

ОТЗЫВ

на автореферат диссертации 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 обусловлена значительным интересом к способам получения гетерометаллических нанокластеров как предшественников функциональных нанокomпозитных материалов широкого спектра применения, прежде всего, в качестве высокоэффективных катализаторов промышленных процессов, в электродах топливных элементов, а также в таких областях как микро- и наноэлектроника. Существующие в настоящее время способы получения таких наноматериалов не решают главной задачи – формирования фазы упорядоченной структуры требуемой стехиометрии за счет последовательной и синхронной агрегации атомов разных типов входящих в нее атомов. Решение этой задачи невозможно без детального знания механизмов трансформации соединений предшественников полиметаллической нанофазы.

В рамках данной диссертационной работы на основе возможностей станции «Структурное материаловедение» Курчатовского источника синхротронного излучения по диагностике процессов разложения предшественников гетерометаллических наночастиц в контролируемых газовых средах были изучены механизмы разложения полиметаллических комплексов на основе палладия и таких металлов, как Zn, Eu, Yb, Ag, Pt – перспективных предшественников для получения катализаторов.

Научная новизна выполненных исследований обусловлена полученными с использованием методов EXAFS и XRD, основанных на синхротронном излучении в режиме *in situ*, новыми данными, позволяющими уточнить механизмы и стадийность химических, структурных и фазовых превращений, происходящих при разложении биметаллических карбоксилатных комплексов Pd-Zn, Pd-Eu, Pd-Yb, Pd-Ag, Pd-Pt. Показано, что в зависимости от металла – «компаньона» палладия, последовательность и результат этих превращений носит разный характер: в случае палладия и иттербия формируются соответствующие оксидные фазы, для системы «палладий-платина» формируются наночастицы, представляющие собой твердый раствор со структурой, близкой к типу «ядро-оболочка», для серебра и цинка характерно полное восстановление с формированием в первом случае – твердого раствора, во втором – интерметаллида. Следует отметить обнаруженное автором весьма интересное явление – обратимый переход $\text{Eu}(3+) \leftrightarrow \text{Eu}(2+)$ при термическом разложении соответствующего карбоксилатного комплекса Pd-Eu в восстановительной атмосфере.

Практическая значимость выполненных автором исследований имеет два аспекта – методический, связанный с возможностью применения разработанных

автором методик совместного применения методов EXAFS и XRD, основанных на синхротронном излучении в режиме *in situ* для детального изучения аналогичных систем на основе других металлов. Второй аспект связан с применением уточненных автором данных по условиям термического разложения и природе образующихся фаз в синтезе соответствующих функциональных наноматериалов, прежде всего – высокоэффективных катализаторов.

При прочтении автореферата возник ряд вопросов и замечаний:

1. Каково было время выдерживания ацетатов палладия и цинка в восстановительной атмосфере? Какое время необходимо для полного формирования биметаллической фазы Pd-Zn из индивидуальных ацетатов металлов при $T = 500^\circ\text{C}$?

2. На стр. 11 автореферата, во втором абзаце сверху при обсуждении дифракционной картины образца Pd-Zn, полученного путем выдерживания в восстановительной атмосфере при температуре 350°C , автор ссылается на рис. 2а, однако соответствующая дифрактограмма на этом рисунке отсутствует.

3. При описании разложения ацетата палладия в разделе, посвященном палладий-цинковым системам, автор сообщает об образовании гидрида палладия состава $\text{PdH}_{0.7}$, при описании разложения биметаллического комплекса Pd-Ag - об образовании гидрида PdH_x . Об одном ли гидриде идет речь в обоих случаях? Там же, автор использует фразу «...в присутствии водорода Pd подвержен гидрированию...». Правильнее было бы сказать – «склонен к образованию гидрида».

4. На стр. 12 автореферата автор пишет о моделировании данных EXAFS «...снятых при 6К...». Чем было обусловлено использование такой низкой температуры, как ее достигали?

5. Чем можно объяснить одинаковую величину межатомных расстояний Pd-Pt и Pd-Pd в структуре биметаллических частиц, равную при этом межатомному расстоянию Pd-Pd в металлическом палладии? Ведь по данным РФА параметр решетки $\text{Pd}_x\text{Pt}_{1-x}$ увеличивается по сравнению с чистым палладием, соответственно, должно увеличиваться и межатомное расстояние Pd-Pt.

6. На стр. 17-19 автореферата показана возможность обратимого окисления-восстановления европия $\text{Eu}^{3+} \leftrightarrow \text{Eu}^{2+}$. Интересно, выяснял ли автор термодинамику восстановления оксида европия водородом при условии высокой дисперсности фазы оксида и возможности контакта с активированным палладием водородом?

Несмотря на высказанные замечания, достоверность и обоснованность результатов работы не вызывают сомнения. В целом считаем, что диссертация носит фундаментальный характер, является законченным научным исследованием, которое по своей актуальности, научной новизне, по объему и практической значимости результатов соответствует требованиям п. 9 Положения о присуждении ученых степеней, предъявляемым к диссертациям на соискание ученой степени кандидата наук, а ее автор – Храмов Евгений Владимирович – достоин

присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.04 – физическая химия.

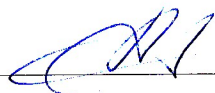
Отзыв составили

кандидат химических наук, заместитель директора по научной работе, заведующий лабораторией Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института проблем переработки углеводов Сибирского отделения Российской академии наук (ИППУ СО РАН)



Шляпин Дмитрий Андреевич

младший научный сотрудник Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института проблем переработки углеводов Сибирского отделения Российской академии наук (ИППУ СО РАН)



Глыздова Дарья Владимировна

Адрес: 644040, г. Омск, Нефтезаводская, д.54


Тел.: +7 (3812) 67 04 50, www. ihcp.ru, e-mail: dash@ihcp.ru

“У” мая 2018 г.

Подписи Шляпина Д. А. и Глыздовой Д. В.

Заверяю:

ученый секретарь Института
кандидат химических наук



Сайфулина Л. Ф.