

«УТВЕРЖДАЮ»

Проректор Федерального государственного
бюджетного образовательного учреждения
высшего образования «Московский государственный
университет имени М.В. Ломоносова»



А.А. Федянин
А.А. Федянин

10 апреля 2023 г.

Отзыв ведущей организации

на диссертационную работу **Гаркуля Ильи Александровича** на тему «**ДВОЙНЫЕ КОМПЛЕКСНЫЕ ОКСАЛАТЫ Pd И Rh С 3d-МЕТАЛЛАМИ КАК ПРЕДШЕСТВЕННИКИ БИМЕТАЛЛИЧЕСКИХ СИСТЕМ**», представленную на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.1. – неорганическая химия

Диссертационная работа Гаркуля И. А. посвящена разработке методов синтеза оксалатных аквакомплексов, содержащих одновременно благородные металлы (палладий или родий) и металлы второй половины 3d-ряда (Mn – Zn), определению их строения, а также изучению их термических свойств и каталитической активности продуктов термоллиза. Такие комплексы могут быть использованы в качестве удобных прекурсоров для получения биметаллических наночастиц, содержащих одновременно благородный и неблагородный металл. Получение катализаторов с участием таких частиц в качестве активных центров, превосходящих или сопоставимых по каталитической активности с используемыми в настоящее время катализаторами на основе благородных металлов, может принести существенную экономическую выгоду в промышленных масштабах. Таким образом, актуальность представленной работы не вызывает сомнений.

Несмотря на то, что на сегодняшний день известно множество координационных соединений, включающих в свой состав несколько различных металлоцентров, количество известных комплексов с одновременным участием благородных и неблагородных металлов, подходящих по своим свойствам для получения биметаллических сплавов, относительно невелико. Автор убедительно обосновывает выбор в качестве объектов исследования именно оксалатных

аквакомплексов, так как они обладают достаточно высокой растворимостью в воде и относительно легко разлагаются при нагревании с образованием металлов. При этом, сведения о таких комплексах в литературе весьма ограничены. Таким образом, для получения эффективных предшественников наносплавов Pd и Rh с 3d-металлами в работе были сформулированы следующие задачи: разработать методы синтеза новых оксалатных комплексов, установить их строение, изучить термические свойства и охарактеризовать продукты термолиза в различных атмосферах, а также изучить каталитическую активность полученных биметаллических наносплавов в процессах фотоокисления CO и паровой конверсии предельных углеводородов, что определяет новизну работы.

Для решения поставленных задач автором были применены разнообразные синтетические приемы. Выбор условий синтеза и состав промежуточных продуктов контролировался с помощью ЯМР-спектроскопии на ядрах ^{103}Rh , атомно-абсорбционной спектрометрии, кристаллическое строение полученных соединений было установлено методом монокристалльного рентгеноструктурного анализа, состав поликристаллических образцов был подтвержден данными элементного анализа (C, H, N), ИК-спектроскопии и рентгеновской дифракции. Условия разложения двойных комплексных солей определяли с помощью термогравиметрии в условиях инертной (He), восстановительной (H_2+He) и окислительной (O_2+Ar) атмосфер, получаемые биметаллические частицы анализировали с помощью рентгеновской дифракции, рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии, EXAFS-спектроскопии, просвечивающей электронной микроскопии.

В результате проделанной работы автору удалось решить поставленные задачи. Им были разработаны и оптимизированы методики синтеза новых двойных акваоксалатных комплексов палладия и родия в комбинации с 3d-металлами, в результате чего было получено 26 новых соединений, состав и строение которых были охарактеризованы методом рентгеноструктурного анализа. Исследование термического разложения полученных соединений позволило оптимизировать условия приготовления катализаторов на основе высокодисперсных биметаллических порошков (M-Pd и M-Rh), получить такие образцы и исследовать их каталитическую активность.

Диссертационная работа соискателя изложена на 135 страницах, содержит 53 рисунка, 5 таблиц и приложение. Она состоит из введения и трех глав: обзора литературы, экспериментальной части, результатов и их обсуждения, а также выводов, заключения, списка цитируемой литературы, содержащего 147 ссылок, и приложения, в котором представлены рентгеноструктурные данные.

Во введении обсуждена актуальность темы диссертационного исследования и степень ее разработанности, сформулированы цели и задачи, описаны методы исследования, а также приведены основные положения, выносимые на защиту, и научная новизна, а также приведены необходимые формальные сведения.

Первая глава представляет собой обзор литературы. В соответствии с поставленными задачами, в первой части обзора рассмотрено строение двойных комплексных солей, а также их термические свойства в различных атмосферах. Далее автор приводит диаграммы состояния двойных биметаллических систем M–Pd и M–Rh (M = Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn), а также делает обзор существующих в этих системах фаз. В завершении главы приведены известные примеры применения рассмотренных биметаллических систем в катализе промышленно важных процессов.

Во второй главе представлены методы синтеза полученных в работе соединений и приведены методики выполнения проведенных экспериментов, как по характеристике самих двойных комплексных солей, так и продуктов их термического разложения.

В третьей главе представлено обсуждение результатов по синтезу двойных комплексных оксалатов, изучению их кристаллического строения и термических свойств. В завершении главы обсуждаются результаты каталитических испытаний образцов, полученных нанесением по влагоемкости растворов двойных комплексных оксалатов с их последующим разложением до биметаллических наносплавов.

Работа завершается разделами «Заключение» и «Основные результаты и выводы». Высокий экспериментальный уровень с привлечением разнообразных

взаимодополняющих методов исследования позволил автору добиться новых выдающихся результатов на всех стадиях проделанной работы.

Среди основных достижений диссертанта следует отметить разработку методов синтеза двойных акваоксалатных комплексов, включающих в свой состав катион платинового металла, координированный оксалат-ионами, и аквагидратированный катион 3d-металла (Mn-Zn). Синтез основан на оригинальной идее использовать в качестве исходных реагентов бисоксалатные комплексные кислоты палладия и родия, причем, комплексную кислоту $(\text{H}_3\text{O})[\text{Rh}(\text{H}_2\text{O})_2\text{Ox}_2] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ удалось выделить в кристаллическом виде и установить ее кристаллическое строение, а для оптимизации условий ее получения был успешно применен метод ЯМР-спектроскопии на ядрах ^{103}Rh .

Тщательное исследование термического разложения двойных акваоксалатных комплексов в различных атмосферах методами термогравиметрии, подкрепленное синхронным анализом газообразных продуктов разложения, а также в ряде случаев, данными высокотемпературного рентгенофазового анализа и рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии продуктов разложения, позволило автору убедительно показать, что полученные комплексы являются эффективными предшественниками высокодисперсных биметаллических сплавов на базе Pd и Rh с металлами 3d-ряда. Интересен один из выводов автора, согласно которому, процессы восстановления благородных и неблагородных металлов сопряжены между собой, что способствует большей гомогенности продуктов термолиза.

Проведенные исследования катализаторов M-Pd/TiO₂, (M = Co, Ni, Zn), полученных с использованием новых двойных комплексных оксалатов, показали что их каталитическая активность в процессе фотоокисления CO значительно превосходит активность чистого палладия при одинаковом его содержании, а биметаллическая каталитическая система Ni-Rh/Al₂O₃ в процессе низкотемпературной паровой конверсии модельного факельного газа (CH₄ + C₃H₈) демонстрирует бóльшую удельную активность, чем чистый родий.

Достоверность полученных результатов и обоснованность сделанных в работе выводов не вызывают сомнений и подтверждаются их всесторонней апробацией:

научные результаты соискателя были представлены на пяти международных конференциях и опубликованы в 5 статьях в российских и зарубежных журналах и 9 тезисах докладов на национальных и международных конференциях. Следует отметить, что работа аккуратно оформлена и практически не содержит опечаток.

По диссертационной работе И.А. Гаркуля имеются следующие замечания:

1. Несмотря на то, что в главе «Обзор литературы» представлен раздел, посвященный строению двойных комплексных солей и координационных соединений с несколькими металлоцентрами, было бы желательнее дать более конкретное рассмотрение синтеза и кристаллического строения уже известных двойных оксалатов, содержащих элементы платиновой группы и 3d-элементы.
2. В разделе 1.1.2. «Термолиз ДКС» Обзора литературы при рассмотрении влияния атмосферы на термическое поведение комплексов (стр. 18-19) удивляет отсутствие ссылок.
3. В ряде случаев было бы полезно представленный материал оформить в виде таблиц. Это относится к разделу 1.3., в котором автор приводит информацию об известных примерах каталитического применения биметаллических систем с участием благородного и неблагородного металлов. Такая таблица помогла бы систематизировать и обобщить информацию о катализируемых реакциях, так как многие системы катализируют одинаковые реакции. Таблица была бы полезна и в экспериментальной части при описании условий синтеза двойных комплексных солей, а также представлении данных элементного анализа (С, Н, N) и ИК спектроскопии.
4. Автором в ходе работы получен богатый структурный материал. Хотелось бы видеть в работе более детальный сравнительный анализ и систематизацию полученных данных. Например, было бы интересно обобщить данные о кристаллическом строении и особенностях взаимной упаковки бисоксалатных комплексных анионов, образуемых палладием(II) и родием(III) во всех изученных структурах. К сожалению,

автор (за исключением единственного примера) практически не уделяет внимания рассмотрению водородных связей и их роли в организации рассматриваемых структур.

5. Для веществ, структура которых была установлена впервые, но структурные данные не были депонированы, следовало бы привести координаты атомов в приложении.
6. При изучении активности катализаторов, приготовленных с использованием полученных в работе двойных комплексных оксалатов, была продемонстрирована биметаллическая синергия наночастиц – активных центров рассматриваемых катализаторов. Однако природа этого явления в работе не обсуждается.

Тем не менее, учитывая совокупность полученных и обсужденных новых и актуальных результатов, можно сделать вывод о том, что диссертационная работа Гаркуля И.А. представляет собой законченное квалификационное исследование. В ней решена задача установления физико-химических основ создания новых биметаллических катализаторов высокой степени гомогенности на основе двойных комплексных оксалатов. Диссертация, несомненно, соответствует паспорту специальности 1.4.1. – неорганическая химия, по крайней мере, в частях: 1. «Фундаментальные основы получения объектов исследования неорганической химии и материалов на их основе»; 2. «Дизайн и синтез новых неорганических соединений и особо чистых веществ с заданными свойствами»; 5. «Взаимосвязь между составом, строением и свойствами неорганических соединений. Неорганические наноструктурированные материалы»; 7. «Процессы комплексообразования и реакционная способность координационных соединений, реакции координированных лигандов». Автореферат полно отражает содержание диссертации. Результаты исследований опубликованы в 5 статьях в рецензируемых журналах, рекомендованных ВАК РФ, и в 9 тезисах докладов на научных конференциях.

Таким образом, представленная диссертация соответствует всем требованиям ВАК, предъявляемым к квалификационным работам подобного рода, а ее автор

Гаркуль Илья Александрович заслуживает присуждения ему искомой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.1 – неорганическая химия.

Отзыв подготовил:

Морозов Игорь Викторович



19.04.2023

Доктор химических наук по специальности 1.4.1 – неорганическая химия, доцент, профессор кафедры неорганической химии химического факультета МГУ имени М.В. Ломоносова

Почтовый адрес: 119991 Москва, Ленинские горы д.1 стр. 3

Химический факультет МГУ, кафедра неорганической химии

Телефон: +7-495-939-28-70

Электронная почта: morozov@inorg.chem.msu.ru

Научный доклад И.А. Гаркуля заслушан и обсужден на заседании научного коллоквиума лаборатории направленного неорганического синтеза 27.03.2023. Отзыв обсужден на заседании кафедры неорганической химии химического факультета МГУ «24» апреля 2023 года, протокол № 15

Ученый секретарь кафедры
неорганической химии, к.х.н



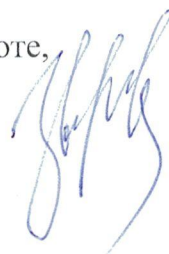
М.Н. Маркелова

Заведующий кафедрой
неорганической химии, д.х.н, член-корр. РАН



А.В. Шевельков

Зам. декана Химического факультета
МГУ имени М.В. Ломоносова по научной работе,
д.х.н.



М.Э. Зверева