

ЗАКЛЮЧЕНИЕ ДИССЕРТАЦИОННОГО СОВЕТА Д 004.004.01 НА БАЗЕ
ФЕДЕРАЛЬНОГО ГОСУДАРСТВЕННОГО БЮДЖЕТНОГО УЧРЕЖДЕНИЯ
НАУКИ ИНСТИТУТА ХИМИИ ТВЕРДОГО ТЕЛА УРАЛЬСКОГО
ОТДЕЛЕНИЯ РОССИЙСКОЙ АКАДЕМИИ НАУК (ФАНО РОССИИ) ПО
ДИССЕРТАЦИИ НА СОИСКАНИЕ УЧЕНОЙ СТЕПЕНИ КАНДИДАТА
НАУК

аттестационное дело № _____

решение диссертационного совета от 23.04.2018 г., протокол № 4

О присуждении **Юсенко Кириллу Валерьевичу**, гражданину РФ,
ученой степени доктора химических наук.

Диссертация «Развитие методов получения тугоплавких многокомпонентных систем с участием металлов платиновой группы путем термического разложения индивидуальных соединений-предшественников» по специальности 02.00.01 – Неорганическая химия принята к защите **22.01.2018 г., протокол № 3** диссертационным советом Д 004.004.01 на базе ФГБУН Института химии твердого тела Уральского отделения Российской академии наук (ИХТТ УрО РАН), ФАНО России, 620990, г. Екатеринбург, ул. Первомайская, 91 (Приказ № 245/нк от 15.05.2014 г.).

Соискатель Юсенко Кирилл Валерьевич 1981 года рождения защитил диссертацию на соискание ученой степени кандидата химических наук «Двойные комплексные соли гексахлоро(бromo)металлатов (IV) (Ir, Pt, Os, Re) хлоропентаминов родия (III) и иридия (III)» в **2005 г.** в диссертационном совете Д 003.051.01, созданном на базе ФГБУН Института неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН, г. Новосибирск. Работает лектором в инженерном колледже Университета Свонзи (частный), Великобритания. Прикреплен к ФГБУН Институту химии твердого тела УрО РАН (ИХТТ УрО РАН) для подготовки докторской диссертации на период с 1 декабря 2016 по 30 ноября 2019 г (Приказ №251-к от 29 ноября 2016 г.).

Диссертация выполнена в лаборатории структурного и фазового анализа ИХТТ УрО РАН, ФАНО России.

Научный консультант – доктор физико-математических наук **Громилов Сергей Александрович**, ФГБУН Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН, г.н.с. лаборатории кристаллохимии.

Официальные оппоненты: **Кирик Сергей Дмитриевич**, д.х.н., профессор, ФГАОУ ВПО Сибирский федеральный университет, в.н.с. кафедры физической и неорганической химии; **Печенюк София Ивановна**, д.х.н., профессор, ФГБУН «Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И.В.Тананаева» КНЦ РАН, г.н.с. лаборатории порошковой металлургии; **Цыбуля Сергей Васильевич**, д.ф.-м.н., профессор, ФГБУН Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН, г.н.с. лаборатории структурных методов исследования дали **положительные отзывы на диссертацию.**

Ведущая организация: Автономная некоммерческая образовательная организация высшего профессионального образования «Сколковский институт науки и технологий», в своем **положительном заключении**, подписанном к.х.н. профессором **Абакумовым Артемом Михайловичем**, указала, что диссертационная работа Юсенко К.В. представляет собой законченную научно-квалификационную работу, выполненную на актуальную тему, в которой на основании проведенных экспериментальных исследований и теоретических расчетов выявлены особенности химического и структурного поведения двойных комплексных солей металлов платиновой группы и рения, уточнены фазовые диаграммы металлических систем, продемонстрирована возможность низкотемпературного синтеза твердых растворов металлов. Диссертационная работа удовлетворяет требованиям п. 9 «Положения о порядке присуждения ученых степеней», утвержденном постановлением Правительства РФ N 842 от 24 сентября 2013 г. с изменениями от 28 августа 2017 г., а Юсенко К.В. заслуживает присуждения

степени доктора химических наук по специальности 02.00.01 – Неорганическая химия.

Соискатель имеет **74** опубликованные работы, в том числе по теме диссертации опубликовано **31** работа, из них в рецензируемых научных изданиях опубликовано – **31**. К наиболее значимым из них относятся следующие публикации:

1. Yusenko, K.V. Phase diagram of the iridium-rhenium metallic system / K.V. Yusenko // *Platinum Metals Review*.- 2013.- V. 57, № 1.- P. 57-65.

2. Yusenko, K.V. Phase diagram of the rhenium-rhodium system: State of the art / K.V. Yusenko // *Platinum Metals Review*.- 2011.-V. 54, № 3.- P. 188-194.

3. Yusenko, K.V. First hexagonal close packed high-entropy alloy with outstanding stability under extreme conditions and high electrocatalytic activity in methanol oxidation / K.V. Yusenko, S. Riva, P.A. Carvalho, M.V. Yusenko, S. Arnaboldi, A. Sukhikh, M. Hanfland, S.A. Gromilov // *Scripta Materialia*.- 2017.- V. 138.- P. 22-27.

4. Yusenko, K.V. Ir-Re binary alloys under extreme conditions and their electrocatalytic activity in methanol oxidation / K.V. Yusenko, E. Bykova, M. Bykov, S. Riva, W.A. Crichton, M.V. Yusenko, A.S. Sukhikh, S. Arnaboldi, M. Hanfland, L.S. Dubrovinsky, S.A. Gromilov // *Acta Materialia*.- 2017.- V. 139.- P. 236-243.

5. Yusenko, K.V. High-pressure high-temperature stability of hcp-Ir_xOs_{1-x} (x = 0.50 and 0.55) alloys / K.V. Yusenko, E. Bykova, M. Bykov, S.A. Gromilov, A.V. Kurnosov, C. Prescher, V. Prakapenka, W.A. Crichton, M. Hanfland, S. Margadonna, L.S. Dubrovinsky // *Journal of Alloys Compounds*.- 2017.- V. 700.- P. 98-207.

6. Yusenko, K.V. Compressibility of Ir—Os alloys under high pressure / K.V. Yusenko, E. Bykova, M. Bykov, S.A. Gromilov, A.V. Kurnosov, C. Prescher, V.B. Prakapenka, M. Hanfland, S. van Smaalen, S. Margadonna, L.S. Dubrovinsky // *Journal of Alloys and Compounds*.- 2015.- V. 622.- P. 155-161.

На диссертацию и автореферат поступили **9 положительных отзывов**: от д.х.н., профессора **Аврамова П.В.** (Национальный Университет Кьенбук, г. Дэгу, Республика Корея); от д.х.н. профессора **Лосева В.Н.** (НИИЦ Кристалл, Сибирского Федерального Университета, г. Красноярск); от д.х.н. **Романенко Г.В.**, (ФГБУН «Международный томографический центр» СО РАН, г. Новосибирск), от д.х.н. **Сереткина Ю.В.** (Институт Геологии и минералогии им. В.С. Соболева, СО РАН, г. Новосибирск); от д.ф.-м.н **Шварцмана В.В.** (Институт Материаловедения Университета Дуйсбург-Эссен, г. Эссен, ФРГ); от д.ф.-м.н. **Шмакова А.Н.** (Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН, г. Новосибирск) и от докторов: д.х.н. **Вировца А.В.**, д.х.н., профессора **Коренева С.В.**, от д.х.н., с.н.с. **Подберезской Н.В.** и д.ф.-м.н. профессора **Борисова С.В.** (ИНХ им. А.В. Николаева СО РАН, г. Новосибирск). Отзывы содержат следующие критические замечания и вопросы: 1) Раздел «Выводы» имело смысл переименовать в «Результаты и выводы», так как большая часть текста относится именно к результатам; координационные катионы и анионы скорее должны именоваться катионными и анионными группировками (**Сереткин Ю.В.**). 2) В тексте автореферата указано, что синтезировано более 100 солей, но не приведены эти соединения, чем определено такое их количество; не аргументировано использование полученных многокомпонентных твердых растворов только в качестве катализаторов при электрокаталитическом окислении метанола. Это их единственное применение? (**Лосев В.Н.**). 3) В методике уточнения структур по порошковым данным мало внимания уделено определению истинной симметрии кристаллического вещества, автор лишь упомянул о том, что попытка уточнения кристаллической структуры в моноклинной системе не привела к успеху; на стр. 14 приведенное описание упаковок не полное, автор формально ограничился лишь количеством катионов вокруг аниона; описание кривой потери массы для соли Чугаева представляется достаточно формальным в сравнении с дальнейшими описаниями для других соединений

(Подберезская Н.В. и Борисов С.В.). 4) Излишним для автореферата является приведение деталей, касающихся описания кристаллического строения и термических свойств солей с кластерными и оксалатными анионами; при уточнении кристаллической структуры соли $[\text{Rh}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}][\text{ReBr}_6]$ достаточно было исходить из данных, полученных на монокристаллах и не применять метод Монте-Карло; имеется опечатка в таблице 1 (Вировец А.В.). 5) В тексте автореферата ни разу не упоминаются интерметаллиды, хотя по условиям синтеза и методам обработки синтезированных систем они могут присутствовать в продуктах синтеза и влиять на свойства конечных многокомпонентных систем, возможно, информация об этом имеется в тексте диссертации; в зависимости от поверхностной энергии чистых компонентов металлы в сплаве могут вести себя как поверхностно-активные или поверхностно - инактивные, в этом смысле было бы интересно сопоставить фазовый состав материалов после термического и механического воздействия со степенью гомогенности элементного состава частиц. (Шмаков А.Н.).

Выбор официальных оппонентов обосновывается высокой квалификацией д.х.н. Кирик С.Д., д.х.н. Печенюк С.И. и д.ф.-м.н. Цыбули С.В. как специалистов в области синтеза и исследования координационных соединений, особенно их термического поведения, а также исследования многокомпонентных металлических систем методами дифракции рентгеновских лучей и электронной микроскопии. **Выбор ведущей организации** обосновывается широкой известностью исследований сотрудников «Сколковского института науки и технологий» в области исследования современных многокомпонентных материалов, в том числе в условиях экстремальных условий.

Диссертационный совет отмечает, что на основании выполненных соискателем исследований: **впервые разработаны** научные основы синтеза более 100 двойных комплексных солей и их твердых растворов путем термического разложения индивидуальных соединений-предшественников;

предложен оригинальный подход и пути синтеза твердых растворов двойных комплексных солей с варьированием состава, как катионной, так и анионной части, что позволило перейти к получению многокомпонентных тугоплавких сплавов в широком интервале составов; **доказана** возможность получения многокомпонентных сплавов тугоплавких металлов во всем интервале составов при температурах существенно ниже температур их плавления; **впервые предложен новый** подход к изучению фазовых диаграмм и свойств плохо сжимаемых сплавов тугоплавких металлов в условиях высоких давлений и температур, основанный на изучении расслоения модельных сплавов как *in situ*, так и *ex situ*.

Теоретическая значимость исследования обоснована тем, что в рамках работы **доказана** для широкого круга объектов возможность получения не только двухкомпонентных твердых растворов металлов, но и трех и более компонентных систем, включая высокоэнтропийные сплавы; **применительно к проблематике диссертации результативно (эффективно, то есть с получением обладающих новизной результатов) использован** комплекс современных методов исследования, а также уникальные методики, включающие экстремальные условия синтеза (температуры до 3000°C и давления до 140 ГПа); **изложены** экспериментально установленные взаимосвязи между составом, строением и свойствами нескольких представительных классов двойных комплексных солей; **раскрыты** основные закономерности поведения многокомпонентных сплавов тугоплавких металлов, а также исходных комплексных солей в условиях высоких давлений и температур; **впервые получены и изучены** кристаллические структуры 42 двойных комплексных солей и проведен их кристаллохимический анализ, показано, что изоформульные соли, как правило, являются изоструктурными; **проведена модернизация** существующих представлений о поведении многокомпонентных сплавов тугоплавких металлов в экстремальных условиях, обеспечивающих

уточнение термодинамических параметров, характеризующих устойчивость, сжимаемость и расширение тугоплавких плохо сжимаемых сплавов.

Значение полученных соискателем результатов исследования для практики подтверждается тем, что: **разработаны** основы прекурсорного низкотемпературного синтеза тугоплавких многокомпонентных систем с участием металлов платиновой группы; **определены** перспективы практического использования многокомпонентных металлических систем, а также новые направления их применения в качестве электрокатализаторов; **создана система практических рекомендаций** по выбору условий синтеза соединений платиновых металлов на основе уточненных фазовых диаграмм состояния и экспериментальной оценки термодинамических параметров смешения в твердой и жидкой фазах; **представлен** комплекс экспериментальных данных по синтезу и анализу свойств широкого класса двойных комплексных солей. Данные представлены в электронных базах данных и справочниках: *Cambridge Structural Database, Inorganic Crystal Structural Database, Powder Diffraction File, Pearson's Crystal Data, Landolt-Börnstein Database, ASM Alloy Phase Diagrams Center*. Даны общие рекомендации по синтезу, термическому и структурному анализу соединений с дискретными частицами в своем составе.

Оценка достоверности исследования выявила: результаты получены с использованием стандартных и сертифицированных методов физико-химического анализа; **теория** основана на известных и доказанных положениях и согласуется с известными опубликованными теоретическими и экспериментальными данными; **идея** базируется на анализе и обобщении имеющихся в литературе данных; в рамках работы **использованы** оригинальные экспериментальные данные, полученные соискателем и опубликованные в литературе по данной тематике; **установлено** качественное и количественное согласие авторских результатов с данными, представленными в независимых источниках; **использованы** современные

методы сбора и обработки исходной экспериментальной информации и результатов экспериментов.

Личный вклад соискателя состоит в критическом анализе литературных источников, постановке темы и планировании основных задач исследования, а также в проведении большого числа экспериментальных работ, их анализе, интерпретации и обобщении всех полученных результатов, включая формулировку выводов и подготовку статей к опубликованию.

На заседании 23 апреля 2018 г. диссертационный совет принял решение присудить Юсенко К.В. ученую степень доктора химических наук.

При проведении тайного голосования диссертационный совет в количестве 23 человек, из них 6 докторов наук по специальности 02.00.01 (неорганическая химия), участвовавших в заседании, проголосовали: за – 22, против - 0, недействительных бюллетеней - 1.

Председатель
диссертационного совета


Кожевников Виктор Леонидович

Ученый секретарь
диссертационного совета


Дьячкова Татьяна Витальевна

23.04.2018 г.

