

**УТВЕРЖДАЮ**

Заместитель директора  
по научной работе  
НИЦ «Курчатовский институт»  
А.В. Королев



2018 г.

## **ЗАКЛЮЧЕНИЕ**

**Федерального государственного бюджетного учреждения  
«Национальный исследовательский центр «Курчатовский институт»**  
по материалам диссертации на соискание ученой степени кандидата химических наук, специальность 02.00.04 «Физическая химия» (химические науки)

Диссертационная работа Храмова Е.В. «Формирование каталитически активных наносплавов и интерметаллидов из гетерометаллических комплексов палладия» выполнена в Курчатовском комплексе НБИКС-технологий (ККНБИКС-Т) с использованием Курчатовского источника синхротронного излучения. В период подготовки диссертации соискатель Храмов Евгений Владимирович работал в должностях: лаборанта-исследователя в лаборатории синхротронно-нейтронных исследований Курчатовского комплекса синхротронно-нейтронных исследований (ККСНИ) НИЦ «Курчатовский институт», инженера-исследователя лаборатории структурных исследований некристаллических материалов ККНИБКС-Т НИЦ «Курчатовский институт».

Научный руководитель – доктор физико-математических наук Зубавичус Ян Витаутасович, ведущий научный сотрудник Курчатовского комплекса синхротронно-нейтронных исследований НИЦ «Курчатовский институт».

В 2012 г. Храмов Е.В. окончил магистратуру Московского физико-технического института (государственный университет) по специальности 03.03.01 - прикладные математика и физика. С 2009 года работал на станции «Структурное материаловедение» (СТМ) Курчатовского источника синхротронного излучения, сначала в качестве прикомандированного студента, далее в должностях инженера-исследователя и лаборанта-исследователя. Экспериментальные данные, полученные Храмовым Е.В. на станции СТМ, лежат в основе диплома бакалавра и магистерской диссертации МФТИ.

Храмов Е.В. обучался в аспирантуре НИЦ «Курчатовский институт» в период с 10.08.2012 по 09.08.2016 по направлению подготовки «Физика и астрономия», по специальности 01.04.07 - Физика конденсированного состояния и сдал все кандидатские экзамены с оценкой «отлично». Позднее, 05.04.2017, Храмов Е.В. дополнительно сдал кандидатский экзамен по специальности 02.00.04 – Физическая химия, также с оценкой «отлично», на кафедре неорганической химии факультета физико-математических и естественных наук Российского университета дружбы народов (приказ о прикреплении №490/а от 04.04.2016 г.).

В настоящее время Храмов Е.В. работает в должности лаборанта-исследователя в лаборатории синхротронно-нейтронных исследований Курчатовского комплекса синхротронно-нейтронных исследований (ККСНИ) НИЦ «Курчатовский институт».

Доклад Храмова Е.В. по диссертационной работе «Формирование каталитически активных наносплавов и интерметаллидов из гетерометаллических комплексов палладия» был заслушан и обсужден 05 июня 2017 на тематическом семинаре Курчатовского комплекса синхротронно-нейтронных исследований. На все заданные вопросы Храмов Е.В. дал ясные и исчерпывающие ответы. Подводя итог обсуждения работы, руководитель ККСНИ д.ф.-м.н. А.Е. Благов резюмировал, что уровень представленной работы соответствует кандидатской диссертации, и отвечает требованиям Положения о присуждении ученых степеней, предъявляемым к кандидатским диссертациям.

#### **ПО ИТОГАМ ОБСУЖДЕНИЯ ПРИНЯТО СЛЕДУЮЩЕЕ ЗАКЛЮЧЕНИЕ:**

Работа посвящена исследованию процессов разложения биметаллических ацетатных комплексов палладия, перспективных в качестве предшественников каталитически активных наноматериалов. Работа проводилась в НИЦ «Курчатовский институт». Основные результаты были получены в период с 2009-го по 2017-й годы.

#### **Актуальность темы:**

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 промышленном синтезе, 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.

#### **Цели и задачи работы:**

Цель работы - получение новой информации о механизмах термического и окислительно-восстановительного разложения палладий- и платиносодержащих комплексов, перспективных для получения каталитически активных моно- и биметаллических наночастиц, с использованием методов XAFS-спектроскопии и рентгеновской дифракции на синхротронном излучении в сочетании с режимом *in situ*. Основными задачами, решаемыми в работе, являются:

- Изучение возможностей и условий получения палладийсодержащих гетерометаллических наночастиц исходя из моно- и биметаллических ацетатных комплексов палладия и платины путем термических и редокс-превращений в инертной и восстановительной средах.
- Изучение способов управления морфологией металлических частиц путем изменения условий обработки при их формировании.
- Определение для всех исследованных систем стадийных последовательностей структурных превращений металлсодержащих комплексов и наночастиц.

#### **Научная новизна работы:**

- Впервые исследованы процессы разложения ряда биметаллических (Pd-Zn, Pd-Ag, Pd-Eu) ацетатных комплексов в режиме *in situ*. Для каждого из комплексов установлена последовательность структурных превращений металлосодержащих продуктов разложения.

- Показана возможность получения биметаллических наночастиц из ацетатных комплексов Pd-Zn, Pd-Pt и Pd-Ag.
- Обнаружена в результате исследования процесса разложения ацетата палладия-европия неизвестная ранее фаза предполагаемого состава  $\text{Eu}(\text{OAc})_2$ , изоструктурная безводному ацетату стронция

#### **Практическая значимость:**

- Оптимизированная для исследования процессов разложения металлосодержащих комплексов методика совместного применения методов EXAFS и XRD в режиме *in situ* может быть применена к другим аналогичным системам.
- Установленные оптимальные условия разложения комплекса Pd-Zn могут быть использованы в производстве катализаторов на основе наночастиц PdZn, перспективных для применения в нефтехимии и по сравнению с монометаллическими катализаторами на основе Pd имеющих более высокую селективность при меньшей стоимости.

#### **Ценность научных работ соискателя**

Ценность научных работ соискателя заключается в развитии подхода к целенаправленному получению функциональных материалов с заданными свойствами, в частности, перспективных к применению в нефтехимии катализаторов на основе биметаллических наночастиц. Научные работы соискателя подтверждают возможность получения наночастиц PdZn,  $\text{Pd}_x\text{Pt}_{1-x}$  и  $\text{Pd}_x\text{Ag}_{1-x}$  из биметаллических ацетатных комплексов и, в случае системы Pd-Zn, устанавливают зависимость структуры и морфологии наночастиц от температуры обработки комплекса-предшественника, что необходимо для дальнейшего применения данного подхода к синтезу реальных каталитических систем.

#### **Личный вклад соискателя в получение изложенных результатов:**

- Соискатель непосредственно принимал участие во всех измерениях, планировании экспериментов и приготовлении образцов, обсуждении, интерпретации полученных данных и написании статей.
- Компьютерная обработка данных, изложенных в диссертации, выполнена соискателем самостоятельно в полном объеме.

#### **Апробация диссертации.**

Основные результаты диссертации были представлены в докладах на конференциях:

1. Велигжанин А.А., Мурзин В.Ю., Храмов Е.В., Чернышов А.А., Зубавичус Я.В. Синхротронный мониторинг формирования наночастиц Pd и Pd-Zn из молекулярных предшественников в режиме *in situ*. // II Конференция-школа для молодых ученых «Дифракционные методы исследования вещества: от

- молекул к кристаллам и наноматериалам» (Черноголовка, 28 июня - 2 июля, 2010): программа и тезисы докладов. – Черногловка, 2010. - С. 41.
2. Мурзин В.Ю., Храмов Е.В., Велигжанин А.А., Тригуб А.Л., Зубавичус Я.В., Варгафтик М.Н., Козицына Н.Ю., Цодиков М.В., Моисеев И.И. Синхротронный мониторинг восстановления гетеробиметаллического комплекса  $\text{Pd}^{\text{II}}(\text{OAc})_4\text{Zn}^{\text{II}}(\text{OH}_2)$  и его монометаллических аналогов методами XRD и EXAFS в режиме *in situ*. // XVIII Международная конференция по использованию синхротронного излучения СИ-2010 (Новосибирск, 19 – 22 июля, 2010): книга тезисов. – Новосибирск, 2010. - С. 104.
  3. Велигжанин А.А., Зубавичус Я.В., Мурзин В.Ю., Тригуб А.Л., Храмов Е.В., Чернышов А.А. Мониторинг формирования и модификации наночастиц Pd-Zn сплава при восстановлении двойного ацетата палладия-цинка методом синхротронной рентгеновской дифракции *in situ*. // VIII Курчатовская молодежная научная школа (Москва, 22-25 ноября, 2010): сборник аннотаций работ. – Москва, 2010. - С. 142.
  4. Храмов Е.В., Мурзин В.Ю., Велигжанин А.А., Белякова О.А., Зубавичус Я.В., Чернышов А.А., Васильев А.Л. Формирование сфалеритоподобной модификации ZnO при окислении наночастиц сплава PdZn. // VIII Национальная конференция «Рентгеновское, синхротронное излучения, нейтроны и электроны для исследования наносистем и материалов. Нано-Био-Инфо-Когнитивные технологии» (Москва, 14-18 ноября, 2011): тезисы докладов. – Москва, 2010. - С. 360.
  5. Belyakova O.A., Khramov E.V., Murzin V.Yu., Veligzhanin A.A., Chernyshov A.A., Vargaftik M.N., Kozitsyna N.Yu., Zubavichus Y.V. Reductive decomposition of Pd(II)-Eu(III) acetate-bridged complex: an *in situ* X-ray synchrotron study. // International Symposium “Modern trends in organometallic chemistry and catalysis” (Moscow, June 3-7, 2013): Poster P11. – Moscow, 2013. - p. 83.

#### Достоверность и обоснованность результатов.

Достоверность и обоснованность 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 рентгеноабсорбционной спектроскопии. 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.

**Основные результаты работы отражены в публикациях:**

6. Велигжанин А.А., Зубавичус Я.В., Козицына Н.Ю., Мурзин В.Ю., Храмов Е.В., Чернышов А.А. Исследование формирования наночастиц PdZn при разложении ацетатных предшественников методами XRD и XAFS в режиме in-situ, // Поверхность. Рентгеновские синхротронные и нейтронные исследования - 2013. - №5. - С. 26-37.
7. Трофимова Н.Н., Велигжанин А.А., Мурзин В.Ю., Чернышов А.А., Храмов Е.В., Заблуда В.Н., Эдельман И.С., Словохотов Ю.Л., Зубавичус Я.В. Структурная диагностика функциональных наноматериалов с использованием рентгеновского синхротронного излучения. // Российские нанотехнологии – 2013. – Т. 8. - № 5-6. – С. 108-113.
8. Khramov E., Belyakova O., Murzin V., Veligzhanin A., Chernyshov A., Vargaftik M., Kozitsyna N., Zubavichus Y. Investigation into the palladium-europium acetate reductive decomposition with synchrotron radiation-based X-ray diffraction and X-ray absorption spectroscopy. // Zeitschrift fuer Anorganische und Allgemeine Chemie. - 2014. – V. 640. – No. 12-13 – pp. 2577-2582.
9. Kotolevich Y. S., Khramov E. V. , Mironenko O. O., Zubavichus Ya. V., Murzin V. Yu. , Frey D. I. , Metelev S. E., Shitova N. B. and Tsyrunnikov P. G. Supported Palladium Catalysts as Prepared by Surface Self-Propagating Thermal Synthesis. // International Journal of Self-Propagating High-Temperature Synthesis. - 2014. - V. 23 - No. 1 - pp. 9–17.

**Общая оценка работы.**

Диссертация Храмова Е.В. «Формирование каталитически активных наносплавов и интерметаллидов из гетерометаллических комплексов палладия» является законченной научно-исследовательской работой, которая соответствует паспорту специальности 02.00.04 – Физическая химия, в частности: п.1, «Экспериментальное определение и расчет параметров строения молекул и

пространственной структуры веществ»; п.2, «Экспериментальное определение термодинамических свойств веществ, расчет термодинамических функций простых и сложных систем, в том числе на основе методов статистической термодинамики, изучение термодинамики фазовых превращений и фазовых переходов», п.5, «Изучение физико-химических свойств систем при воздействии внешних полей, а также в экстремальных условиях высоких температур и давлений», п.7, «Макрокинетика, механизмы сложных химических процессов, физикохимическая гидродинамика, растворение и кристаллизация», п.11, «Физико-химические основы процессов химической технологии».

Диссертация Храмова Е.В. отвечает требованиям Положения о присуждении ученых степеней, (утвержденного Постановлением Правительства РФ от 24.09.2013 г. № 842), предъявляемым к диссертациям на соискание ученой степени кандидата химических наук.

Основные результаты исследований, выводы и рекомендации, изложенные в диссертации, могут быть использованы для целенаправленного синтеза палладийсодержащих биметаллических катализаторов, перспективных к применению в нефтехимии.

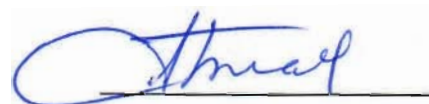
Диссертационная работа Храмова Е.В. «Формирование каталитически активных наносплавов и интерметаллидов из гетерометаллических комплексов палладия» рекомендуется к защите по специальности 02.00.04 – Физическая химия по химическим наукам.

Заключение принято на заседании тематического семинара Курчатовского комплекса синхротронно-нейтронных исследований.

Присутствовало на заседании — 24 чел.

Результаты голосования: «за» — 24 чел., «против» — 0 чел., воздержалось — 0 чел., протокол № 2 от «05» июня 2017 г.

**Благов Александр Евгеньевич,**  
д.ф.-м.н., руководитель ККСНИ,  
руководитель тематического семинара



**Дудина Наталия Сергеевна,**  
секретарь семинара



**Стремоухов Сергей Юрьевич,**  
к.ф.-м.н., главный ученый секретарь Центра

