

ОТЗЫВ

официального оппонента на диссертационную работу

Хабаровой Дарьи Сергеевны

«Превращения двойных комплексных соединений платины и переходных металлов в субкритической воде», представленную на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.1 – Неорганическая химия

Актуальность темы

Исследования процессов совместных превращений платины и переходных металлов крайне актуальны для области синтеза перспективных катализаторов, топливных элементов, сенсоров. Разработка каталитических композиций на основе полиметаллических систем является известным и широко применяемым приемом при создании катализаторов, например, риформинга. Однако, по-прежнему, остается существенный пробел в разработке многокомпонентных каталитических систем – их низкая эффективность за счет неполного контакта компонентов активной фазы на молекулярном и атомарном уровнях. Приемы декорирования фазы на основе CVD и AVD технологий существенно удорожают технологию приготовления катализаторов, одинаковые предшественники для газофазного нанесения не могут использоваться для всего спектра носителей, а само нанесение требует использования специального оборудования. Более традиционным способом приготовления является пропитка совместными растворами солей, но и в данном случае возможна сегрегация фаз с формированием катализаторов с низкой активностью. Подходы молекулярного дизайна требуют создания соединений, в состав которых входят все предшественники активной фазы, что обеспечивает их максимальный контакт на молекулярном или атомарном уровне и, как следствие, наибольшую каталитическую активность синтезируемых образцов катализаторов. Примером эффективного использования таких соединений является применение

Входящий № 206-9526
Дата 08 АЕК 2023
Самарский университет

гетерополисоединений в синтезе катализаторов гидроочистки, окисления, полимеризации.

Диссертационная работа Хабаровой Дарьи Сергеевны посвящена исследованию превращений двойных комплексных соединений платины и переходных металлов в сверхкритической воде с целью получения новых каталитических материалов, что и делает ее, несомненно, актуальной.

Новизна проведенных исследований и научных результатов

В работе проведен синтез каталитических материалов на основе двойных комплексных соединений платины $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}][\text{PtCl}_4]$, $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}][\text{PtCl}_4]$, $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6][\text{PtCl}_4]$, впервые исследованы их превращения в процессе синтеза в сверхкритической воде, оценены их каталитические свойства в реакциях полного окисления углеводородов. Получен значительный массив новых физико-химических данных, характеризующих свойства продуктов, синтезированных путем превращения солей в сверхкритической воде.

Таким образом, по научной новизне, объему, количеству и качеству полученного материала диссертационная работа Хабаровой Д.С. полностью удовлетворяет критерию научной новизны и значимости полученных результатов.

Практическая значимость

Диссертантом предложены и апробированы эффективные методы синтеза новых каталитических материалов на основе двойных комплексных солей платины и переходных металлов. Использование данных предшественников и воды в сверхкритическом состоянии в качестве реакционной среды позволяет считать данный метод синтеза более экологичным по сравнению с методами CVD или AVD, где в качестве предшественников часто используются летучие карбонилы или нитроксосоединения металлов. Применение различных сочетаний комплексного катиона и комплексного аниона потенциально позволяет существенно расширить номенклатуру и области применения получаемых материалов.

Степень обоснованности научных положений, выводов. Достоверность полученных результатов

Обоснованность научных положений и достоверность результатов диссертации, выводов и заключения складываются из следующих составляющих: наличия детально проработанного литературного обзора, включающего как отечественные, так и иностранные публикации, четко и осознанно поставленной цели научной работы, использования современных экспериментальных методик, корректной обработки результатов экспериментов и соответствующей современному уровню знаний об объектах интерпретации полученных закономерностей.

Литературный обзор представлен 171 источником, включающим 109 отечественных публикаций, 52 иностранных публикации, в состав литературных источников так же входят патенты (10 наименований). Объем и структура литературного обзора дают представление о современном состоянии исследований в области синтеза и исследований превращений комплексных солей платины, направлениях использования продуктов синтеза. Анализ патентной информации позволяет выявить практико-ориентированную направленность проводимых исследований. На основе литературного обзора четко и корректно сформулирована цель и обозначены задачи диссертационного исследования.

Решение поставленных задач автор работы осуществляет с использованием современных методов физико-химического анализа. Это использование ИК-спектromетрии с Фурье-преобразованием (NICOLET iS50, Thermo Fisher Scientific, США), оптико-эмиссионной спектromетрии с индуктивно-связанной плазмой (PlasmaQuant PQ 9000, Analytik Jena, Германия), СЭМ Tescan Vega (TESCAN, Чешская республика) с микроанализатором Inga x-act (Oxford instruments, Великобритания), РФА (Miniflex II Rigaku, Япония), хроматографического оборудования.

Использование этого арсенала широко известных и технически отработанных количественных методов физико-химического анализа для

определения свойств исходных материалов и продуктов синтеза позволяет говорить о надежности полученных результатов.

Таким образом, результаты диссертационной работы Хабаровой Д.С. надежны, достоверны и выводы на их основе обоснованы.

Достоверность исследования также подтверждается опубликованными работами в центральной печати, выступлениями на международных и российских конференциях.

Общая характеристика диссертационной работы

Диссертационная работа построена традиционным способом, характерным для кандидатских работ, и состоит из введения и четырех глав: литературный обзор (глава 1, страниц 28), материалы и методы (глава 2, страниц 26), химический, фазовый состав и морфология продуктов превращения комплексов в субкритической воде (глава 3, страниц 15); каталитические свойства продуктов превращения двойных комплексов платины и переходных металлов (глава 4, страниц 14); заключения по диссертационной работе, списка сокращений и обозначений, списка используемых источников, Приложений 1, 2.

Автором детально рассмотрены два вопроса: состав, физико-химические свойства полученных в процессе синтеза материалов и их каталитическая активность в процессе полного окисления углеводородов.

Физико-химическими методами охарактеризованы элементный и фазовый составы, морфология полученных материалов. На основе проведенных физико-химических исследований предложен механизм формирования в субкритической воде дисперсных фаз из двойных комплексов платины и переходного металла.

Для приготовленных материалов изучены каталитические свойства в процессе полного окисления пропана и н-гексана, рассчитаны кинетические параметры реакции полного окисления н-гексана, выполнены циклические испытания для оценки стабильности полученных катализаторов.

Работа написана достаточно ясно с использованием общепринятой терминологии.

Диссертационная работа Хабаровой Д.С. имеет законченный характер, объем и структура соответствуют требованиям ВАК, и вносит существенный вклад в теорию и практику процесса синтеза полиметаллических каталитических систем на основе превращений двойных комплексных соединений платины и переходных металлов в субкритической воде.

Основное содержание изложено в 3 научных статьях в изданиях, рекомендованных ВАК и 26 тезисах докладов и материалах Российских и международных конференций.

Автореферат, как по своей структуре, так и по сути изложения полученных результатов, соответствует диссертации. Выводы тщательно продуманы и соответствуют полученным в работе результатам.

Опубликованные работы полностью соответствуют содержанию диссертационной работы.

Диссертация соответствует паспорту специальности 1.4.1 – Неорганическая химия по п.п. 2 и 5.

Вопросы и замечания

Диссертационная работа Хабаровой Д.С., как объемное и многогранное научное исследование, не свободна от недостатков. Не останавливаясь на второстепенных и мелких недочетах, можно отметить следующие вопросы и замечания.

1. Стр. 44. Чем объясняется расхождение в 25 % отн. содержания платины в составе синтезированной соли, рассчитанного по синтезу и определенного в результате анализа?

2. Стр. 51, 69. Необходимо привести геометрические характеристики частиц «стружки» и «металлорезины». Как при испытаниях образцов, приготовленных с использованием «стружки» и «металлорезины» было показано отсутствие пристеночных эффектов в реакторе?

3. Стр. 54. Каким образом для тетрахлорплатината хлорпентааминокобальта были найдены слабые магнитные свойства?

4. Стр. 56, 60, 64 Необходимо пояснить целесообразность синтеза частиц платины с размерами 0,6-2,0 мкм, если, например, кристаллиты платины, нанесенные на Al_2O_3 , имеют размер 1-7 нм.

5. Стр. 69. Для образцов в таблицах 7 и 8 было бы полезно сопоставление дисперсности активной фазы катализаторов с величиной конверсии. Аналогично на стр. 84 для корректного сопоставления эффективности катализаторов желательно использовать удельную активность, рассчитанную с учетом содержания металлов.

6. Стр. 74. Необходимо пояснить, что подразумевается под «изменением геометрии каталитически активного центра», «его раскрытием». На стр. 81 необходимо пояснить, что подразумевается под отличием геометрии каталитически активного центра биметаллических катализаторов от геометрии каталитически активного центра для платиновых катализаторов.

7. Стр. 78. Как был доказан кинетический режим протекания реакции окисления n-гексана?

8. Стр. 79. «Реакцию проводили в условиях псевдопервого порядка по кислороду». Желательно указать состав газовой смеси, т.к. во второй главе указано стехиометрическое соотношение газов.

9. В диссертации присутствуют неудачные выражения (стр. 18, «толщина осадков»), опечатки, пропущенные слова, несогласованные фразы (стр. 12, 25, 28, 33, 67, 75, 76).

В целом, несмотря на отмеченные вопросы и замечания, диссертационная работа Хабаровой Дарьи Сергеевны «Превращения двойных комплексных соединений платины и переходных металлов в субкритической воде» актуальна, логически завершена, выполнена на современном экспериментальном и теоретическом уровне.

По своей научной новизне и практической значимости, объему полученных результатов диссертационная работа Хабаровой Д.С. удовлетворяет всем требованиям, установленным п.9 Положения о присуждении ученых

