

ОТЗЫВ

официального оппонента на диссертационную работу

Васильченко Данилы Борисовича

“Комплексообразование родия, палладия и платины с анионами минеральных оксокислот”, представленную на соискание ученой степени

доктора химических наук

по специальности 1.4.1. Неорганическая химия

Благородные металлы во многом определяют экономическую стабильность страны, при этом это не только золотовалютные ресурсы, но и необходимые элементы современных технологий, направленных на решение самых глобальных задач. Прежде всего это относится к платиновым металлам. Характерной особенностью металлов платиновой группы, широко используемых на практике, является их способность проявлять каталитическую активность во многих практически важных процессах, в том числе для решения экологических задач. Одним из наиболее ярких примеров является применение платины, палладия и родия в качестве безальтернативных материалов для очистки выхлопных газов двигателей внутреннего сгорания. До 80% от общего количества производимых в мире палладия и родия, а также порядка 45% платины применяются для этих целей. И существенно возросший к ним интерес связан именно с этим фактом. Более того, развитые в экономическом и научном отношении страны становятся серьёзными игроками на рынке платиновых металлов, что связано как с производством трехмаршрутных катализаторов на их основе, так и с аффинажным производством при переработке отработанных материалов. При этом в качестве прекурсоров, как правило, применяют хлоро-комплексные соединения платиновых металлов. Тем не менее, такую же функцию могут выполнять соединения МПГ с альтернативными лигандами. Кроме того, есть все основания полагать, что некоторые из них, например, комплексы платиновых металлов с минеральными оксокислотами будут эффективнее по активности, стабильности и удобству приготовления катализаторов. Для разработки адекватных, прогнозируемых методов синтеза необходимо понимать химизм предполагаемых процессов, изучить формирование комплексных соединений, их устойчивость и кинетические особенности протекания реакций. Круг работ, посвящённых этой проблематике, крайне ограничен, а комплексный подход реализован автором настоящей работы. Резюмируя вышесказанное, актуальность диссертационной работы Васильченко Данилы Борисовича трудно переоценить.

Научная новизна настоящей работы заключается, прежде всего, в установлении закономерностей комплексообразования Rh, Pd и Pt с анионами неорганических оксокислот и разработке комплексного подхода к изучению растворов платиновых металлов в минеральных оксокислотах – от вопросов приготовления, через исследование комплексных форм в растворе, до получения индивидуальных соединений и их применения для создания каталитических материалов.

Несомненна и высокая **практическая значимость** диссертационного исследования. Сам старт работы был инициирован Красноярским заводом цветных металлов как исследование процесса приготовления и состава растворов нитрата платины. Важным достижением следует отметить разработку легко масштабируемых методов выделения индивидуальных нитратокомплексов МПГ, которые образуются с высокими выходами. Автором убедительно доказана высокая эффективность методов получения различных гетерогенных катализаторов с применением в качестве прекурсоров синтезированных в настоящей работе соединений и растворов оксоанионных комплексов платиновых металлов. Области практического использования могут быть направлены на создание функциональных покрытий, сенсоров и других материалов.

Достоверность полученных результатов обусловлена использованием диссертантом широкого комплекса современных физико-химических методов, а именно элементного, рентгенофазового, рентгеноструктурного анализов, ИК-, КР-, УФвид-, ЭПР- и ЯМР-спектроскопии, различных видов микроскопии и др. Полученные экспериментальные данные хорошо описываются представленными теоретическими расчетами. При этом результаты, полученные независимыми методами, взаимно дополняют друг друга и хорошо согласуются с данными других исследователей. Все вышесказанное свидетельствует о правильной организации и планировании экспериментов.

Диссертация имеет классическую структуру и состоит из введения, семи глав, заключения, выводов, списка сокращений и условных обозначений, списка цитируемой литературы (391 источник) и приложения (на 11 страницах). Работа изложена на 386 страницах, содержит 183 рисунка и 26 таблиц.

Во **введении** обоснована актуальность темы, показана степень разработанности темы, чётко сформулированы цель и задачи работы, отражена научная новизна, практическая и теоретическая значимость работы, а также основные положения, выносимые на защиту.

В **первой главе** настоящей диссертации представлен литературный обзор, который изложен логично, чётко структурирован и качественно проработан. Объём цитируемой литературы значителен, но не избыточен, уместно захватывает широкий временной интервал вплоть до окончания работы над диссертацией. Литературная часть логично начинается с рассмотрения областей применения оксоанионных комплексов. Здесь содержатся сведения о комплексах родия, палладия и платины с анионами оксокислот. Отражены преимущества оксоанионных комплексов МПГ с точки зрения их применения. Отмечено, что имеется лишь незначительное количество работ, посвященных состоянию МПГ в азотнокислых растворах. Показано, что основная часть встречающихся работ посвящена исследованию коммерческих препаратов, без чёткого понимания сути процессов их получения. В заключительной части литературного обзора приведен сравнительный анализ информативности и возможностей различных методов для исследования оксоанионных комплексов в растворах.

Во **второй главе** указаны используемые реагенты, их квалификация, приведены методики приготовления растворов и исследования комплексообразования платиновых металлов. Подробно описаны методики получения катализаторов и экспериментов по изучению каталитических свойств материалов. Представлены данные об оборудовании и используемых в работе физико-химических методах исследования.

Результаты и их обсуждение составляют содержание **3-7 глав**. Каждая из глав начинается с общих замечаний, в которых автор вводит читателя в суть раздела, а заканчиваются главы кратким подытоживающим резюме.

Третья глава посвящена приготовлению и исследованию азотнокислых растворов родия(III). Глава начинается с рассмотрения щелочного гидролиза хлорокомплексов родия. Детально исследован механизм этого процесса, установлены кинетические и термодинамические параметры. Показана возможность образования олиго- и полиядерных частиц с мостиковыми группами Rh-(μ-OH)-Rh. Было обнаружено, что добавление солей щелочноземельных металлов приводит к количественному осаждению соответствующих солей родия(III), находящегося как в форме $[\text{Rh}(\text{OH})_6]^{3-}$, так и в смеси полиядерных гидроксокомплексов $[\text{Rh}_y(\mu\text{-OH})_m(\text{OH})_z]^{3y-m-z}$.

Далее в работе представлены результаты исследования азотнокислых растворов родия(III). Приведены экспериментальные данные о комплексообразовании родия в азотнокислых растворах и рассмотрены кристаллические структуры ряда нитратокомплексов родия, выделенных из азотнокислых растворов.

В **четвертой главе** представлены результаты исследования нитратокомплексов Pd(II) и Pt(II). На основании данных спектроскопии ЯМР получено доленое распределение палладия по комплексным формам. Рассмотрены вопросы выделения нитратокомплексов палладия в твердую фазу. Подчеркивается, что несмотря на все имеющиеся преимущества, гигроскопичность нитрата палладия вызывает трудности в обращении, особенно при длительном хранении. Показана возможность нанесения палладия на различные типы носителей и получены различные эффективные каталитические системы.

В последнем разделе четвертой главы представлены результаты исследования свойств нитратокомплексов платины(II) в азотнокислых растворах. Подробно описан синтез и свойства исходного гидроксида платины(II). Тщательно проведенное исследование позволило автору сделать вывод о том, что указание степени окисления +2 на коммерческих препаратах «нитрат платины» является ошибочным.

Несмотря на термодинамическое сходство акванитратокомплексов Pd(II) и Pt(II), их реакционная способность принципиально различается: Pd(II) образует устойчивые нитратокомплексы, пригодные для выделения и применения, тогда как ионы Pt(II) в аналогичных условиях окисляются азотной кислотой, что не дает возможности получения твердого нитрата платины(II).

Пятая глава посвящена исследованию азотнокислых растворов гидроксида платины(IV) и нитратокомплексов платины(IV), образующихся в них. Изучение кинетики процессов щелочного гидролиза хлорокомплексов платины является точкой перехода от галогенидных соединений платины к комплексам с полностью кислородным окружением.

Исследование гидролиза $[\text{PtCl}_6]^{2-}$ в сильнощелочной среде показало, что превращение в системе может быть описано двумя стадиями: быстрой $[\text{PtCl}_6]^{2-} \rightarrow [\text{Pt}(\text{OH})_5\text{Cl}]^{2-}$ и медленной $[\text{Pt}(\text{OH})_5\text{Cl}]^{2-} \rightarrow [\text{Pt}(\text{OH})_6]^{2-}$. При этом смешанные гидроксохлорокомплексы не играют существенной роли в относительно быстрой стадии образования $[\text{Pt}(\text{OH})_5\text{Cl}]^{2-}$ из $[\text{PtCl}_6]^{2-}$, которая определяется каталитической цепной реакцией. Важно подчеркнуть, что, в отличие от относительно быстрого превращения, наблюдаемого при гидролизе $[\text{PtCl}_6]^{2-}$ в растворе NaOH, скорость гидролиза в кислых растворах или чистой воде существенно ниже. Помимо чисто академического интереса к процессам щелочного гидролиза, его продукты вызывают и непосредственный практический интерес. Значительные отличия в скорости и механизме щелочного гидролиза хлорокомплексов родия и платины представляются удобным обстоятельством для разработки новых

гидролитических схем разделения этих металлов. Соли гексагидроксоплатинат-иона, которые являются конечными продуктами гидролиза $[\text{PtCl}_6]^{2-}$, могут служить удобными предшественниками для простого синтеза смешанных оксидов путем термолиза в подходящей атмосфере.

Автор показал, что востребованность азотнокислых растворов платины, палладия и родия в каталитической промышленности, в совокупности со сложностью и непостоянством их состава, при высокой концентрации свободной азотной кислоты совершенно логично приводит к поиску и исследованию индивидуальных соединений нитратокомплексов МПГ. В результате проведенных исследований получена целая серия нитратокомплексов МПГ. Индивидуальные нитратокомплексы, выделенные в виде кристаллических твердых фаз, стабильны при нормальных условиях на воздухе, не содержат галогенид-ионов, а также свободной азотной кислоты. В случае платины и палладия полученные соединения по удобству применения, стабильности и спектру возможных приложений превосходят исходные азотнокислые растворы, используемые в настоящее время для этой цели в промышленности.

В **шестой главе** представлены результаты исследования форм существования платины(IV) в сернокислых растворах гидроксида $[\text{Pt}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{OH})_4]$. Отмечается, хорошая управляемость реакции гидролитического образования частиц $\text{PtO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ в сернокислых растворах $[\text{Pt}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{OH})_4]$.

Карбонатным комплексам платины посвящена **седьмая глава**. Показано, что карбонатные системы перспективны благодаря низкой коррозионной активности. Приведены сведения о попытке приготовления карбонатных систем для палладия и родия. Объясняется, что подобные системы нестабильны, а образование устойчивых карбонатных комплексов является спецификой именно катиона платины(IV).

В **последнем разделе** диссертационной работы представлены общее заключение и перспективы дальнейших исследований упомянутых в работе объектов.

Все требования, которые предъявляются к выполнению и написанию диссертационной работы, соблюдены. В работе четко прописаны **актуальность, научная новизна, практическая значимость исследований**, ясно изложены **личный вклад соискателя, выносимые на защиту положения, цель и задачи работы**. Сформулированные автором **выводы обоснованы, значимы и достоверны**. Результаты опубликованы в **38 статьях**, которые изданы в журналах, индексируемых в базе данных Web

of Science, отвечающих профилю искомой специальности – неорганическая химия. Работа прошла прекрасную **апробацию** на российских и международных конференциях. Диссертация написана очень хорошим, грамотным языком, содержит незначительное количество опечаток и хорошо оформлена. Автореферат в полной мере отражает содержание диссертации.

По представляемой к защите диссертации имеются следующие вопросы, не раскрытые в работе:

1. Фиксировали ли образование устойчивых оксидных форм палладия и родия?
2. Какой палладий использовали для растворения (порошок, пластина, проволока) и какие условия (температура, время)?
3. Наблюдалась ли деградация кювет при проведении СФ-исследований щелочных растворов, и как этого избегали?
4. Проводились ли оценки количества частичного осаждения гидроксида родия (124 страница)?
5. Как проводили оценку размеров кристаллитов?
6. Рис. 67: какую кювету использовали для съёмки ЭСП? Каков состав раствора, как подавляли аквацию палладия (II)?
7. Наблюдалось ли поглощение водорода в случае Pd-содержащих катализаторов?
8. Проводилась ли оценка константы диспропорционирования платины(II) по степеням окисления?
9. Сплавные частицы Ni:Pt – это интерметаллиды или твердые растворы?

Поставленные вопросы несколько не снижают общей положительной оценки рассматриваемой диссертационной работы.

Заключение

Диссертация соответствует паспорту специальности 1.4.1. Неорганическая химия в пункте 2. (Дизайн и синтез новых неорганических соединений и особо чистых веществ с заданными свойствами), в пункте 5 (Взаимосвязь между составом, строением и свойствами неорганических соединений. Неорганические наноструктурированные материалы), в пункте 7 (Процессы комплексообразования и реакционная способность координационных соединений. Реакции координированных лигандов).

Диссертация отвечает всем критериям, установленным п.п. 9-14 Положения о присуждении ученых степеней, утвержденного постановлением

Правительства Российской Федерации от 24 сентября 2013 г., № 842 (в редакции от 25.01.2024 г.), а её автор, Васильченко Данила Борисович, заслуживает присуждения ученой степени доктора химических наук по специальности 1.4.1. Неорганическая химия.

Согласен на сбор, обработку, хранение и размещение в сети «Интернет» моих персональных данных, необходимых для работы диссертационного совета.

Официальный оппонент – Белоусов Олег Владиславович

Ведущий научный сотрудник лаборатории гидromеталлургических процессов, Института химии и химической технологии Сибирского отделения Российской академии наук - обособленного подразделения федерального государственного бюджетного научного учреждения «Федеральный исследовательский центр «Красноярский научный центр Сибирского отделения Российской академии наук» доктор химических наук (02.00.04 Физическая химия, 05.17.01 Технология неорганических веществ), доцент

660036, г. Красноярск, Академгородок, 50, стр.24

Р.т. (391)2051929

e-mail: ov_bel@icct.ru



24.02.2026

Подпись Белоусова О.В. заверено
Зам. Директора по научной работе
ИХХТ СО РАН, к.х.н.



Ю.Н. Зайцева