

УТВЕРЖДАЮ:

Проректор по научной и исследовательской  
деятельности ФГАОУ ВО  
«Южный федеральный университет»,  
доктор химических наук, доцент  
А.В. Метелица  
\_\_\_\_\_» мая 2018 г.



## ОТЗЫВ

ведущей организации федерального государственного автономного образовательного учреждения высшего образования «Южный федеральный университет» о диссертационной работе Храмова Евгения Владимировича **«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

### Актуальность темы диссертации

В настоящее время большой интерес вызывает разработка методов направленного синтеза гетероядерных металлических нанокластеров. Физические и химические свойства нанодисперсных систем значительно отличаются от макрокристаллических соединений того же состава, что позволяет эффективно использовать функциональные материалы нанокристаллической полиметаллической природы в электронике, энергетике, промышленности, строительстве и т.п.

Один из путей обеспечения одновременной агрегации атомов различных металлов в процессе синтеза полиметаллических наночастиц – использование одномолекулярного предшественника (англ. single-source precursor, SSP), который одновременно содержал бы все металлы в заданной стехиометрии. Для того чтобы использовать одномолекулярные предшественники в промышленной технологии, необходимо не только разработать направленный синтез комплексов требуемой стехиометрии, но выяснить условия и механизмы восстановления металлов из синтезированных комплексов.

На станции «Структурное Материаловедение» Курчатовского источника синхротронного излучения существуют все условия для диагностики процессов разложения потенциальных предшественников металлических наночастиц. Сочетание методов рентгеновской дифракции и XAFS-спектроскопии, чувствительных, соответственно, к дальнему и ближнему структурному порядку, с режимом *in situ*, позволяет управлять состоянием образца, добиваясь восстановления обоих металлов. Таким образом, можно осуществить поиск условий формирования наночастиц требуемого в производстве функциональных материалов состава и морфологии

### **Структура и содержание работы**

Во **Введении** приводится обоснование темы диссертационной работы, поставлены цели и задачи, освещается научная новизна и практическая значимость выполненных исследований, охарактеризован личный вклад автора.

**Глава I** – обзор литературы, посвящена анализу публикаций по теме диссертационной работы и состоит из трех разделов. В первом разделе описан подход к синтезу гетерометаллических карбоксилатных комплексов палладия(II) из ацетата палладия  $Pd_3(\mu-OOCMe)_6$ , взаимодействующего с карбоксилатами других металлов. Обозреваются опубликованные данные по биметаллическим соединениям, полученным с применением данного подхода, приводятся условия синтеза этих соединений и их структурные формулы. Во втором разделе описан метод одномолекулярных предшественников - подход к получению гетерометаллических наноразмерных частиц, при котором формирование частиц происходит в результате разложения в мягких условиях соединения-предшественника, уже содержащего в своем составе все необходимые элементы. Приводятся литературные данные по термолизу палладийсодержащих биметаллических карбоксилатных комплексов в различных средах и на различных носителях, в частности, условия восстановления металлов и образования биметаллических фаз. В третьем разделе приводится обзор опубликованных данных по каталитическим свойствам палладийсодержащих биметаллических частиц. Описаны важнейшие случаи применения биметаллических палладийсодержащих катализаторов, их преимущества по сравнению с монометаллическими аналогами (повышенная селективность, возможность осуществления многостадийных реакций с использованием одного катализатора) и, в ряде случаев, преимущества катализаторов, синтезированных из биметаллических комплексов, по сравнению с аналогами, полученными раздельным нанесением предшественников. Приводятся основные сведения о методе спектроскопии XAFS и

методические замечания о совместных измерениях рентгеновской спектроскопии поглощения и рентгеновской дифракции в режиме *in situ*.

**Глава II** – экспериментальная часть, содержит подробное описание оборудования экспериментальной станции «Структурное Материаловедение» (СТМ) Курчатовского источника синхротронного излучения, где были выполнены измерения. Изложен подход к совместному анализу данных EXAFS на краях поглощения двух различных металлов для биметаллических фаз, позволяющий по определяемым из EXAFS-спектров координационным числам судить о характере упорядочения атомов и их распределении внутри частиц. Также описана методика приготовления образцов для измерений в режиме *in situ* с учетом необходимости поочередного измерения EXAFS на краях поглощения двух элементов.

**Глава III** – обсуждение результатов, разбита на разделы, каждый из которых содержит подробное изложение результатов для одной биметаллической системы. В конце каждого раздела приводится температурная карта структурных превращений, происходящих в процессе термолиза комплекса. Система Pd-Zn охарактеризована наиболее подробно. Показаны преимущества палладий-цинкового ацетатного комплекса как предшественника для биметаллических наночастиц PdZn по сравнению механической смесью ацетатов палладия и цинка – возможность получать частицы с меньшим размером ОКР и полный переход палладия в состав биметаллической фазы, которая в зависимости от температуры обработки представляет собой твердый раствор на основе кубической гранецентрированной кристаллической решетки Pd, либо интерметаллид PdZn с тетрагональной решеткой. Для системы Pd-Ag впервые показано, что при комнатной температуре в восстановительной среде комплекс разлагается с восстановлением обоих металлов, которые сегрегируют в отдельные кристаллические фазы. Формирование биметаллической фазы происходит при дальнейшем нагревании в результате перекристаллизации частиц Pd в твердый раствор замещения. Для системы Pd-Pt показано, что частицы твердого раствора, формирующиеся при разложении биметаллического комплекса в инертной среде, имеют структурный мотив «ядро-оболочка», где ядро представляет собой твердый раствор, богатый Pt, оболочка же состоит почти исключительно из Pd. В случае системы Pd-Yb формирования биметаллической фазы добиться не удалось – при нагревании в восстановительной среде происходит разложение комплекса на металлический Pd и Yb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. В системе Pd-Eu наблюдается необычный эффект - обратимый переход  $\text{Eu}^{3+} \rightleftharpoons \text{Eu}^{2+}$  при термическом разложении в восстановительной атмосфере H<sub>2</sub>/He гетерометаллического комплекса Pd<sub>2</sub>Eu<sub>2</sub>(μ,η<sup>2</sup>-OOCMe)<sub>2</sub>(μ-OOCMe)<sub>8</sub>(THF)<sub>2</sub> в диапазоне температур 200–300°C,

обусловленный каталитическим действием промежуточно образующегося гидрида палладия. В соответствующем разделе приводятся возможные механизмы восстановления и обратного окисления европия, и охарактеризована неизвестная ранее кристаллическая фаза, содержащая  $\text{Eu}^{2+}$ .

В заключении показана единая схема последовательностей структурных превращений для всех исследованных систем. Для систем, из которых удалось получить биметаллические частицы, приведены примеры их практического применения в качестве катализаторов, и сделан вывод о возможности использования соответствующих биметаллических ацетатных комплексов для получения каталитически активных наночастиц.

**Достоверность результатов исследований**, проведённых соискателем, основывается на следующих положениях:

- В работе использованы общепризнанные и современные экспериментальные методики и сертифицированное оборудование. Корректность работы оборудования, процедур сбора и обработки экспериментальных данных контролировалась на всех этапах путем проведения измерений для реперных образцов с точно известной структурой.
- Выводы о последовательностях структурных превращений сделаны на основе данных двух независимых методов - рентгеновской дифракции и рентгеновской спектроскопии поглощения. Данные обоих методов, полученные на одних и тех же образцах, взаимно дополняют и подтверждают друг друга.
- Приведенные в работе стадийные схемы последовательностей структурных превращений для систем Pd-Zn и Pd-Eu в случае биметаллических комплексов подтверждаются измерениями на нескольких независимо обработанных в одинаковых условиях образцах, а в случае монометаллических ацетатов – согласуются с литературными данными.

**По тексту работы возникает ряд вопросов и замечаний:**

1. Не показаны в явном виде уравнения химических реакций, протекающих в исследуемых образцах. Приведенные в работе схемы характеризуют лишь превращения металлосодержащих продуктов разложения комплексов. В частности, отсутствует контроль состава газовой смеси на выходе камеры образца, несмотря на то, что газообразные продукты разложения комплексов могут оказывать влияние на ход реакций, протекающих в образце как сами по себе, так и взаимодействуя с подаваемым водородом. Данные ТГА-ДСК, приведенные для ряда систем (Pd-Pt, Pd-Eu), вносят ясность в данный вопрос лишь частично, поскольку получены при разложении комплексов в инертной среде.
2. Оставлена без рассмотрения зависимость хода процессов разложения комплексов от состава газовой смеси, в которой производили разложение. В

частности, отсутствует сопоставление хода процессов разложения комплексов в инертной и восстановительной средах (за исключением системы Pd-Eu, для которой этот вопрос частично освещен). Выбор состава газовой смеси ( $\text{He}+5\%\text{H}_2$ ), использованной для большинства систем, не объяснен. Также не ясно, почему, в отличие от других комплексов, разложение двойного ацетата палладия-платины проводили в инертной, а не восстановительной среде.

3. Во введении и экспериментальной части автор широко использует понятие «морфология» применительно к продуктам разложения комплексов, в то время как единственное задействованное в работе средство контроля морфологии – анализ уширений брэгговских пиков – дает лишь информацию о размере области когерентного рассеяния кристаллических фаз. Определение реальных размеров и формы металлических частиц, например, средствами просвечивающей электронной микроскопии, в работе отсутствует.
4. В автореферате не приведены в явном виде структурные формулы разлагаемых комплексов.
5. Имеется большое количество недочетов при оформлении диссертации. Например, а) так как при нумерации рис. первая цифра указывает номер главы, непонятно почему рис.2.1 попал в главу 1 (стр.37), кроме того этот рис. оторван от своей подписи (стр.36);  
б) формулы по тексту диссертации не имеют нумерации;  
в) некоторые обозначения не понятны и не объясняются в тексте ( $\text{Pd-O}_{21-1}$ ,  $\text{Pd-O}_{11-2}$  в табл.2 стр.60);  
г) обозначение положения пиков в МФТ лучше обозначать как  $r$  (без учета фазовой поправки), чтобы не путать с  $R$  (радиусом корд. сферы, найденным из подгонки) - стр.65 и т. д., а также подписи к рис. МФТ;  
д) Точность определения  $\sigma^2$  и  $R$  (табл. 6, стр. 76, табл. 8, стр. 79, табл. 13 стр. 91, табл. 14 стр. 92) вряд ли определяется таким количеством значащих цифр после запятой.

### Заключение

Приведенные выше замечания не отражаются на общей положительной оценке диссертации, т. к. автором решены все поставленные в работе задачи. Диссертация представляет собой законченную научно-исследовательскую работу, к достоинствам которой следует отнести:

- Большой объем выполненных экспериментальных исследований. Автору удалось установить последовательности химических, структурных и фазовых превращений металлосодержащих продуктов термолиза ацетатных комплексов палладия(II) с платиной(II), цинком(II), серебром(I), европием(III) и иттербием(III) в диапазоне температур 20-500°C и сделать

вывод о возможности использования данных комплексов в качестве предшественников гетерогенных катализаторов.

- Возможность использования предложенной и опробованной в работе методики совместных измерений рентгеновской дифракции и EXAFS в сочетании с режимом *in situ* для исследования других аналогичных систем. Результаты работы можно рекомендовать к использованию при разработке промышленных методов получения биметаллических наноструктурированных катализаторов.

Основные результаты диссертационной работы изложены в 5 статьях в журналах, рекомендованных ВАК РФ, и 6 тезисах конференционных докладов. Автореферат и опубликованные труды достаточно полно отражают выносимые на защиту положения. Текст автореферата Храмова Е. В. соответствует содержанию диссертации.

Таким образом, работа Е.В. Храмова на тему «Формирование каталитически активных наносплавов и интерметаллидов из гетерометаллических комплексов палладия» соответствует критериям п. 9 «Положения о присуждении ученых степеней», утвержденного Постановлением Правительства РФ от 24 сентября 2013 г. № 842, предъявляемым к кандидатским диссертациям. Диссертант, Храмов Евгений Владимирович, заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.04 – физическая химия.

Отзыв подготовлен доктором химических наук (специальность 02.00.04 – физическая химия), доцентом, заведующим кафедрой физической и коллоидной химии химического факультета Южного федерального университета Щербаковым Игорем Николаевичем (344090, г. Ростов-на-Дону, ул. Зорге, 7, тел. +7(863)2975151, e-mail chimfak@sfnu.ru).

Отзыв обсужден и утвержден на заседании кафедры физической и коллоидной химии им. проф. В.А. Когана химического факультета Южного федерального университета 17 мая 2018, протокол № 6.

Заведующий кафедрой физической и коллоидной химии им. проф. В. А. Когана химического факультета Южного федерального университета доктор химических наук, доцент

Игорь Николаевич Щербаков



ЗАВЕРЯЮ:

Ведущий специалист по работе с персоналом

6

« 18 » 05 20 18 г.

## СВЕДЕНИЯ

### о ведущей организации

по защите диссертационной работы Храмова Евгения Владимировича «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

Полное наименование организации в соответствии с уставом	Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Южный федеральный университет»
Сокращенное наименование организации в соответствии с уставом	Южный федеральный университет, ФГАОУ ВО «ЮФУ», ЮФУ
Полное наименование кафедры	кафедра физической и коллоидной химии им. профессора В. А. Когана
Почтовый индекс, адрес организации	344006, г. Ростов-на-Дону, ул. Большая Садовая, 105/42
Веб-сайт	<a href="http://www.sfedu.ru/">http://www.sfedu.ru/</a>
Телефон	8(863) 305-19-90
Адрес электронной почты	<a href="mailto:info@sfedu.ru">info@sfedu.ru</a>

Список основных публикаций работников ведущей организации по теме диссертаций в рецензируемых научных изданиях за последние 5 лет (не более 15 публикаций)

1. Tsaturyan, A., Machida, Y., Akitsu, T., Gozhikova, I., Shcherbakov, I. Binaphthyl-containing Schiff base complexes with carboxyl groups for dye sensitized solar cell: An experimental and theoretical study (2018) *Journal of Molecular Structure*, 1162, pp. 54-62.
2. Vlasenko, V.G., Popov, L.D., Shcherbakov, I.N., Lukov, V.V., Levchenkov, S.I., Pankov, I.V., Zubavichus, Y.V., Trigub, A.L. Local atomic structure of mono- and binuclear metal complexes based on 3-formylpyrone and 3-formylcoumarin bis-azomethines (2017) *Journal of Structural Chemistry*, 58 (6), pp. 1226-1235.
3. Shcherbakov, I.N., Popov, L.D., Levchenkov, S.I., Vlasenko, V.G., Aleksandrov, G.G., Tupolova, Y.P., Lukov, V.V. Switching of the exchange interaction character in the binuclear copper(II) complexes based on the hetaryl derivatives of 1,3-diaminopropanol-2 (2017) *Russian Journal of Coordination Chemistry/Koordinatsionnaya Khimiya*, 43 (11), pp. 727-735.
4. Pankov, I.V., Shcherbakov, I.N., Tkachev, V.V., Levchenkov, S.I., Popov, L.D., Lukov, V.V., Aldoshin, S.M., Kogan, V.A. The magnetic exchange interaction in bi- and tetranuclear copper(II) complexes with the bis-azomethine of 1,3-diaminopropanol-2 and 4-hydroxy-3-formylcoumarin with an azide exogenous bridge (2017) *Polyhedron*, 135, pp. 237-246.
5. Romanović, M.Č., Čobeljić, B.R., Pevec, A., Turel, I., Spasojević, V., Tsaturyan, A.A., Shcherbakov, I.N., Anđelković, K.K., Milenković, M., Radanović, D., Milenković, M.R. Synthesis, crystal structure, magnetic properties and DFT study of dinuclear Ni(II) complex with the condensation product of 2-quinolinecarboxaldehyde and Girard's T reagent (2017) *Polyhedron*, 128, pp. 30-37.
6. Popov, L.D., Levchenkov, S.I., Shcherbakov, I.N., Aleksandrov, G.G., Raspopova, E.A., Tupolova, Y.P., Lukov, V.V. Tetranuclear copper(II) complex with the  $\mu_4$ -1,6-hexadecarboxylate

- linker: crystal structure and magnetic properties (2017) Russian Journal of Coordination Chemistry/Koordinatsionnaya Khimiya, 43 (9), pp. 559-564.
7. Milenković, M., Shcherbakov, I.N., Popov, L.D., Levchenkov, S.I., Borodkin, S.A., Alexandrov, G.G. Synthesis, characterization and crystal structures of Ni(II) and Cu(I) complexes with the condensation product of 2-(diphenylphosphino)benzaldehyde and 1-hydrazinophthalazine (2017) Polyhedron, 121, pp. 278-284.
  8. Brađan, G., Pevec, A., Turel, I., Shcherbakov, I.N., Milenković, M., Radanović, D., Čobeljić, B., Anđelković, K. Synthesis, characterization, DFT calculations and antimicrobial activity of pentagonal-bipyramidal Zn(II) and Cd(II) complexes with 2,6-diacetylpyridine-bis(trimethylammoniumacetohydrazone) (2016) Journal of Coordination Chemistry, 69 (18), pp. 2754-2765.
  9. Popov, L.D., Levchenkov, S.I., Shcherbakov, I.N., Suponitskii, K.Y., Lukov, V.V., Kogan, V.A. Crystal structures of the polymer copper(II) complexes with acylhydrazones of bromosalicylaldehyde derivatives (2016) Russian Journal of Coordination Chemistry/Koordinatsionnaya Khimiya, 42 (3), pp. 151-156.
  10. Alston, J.R., Banks, D.J., McNeill, C.X., Mitchell, J.B., Popov, L.D., Shcherbakov, I.N., Poler, J.C. Adsorption studies of divalent, dinuclear coordination complexes as molecular spacers on SWCNTs (2015) Physical Chemistry Chemical Physics, 17 (44), pp. 29566-29573.
  11. Morozov, A.N., Popov, L.D., Raspopova, E.A., Levchenkov, S.I., Shcherbakov, I.N., Samorodnyaya, D.S., Kogan, V.A. Biacetyl monooxime ferrocenoylhydrazone and its complexing properties (2015) Russian Journal of General Chemistry, 85 (12), pp. 2759-2764.
  12. Popov, L.D., Morozov, A.N., Raspopova, E.A., Levchenkov, S.I., Shcherbakov, I.N., Burlov, A.S., Aleksandrov, G.G., Kogan, V.A. Ferrocenoylhydrazone of 2-N-tosylaminobenzaldehyde: Structure, properties, and complexing ability (2015) Russian Journal of General Chemistry, 85 (1), pp. 126-134.
  13. Levchenkov, S.I., Popov, L.D., Beloborodov, S.S., Shcherbakov, I.N., Aleksandrov, G.G., Tupolova, Y.P., Lukov, V.V., Kogan, V.A. Binuclear dysprosium(III) complex with 2,6-diformyl-4-tert-butylphenol bisphthalazinylhydrazone: Crystal structure and magnetic properties (2015) Russian Journal of Coordination Chemistry/Koordinatsionnaya Khimiya, 41 (12), pp. 823-828.
  14. Shcherbakov, I.N., Ivanova, T.M., Kiskin, M.A., Kolotilov, S.V., Novotortsev, V.M., Eremenko, I.L., Kogan, V.A. Computational study of exchange coupling in homo- and heterometallic oxo- and carboxylato bridged trinuclear complexes with triangular  $\{Fe^{III}_2M(\mu_3-O)\}$  ( $M = Fe^{III}, Ni^{II}, Co^{II}$ ) core (2014) Inorganica Chimica Acta, 421, pp. 507-512.
  15. Beloborodov, S.S., Levchenkov, S.I., Popov, L.D., Lukov, V.V., Shcherbakov, I.N., Alexandrov, G.G., Kogan, V.A. Crystal structure and magnetic properties of binuclear  $Dy^{III}$  complexes with 4-substituted 2,6-diformylphenol bis(acylhydrazones) (2014) Mendeleev Communications, 24 (4), pp. 219-221.

Верно

Заведующий кафедрой физической и коллоидной химии им. профессора В. А. Когана ЮФУ, д. хим. наук

И.Н. Щербаков

Главный ученый секретарь

О. С. Мирошниченко

«4» мая 2018 г.

