

ОТЗЫВ

официального оппонента на диссертационную работу Юсенко Кирилла Валерьевича «**Развитие методов получения тугоплавких многокомпонентных систем с участием металлов платиновой группы путем термического разложения индивидуальных соединений-предшественников**», представленную на соискание ученой степени доктора химических наук по специальности 02.00.01 – неорганическая химия

Работа К.В. Юсенко посвящена проблеме получения многокомпонентных функциональных материалов на основе платиновых металлов и рения, которые обладают высокой механической и химической стойкостью. Для развития этой области необходимо расширять возможные комбинации металлов, входящих в состав соединений-предшественников, варьировать их состав и свойства и разрабатывать стратегии синтеза для получения многокомпонентных систем в виде различных форм или изделий.

Актуальность темы обусловлена тем, что материаловедение металлов основано главным образом на изучении отдельных композиций, полученных высокотемпературным отжигом смесей металлических порошков заданного состава. Получение этим методом однородных и незагрязненных смесей представляет большие экспериментальные трудности, что плохо сказывается на достоверности и точности знаний о фазовых равновесиях. Путем термического разложения соединений-предшественников многокомпонентные системы, по крайней мере двух- и трехкомпонентные, можно получать в области относительно низких температур, в различных газовых средах, а исходные для термолитиза двойные комплексные соединения (ДКС) легко синтезировать из водных растворов. Для успешного развития способов синтеза многокомпонентных порошков из ДКС необходимо получение систематической информации о способах их направленного синтеза, об их кристаллических структурах и термическом поведении, и все это должно составлять единое целое.

Основной целью диссертационной работы К.В. Юсенко было систематическое изучение получения и свойств двойных и многокомпонентных металлических систем при термическом разложении индивидуальных соединений-предшественников, а также изучение устойчивости и превращений в полученных системах в условиях высоких температур и давлений. В соответствии с этой целью были поставлены и выполнены следующие задачи: 1) синтез и систематическое исследование физико-химических свойств ДКС с катионами хлоропентаминов родия, иридия, платины, рутения, осмия, кобальта и гексаммина иридия, анионами гексахлоро- и гексабромоиридата, -платината, -рената, и анионами трис-оксалатокомплексов железа, кобальта и хрома; 2) исследование их кристаллической структуры и термического поведения в различных газовых атмосферах; 3) анализ равновесий в бинарных металлических системах для уточнения их

фазовых диаграмм; 4) получение экспериментальных данных для синтеза твердых растворов тугоплавких металлов.

Научная новизна работы определяется, во-первых, огромным объемом фактического материала: синтезировано более 100 ДКС, проведен кристаллохимический анализ более 50 солей. Показано, что в большинстве случаев изоформульные соли являются изоструктурными. Изучены термические превращения солей, методом рентгенофазового анализа (РФА) изучены металлические порошки – продукты термолиза соединений в различных газовых атмосферах. Методом электронной микроскопии охарактеризованы металлические продукты термолиза. Оценена относительная устойчивость ряда твердых растворов и получены многочисленные другие характеристики многокомпонентных металлических систем.

Практическая значимость работы: разработаны пути синтеза более 100 индивидуальных соединений и их твердых растворов, что позволило расширить существующее количество полиметаллических (более 2 металлов) объектов, в результате чего можно получать двойные и тройные твердые растворы тугоплавких металлов в широком интервале атомных соотношений и низких температур.

По теме диссертации опубликовано 2 обзорные и 28 оригинальных статей в рецензируемых журналах по списку ВАК и более 40 других материалов.

Объем и структура диссертации. Диссертация изложена на 250 страницах, содержит 66 рисунков и 28 таблиц. Работа состоит из введения, обзора литературы (гл. 1), экспериментальной части (гл. 2), полученных результатов и их обсуждения (гл. 3–8), заключения, выводов, списка цитированной литературы (262 наименования) и двух приложений на 16 страницах.

Во введении показана актуальность изучения двойных комплексных солей, даны цель работы, новизна, практическая значимость достигнутых результатов и сформулированы положения, выносимые на защиту.

В гл.1 содержится литературный обзор. В обзоре на основании работ, выполненных в течение последних 30-35 лет, дана характеристика двойных комплексных соединений как объектов изучения координационной и структурной химией и обрисованы перспективы их использования в качестве соединений-предшественников для получения разнообразных полиметаллических систем (материалов) методами термического разложения в различных газовых средах. Показано, что основными этапами в изучении ДКС являются: 1) синтез и изучение их кристаллического строения 2) изучение их термолиза в различных газовых атмосферах 3) изучение полученных путем термолиза полиметаллических систем, которые в перспективе могут применяться как магниты, сенсоры и катализаторы. В качестве основных задач исследования намечены: разработка методов синтеза соединений различного состава в рамках выбранной пары металлов (иридий-платина) путем варьирования катионов и анионов, условий синтеза, а также путем получения изоморфно замещенных твердых растворов солей путем их совместной кристаллизации. Поведению металлических систем под воздействием экстремальных

температур и давлений в работе было уделено особое внимание в силу важности исследования низкосжимаемых тугоплавких систем под воздействием экстремальных условий. Разработанный метод синтеза многокомпонентных металлических твердых растворов из соединений-предшественников позволил получить сплавы, пригодные для исследования в экстремальных условиях, что заметно ускорило и упростило высокобарические исследования.

Во второй главе дано краткое описание основных синтетических и аналитических методов исследования (инфракрасная спектроскопия и спектроскопия КР, рентгенофазовый, рентгеноструктурный и дифференциальный термический методы анализа, сканирующей электронной микроскопии). Приведены детали экспериментов в условиях высоких температур и давлений.

Третья и четвертая главы посвящены обсуждению синтеза и кристаллического строения полученных солей. ДКС получали путем осаждения из водных растворов катионных и анионных комплексов: гекса- и пентаминов и гесахлоро- и гексабромоккомплексов, а также трис-оксалатоккомплексов. Приведено описание синтеза всех использованных в работе соединений. Варьируя одновременно металлы в катионе и в анионе, можно получить в составе одной ДКС шесть атомов разных платиновых металлов. Рассмотрены вопросы совместной кристаллизации изоструктурных и изоформульных солей путем с получением твердых растворов замещения. Проведен кристаллохимический анализ структур 42 соединений состава $[M(NH_3)_5Cl][MCl_6]Cl_2$, а также содержащих анион $[M(OX)_3]^{3-}$. Все соли $[M(NH_3)_5Cl][MCl_6]Cl_2$ изоструктурны между собой. В кристаллической структуре чередуются слои катионов и анионов. Соли $[M(NH_3)_5Cl][MCl_6]$ изоструктурны друг другу и соли $[Rh(NH_3)_5Cl][OsCl_6]$. Количество сведений такого рода в этом разделе очень велико. Все изученные в работе соли обладают островным строением.

В пятой главе рассмотрены закономерности процессов термического разложения соединений, включая анализ данных термического анализа, а также комплексное изучение ряда промежуточных продуктов термического разложения методами порошковой дифракции как *in situ*, так и *ex situ*. В качестве одного из основополагающих принципов получения однофазных металлических порошков в мягких условиях, как правило, необходимо одновременное разложение катионной и анионной частей двойной комплексной соли с образованием металлических частиц как можно меньшего размера, высокой пористости и дефектности; такие частицы при дальнейшем нагревании укрупняются. Возможен и другой механизм, который, судя по всему, является более частым. А именно, разложение на первых стадиях одной из координационных частиц и образованием одного металла с последующим восстановлением (каталитическим или путем контрпропорционирования) второго компонента на поверхности или при участии сформировавшейся металлической частицы. Очень ценное наблюдение: как правило, термическое разложение в атмосфере водорода протекает в одну плохо разделенную

стадию, а процессы термической деградации в инертной атмосфере удается разделить на несколько стадий.

Детально изучен химизм термического разложения перхлоратов, трис-оксалатокобальтиатов и гексабромометаллатов и гексахлорометаллатов гексаммино- и хлоропентамминовых катионов. Наиболее подробно изучены оксалаты и гексаброматы. Установлено, что термолиз оксалатов сопровождается рядом окислительно-восстановительных процессов, сопровождаемых выделением воды, и CO_2 . До 205°C катион ДКС остается неизменным, в отличие от аниона. Промежуточная фаза возможно представляет собой димер, в котором ц.а. связаны оксалатными мостиками. Разложение перренатов протекает в 3 стадии. Термолиз бромидов протекает с отщеплением брома. Подробно описаны другие индивидуальные особенности термического поведения изученных ДКС.

Шестая глава посвящена рентгенографическому и микроскопическому описанию металлических порошков, полученных при термолизе соединений в атмосфере водорода и гелия, включая кристаллохимический анализ двойных металлических систем. Основными кристаллографическими характеристиками твердых растворов служат параметры их кристаллических ячеек, которые могут быть рассчитаны исходя из положения дифракционных максимумов на дифрактограммах методом интегральных интенсивностей или методом полнопрофильного анализа. В рамках работы были изучены металлические продукты термолиза, относящиеся к следующим двойным системам: Os—Re, Os—Ru, Re—Ru, Ir—Os, Ir—Re, Ir—Ru, Rh—Os, Rh—Re, Rh—Ru, Pt—Ru, Pt—Os, Rh—Ir, Ir—Pt, Rh—Pt. На нескольких примерах была показана применимость подхода для систем Ir—Os—Ru, Ir—Os—Ru—Rh—Re и Ir—Os—Ru—Rh—Re—Pt. Все металлические продукты представляют собой высокодисперсные одно- или двухфазные порошки. Наиболее подробно были изучены металлические порошки, относящиеся к двойным ГЦК—ГПУ системам, фазовые диаграммы которых имеют три области: в двух образуются ограниченные твердые растворы со структурой металла, находящегося в избытке, а между ними лежит область расслоения. Было установлено, что не все диаграммы корректны, особенно в отношении линий ликвидуса и ширины областей расслоения. На примере систем Ir—Os, Ir—Re и Rh—Re удалось выявить ряд новых закономерностей и наметить пути дальнейшего изучения аналогичных систем с одновременным участием гексагональных плотно упакованных (ГПУ) и гранецентрированных кубических (ГЦК) металлов. Получена зависимость атомного объема твердого раствора от атомной доли родия, а также для систем Ir—Os, Ir—Re от доли рения. Рассчитаны и уточнены фазовые диаграммы для систем Rh—Re, Ir—Re, Ir—Os. Найдены параметры ячеек кристаллических решеток однофазных и двухфазных двойных сплавов. Проведен термодинамический анализ фазовых диаграмм бинарных и многокомпонентных металлических систем.

Кроме стабильных двойных систем, получен ряд метастабильных, которые исследованы методом высокотемпературного отжига, который приводит к их расслоению.

В заключении показано, что чистые иридий и рений не имеют заметной активности в реакции электроокисления метанола, тогда как для двухфазного $\text{Ir}_{0.85}\text{Re}_{0.15}$ активность довольно велика.

В целом работа состоит из двух крупных блоков. Это собственно химическая часть, синтез исходных соединений, их термические свойства и кристаллические структуры. Основная и главная идея - это переход от индивидуальных соединений дискретного состава к твердым растворам, которые позволяют варьировать состав как в бинарных системах, так и в тройных и многокомпонентных (это первая попытка исследовать все это систематически). Сейчас очень востребована тематика, связанная с высокоэнтропийными сплавами (5 и более компонентов), так что способом К.В. Юсенко удалось получить первый ГПУ высокоэнтропийный сплав, к тому же он устойчив при достаточно жестких условиях, что тоже уникально.

«Металлургическая часть» (это металлургия не в полном смысле этого слова, так как микроструктура компактных сплавов и их механические свойства здесь не затрагиваются) – здесь это изучение металлических продуктов термолитиза и их превращений при высоких температурах и давлениях. Основной упор сделан на изучение формирования сплавов из соединений-предшественников с помощью *in situ* методов (автору удалось найти подходы к изучению этих реакций на синхротронном излучении) и изучение устойчивости сплавов при высоких температурах и давлениях. Металлы под давлением изучаются довольно широко, это интересно в основном физикам, но сплавы изучаются только для легких металлов. В работе изучено поведение двух бинарных систем под давлением и намечено поведение их областей расслоения с давлением. Это очень интересно для геологии, так как все минералы осмистого иридия образуются под давлением в земной коре, так что свойства таких сплавов можно затем перенести на геологические системы. По-видимому, эта работа есть первая серьезная попытка изучить поведение и расслоение плохо сжимаемых сплавов под давлением. По существу это первая успешная попытка добавить еще один параметр (давление) к хорошо изученным бинарным тугоплавким системам. «Металлургическая часть» также содержит и термодинамический расчет некоторых бинарных фазовых диаграмм, но даже простой термодинамический расчет показывает, что некоторые из диаграмм не особенно верны. Моделирование бинарных диаграмм позволит в будущем перейти и к многокомпонентным диаграммам.

Так что работа с одной стороны есть продолжение кандидатской диссертации автора и в целом Новосибирской школы ДКС, а с другой сторону работу отличает выбор объектов исследования, варьирование состава в рамках конкретной системы, переход на многокомпонентные системы, очень детальное изучение процессов термического разложения с помощью *in situ* методов на синхротроном излучении, изучение продуктов термолитиза не только самих по себе, но и в контексте исследования фазовых диаграмм под давлением (это по существу уже применение таких металлов), так как способ был выбран именно потому, что легко применим.

Развиваемый в работе подход перспективен для применения на практике в институтах и организациях, занимающихся исследованием фундаментальных свойств новых материалов.

Достоверность полученных в диссертационной работе результатов подтверждается согласием многих из них с экспериментальными и теоретическими исследованиями, выполненными независимыми авторами. Например, нами получена очень сходная с приведенной здесь схема термического разложения трисоксалатометаллатов гексаминов кобальта.

Диссертация соответствует паспорту специальности 02.00.01 – неорганическая химия в пунктах: 1. Фундаментальные основы получения объектов исследования неорганической химии и материалов на их основе. 3. Химическая связь и строение неорганических соединений. 5. Взаимосвязь между составом, строением и свойствами неорганических соединений. Неорганические наноструктурированные материалы. 7. Процессы комплексообразования и реакционная способность координационных соединений. Реакции координированных лигандов.

Автореферат соответствует основным положениям диссертации, хотя их оглавления не совсем совпадают.

Замечания общего характера.

1). К сожалению, в литобзоре совершенно не проведены параллели между тем как аналогичные процессы протекают для ДКС благородных и неблагородных металлов и как соотносятся между собой их кристаллические структуры.

2) Не полно освещено, какими критериями руководствовался автор при установлении изоструктурности ДКС, особенно это относится к стр. 69-70.

3) Кажется, что исследование термолиза если не каждого, то, по крайней мере, наиболее типичных (т.е. по составу и структуре) ДКС в различных газовых атмосферах, хотя бы и за счет некоторого уменьшения общего количества изученных соединений позволило бы еще углубить выводы из этой прекрасной работы.

Небольшие технические замечания.

1) Отсутствует лист с условными обозначениями.

2) На самом деле кратких обобщений в конце каждого раздела нет.

Вышеприведенные замечания не снижают высокой научной ценности рассматриваемой работы

Выполненная диссертационная работа «Развитие методов получения тугоплавких многокомпонентных систем с участием металлов платиновой группы путем термического разложения индивидуальных соединений-предшественников», представленная на соискание ученой степени доктора химических наук по специальности 02.00.01 – неорганическая химия, по совокупности проведенных исследований и полученных научных знаний носит законченный характер и полностью соответствует требованиям п.9 «Положения о порядке присуждения ученых степеней», утвержденного Постановлением

Правительства РФ от 24.09.2013 г №842, а ее автор Юсенко Кирилл Валерьевич заслуживает присуждения ученой степени доктора химических наук по специальности 02.00.01 – неорганическая химия.

Д.х.н., профессор, гл. науч. сотр.
Федерального государственного Бюджетного
учреждения науки Федерального
исследовательского центра Кольского научного центра
Российской Академии наук
Института химии и технологии
редких элементов и минерального сырья

Печенюк С.И.

им.И.В.Тананаева

184209, г, Апатиты, Академгородок, 26а

Электронный адрес: office@chemy.kolasc.net.ru

pechenyuk@chemy.kolasc.net.ru

