

ЗАКЛЮЧЕНИЕ ДИССЕРТАЦИОННОГО СОВЕТА Д 002.021.02

на базе Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова Российской академии наук по диссертации на соискание ученой степени кандидата химических наук

аттестационное дело №__

Решение диссертационного совета от **14 июня 2018** г. Протокол № **16**.

О присуждении Храмову Евгению Владимировичу, гражданину Российской Федерации, ученой степени кандидата химических наук.

Диссертация «Формирование каталитически активных наносплавов и интерметаллидов из гетерометаллических комплексов палладия» по специальности 02.00.04 – физическая химия принята к защите 12 апреля 2018 г., протокол № 12 заседания диссертационного совета Д 002.021.02 на базе Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова Российской академии наук (ИОНХ РАН), Федеральное агентство научных организаций Российской Федерации (ФАНО) (119991, г. Москва, Ленинский проспект, д.31), приказ о создании диссертационного совета № 105/нк от 11 апреля 2012 года.

Соискатель Храмов Евгений Владимирович, 1988 года рождения, в 2012 г. 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.).

Диссертация выполнена в лаборатории синхротронно-нейтронных исследований Курчатовского комплекса синхротронно-нейтронных исследований (ККСНИ) НИЦ «Курчатовский институт».

Научный руководитель – доктор физико-математических наук (ранее – кандидат химических наук) Зубавичус Ян Витаутасович, ведущий научный сотрудник лаборатории синхротронно-нейтронных исследований Курчатовского комплекса синхротронно-нейтронных исследований (ККСНИ) НИЦ «Курчатовский институт».

Официальные оппоненты:

Джардималиева Гульжиан Искаковна, доктор химических наук, заведующий лабораторией металлополимеров Федерального государственного бюджетного учреждения науки Институт проблем химической физики РАН (г. Черноголовка),

Шмаков Александр Николаевич, доктор физико-математических наук, ведущий научный сотрудник лаборатории структурных методов исследования Федерального государственного бюджетного учреждения науки Институт катализа им. Г.К. Борескова Сибирского отделения РАН (г. Новосибирск)

дали положительные отзывы на диссертацию.

Ведущая организация - федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Южный Федеральный Университет» в своем положительном отзыве, составленном и подписанным заведующим кафедрой физической и коллоидной химии им. проф. В.А.Когана, доктором химических наук, доцентом, **Щербаковым Игорем Николаевичем** и утвержденным проректором по научной и исследовательской деятельности

ФГАОУ ВУ «Южный Федеральный Университет» д.х.н., доцентом А.В. Метелицей, указала, что диссертационная работа Храмова Евгения Владимировича по объему, качеству экспериментальной работы, научной и практической значимости полученных результатов и выводов, соответствует п. 9 и п. 14 «Положения о порядке присуждения ученых степеней» № 842 от 24.09.2013 и отвечает паспорту специальности 02.00.04 – физическая химия.

Выбор официальных оппонентов и ведущей организации обосновывается профилем их специальности, близкой к теме диссертации, наличием публикаций в рецензируемых научных изданиях по теме диссертации, а также возможностью дать объективную оценку всех аспектов диссертационной работы.

На автореферат поступило 8 положительных отзывов от следующих лиц и организаций:

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки «Институт катализа им Г.К. Борескова Сибирского отделения Российской академии наук» (ИК СО РАН) (научный сотрудник лаборатории исследования поверхности, к.х.н. Бухтияров Андрей Валерьевич) – без замечаний

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки «Институт проблем переработки углеводородов Сибирского отделения Российской академии наук» (ИППУ СО РАН) (старший научный сотрудник Лаборатории синтеза моторных топлив, к.х.н. Голинский Дмитрий Владимирович) – без замечаний

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Московский Государственный университет имени М.В. Ломоносова, химический факультет» (МГУ) (заведующая лаборатории кинетики и катализа, д.х.н., профессор Иванова Ирина Игоревна; младший научный сотрудник Коц Павел Александрович) – замечания: 1) о формировании рентгеноаморфных частиц Zn при восстановлении металлов из двойного ацетата палладия-цинка; 2) об отсутствии объяснения разного вида

кривых роста ОКР для палладий-цинковых систем; 3) о неточности выражения «режим термоудара»; 4) об утверждении, что Ag преобладает на поверхности биметаллических частиц Pd_xAg_{1-x} .

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки «Физико-технический институт Российской академии наук им. А.Ф. Иоффе» (ФТИ РАН им. А.Ф.Иоффе) (ведущий научный сотрудник лаборатории физики прочности, к.ф.-м.н. Мясникова Любовь Петровна, старший научный сотрудник центра физики наногетероструктур, к.ф.-м.н. Байдакова Марина Владимировна) – замечания: 1) об отсутствии единообразного оформления, 2) об отсутствии указания длины волны излучения на рентгенограммах 3) о краткости изложения данных по системе Pd-Yb.

Центр Нанонаук и Нанотехнологии Национального Автономного университета Мексики (CMyN UNAM) (научный сотрудник отделения нанокатализа Петрановский Виталий Павлович) – замечания: 1) об отсутствии в автореферате описания условий разложения образцов; 2) об отсутствии обозначения положения пиков металлических фаз на ряде рентгенограмм; 3) о неясности значений некоторых аббревиатур и обозначений параметров в таблицах; 4) о недочетах оформления и нумерации списков во вступительной части автореферата.

Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Национальный исследовательский ядерный университет МИФИ» (НИЯУ МИФИ) (старший научный сотрудник кафедры «Физика твердого тела и наносистем», д.х.н. Попов Виктор Владимирович) – замечания: 1) о недостаточной характеристике морфологии исследованных материалов; 2) о превышении рекомендуемого объема автореферата.

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт органической химии имени Н.Д. Зелинского Российской Академии Наук (ИОХ РАН) (заведующий лабораторией катализа нанесенными металлами и их оксидами, д.х.н., профессор Стахеев Александр Юрьевич, старший научный

сотрудник лаборатории катализа нанесенными металлами и их оксидами, к.х.н. Машковский Игорь Сергеевич) – замечание: 1) об отсутствии в автореферате деталей исследования системы Pd-Yb.

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки «Институт проблем переработки углеводородов Сибирского отделения Российской академии наук» (ИППУ СО РАН) (зам.директора по научной работе, заведующий лабораторией катализаторов газохимических реакций, к.х.н. Шляпин Дмитрий Андреевич, младший научный сотрудник Глыздова Дарья Владимировна) – замечания: 1) о временных интервалах обработки образцов; 2) об отсутствии в автореферате дифрактограммы образца комплекса Pd-Zn, снятой при температуре 350°C 3) об обозначении гидрида палладия; 4) о низкотемпературном EXAFS; 5) о межатомных расстояниях в системе Pd-Pt; 6) о термодинамике восстановления европия.

Соискатель имеет 24 опубликованных работы, в том числе 5 работ по теме диссертации, из них 5 статей, опубликованных в профильных рецензируемых научных журналах, индексируемых в базах данных Web of Science и РИНЦ, и входящих в Перечень ВАК. Другие публикации по теме диссертации представлены 6 тезисов докладов, опубликованных в материалах региональных, всероссийских и международных научных конференций. Наиболее значительные научные работы по теме диссертации:

1. **Храмов Е.В.**, Мурзин В.Ю., Велигжанин А.А., Тригуб А.Л., Зубавичус Я.В., Чернышов А.А., Белякова О.А., Варгафтик М.Н., Козицына Н.Ю., Цодиков М.В., Моисеев И.И. Мониторинг формирования и модификации наночастиц Pd-Zn методом синхротронной рентгеновской дифракции *in situ* // Электронный журнал «Исследовано в России». – 2011. – Т. 14. – С. 312–320.

2. 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. - 2013. - №5. - С. 26-37.

3. 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. // Росс. нанотехн. – 2013. – Т. 8. - № 5-6. – С. 108-113.

4. **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.

5. 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 Tsyruльников 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.

Диссертационный совет отмечает, что на основании выполненных соискателем исследований:

Впервые методами XAFS-спектроскопии и рентгеновской дифракции на синхротронном излучении в режиме *in situ* **установлена** последовательность химических, структурных и фазовых превращений в процессе термораспада гетероядерных карбоксилатных комплексов палладия(II) с платиной(II), цинком(II), серебром(I), европием(III) и иттербием(III).

Обнаружено, что термораспад биядерного комплекса $\text{PdZn}(\mu\text{-OOCMe})_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ в инертной и восстановительной атмосфере протекает через стадии полного восстановления Pd и частичного восстановления Zn, образования разупорядоченного твердого раствора и последующего укрупнения и/или формирования интерметаллида PdZn.

Обнаружен новый эффект – обратимый переход $\text{Eu}^{3+} \rightleftharpoons \text{Eu}^{2+}$ при термическом разложении в восстановительной атмосфере H_2/He гетерометаллического комплекса $\text{Pd}_2\text{Eu}_2(\mu, \eta^2\text{-OOCMe})_2(\mu\text{-OOCMe})_8(\text{THF})_2$ в

диапазоне температур 200–300°C, обусловленный каталитическим действием промежуточно образующегося гидрида палладия.

Показана возможность использования биядерных карбоксилатных комплексов палладия(II) с платиной(II), цинком(II) и серебром(I) в качестве предшественников для получения биметаллических наночастиц.

Теоретическая значимость.

Разработаны расчетные методы рентгеноэлектронной спектроскопии и рентгенофазового анализа на синхротронном излучении для анализа структуры гетерометаллических наночастиц палладия и платины.

Применительно к проблематике диссертации:

1) **результативно (с получением результатов обладающих новизной результатов) использован** ряд экспериментальных методов (рентгеновская дифракция, рентгеноабсорбционная спектроскопия) в режиме *in situ* для изучения последовательностей структурных превращений металлосодержащих продуктов термораспада гетероядерных карбоксилатных комплексов палладия(II) с платиной(II), цинком(II), серебром(I), европием(III) и иттербием(III);

2) **определены** условия получения из комплексов Pd-Pt, Pd-Zn и Pd-Ag биметаллических наночастиц.

3) **охарактеризована** для комплекса Pd-Zn температурная зависимость размеров области когерентного рассеяния полученных наночастиц.

Значение полученных соискателем результатов исследования для практики подтверждается тем, что:

1. 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
2. Определенные оптимальные условия разложения комплекса Pd-Zn могут быть использованы в производстве катализаторов на основе наночастиц интерметаллида PdZn, применяемых в нефтехимии.

Оценка достоверности результатов исследования выявила:

- 1) что достоверность **экспериментальных работ** обеспечена **использованием** общепризнанных и современных экспериментальных методик и сертифицированного оборудования, корректность работы которого контролировалась на всех этапах путем проведения измерений для реперных образцов с точно известной структурой;
- 2) что полученные **теоретические результаты** не противоречат современным концепциям физической химии.

Личный вклад диссертанта в работу состоит в непосредственном участии во всех экспериментах с использованием синхротронного излучения и интерпретации полученных результатов, включая выполнение полного объема компьютерной обработки данных.

Диссертация соответствует паспорту специальности 02.00.04 - физическая химия в пунктах: 1. «Экспериментальное определение и расчет параметров строения молекул и пространственной структуры веществ»; 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»; 10. Связь реакционной способности реагентов с их строением и условиями осуществления химической реакции.

Диссертационный совет пришел к выводу, что диссертация Храмова Е.В. является законченной научно-квалификационной работой, в которой решена задача определения условий термораспада биметаллических ацетатных комплексов палладия(II) с платиной(II), цинком(II), серебром(I), европием(III) и иттербием (III) и получения биметаллических наночастиц Pd-Pt, Pd-Zn и Pd-Ag с целью их дальнейшего использования в катализе.

Диссертационная работа Храмова Евгения Владимировича соответствует критериям, установленным п. 9-14 «Положения о присуждении ученых степеней», утвержденного постановлением Правительства РФ от 24 сентября 2013 года №842 (с изменениями от 21 апреля 2016 года – постановление

Правительства РФ №335), а ее автор является высококвалифицированным специалистом и заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.04 – физическая химия.

На заседании 14 июня 2018 г. диссертационный совет принял решение присудить Храмову Евгению Владимировичу ученую степень кандидата химических наук.

При проведении тайного голосования диссертационный совет в количестве – **18** человек, их них – **8** докторов наук по специальности рассматриваемой диссертации, участвовавших в заседании, из **23** человек, входящих в состав совета, проголосовали: за – **17**, против – **нет**, недействительных бюллетеней – **1** (протокол заседания счетной комиссии № 16а от 14.06.2018).

Заместитель председателя диссертационного совета,

Доктор химических наук



Гавричев Константин Сергеевич

Ученый секретарь диссертационного совета,

кандидат химических наук



Рюмин Михаил Александрович

14 июня 2018 г.

