

ОТЗЫВ

на автореферат диссертации 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

Диссертационная работа Юсенко К.В. посвящена экспериментальному исследованию и разработке новых перспективных методов получения тугоплавких двойных и многокомпонентных металлических систем при термическом разложении индивидуальных соединений-предшественников ($[M^I(NH_3)_5Cl]^{2+}$ ($M^I = Rh, Ir, Ru, Co, Os$), $[Ir(NH_3)_6]^{3+}$, $[Pt(NH_3)_5Cl]^{3+}$, $[M^{II}\Gamma_6]_{2-}$ ($M^{II} = Ir, Pt, Re, Os$; $\Gamma = Cl, Br$), $[M^{II}(C_2O_4)_3]^{3-}$ ($M^{II} = Fe, Co, Cr$), ReO_4^-) и исследование их устойчивости и механизмов превращений твердых растворов в бинарных и многокомпонентных металлических системах в условиях высоких температур и давлений. В диссертации так-же были исследованы кристаллическая структура многокомпонентных металлических систем и солей и процессы их термического разложения в инертной и восстановительной атмосфере, проанализированы состояния равновесия в бинарных металлических системах с целью уточнения моделей их фазовых диаграмм и оценки параметров смешения, как в твёрдой, так и в жидкой фазе, получены экспериментальные *in situ* и *ex situ* данные о поведении бинарных и многокомпонентных металлических систем при высоких температурах и давлениях в алмазных наковальнях с лазерным нагревом и многопуассонном прессе с резистивным нагревом, а так-же получены кривые изотермической сжимаемости и изобарного термического расширения для ГЦК и ГПУ бинарных и многокомпонентных твердых растворов тугоплавких плохо сжимаемых металлов в условиях высоких температур (3000 °С) и давлений (140 ГПа).

В диссертации были впервые получены и исследованы более 100 двойных комплексных солей и твердых растворов, в том числе - с проведением кристаллохимического анализа. Синтез твердых растворов двойных комплексных солей проводился с варьированием их катионного и анионного состава. Показано, что процесс разложения солей с гексабромометаллатами родия и иридия в анионе проходит через формирование $RhBr_3$, $IrBr_3$. Охарактеризована морфология металлических порошков, полученных при термическом разложении солей. Для 5 двойных систем оценены термодинамические параметры смешения как в твёрдой, так и в жидкой фазах, изучено поведение бинарных твердых растворов металлов платиновой группы в условиях высоких температур (3000°С) и давлений (140 ГПа), что позволило оценить относительную устойчивость гексагональных и кубических твердых растворов избранных бинарных, тройных и многокомпонентных систем, обладающих низкой сжимаемостью и получены коэффициенты термического расширения и модули объёмной упругости для 10 сплавов плохо сжимаемых металлов.

Для выполнения исследований использовались атомно-эмиссионная спектроскопия, инфракрасная и КР-спектроскопия, *in situ* и *ex situ* рентгенофазовый рентгеноструктурный и дифференциальный термический методы анализа, сканирующая электронная микроскопия как при нормальных условиях, так и в условиях высоких температур и давлений. Соли, полученные и описанные в работе были синтезированы из водных растворов, содержащих координационный катион в виде хлоридной соли и координационный анион в виде аммонийной или калийной солей, с выходами 80–95 %. Условия осаждения солей

подбирались за счет подбора концентрации хлорид-иона таким образом, чтобы чтобы наименее растворимой твёрдой фазой оказался целевой продукт. Особо нужно отметить, что за счет подбора условий синтеза были получены соли, содержащие одновременно несколько металлов в широком интервале составов для их последующего использования в качестве предшественников многокомпонентных металлических систем. Это оказалось возможным за счет того, что изоформульные соли состава $[M(NH_3)_5Cl][MCl_6]$ изоструктурны и имеют близкие параметры элементарных ячеек (к примеру, рассмотренные в работе $[Ir(NH_3)_5Cl][Ir_xM_{1-x}Cl_6]$ ($M = Re, Os, 0 < x < 1$) и $[Ir_xRu_{1-x}(NH_3)_5Cl][IrCl_6]$. Данный подход позволил получать при их термоллизе порошки состава $Ir_{0,5+0,5x}M_{0,5-0,5x}$ ($M = Os, Re, Ru$). Исследования при высоких температурах (до 2000 °С) и давлениях (до 80 ГПа) показали, что твёрдый раствор ГПУ– $Ir_{0,70}Re_{0,30}$, находящийся близко к границе двухфазной области на равновесной фазовой диаграмме со стороны металла с большим атомным объемом (в данном случае Re), может претерпевать ГПУ→ГЦК фазовое превращение, которое не сопровождается изменением атомного объема и состава.

В целом выполненные исследования актуальны, характеризуются как пионерские работы в области синтеза и исследования тугоплавких многокомпонентных сплавов и твердых растворов на основе металлов платиновой группы и их результаты представляют несомненный интерес. Диссертация является законченной научно-квалификационной работой, в которой на основании выполненных автором исследований предложен большой ряд положений, совокупность которых можно квалифицировать как как новое значительное научное достижение в области исследования тугоплавких многокомпонентных систем на основе металлов платиновой группы, а ее автор, Юсенко Кирилл Валерьевич заслуживает присуждения степени доктора химических наук по специальности 02.00.01 - неорганическая химия.

Профессор Химического факультета
Национального Университета Кьёнбук,
г. Дэгу, Республика Корея,
доктор физико-математических наук



Аврамов П.В.