

Отзыв официального оппонента

на диссертационную работу Светланы Анатольевны Мартыновой «Синтез и исследование соединений-предшественников металлических рутений-содержащих систем с Pt, Ir, Os, Re, Cu» представленной соискание ученой степени кандидата химических наук по специальностям 02.00.01 – неорганическая химия и 02.00.04 – физическая химия

Диссертационная работа Мартыновой С.А. посвящена синтезу и исследованию двойных комплексных солей (ДКС) – предшественников биметаллических систем рутения с платиной, иридием, осмием, рением и медью. Дисперсные биметаллические системы на основе рутения представляют интерес для катализа, электроники, электрохимической энергетики. Один из перспективных методов синтеза таких систем может быть основан на термическом разложении двойных комплексных солей, содержащих рутений с другими платиновыми (платина, иридий, осмий) и переходными (рений, медь) металлами. Для решения такой задачи необходимо уметь синтезировать необходимые вещества – предшественники, иметь информацию по термическому разложению синтезированных ДКС и свойствам образующихся металлических систем.

Поэтому диссертационная работа Мартыновой С.А., посвященная синтезу некоторых двойных комплексных солей, содержащих рутений, изучению структуры этих соединений и процессам их термического разложения в условиях, приводящих к образованию металлических рутений-содержащих систем, **актуальна.**

Научная новизна работы Мартыновой С.А. заключается в разработке и оптимизации методик синтеза ряда новых рутений-содержащих ДКС и твердых растворов на их основе, исследовании их структуры и процессов их термического разложения, приводящих к образованию рутений-содержащих биметаллических систем.

Практическая значимость работы состоит в создании методик синтеза рутений-содержащих ДКС и выявлении условий их разложения, позволяющих получать наноразмерные биметаллические рутений-содержащие частицы необходимого состава и морфологии. Полученные данные могут быть использованы для прогнозирования путей приготовления более эффективных металл-содержащих наноразмерных систем, находящих применение в катализе, электрохимической энергетике.

Для доказательства своих выводов соискатель использует в работе большую группу методов (РСА, РФА, *in situ* РФА, ИК-спектроскопию, термический анализ, масс-спектрометрию, химический анализ). Экспериментальные данные обсуждены в сопоставлении с известными в литературе исследованиями по теме диссертации.



Такое многоплановое исследование, базирующееся на применении большой группы экспериментальных методов, позволяет говорить об обоснованности и достоверности основных положений диссертационной работы.

Апробация работы. Представленная на защиту работа представлена в 7 статьях, опубликованных в рецензируемых журналах, а также в 10 тезисах на конференциях.

Структура диссертации. Диссертация состоит из: введения, обзора литературы, экспериментальной части, результатов и их обсуждений, выводов, заключения, списка литературы и приложений. Общий объем диссертации составляет 141 страницу. Она содержит 81 рисунок, 23 таблицы. Список цитируемой литературы содержит 137 источников.

Во **введении:** обоснована актуальность темы диссертационной работы, сформулированы цель работы и задачи исследования, отмечены научная новизна и практическая значимость работы, описаны методы исследования, изложены защищаемые положения, представлена апробация работы, ее объем и структура.

В **литературном обзоре:** рассмотрено применение биметаллических систем на основе рутения; описаны диаграммы рутения с платиновыми и переходными металлами; изложены методы получения биметаллических порошков, включая термическое разложение ДКС; сформулирована цель работы.

В **экспериментальной части** приведено описание использованных приборов, материалов, методов синтеза ДКС и исследования их физико-химических свойств.

В главе 1 раздела «**Результаты и их обсуждение**» приведены данные по структуре синтезированных ДКС состава 1:1 {[Ru(NH₃)₅Cl][MCl₆] (M=Pt, Ir, Re, Os), [Ru(NH₃)₅Cl][MBr₆] (M=Pt, Ir)}, 2:1 {[Ru(NH₃)₅Cl]₂[MCl₆]Cl₂ (M= Pt, Ir, Re, Os), [Ru(NH₃)₅Cl][MBr₆] (M=Pt, Ir)}, а также ДКС, содержащих рутений и медь. В главе 2 этого раздела приведены данные по термическому разложению и свойствах продуктов термолиза ДКС, содержащих Pt, Ir, Re, Os. Глава 3 посвящена исследованию термического разложения и свойств металлических продуктов термолиза ДКС, содержащих медь.

В разделе «**Выводы**» сформулированы 7 положений, отражающих синтез ДКС и их твердых растворов, структуру синтезированных соединений и процессов их термолиза, а также свойств металлических фаз, образующихся при термолизе.

По диссертации имеются следующие замечания:

1. В работе приведена чистота используемых реактивов соединений платиновых металлов, а также рения и меди. К сожалению, нет информации о чистоте других использованных реактивов: KCl, соляной кислоты и др. Не охарактеризованы соединения, предоставленные автору сотрудниками лаборатории химии редких платиновых металлов.

2. Для синтеза некоторых комплексных солей рутения был использован металлический цинк, который может присутствовать в синтезируемых соединениях в качестве примеси. Однако данных по содержанию цинка в синтезированных соединениях нет.
3. На рисунках, где приведены кривые газовой выделения, следовало бы указать, в каком виде представлены величины ионных токов – в линейной шкале или экспоненциальной.
4. На стр. 75 приведено описание процессов газовой выделения при термоллизе $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}][\text{PtCl}_6]$. Отмечается, что ... «первым начинает выделяться аммиак, затем происходит выделение HCl , и на последней стадии, почти одновременно, происходит выделение больших количеств азота, аммиака и хлороводорода». Анализ кривых газовой выделения, приведенных на рис.36, позволяет утверждать, что выделение HCl происходит одновременно с выделением азота.
5. Согласно схеме термического разложения 2 (стр.77) в интервале от 260 до 290° С происходит выделение основного количества аммиака. Однако на кривой газовой выделения аммиака, приведенной на рис. 36, в этом интервале температур его выделения практически нет.

Согласно этой же схеме на 2-ой ступени (290-330°С) происходит разложение $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_3\text{PtCl}_7]$ с выделением одной молекулы HCl и 0,5 молекулы N_2 . Однако в этом температурном интервале газовой выделения N_2 и HCl практически нет (рис.36).

6. В работе имеется ряд описок. Так, на рис.36. для аммиака приведено значение $m/z=15$ вместо 17. На схеме 2 потери массы составляют 4,5%, а указано 6%. В схеме 4 для третьей ступени приведено значение потери массы 48%. В то же время, согласно данным ТГ (рис. 43.) это значение составляет 41%. В этой же схеме неправильно указана температура окончания первой ступени (290°С вместо 280°С).

Сделанные замечания не опровергают основные защищаемые положения и выводы диссертации.

Заключение

Диссертация Мартыновой Светланы Анатольевны «Синтез и исследование соединений – предшественников металлических рутений-содержащих систем с Pt, Ir, Os, Re, Cu» является законченным научно-исследовательским трудом, выполненным автором самостоятельно на высоком научном уровне. В работе приведены научные результаты, вносящие существенный вклад в разработку методов синтеза двойных комплексных солей рутения с платиновыми и переходными металлами, изучению их структуры и процессов термического разложения. Полученные автором результаты достоверны, выводы и заключения обоснованы. По каждой главе и работе в целом сделаны четкие выводы. Диссертация написана ясным языком.

Автореферат соответствует основному содержанию диссертации. Результаты работы докладывались на российских и международных конференциях по тематике исследования, опубликованы в рецензируемых журналах, входящих в международные базы данных Web of Science и Scopus.

По всем формальным параметрам диссертационная работа Светланы Анатольевны Мартыновой, соответствует требованиям, предъявляемым к диссертациям на соискание ученой степени кандидата химических наук, и паспортам специальностей 02.00.01 – неорганическая химия и 02.00.04 – физическая химия, и является научно-квалификационной работой, в которой содержатся новые научно-обоснованные решения поставленных задач, подтверждающих квалификацию аспиранта. По объему полученных данных и результатам представленная работа, несомненно, соответствует требованиям П.9 «Положения о порядке присуждения ученых степеней», утвержденного постановлением Правительства РФ от 24 сентября 2013 г №842 и требованиям ВАК, предъявляемым к кандидатским диссертациям на соискание ученой степени кандидата химических наук. Соискатель, Мартынова Светлана Анатольевна, заслуживает присуждения искомой ученой степени кандидата химических наук по специальностям 02.00.01 – неорганическая химия и 02.00.04 – физическая химия.

Доктор химических наук,
заведующий лабораторией интеркаляционных
и механохимических реакций
Федерального государственного
бюджетного учреждения науки
Института химии твердого тела и
механохимии Сибирского отделения
Российской академии наук

М

Исупов Виталий Петрович

02 октября 2015 года

Почтовый адрес:
ул. Кутателадзе, 18, Новосибирск, 630128
ИХТТМ СО РАН
Тел: (383)233-24-10, доб.11-07
E-mail: isupov@solid.nsc.ru

Подпись Исупова В.П. заверяю
Ученый секретарь ИХТТМ СО РАН д.х.н.



Шахтшнейдер Т.П.