

«УТВЕРЖДАЮ»

Ректор Автономной
некоммерческой образовательной
организации высшего образования
«Сколковский институт
науки и технологий»



А.П. Кулешов

« 9 » апреля 2018 г.

ОТЗЫВ

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

Диссертация К.В. Юсенко посвящена изучению возможности получения материалов на основе металлов платиновой группы и рения методом термолиза солей-предшественников, а также разработке химических составов и методов получения двойных комплексных солей указанных металлов в качестве солей-предшественников, исследованию их кристаллических структур и термической устойчивости.

Актуальность работы в первую очередь обусловлена тем, что получение материалов на основе металлов платиновой группы и рения сопряжено с трудностями в гомогенизации смесей, с необходимостью проведения длительных отжигов, с невозможностью предотвращения загрязнения получаемых материалов металлическими и неметаллическими примесями, и, что является наиболее важным, с невозможностью

предотвращения окислительных процессов при отжиге. Предлагаемое в работе получение материалов на основе металлов платиновой группы и рения путем термолиза солей-предшественников при относительно малых температурах, не превышающих $1/5T_{пл}$, дает возможности в значительной степени обойти эти трудности. Важно отметить, что состав получаемых металлических смесей можно легко контролировать изменением состава двойных комплексных солей и условий термолиза не только в лабораторных, но и в промышленных условиях. Преимуществом термолиза солей-предшественников для получения металлических смесей является простой способ получения самих солей-предшественников их водных растворов. Однако, несмотря на относительную простоту синтеза солей-предшественников, необходим комплексный и систематический подход к изучению их строения и свойств, реализованный в данной работе.

Научная новизна работы определяется в первую очередь уточнением кристаллической структуры и проведением кристаллохимического анализа 42 двойных комплексных солей из более чем 100 синтезированных двойных комплексных солей. Также было показано, что изоформульные соли в большинстве случаев являются изоструктурными. Изучены процессы разложения солей при нагревании. Проведен систематический анализ литературных и оригинальных экспериментальных данных для двойных металлических систем тугоплавких металлов, также было проведено термодинамическое моделирование двойных фазовых диаграмм металлов платиновой группы, что позволило уточнить эти двойные фазовые диаграммы. Впервые систематически изучено поведение бинарных твердых растворов металлов платиновой группы в условиях высоких температур (3000 °С) и давлений (140 ГПа), что в свою очередь позволило оценить устойчивость гексагональных и кубических твердых растворов, обладающих низкой сжимаемостью.

Практическая значимость диссертации заключается в разработке методики получения более 100 индивидуальных составов двойных комплексных солей. Предложен научно обоснованный подход к получению солей с возможностью изменения как в катионной, так и в анионной части.

Основное содержание работы представлено в 2 обзорных и 29 оригинальных статьях в рецензируемых журналах из списка ВАК. Работа была представлена и обсуждена на более чем 30 российских и международных конференциях.

Вопросы и замечания.

По работе имеются следующие вопросы и замечания:

Общие замечания:

В целом литературный обзор дает схематичное и не совсем полное представление о кристаллохимии комплексных двойных солей переходных металлов. Существенным недостатком литературного обзора является отсутствие изображений кристаллических структур, что сильно затрудняет понимание. В литературном обзоре отсутствуют фактические данные о кристаллографических параметрах двойных солей. Обзор построен на анализе всего 18 литературных источников, что вряд ли является репрезентативной библиографией для докторской диссертации. Очень схематично и недостаточно представительно описан синтез двойных солей. В главе 4 диссертации “Кристаллические структуры двойных комплексных солей” недостает систематического анализа строения исследованных двойных комплексных солей с точки зрения химической связи между анионной и катионной частью, природой переходных металлов и сопоставления с литературными данными. К недостаткам работы следует отнести неудачный стиль изложения, в котором оригинальные результаты перемешаны с литературными данными. Из-за этого в ряде разделов (таких как главы 6.3.2 и 8) крайне сложно отделить вклад автора от литературных данных. Значительная часть заключения мало связана с темой и содержанием диссертации. В Заключение помещена часть экспериментальной работы по многокомпонентным твердым растворам, вместо обобщения и обсуждения результатов проделанной работы. Текст диссертации содержит большое количество опечаток, грамматических и орфографических ошибок.

Замечания по существу:

1. Страница 43: для упоминающихся здесь солей с перренатом в анионе не приводятся химические составы и отсутствуют экспериментальные данные по термогравиметрии и по кристаллической структуре. Если это упоминание относится к литературным данным, то отсутствуют соответствующие ссылки.
2. Страница 46: из текста работы создается впечатление, что рисунок 3 построен по экспериментальным данным этой работы, которые, однако, не приводятся. Неясен смысл

диаграмм, приведенных на рис. 3. Если треугольник - это изотермическое сечение тройной фазовой диаграммы, то при какой температуре он построен? Каким фазовым равновесиям отвечают голубые линии и при каких условиях наблюдается фазовое расслоение, обозначенное красными линиями?

3. Страница 49: рентгенограммы образцов $\text{Ir}_{0,56}\text{Ru}_{0,19}\text{Os}_{0,25}$ и $\text{Ir}_{0,68}\text{Ru}_{0,13}\text{Os}_{0,19}$ различаются существенно, но в них по данным таблицы 4 содержится приблизительно одинаковое количество ГЦК фазы. Непонятно, каким методом были получены эти количественные оценки фазового состава и каковы их погрешности.

4. Страница 56: при обсуждении качества порошковых дифракционных данных используется понятие "средней полноты" без пояснений физического смысла данного понятия и методов количественной оценки.

5. Страница 58: при анализе положений молекул кристаллизационной воды из рентгенографических порошковых данных неясно как определяли положение атомов водорода. Необходимо привести разностные карты Фурье и показать максимумы, отвечающие атомам H.

6. Страница 60: утверждается существование в структуре $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}](\text{ReO}_4)_3 \times 2\text{H}_2\text{O}$ сети водородных связей с участием молекул кристаллизационной воды. Такой вывод требует анализа межатомных расстояний O-H, который не был проведен.

7. Страница 64: постулируемое существование промежуточных кристаллогидратов для $[\text{Ir}(\text{NH}_3)_6][\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]$ не подтверждено экспериментально. Нет прямых доказательств, что наблюдаемые изменения рентгенограмм связаны именно с процессами гидратации/дегидратации.

8. Страница 87: образование, состав и структура димера $[(\text{NH}_3)_4\text{Co}(\text{C}_2\text{O}_4)_2\text{Ir}(\text{C}_2\text{O}_4)\text{Ir}(\text{C}_2\text{O}_4)_2\text{Co}(\text{NH}_3)_4]$ не подтверждены экспериментально.

9. Страница 96: поправка на смещение образца в геометрии на отражение зависит от дифракционного угла как $\sim \cos^2\theta$ и ее уточнение вместе с параметрами ячейки может вносить большую систематическую погрешность. Для уточнения параметров ячейки твёрдых растворов необходимо использовать съёмку с внутренним стандартом.

10. Страница 102: на рис. 34 показаны не дислокации, а плоскости двойникования.

11. Страница 104: для коэффициентов полиномов, описывающих зависимость атомного объема от состава не приводятся стандартные отклонения.

12. Страница 109: для кривой зависимости микротвердости от состава отсутствуют экспериментальные данные. Не определены обозначения переменных в уравнениях на стр.109-110.
13. Страница 123: неясно, почему продукт термолиза $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]_2[\text{IrCl}_6]\text{Cl}_2$ двухфазен, если он попадает в однофазную область фазовой диаграммы.
14. Страница 130: следует отметить, что потери рения могут быть вызваны образованием оксидов с их последующим диспропорционированием, дающим летучий Re_2O_7 .
15. Страница 137: предположение о том, что границы областей устойчивости твердых растворов при повышении давления будут сдвигаться в сторону металла с большим атомным объемом как минимум не очевидно и нуждается в обосновании.
16. Страница 140: расслоение, приводящее к образованию смеси ГЦК и ГПУ твердых растворов (таблица 24) может быть результатом взаимодействия с углеродом, анализ содержания которого не был проведен.
17. Страница 141: отсутствуют данные, полученные с использованием сканирующего растрового микроскопа. Также отсутствуют данные измерения микротвердости твердого раствора $\text{Re}_{0,50}\text{Rh}_{0,50}$.
18. Страница 173, рисунок 55: если моделирование двойных фазовых диаграмм с использованием моделей идеальных и регулярных растворов не дало положительных результатов, насколько точным является моделирование на основе этих подходов идеальных и регулярных растворов для тройных фазовых диаграмм?
19. Страница 181: неясно, почему на рис. 58 двухфазные образцы лежат за границами области расслоения, а также почему в двухфазной области лежат однофазные образцы. Какая из приведенных фазовых диаграмм наиболее достоверная и на каком основании?
20. Страница 185: из расположения двухфазных образцов следует, что экспериментальная область расслоения должна быть намного шире расчетной.
21. Страница 192: не приводятся области гомогенности твердых растворов ГПУ– $\text{Ir}_{0,19}\text{Os}_{0,22}\text{Re}_{0,21}\text{Rh}_{0,20}\text{Ru}_{0,19}$ и ГЦК– $\text{Ir}_{0,26}\text{Os}_{0,05}\text{Pt}_{0,31}\text{Rh}_{0,23}\text{Ru}_{0,15}$ и соответствующие экспериментальные данные.

Замечания к оформлению работы:

1. В тексте диссертации встречаются неточные формулировки.
2. Страница 41, в уравнении после преобразования, что обозначено символом А?
3. Страница 42, рисунок 1: что такое плоскости А, Б и В и как они соотносятся с уравнениями, приведенными выше?
4. Страница 45, таблица 3: для экспериментальных составов не приводятся стандартные отклонения.
5. Страница 56: отсутствуют изображения кристаллических структур $[\text{Ir}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}][\text{ReBr}_6]$ и $[\text{Rh}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}][\text{IrBr}_6]$.
6. Страница 57, рисунок 6: отсутствуют подписи на осях.
7. Страница 58: для $[\text{Ir}(\text{NH}_3)_6](\text{ReO}_4)_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ не приведен профиль рентгенограммы после уточнения методом Ритвельда и отсутствует изображение кристаллической структуры.
8. Страница 61, рисунок 7, 8: непонятно, что изображено что на этих рисунках. Подпись к рис. 8 не соответствует изображению.
9. Страница 62: на рисунке 9 не выделены каналы, заполненные молекулами кристаллизационной воды.
10. Страница 63, рисунок 9: рисунок не дает полного представления о кристаллической структуре, так как показывает только расположение атомов металлов,
11. Страница 63, таблица 6: таблица не содержит геометрических характеристик катиона $\text{Pt}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]^{3+}$.
12. Страница 64: вместо рисунка 11 есть рисунок 4.6, на котором отсутствует изображение слоев.
13. Страница 65, рисунок 10: непонятно, что есть что на этой картинке.
14. Страница 66, таблица 7: таблица содержит неполные данные по соединению $[\text{Ir}(\text{NH}_3)_6][\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_3] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$. Не указаны стандартные отклонения в величинах длин связей и валентных углов. Эти геометрические параметры далее никак не анализируются и не обсуждаются. По непонятной причине не проанализирована геометрия катиона для Со.
15. Страница 67: приведена ссылка на отсутствующий рисунок 4.7.

16. Страница 68, рисунок 12: рисунки б и в очень плохого качества и не дают возможности их понять.
17. Страница 71, рисунки 14 и 15: непонятно, о каких плоскостях идет речь (плоскость не может задаваться двумя точками) и зачем эти плоскости промаркированы на рисунке. В тексте они не обсуждаются.
18. Страница 73, таблица 9: значения приведены без стандартных отклонений. Как изменение этих расстояний коррелирует с размерами катионов? Что за значение приведено в скобках?
19. Страница 76, рисунок 19: приведен неверный состав, должен быть кристаллогидрат.
20. Страница 80: интенсивности в таблице 10 не приведены.
21. Страница 81, таблица 10: не указаны единицы измерения.
22. Страница 82: данные по калиевой соли $K_3[Co(C_2O_4)_3] \cdot 3H_2O$ взяты из литературы без соответствующих ссылок.
23. Страница 92: предположительная схема разложения для соединений с хлоропентаммином рутения в катионе дана без ссылки на литературу.
24. Страница 95, рисунок 29: рисунок не информативен, так как невозможно понять, каким фазам принадлежат рефлексы на рентгенограммах.
25. Страница 105: приведена неверная ссылка 142.
26. Страница 106, таблица 11: для системы Os-Ru не приведены данные о термоллизе при температуре 500 °С, тогда как на странице 105 есть утверждение о том, что металлические твердые растворы получены путем термоллиза соединений-предшественников при температуре 500 °С.
27. Страница 110, таблица 14: не указаны названия столбцов в таблице, в связи с чем сложно понять, к чему относятся цифры в таблице.
28. Страница 112: в уравнении для коэффициента термического расширения ошибка в порядках величин.
29. Страница 123, таблица 19: неясно, что обозначает (B)?
30. Страница 124: x в формуле Ru_xIr_{1-x} твердого раствора не соответствует x в формуле ДКС.

31. Страница 125, таблица 20: неприемлемо приводить обширные выдержки из литературных данных в результатах работы.
32. Страница 140: таблица 24 не содержит данных о смеси ГЦК и ГПУ твердых растворов.
33. Страница 144, рисунок 46: неясно, чему соответствуют квадраты на правом рисунке в области температур 2500 К.
34. Страница 146, рисунок 47: неясно, что означают точки разного цвета.
35. Страница 168: рисунок 8.1.1 отсутствует в диссертации.
36. Страница 178, рисунок 56: в подписи к рисунку указана таблица 6.3.1.1, которая отсутствует в диссертации.
37. Страница 185, рисунок 59: левая часть рисунка уже была показана в составе рисунка 5.
38. Страница 193: на рисунке 61 показаны данные для твердого раствора другого состава.
39. Страница 196: рисунки 9.3 и 9.4 отсутствуют в диссертации. Рисунок 62 очень плохого качества.
40. Страница 198, рисунок 64: из рисунка нельзя понять схему нанесения.

Указанные замечания, однако, существенно не снижают общей научной и практической ценности проведенного диссертационного исследования и могут быть пояснены в процессе обсуждения.

Заключение

Диссертация Юсенко Кирилла Валерьевича 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 Юсенко Кирилла Валерьевича

удовлетворяет требованиям п. 9 «Положения о порядке присуждения ученых степеней», утвержденном постановлением Правительства РФ №842 от 24 сентября 2013 г. с изменениями от 28 августа 2017 г., а Юсенко К.В. заслуживает присуждения ученой степени доктора химических наук по специальности 02.00.01 – «Неорганическая химия»

Отзыв на диссертацию обсужден на заседании Центра по электрохимическому хранению энергии Сколковского института науки и технологий (Протокол №1 от 26.03.2018)

Заместитель директора Центра
по электрохимическому хранению
энергии Сколковского института науки и
технологий,

кандидат химических наук,
профессор

a.abakumov@skoltech.ru

тел. +7 (495) 280 14 81

Почтовый адрес:

143026, Москва, Территория Инновационного

Центра Сколково, ул. Нобеля, д. 3

Абакумов Артем Михайлович

Юлия Абакумова Артем Михайлович
подтверждает



РУКОВОДИТЕЛЬ ОТДЕЛА
КАДРОВОГО АДМИНИСТРИРОВАНИЯ
Бурмачев Т.Т.