

ОТЗЫВ

официального оппонента доктора химических наук,

Сидельникова А.А. о диссертации Гаркуля И.А.

«Двойные комплексные оксалаты Pd и Rh с 3d-металлами как предшественники биметаллических систем», представленной на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.1. – «Неорганическая химия».

Высокие темпы индустриализации – путь, которым развивается современное человечество, требуют рачительного отношения как минеральным, так и энергоресурсам. Термическое разложение разнообразных химических соединений, – метод получения оксидных, металлических и других систем в наноразмерном состоянии, а в идеале, регулируемой морфологии, развивается уже многие годы, как один из разделов химии твердого тела. Термическое разложение в восстановительных условиях комплексных соединений, образованных двумя различными металлами, обладает очевидным преимуществом, если необходимо получить сплав этих металлов. В предшественнике металлы уже перемешаны на молекулярном уровне и, следовательно, можно ожидать высокого уровня гомогенности биметаллического продукта. Особого внимания заслуживают высокодисперсные материалы на базе металлов платиновой группы в связи со своими выдающимися каталитическими характеристиками. Многочисленные исследования направлены на то, чтобы создать материалы с еще более высокой активностью и при этом требующие меньших экономических затрат. Наиболее перспективным решением является добавление к платиновому металлу неблагородного металла.

Таким образом, актуальность настоящей работы не вызывает сомнения.

Целью данной работы является разработка методов синтеза координационных соединений, содержащих одновременно благородные и неблагородные металлы, определение их строения, а также изучение их термических свойств и каталитической активности продуктов термолиза.

Для достижения указанной цели были решены следующие задачи:

- разработка методов синтеза новых оксалатных комплексов;
- установление строения полученных соединений;
- изучение термических свойств и характеристика продуктов термолиза в различных атмосферах;
- изучение каталитической активности биметаллических наносплавов в процессах фотоокисления СО и паровой конверсии предельных углеводородов.

Диссертационная работа оставляет общее хорошее впечатление. Несмотря на разнообразие исследованных систем, работа представляет собой, на данном этапе в рамках поставленных задач, цельное законченное исследование. Эксперименты грамотно запланированы и проведены на хорошем уровне, а их интерпретация представляется достаточно аргументированной.

В основе работы лежит:

разработка методик синтеза двойных комплексных оксалатов Pd и Rh с 3d-металлами, выступающих предшественниками для получения биметаллических сплавов путем термического разложения;

характеризация исходных координационных соединений и продуктов термолиза комплексом физико-химических методов исследования;

каталитические испытания продуктов термолита полученных комплексных соединений.

При выполнении работы использованы современные физико-химические методы. Основными методами исследования являлись: термогравиметрический (ТГА), элементный, рентгенофазовый (РФА), рентгеноструктурный (РСА) методы анализа, а также ЯМР-спектроскопия на ядрах ^{103}Rh , инфракрасная спектроскопия (ИК), рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия (РФЭС), EXAFS-спектроскопия, атомно-абсорбционная спектроскопия (ААС).

Текст выдержан в хорошем научном стиле, легок для чтения и понимания, содержит «разумное» и неизбежное для текста такого объема количество опечаток.

Диссертационная работа состоит из введения, обзора литературы (гл. 1), экспериментальной части (гл. 2), результатов и их обсуждений (гл. 3), выводов, заключения, списка цитируемой литературы (147 ссылок) и приложения. Работа изложена на 135 страницах и содержит 53 рисунка, 5 таблиц и 4 приложения.

Глава 1 содержит аналитический обзор литературы, показывающий состояние проблемы на современный момент.

Глава 1 представлена в трех частях:

- описаны двойные комплексные соединения, их строение и термические свойства в различных атмосферах;
- диаграммы состояния двойных систем M-Pd и M-Rh с 3d-металлами (Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn);
- каталитические свойства биметаллических систем в различных промышленных приложениях.

Глава достаточно полно представляет современные данные в этой области, охватывает широкий материал и свидетельствует о хорошем знакомстве соискателя с литературой по теме работы.

Во **второй главе** диссертации подробно описаны реактивы и методы синтеза, всех представленных в работе двойных комплексных оксалатов.

В **третьей главе** проведено определение структуры синтезированных новых двойных комплексных соединений методом рентгеноструктурного анализа (РСА), в тех случаях, когда удалось вырастить монокристаллы. Далее кратко описано кристаллическое строение этих комплексов. Подробно описаны термические свойства полученных двойных комплексных оксалатов в различных атмосферах, а также промежуточные и конечные продукты термолиза. В завершении главы представлены результаты каталитических испытаний, а также строение каталитических образцов на основе данных просвечивающей электронной микроскопии и EXAFS-спектроскопии.

Научная новизна представленной работы не вызывает сомнения.

Основная часть диссертации отражена в публикациях. Автореферат передает содержание диссертации и опубликованных работ и соответствует всем формальным требованиям.


Отметим некоторые недостатки работы.

1. Неоднократно в тексте говорится о синергетическом эффекте биметаллической системы в каталитических процессах, но ни слова о физической природе этого эффекта. В то время как понимание сути синергизма позволило бы целенаправленно создавать сплавы с оптимальными свойствами (например, электронными) для использования в конкретных каталитических процессах.

2. С чем связано изменение формы записи химических формул $\text{MnRh}_2\text{Ox}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ по сравнению с $[\text{Mn}(\text{H}_2\text{O})_2\{\mu\text{-Ox}\}\text{Rh}(\text{H}_2\text{O})_2\text{Ox}\}_2] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$.
3. Не конкретизируется модификация Al_2O_3 , используемая для выполнения каталитических испытаний, хотя известно, что Al_2O_3 может существовать в виде α , β , γ , δ , χ , θ и других модификациях.
4. Образцы для фотокаталитического окисления CO следовало готовить *in situ* для получения корректных данных о каталитических свойствах продуктов термоллиза полученных комплексных соединений. Очевидно, что экспозиция на воздухе в присутствии кислорода и паров воды могут кардинально изменить каталитические свойства биметаллической системы.
5. К сожалению, в работе не достаточно исследована морфология промежуточных или конечных, но низкотемпературных фаз, образующихся при термическом разложении. Именно на этом этапе образуются частицы минимально возможных размеров для данных химических систем. Электронная микроскопия, в совокупности с данными по удельной поверхности, определенной методом БЭТ, позволила бы проследить морфологическую эволюцию системы при термическом разложении.
6. Описки, обнаруженные в тексте диссертации:
 - стр. 64 - в противовес общеиспользуемому нагреванию...
 - стр.67 - по данным РФА была подтверждена новая фаза, при том в конечном итоге...
 - стр.94 - потеря последних количеств воды перекрывается со следующей стадией восстановления...
 - стр.113 - которые были получены в ходе термоллизе нанесенных...

Сделанные замечания не снижают основных достоинств диссертации. Диссертационная работа И. А. Гаркуля выполнена на высоком экспериментальном уровне, с использованием современных методов. Научные положения и выводы докладывались на международных и российских научных конференциях и не вызывают сомнений. Что касается актуальности работы, новизны и практической значимости полученных результатов, диссертация «Двойные комплексные оксалаты Pd и Rh с 3d-металлами как предшественники биметаллических систем» полностью удовлетворяет требованиям, предъявляемым к диссертационным работам на соискание ученой степени по специальности 1.4.1. – «Неорганическая химия», а соискатель, Гаркуль Илья Александрович, заслуживает присвоения ученой степени кандидата химических наук.

Сидельников Анатолий Анатольевич, старший научный сотрудник,
Доктор химических наук по специальности 02.00.21 – химия твердого тела (2011)
630090, г. Новосибирск, ул. Кутателадзе 18,
ФГБУН Институт химии твердого тела Сибирского отделения Российской академии наук (ИХТТМ СО РАН)
E-mail: sidelnikov@solid.nsc.ru, Тел. (383) 233-24-10


04.05.2023

Подпись д.х.н. Сидельникова А.А. заверяю:
Ученый секретарь ИХТТМ СО РАН,
д.х.н. Шахтшнейдер Т.П.

