

ОТЗЫВ ОФИЦИАЛЬНОГО ОППОНЕНТА

на диссертацию Юсенко Кирилла Валерьевича
"РАЗВИТИЕ МЕТОДОВ ПОЛУЧЕНИЯ ТУГОПЛАВКИХ МНОГОКОМПОНЕНТНЫХ
СИСТЕМ С УЧАСТИЕМ МЕТАЛЛОВ ПЛАТИНОВОЙ ГРУППЫ ПУТЕМ
ТЕРМИЧЕСКОГО РАЗЛОЖЕНИЯ ИНДИВИДУАЛЬНЫХ СОЕДИНЕНИЙ–
ПРЕДШЕСТВЕННИКОВ"

на соискание ученой степени доктора химических наук
по специальности 02.00.01 –неорганическая химия.

Глубокоуважаемые коллеги, члены экспертного Ученого совета!

На Ваше рассмотрение вынесена докторская диссертация Юсенко Кирилла Валерьевича, представляющая собой совокупность исследований, направленных на развитие физико-химических основ получения и описания многокомпонентных металлических систем элементов платиновой группы. Предмет рассматриваемой диссертации связан с химией двойных комплексных солей (ДКС). Эти химические объекты относятся к классической химии координационных соединений. Первые сведения о двойных комплексных солях появились еще в начале девятнадцатого века, когда химия формировалась как наука и систематический источник достоверных знаний о веществах. Однако, только в конце двадцатого столетия получило активное развитие применение этих химических соединений для создания новых материалов и препаратов и, в частности, металлических многокомпонентных сплавов благородных металлов. Следует вспомнить, что большой вклад в развитие этих научных направлений, сделан отечественными учеными. Диссертация Кирилла Валерьевича Юсенко, в какой-то мере, является частью этой большой плодотворной научной работы.

Высокодисперсные металлические порошки благородных металлов, благодаря проявлению уникальных физических и химических свойств, находят применение в качестве катализаторов, материалов для микроэлектроники, измерительных датчиков и тестеров для контроля окружающей среды, в медицине. В настоящее время возрастает интерес к каталитическим свойствам полиметаллических порошков, содержащих в своем составе иридий, родий, рутений, осмий, рений, золото в сочетании с другими переходными металлами. Такие материалы могут обладать лучшими характеристиками, за счет синергизма или проявления новых свойств. Перспективными предшественниками для создания высокодисперсных многокомпонентных металлических систем, в том числе нанесенных на различные носители являются двойные комплексные соли (ДКС), содержащие в своем составе комплексные катионы и анионы благородных и переходных металлов. Огромный

практический опыт, накопленный координационной химией, позволяет осуществить синтез широкого круга ДКС с различными благородными и неблагородными металлами наиболее подходящим способом. Ожидается, что термолиз таких соединений позволит целенаправленно получать полиметаллические материалы с разнообразными свойствами. Подбирая определенные типы лигандов на стадии синтеза, можно влиять на термическое поведение ДКС и характеристики металлических порошков – конечных продуктов термического разложения. Несмотря на то, что двойные комплексные соли металлов платиновой группы (МПП) достаточно активно исследуются в течение последних десятилетий, тема остается актуальной, так как многие вопросы по-прежнему открыты. Систематическое изучение получаемых при термолизе ДКС тугоплавких металлических систем следует признать недостаточным. Диссертационная работа Кирилла Валерьевича Юсенко, посвященная изучению двойных комплексных солей МПП, выявлению фундаментальных закономерностей их термолиза и свойств полиметаллических сплавов, является **актуальной** и имеет важное фундаментальное и практическое значение.

Диссертация состоит из введения, литературного обзора, экспериментальной части, и шести глав, посвященных полученным результатам и их обсуждению. В работе упомянуто 262 литературного источника. Имеются приложения, содержащие кристаллографические данные по полученным соединениям и некоторые пояснения к методам исследования кристаллических структур. В целом, диссертация изложена на 250 страницах.

На защиту выносятся 8 положений. Проанализируем их совместно с представленным материалом.

Во **введении** сформулирована актуальность темы диссертационной работы, главным образом с точки зрения получения новых сплавов МПП, ограниченно смешивающихся в виде метастабильных или стабильных твердых растворов. Сформулированы цель и задачи исследования: синтез новых ДКС, исследование их кристаллического строения, термолиза и возникающих при этом металлических продуктов. Сформулирована научная новизна работы как получение новых химических соединений, описание их структуры, и процесса термического распада. Сформулирован список из 8-ми положений, выносящихся на защиту.

В **литературном обзоре**, занимающем 15 страниц, автор сосредоточился в основном на современных работах, охватывающих последние 30-35 лет. Изложение материала здесь подчинено обоснованию поставленных целей и задач, объяснению способов достижения решения. Обзор двойных комплексных солей сфокусирован на солях, в которых катион представляет тетрамин $[M(NH_3)_4]^{n+}$ или галогенпентаамин $[M(NH_3)_5Cl]^{n+}$, а анион – гексагалогенид $[M^{\prime}G_6]^{m-}$. Автор находит, что такие соли наиболее подходят для целей

термического разложения. Хотя следует признать, что это далеко не единственные претенденты на изучение с позиций синтеза металлических сплавов. Характеристики термического разложения ДКС очень важны для получения однородных сплавов. Ключевым моментом представляется сближение температур распада катионной и анионной части ДСК. В результате автор заключает, что «На момент начала данной работы сведения о синтезе, строении и свойствах двойных комплексных солей были отрывочными и не отличались полнотой и систематичностью». Это дает основания для формулировки целей и задач данной диссертационной работы.

1. *В качестве замечания по литературному обзору можно отметить, что он скомпонован нетрадиционным образом. Читатель приходит в замешательство, когда обнаруживает, что в литературный обзор «опирается» меньше, чем на 20 публикаций (ссылок). В рассмотрение не включены вопросы, связанные с диаграммами состояния металлов платиновой группы, которым посвящена значительная часть диссертации. Далее обнаруживается, что эта «значительная часть» литературного обзора «растворена» в последующих главах. По-видимому, следовало предупредить читателя о таком построении материала.*

В экспериментальной части описывается применяемое научное оборудование, приборы и установки, некоторые методики измерений. Значительный объем главы посвящен синтезу двойных солей. Интерес представляет синтез твердых растворов комплексных солей с регулируемым содержанием металлической компоненты типа $[\text{Ir}_x\text{Ru}_{1-x}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}][\text{Ir}_y\text{Os}_{1-y}\text{Cl}_6]$. Словесно на стр.36 утверждается, что соли представляют однофазные продукты, то есть сокристаллизуются в непрерывные твердые растворы. Для полной достоверности было бы полезно представить рентгенограмму такой фазы. Это обстоятельство не очень известно в литературе и вполне заслуживает детального описания. Более того представляется, что здесь есть основание для закрепления этих результатов в форме патентов на получение однородных многокомпонентных сплавов МПГ.

Материалы данного раздела соответствует выносимому на защиту положению: Методы синтеза более 100 двойных комплексных солей и изоморфно замещенных твердых растворов на их основе.

2. *К сожалению, ни в диссертации, ни в автореферате не удалось найти таблицы содержащей все синтезированные соединения, хотя сообщается, что было получено порядка 100 новых соединений, а 42 подвержено структурному анализу. Частично эту информацию можно найти в Приложении 1, где приводятся кристаллографические параметры для части синтезированных фаз. Также не*

удалось обнаружить ни одного номенклатурного названия соединения, что имеет значение, особенно для новых химических соединений.

Научные результаты диссертационной работы изложены в последующих шести главах. Для этого автор выделяет следующие темы: (а) Кристаллизация двойных комплексных солей из водных растворов; (б) Кристаллические структуры двойных комплексных солей; (в) Термические свойства двойных комплексных солей; (г) Металлические продукты термолиза; (д) Твердые растворы МПГ в условиях высоких температур и давления; (е) Термодинамический анализ фазовых диаграмм бинарных и многокомпонентных металлических систем.

Из всех возможных схем синтеза ДКС в диссертации наиболее детально рассмотрена и проанализирована схема с участием двойных хлорпентамин и гексахлор металатов. Основываясь на произведении растворимости ДКС, остаточных концентраций ионов в растворе, были сформулированы методики для почти количественной кристаллизации. И на самом деле, представленные синтезы имеют выход, как правило, выше 80%, что имеет значение для технологии благородных металлов. Важным достижением является разработка методик кристаллизации изоформульных солей с образованием твердых растворов. Как результат, были получены 5-ти и 6-ти компонентные металлические системы.

Кристаллические структуры новых ДСК определялись методами монокристалльной и порошковой рентгеновской дифракции. В случае определения структур по порошковым данным применены методики Моделирования отжига и Метод катионных подрешеток с последующим уточнением по полному профилю рентгенограммы. Кристаллические структуры образуют несколько изоструктурных рядов.

Материалы данного блока обеспечивают два защищаемых положения: «Результаты физико-химического изучения состава, строения и свойств синтезированных солей. Результаты кристаллохимического анализа структур 42 двойных комплексных солей.»

3. *Изложение кристаллохимического раздела, к сожалению, проведено без четкого плана. Отсутствует таблица определенных структур. Характеристики достоверности структурного анализа появляются лишь эпизодически и вызывают вопросы. В раздел привлечены материалы по структурам оксалатных соединений, соединений переходных металлов. Вместе с тем, данный раздел должен иметь смысловую связь, как с синтезом, так и термическими свойствами.*

В разделе, посвященном **термическим свойствам двойных комплексных солей**, излагаются материалы, обеспечивающие защищаемое положение: «Экспериментальные данные и интерпретация процессов термического разложения соединений в различных

газовых атмосферах». Последовательно, в эмпирическом порядке рассматриваются процессы разложения различных ДКС. Как правило, первоначально разложению подвергается катионная часть. Возникает промежуточный продукт, состоящий из металла катионной части и галогенида металла анионной части. При более высокой температуре образовавшийся галогенид распадается, давая второй металл. Дальнейшая эволюция продуктов распада, включая образование твердых растворов, практически завершается к 1000°C. В качестве альтернативы рассмотрено разложение ДКС, в которых анионная часть представлена оксалатным комплексом. Установлено, что в этом случае промежуточными продуктами являются оксиды. К сожалению, не удается решить проблему одновременного распада анионной и катионной части, что позволило бы избежать сегрегации металлов и образования промежуточных продуктов.

4. *В целом, раздел по термической устойчивости ДКС достаточно емкий и содержательный, однако имеет ярко выраженную эмпирическую форму. Представляется, что этот материал заслуживает более глубокого анализа и заключения, тем более, что эти вопросы обсуждались в ряде предшествующих квалификационных работ (магистерской и кандидатской С.А.Мартыновой). Конкретно можно указать, во-первых, на отсутствие заключения о закономерностях по рядам металлов, во-вторых, не сформулированы закономерности по анионной части, в третьих, отсутствует заключение о влиянии кристаллической структуры на термические свойства. Если полученный материал недостаточен для этих заключений, полезно было бы указать на это обстоятельство и дать прогноз.*

Наиболее значимые и уникальные научные результаты, по мнению оппонента, представлены в **шестой главе: «Металлические продукты разложения двойных комплексных солей»**. Были изучены металлические продукты термолиза 14 двойных систем, которые представляют дисперсные порошки, содержащие одну или две фазы. Следует принимать во внимание, что эта особая область химии, которой трудно «случайно» заняться, имея в виду, как объекты, так и условия исследования. (В скобках отметим проблему учета и регенерации используемых реактивов.) В литературе имеются частичные предварительные сведения по данной теме, но по понятным причинам они весьма отрывочны. Метод исследования в основном сводился к анализу фазового состава, микроструктурных и кристаллографических характеристик фаз. Часть исследований выполнена в форме *in situ*. Существенным верификационным инструментом является анализ зависимости объема, приходящегося на один атом от состава металлического раствора.

Линейный вариант зависимости (правило Зена) свидетельствует о равновесности металлической системы. В работе показано, что в большинстве случаев после отжига при 1000-1200°C, а в ряде случаев и значительно раньше (400-600°C), получаемые металлические твердые растворы соответствуют равновесным фазовым диаграммам. Однофазные продукты, получаемые в условиях восстановительной атмосферы, как правило, метастабильны. При отжиге в инертной атмосфере они переходят в двухфазные. Нельзя не согласиться с замечанием автора диссертации на стр.114 о ценности экспериментального материала, полученного методом термолиза ДКС, для построения диаграмм двойных тугоплавких металлических систем, поскольку достижение равновесных состояний этим методом намного облегчено, из-за высокой дисперсности исходных компонентов. В работе также изучено состояние одной трех- Ir-Os-Ru, пяти- Ir-Os-Ru-Ph-Re и шести- Ir-Os-Ru-Ph-Re-Pt компонентных систем.

Очевидно, что представленный материал соответствует защищаемым положениям:

-Исследование получения и свойств продуктов термического разложения солей предшественников.

-Кристаллохимический анализ двойных металлических систем гранцентрированных кубических (ГЦК) и гексагональных плотноупакованных (ГПУ) металлов, в том числе зависимостей атомных объемов твердых растворов от состава.

-Анализ равновесий в бинарных металлических системах, содержащих платиновые металлы и рений, а также оценка термодинамических параметров смещения как в жидкой, так и в твердой фазах.

5. *Шестая глава представляет наиболее значимую часть диссертации, однако, нельзя признать, что она закрывает все вопросы по двойным и тем более многокомпонентным металлическим системам МПГ. Укажем на некоторые возникающие рабочие вопросы.*

Хотя удельный атомный объем, рассчитываемый из значений параметров ячейки, величина, имеющая ошибку во втором знаке после запятой, на графиках на рис.35-44 показан значительный доверительный интервал, часто превышающий одну десятую.

Складывается впечатление о преднамеренном занижении точности. (Зачем?)

Поскольку отжиг сплавов выполнялся при определенной температуре, то и выводы по диаграммам должны быть снабжены оговоркой на температуру отжига. Почему этого не делается?

Представляется, что в обсуждаемом материале не хватает ЭДА данных по распределению элементов в образце до и после отжига. Вопрос гомогенизации образца практически не обсуждается.

Защищаемое положение: «Данные по поведению бинарных металлических систем Ir—Os и Ir—Re, а также многокомпонентных металлических твердых растворов в условиях высоких температур и давлений, включая получение кривых термического изобарного расширения, изотермической сжимаемости и изучение взаимной устойчивости фаз в зависимости от температуры и давления» обеспечивается материалами седьмой главы: **«Металлические твердые растворы платиновых металлов в условиях высоких температур и давлений».**

Обоснование включения в диссертацию этой главы содержит ряд интригующих идей, например, электронный топологический переход в осмии при высоких давлениях (5-10 млн.атм.), вызванный возможным изменением геометрии поверхности Ферми (на примере Zn и Cd). Автор полагает, что при таком давлении, когда атомы теряют свою химическую сущность (исчезает «химическая форма движения»), «интересно» изучить состояние осмия, которое характерно (судя по давлению), даже не для Мантии Земли, а для ее металлического ядра. Диссертант вдохновлен тем, что мелкодисперсные сплавы осмия, лишённые в силу условий синтеза, механических микронапряжений, помогут открыть «истину». Такая постановка вопроса вызывает улыбку. Силы, регулирующие микронапряжения в металле имеют электромагнитный характер (шкала масштаба –энергия химической связи - эв). В сравнении с искажением фазового пространства фермионно-электронного газа (тысячи эв), они ничтожны. В свою очередь, расчеты электронной зонной структуры металла, предсказывающие (объясняющие) «топологический переход», трудно считать окончательными. Более правдоподобной мотивацией кажется мысль о сомнении в надежности полученных сведений о диаграммах состояния металлических систем МПП.

И каков результат? Слава Богу, все на месте! Читаем: «Анализ фазового и элементного состава при термобарической обработке твердых растворов Ir-Os и Ir-Re позволяет уточнить изменение границ расслоения твердых растворов... В общем случае, повышение давления должно приводить к смещению области расслоения ... в сторону металла с большим атомным объемом (Принцип Ле Шателье, прим. оппонента) ... При повышении давления область расслоения в системе Ir-Os закономерно смещается в сторону иридия. ... В системе Ir-Re происходит аналогичное смещение двухфазной области в сторону рения – металла с большим атомным объемом».

6. *Вместо вопроса по этой части оппоненту хочется выразить глубокое сомнение в правильности измерения давления и температуры в «алмазных наковальнях», понимая при этом, что это вопрос не к диссертанту (а некоторым искателям-создателям «научных сенсаций»).*

В последней главе «**Электрокаталитическое окисление метанола в кислой среде на поверхности металлических многокомпонентных твердых растворов**» излагаются результаты по применению высокоэнтропийных многокомпонентных сплавов в реакциях окисления метанола в кислой водной среде.

Конечно, в большой труд не могли не проникнуть незначительные технические ошибки и недоразумения.

7. *В некоторых случаях по тексту наблюдается сбой в нумерации цитируемой литературы. Имеются рисунки с графиками без обозначения осей и шкал. У некоторых использованных переменных не приведены описания. Встречаются орфографические ошибки.*

Представляется, что рассмотренная работа актуальна с позиций современных задач химии в части создания новых материалов и процессов. Актуальность также заключается в разработке новых химических форм и объектов, включая их синтез, описание свойств и методов манипулирования. Несмотря на то, что работа не выходит на прямые практические результаты, она создает фундамент для многих исследований практической направленности. Поэтому справедливо квалифицировать данную работу как новое крупное достижение фундаментального характера в развитии химии МПГ.

Работа имеет вполне законченный вид с точки зрения диссертационного труда. Большинство результатов носит приоритетный характер. Материалы диссертации получили опубликование в престижных химических журналах. Диссертация написана хорошим языком.

Содержание автореферата полностью отражает содержание диссертации.

Высказанные замечания, сформулированные по ходу изложения отзыва, не влияют на общую положительную оценку работы.

Делая окончательное заключение о работе, следует констатировать, что диссертация Юсенко Кирилла Валерьевича на тему: "РАЗВИТИЕ МЕТОДОВ ПОЛУЧЕНИЯ ТУГОПЛАВКИХ МНОГОКОМПОНЕНТНЫХ СИСТЕМ С УЧАСТИЕМ МЕТАЛЛОВ ПЛАТИНОВОЙ ГРУППЫ ПУТЕМ ТЕРМИЧЕСКОГО РАЗЛОЖЕНИЯ ИНДИВИДУАЛЬНЫХ СОЕДИНЕНИЙ-ПРЕДШЕСТВЕННИКОВ" является законченной научно-квалификационной работой. Данная работа, вносит существенный вклад в химию

