-ray diffraction. // *Journal of Alloys and Compounds*. – 2015. – V.628. – P.102-106. DOI: 10.1016/j.jallcom.2014.12.138. Impact Factor: 2.716
10. Ivanchikova I.D., Lee J.S., Maksimchuk N.V., Shmakov A.N., Chesalov Yu.A., Ayupov A.B., Hwang Y.K., Jun Ch.-H., Chang J.-S., Kholdeeva O.A. Highly Selective H₂O₂-Based Oxidation of Alkylphenols to p-Benzoquinones Over MIL-125 Metal-Organic Frameworks. // *European Journal of Inorganic Chemistry*. – 2014. – V.2014. – Iss.1. – P.132-139. DOI: 10.1002/ejic.201301098. Impact Factor: 2.942
11. Ivanchikova I.D., Kovalev M.K., Mel'gunov M.S., Shmakov A.N., Kholdeeva O.A. User-friendly synthesis of highly selective and recyclable mesoporous titanium-silicate catalysts for the clean production of substituted p-benzoquinones. // *Catalysis Science & Technology*. – 2014. – V.4. – Iss.1. – P.200-207. DOI: 10.1039/c3cy00615h. Impact Factor: 5.426
12. Oshchepkov A.G., Simonov A.N., Simonov P.A., Shmakov A.N., Rudina N.A., Ishchenko A.V., Cherstiouk O.V., Parmon V.N. Interrelation between catalytic activity for oxygen electroreduction and structure of supported platinum. // *Journal of Electroanalytical Chemistry*. – 2014. – V.729. – P.34-42. DOI: 10.1016/j.jelechem.2014.07.006. Impact Factor: 2.790
13. Шмаков А.Н., Подъячева О.Ю. Комплексная диагностика структуры сложно-оксидных материалов и металлических катализаторов рентгенодифракционными методами на синхротронном излучении. // *Журнал структурной химии*. – 2014. – Т.55. – №4. – С. 826-834.