

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. Задачи исследования

Диссертация Хабаровой Дарьи Сергеевны посвящена решению **актуальной задачи** – разработке и оптимизации методики синтеза наноструктурированных материалов в результате химических превращений двойных комплексных соединений платины и переходных металлов в среде субкритической воды для получения эффективных катализаторов.

Самый распространенный метод получения дисперсных фаз переходных металлов включает термическое разложение их солей и комплексных соединений в газовой фазе. Однако, этот метод обладает широким спектром недостатков, таких как длительность процесса, сложность, высокие энергозатраты, образование токсичных газов, а также необходимость проведения дополнительных этапов очистки конечного продукта. В водных растворах при повышенном давлении и температуре реакции этих соединений проходят в более мягких условиях, что позволяет упростить технологический процесс.

Использование двойных комплексных соединений в качестве предшественников и их разложение в субкритических условиях представляет собой альтернативный способ синтеза многокомпонентных материалов с уникальными характеристиками. Изучение физико-химических закономерностей процессов, протекающих в водных растворах комплексных соединений в субкритической воде, имеет важное значение с теоретической и практической точек зрения для разработки быстрых и эффективных методов получения различных функциональных материалов, включая катализаторы.

Научная новизна

Научная новизна работы заключается в получении дисперсных фаз, состоящих из оксидных форм переходных металлов (никеля, кобальта и хрома) и частиц металлической платины из двойных комплексных соединений в субкритической воде и изучении каталитических свойств полученных материалов.

Получены сведения о структурных и морфологических характеристиках полученных материалов. Исследованы их каталитические свойства в реакции окисления пропана и н-гексана.



Практическая значимость

Практическая значимость выполненных исследований заключается в том, что исследованные процессы с участием комплексных соединений, содержащих различные переходные металлы, протекающие в субкритических условиях, могут быть использованы для получения дисперсных многокомпонентных материалов с уникальными характеристиками.

Автором проделана большая экспериментальная работа с использованием современных физико-химических методов исследования.

Достоверность основывается на использовании комплекса обоснованных и широко используемых физико-химических методов на сертифицированном оборудовании, статистической обработкой и высокой воспроизводимостью полученных экспериментальных данных.

Хабаровой Д.С. опубликовано 29 научных работ по теме диссертационной работы, из них 3 статьи в изданиях, рекомендуемых ВАК РФ для публикации при защите диссертационных работ по специальности 1.4.1., и входящих в базы данных Web of Science и Scopus.

Краткая характеристика основного содержания диссертации

Диссертация Хабаровой Д.С. состоит из введения, обзора литературы, экспериментальной части, результатов и их обсуждений, выводов, списка используемых источников, включающего 171 наименование. Работа изложена на 118 страницах машинописного текста, содержит 28 рисунков, 10 таблиц и 2 приложения.

Во введении дается обоснование актуальности проведенного исследования, описаны научная новизна, практическая и теоретическая значимость полученных результатов, методология и методы исследования, сформулированы цель и задачи исследования, а также выдвинуты положения, выносимые на защиту.

В первой главе представлен аналитический обзор литературы по теме диссертации. В обзоре рассмотрены свойства и условия существования субкритической воды и сверхкритических флюидов, применение их в качестве реакционной среды для получения нанодисперсных неорганических материалов. Приведены реакции комплексных соединений в водных растворах, описаны двойные комплексные соединения, приведена их классификация. Проанализированы особенности различных методов получения дисперсий платиновых и переходных металлов.

Автором проанализировано большое количество литературных источников, в том числе тех, которые опубликованы в последние годы. Материал изложен четко и логично.

На основании проведенного анализа литературы сформулирована цель диссертационной работы.

Во второй главе представлена информация по объектам исследования. Описаны методики синтеза используемых в работе комплексных соединений, приведены параметры исследования полученных материалов физико-химическими методами. Приведены методика и условия экспериментов по превращению комплексных соединений в субкритической воде, рассмотрены носители катализаторов. Описаны методики изучения каталитических свойств полученных композиций в реакции окисления пропана и н-гексана.

В третьей главе приведены данные исследований продуктов превращений комплексных соединений в субкритической воде, определены их морфология и химический, фазовый состав.

Показано, что полученные твердые фазы состоят из оксидных форм переходного металла и осажденных на них сферических частиц металлической платины размером до 100 нм. Показано, что комплексы подвергаются практически полному превращению в субкритических условиях.

Предложен механизм формирования дисперсных фаз из двойных комплексов платины и переходного металла в субкритических условиях.

В четвертой главе изучены каталитические свойства продуктов превращения двойных комплексов платины и переходных металлов, нанесенных на металлические носители на примере реакций окисления пропана и н-гексана. Проведен сравнительный анализ каталитической активности полученных материалов и обсуждено влияние на нее d-элементов и носителей. Показано, что полученные платина-кобальтовые и платина-хромовые катализаторы проявляют высокую каталитическую активность, сопоставимую с монометаллической платиной на аналогичных носителях.

Заключение по диссертационной работе полностью отражает основные полученные результаты исследования.

Диссертация написана четким и понятным языком. В автореферате полно отражено основное содержание диссертационной работы.

Замечания

По диссертационной работе имеются замечания и вопросы:

1. Представленные данные EDX-анализа продуктов показывают высокое содержание кислорода, однако в работе отсутствует обсуждение данного факта. Может ли различие в содержании кислорода для разных образцов и участков поверхности указывать на окисленное состояние 3d-металла или платины?

2. Что подразумевается под «первоначальной активностью катализатора» - активность при низких температурах?

3. Почему для некоторых образцов в реакции полного окисления пропана наблюдалось снижение активности в испытаниях на стабильность?

4. Стр. 78 и 81. В таблицах представлены результаты исследования кинетических параметров реакции для многокомпонентных фаз, нанесенных на носитель «металлорезина» из нихрома и нержавеющей стали. Насколько релевантно сопоставлять данные результаты?

5. В разделе 2.2 «Эксперименты в среде субкритической воды» указано, что превращение комплексных соединений проводили при pH среды в интервале 9-10, в «Заключении» упоминается интервал 8-9. Какое pH среды устанавливали в реакционной смеси? Насколько значимо значение pH для превращения комплексов или достаточно создать щелочную среду?

6. Исследование функциональных свойств полученных материалов ограничены исследованием их каталитических свойств. В каких областях вы видите возможность применения исследуемых материалов?

7. Стр.50, рисунок 9. Неинформативное изображение. Различие внешнего вида окисленного и неокисленного носителя из нержавеющей стали незаметно. Как влияет состояние поверхности носителя на осаждение продуктов превращения ДКС и их свойства?

Представленные замечания в основном носят дискуссионный или рекомендательный характер, не снижают достоинств работы, значимости полученных результатов и не влияют на общую положительную оценку диссертационного исследования Д.С. Хабаровой.

Заключение

Диссертационная работа Хабаровой Дарьи Сергеевны «Превращения двойных комплексных соединений платины и переходных металлов в субкритической воде», представленная на соискание ученой степени кандидата химических наук, является законченным научным исследованием. Содержание диссертации соответствует содержанию опубликованных работ. Тема диссертации соответствует научной специальности 1.4.1. – Неорганическая химия.

На основании изложенного выше, считаю, что диссертационная работа Хабаровой Дарьи Сергеевны «Превращения двойных комплексных соединений платины и переходных металлов в субкритической воде» по своей актуальности, новизне, практической значимости, объему полученных результатов полностью соответствует пунктам 9-11, 13, 14 «Положения о присуждении ученых степеней», утвержденного постановлением

Правительства Российской Федерации от 24 сентября 2013 года № 842 предъявляемым ВАК к кандидатским диссертациям, а соискатель заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.1 - Неорганическая химия.

Официальный оппонент

Шмелев Александр Александрович

Шмелев

01 декабря 2023 г.

Кандидат химических наук (1.4.4. – Физическая химия), старший преподаватель, кафедра медицинской химии, Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Самарский государственный медицинский университет» Минздрава России (СамГМУ)

E-mail: Shmelsasha@yandex.ru,

Тел.: +79061273340.

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Самарский государственный медицинский университет» Минздрава России 443099, Россия, Самарская область, г. Самара, ул. Чапаевская, д. 89

E-mail: info@samsmu.ru

Тел.: +78463741001

Сайт организации: <https://www.samsmu.ru>

