

«УТВЕРЖДАЮ»

И. о. проректора по научной работе

СПбГУ

 Е. В. Лебедева

марта 2026 г.



ОТЗЫВ ВЕДУЩЕЙ ОРГАНИЗАЦИИ

Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Санкт-Петербургский государственный университет» на диссертацию Синицы Варвары Ивановны «Получение метастабильных наносплавов в системах М-Cu (М = Co, Rh, Ir) при термоллизе комплексных соединений-предшественников», представленную на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.1. Неорганическая химия

Актуальность тематики диссертационной работы

Диссертационная работа Синицы Варвары Ивановны направлена на решение актуальной задачи в области неорганической химии – получение метастабильных твердых растворов в системах М-Cu (М = Co, Rh, Ir) при термическом разложении комплексных соединений-предшественников, а также изучение каталитической активности полученных наносплавов в реакции паровой конверсии пропана.

Биметаллические сплавы платиновых металлов (Rh, Pt, Ir, Pd) с неблагородными металлами являются перспективной альтернативой для получения водорода с помощью паровой конверсии углеводородов, в том числе природного газа и пропана. Рост стоимости благородных металлов побуждает к поиску эффективных катализаторов, среди которых би(поли)металлические системы с минимальным содержанием платиновых металлов – наносплавы – являются наиболее перспективными. Тем не менее, несмотря на разнообразие методов

синтеза наносплавов металлов на сегодняшний день имеются ограничения, которые обусловлены ограниченной растворимостью исходных металлов и крупным размером образующихся наночастиц, что ограничивает их дальнейшее применение. Одним из наиболее удобных способов получения наносплавов заданного строения является метод термического разложения координационных соединений-предшественников с образованием метастабильных твердых растворов, содержащих одновременно два металла, которые возможно подвергать дальнейшей модификации и, как результат, получить биметаллические наносплавы с точным содержанием платиновых металлов. Однако, исследований в этом направлении недостаточно, и в основном полученные катализаторы имеют неравномерное распределение компонентов.

Важно отметить, что изучение сплавов платиновых металлов с медью имеет в России глубокие исторические корни. Первые в мире исследования в этой области были выполнены более двух столетий назад выдающимся российским ученым, графом Аполлосом Аполлосовичем Мусиным-Пушкиным. Он не только первым в России начал исследовать платиновые металлы, но и получил и изучил сплавы платины с медью и серебром, заложив основы для понимания взаимодействия благородных и неблагородных металлов. Развивая эту более чем двухвековую научную традицию, диссертационная работа В.И. Сеницы поднимает исследования на новый уровень – от массивных сплавов к метастабильным наносплавам с контролируемым составом и размером частиц менее 10 нм, что открывает перспективы их применения в современном гетерогенном катализе.

Исходя из этого, цель диссертационной работы Сеницы Варвары Ивановны — разработать эффективные подходы к получению метастабильных твердых растворов в системах М-Cu (М = Co, Rh, Ir) при термическом разложении комплексных соединений-предшественников, которые позволяют получить наносплавы с точным содержанием металлов и определенным размером, что имеет практическую и теоретическую значимость в неорганической химии и смежных с нею дисциплин.

Научная новизна и практическая значимость полученных результатов

Научная новизна диссертационной работы заключается в разработке комплексного подхода к синтезу метастабильных твердых растворов в системах М-Сu (М = Со, Rh, Ir) из двойных комплексных солей (ДКС). Наиболее значимые результаты:

- Разработан эффективный метод получения комплексных солей $[M(en)_3]Cl_3 \cdot 3H_2O$ (М = Rh, Ir) с близким к количественному выходом через промежуточные соединения $[M(en)_3]I_3 \cdot H_2O$. Впервые установлены кристаллические структуры $[M(en)_3]I_3 \cdot H_2O$ (М = Rh, Ir). Синтезировано 10 новых ДКС кобальта, родия и иридия с оксалатocupратом(II).

- Получена серия твердых растворов на основе ДКС с общей формулой $[Rh_xIr_{1-x}(NH_3)_6]_2[Cu(H_2O)(C_2O_4)_2]_2[Cu(H_2O)_2(C_2O_4)_2] \cdot 2H_2O$ ($x = 0.25, 0.50, 0.75$). Методом РСА впервые показано статистическое заселение позиций центральных атомов катионов атомами Rh и Ir в соотношениях, близких к заданным.

- Изучены процессы термического разложения ДКС в различных атмосферах и получены метастабильные наносплавы M_xCu_{1-x} (М = Со, Rh, Ir) с высоким содержанием обоих компонентов. Впервые для систем Ir-Cu и Rh-Cu получены однофазные метастабильные твердые растворы $Ir_{0.50}Cu_{0.50}$, $Ir_{0.40}Cu_{0.60}$ и $Rh_{0.40}Cu_{0.60}$.

- Би- и триметаллические катализаторы, нанесенные на смешанный оксид церия-циркония ($Ce_{0.75}Zr_{0.25}O_2$), испытаны в реакции паровой конверсии пропана. Наиболее высокую селективность и производительность по водороду продемонстрировали катализаторы Rh-Cu(2:3)/CZ и Rh-Cu(1:1)/CZ за счет повышения дисперсности родия и снижения вклада реакций метанирования оксидов углерода, образующихся в реакциях паровой конверсии пропана.

Практическая значимость работы состоит в том, что разработанные подходы к синтезу биметаллических метастабильных твердых растворов из ДКС вносят существенный вклад в создание высокоэффективных катализаторов промышленно значимых процессов, позволяя снизить содержание благородных металлов в 2.0–

2.5 раза по сравнению с монометаллическими аналогами при сохранении сопоставимой активности.

Основное содержание и общая характеристика диссертационной работы

Диссертационная работа В.И. Сеницы выполнена в классическом стиле и состоит из введения, обзора литературы, экспериментальной части, обсуждения результатов, заключения, основных результатов и выводов, списка цитируемой литературы (196 источников) и приложений. Работа изложена на 176 страницах, содержит 73 рисунка, 21 таблицу и 11 приложений. Диссертация аккуратно оформлена, написана ясным научным языком.

Обзор литературы охватывает широкий круг вопросов: от классификации наночастиц и методов их синтеза до анализа фазовых диаграмм систем М-Cu и каталитической активности биметаллических систем. Автор демонстрирует глубокое понимание проблемы и обосновывает выбор метода термического разложения ДКС как наиболее перспективного для получения наносплавов заданного состава.

В экспериментальной части Варвара Ивановна приводит подробное описание использованных методов исследования, методов синтеза ДКС и их идентификации (РСА, РФА, ИК-спектроскопия, элементный анализ, ТГА-ДСК-МС), а также условий приготовления нанесенных катализаторов и проведения каталитических испытаний. Достоверность результатов обеспечена использованием современных физико-химических методов, включая *in situ* РФА, HRTEM с EDX-картированием и РФЭС.

Обсуждение результатов основано на отдельном рассмотрении полученных метастабильных наносплавов для систем Co-Cu, Rh/Ir-Cu. В каждом случае были рассмотрены особенности синтеза ДКС, их строение и их термические свойства. Выявлены зависимости строения, образующихся метастабильных наносплавов, от условий термической деструкции. При этом каталитическая активность была исследована только для систем Rh/Ir-Cu. В результате проведенных каталитических испытаний было выявлено, что полученные катализаторы Rh-

Cu(2:3)/CZ и Rh-Cu(1:1)/CZ более эффективны по сравнению с монометаллическим родием в реакции паровой конверсии пропана, позволяя получать водород с высокой селективностью и снижать образование побочных продуктов. Кроме того, в работе был разработан подход к получению комплексных солей $[M(en)_3]Cl_3 \cdot 3H_2O$ ($M = Rh, Ir$) с высокими выходами. Логическая цепочка рассуждений диссертанта выстроена грамотно и убедительно. Необходимо отметить большой объем выполненной диссертантом экспериментальной работы по исследованию термических свойств ДКС и образованию метастабильных наносплавов методами *ex situ* и *in situ*, что убедительно продемонстрировало синтетический потенциал разработанного подхода.

Логическая структура работы, обоснованность выводов и высокий методический уровень проведенных исследований не вызывают сомнений.

Результаты выполненных автором исследований опубликованы в 4 статьях в ведущих международных химических журналах, входящих в «Белый список»: *New Journal of Chemistry*, *Inorganic Chemistry*, Журнал неорганической химии (уровень 1) и Журнал структурной химии (уровень 2). Результаты апробированы в ходе выступлений на общенациональных и международной конференциях. Положения, выносимые на защиту, полностью обоснованы. Автореферат в полной мере отражает содержание диссертационной работы.

Замечания по работе

Принципиальных замечаний по диссертационной работе нет. В качестве незначительных замечаний можно отметить следующее:

1. Введение. Несмотря на то что в разделе 1.5 «Фазовые диаграммы и правило Ретгерса для систем M-Cu ($M = Co, Rh, Ir$)» (стр. 36–40) автор приводит развернутую систему аргументов, базирующуюся на структурном соответствии металлов (единый тип кристаллической решетки, близость атомных радиусов и электроотрицательностей), в пользу выбора меди в качестве благородного компонента биметаллических сплавов, представляется целесообразным вынести ключевые кристаллохимические и термодинамические обоснования уже во

введение. Такой подход позволил бы сформулировать мотивировку выбора объектов исследования на начальном этапе изложения, усилив логическую связь между постановкой задачи и выбранными объектами, что придало бы общей структуре диссертации бóльшую стройность и аргументационную завершённость.

2. Стр. 27. В предложении «Применение плазмы способствует быстрой скорости образования зародышей при малой скорости их роста» было бы уместно уточнить, что речь идет о зародышах наночастиц.

3. Стр. 29. В разделе «Влияние лигандного окружения» роль лигандов на процесс образования продуктов термоллиза раскрыта недостаточно – приведена лишь констатация факта на двух примерах. В то же время в собственных экспериментах автора (разделы 3.1.3, 3.2.3) это влияние показано весьма детально.

4. Глава 1.6 («Катализ на системах М-Cu»). Отсутствие схем каталитических реакций затрудняет восприятие обширного литературного материала. Сводные таблицы (табл. 5–7) было бы логичнее разместить в начале раздела, а не в конце.

5. Стр. 69, 99 и др. При обсуждении кристаллических структур ДКС не приведены диапазоны длин водородных связей N–H...Cl, N–H...O и O–H...O, а также не выполнено их сравнение с суммами ван-дер-ваальсовых радиусов.

6. Стр. 96. В тексте дробные числа отделяются запятой, в таблице – точкой, что нарушает единообразие оформления.

Наряду с указанными замечаниями, в процессе ознакомления с работой возникли следующие вопросы, требующие пояснений:

7. В разделе 3.2.6 (табл. 20, стр. 131) представлены данные по дисперсности благородных металлов. Для биметаллических Rh-Cu катализаторов наблюдается рост дисперсности родия по сравнению с монометаллическим образцом, тогда как для Ir-Cu систем дисперсность иридия снижается. С чем по мнению диссертанта может быть связано столь различное влияние меди на дисперсность родия и иридия? Какие факторы определяют этот эффект?

8. В работе (стр. 129–130) методом РФЭС установлено, что в биметаллическом Rh-Cu катализаторе родий преимущественно находится в составе сплава (83,5 ат.%). Имеются ли данные о поверхностном обогащении катализатора тем или иным компонентом? Изучалось ли влияние состава газовой фазы на поверхностную сегрегацию металлов в ходе каталитической реакции?

Указанные замечания и вопросы не снижают общей высокой оценки диссертационной работы и не влияют на обоснованность выводов.

Заключение

На основании вышесказанного можно заключить, что диссертационная работа Синицы Варвары Ивановны «Получение метастабильных наносплавов в системах M-Cu (M = Co, Rh, Ir) при термоллизе комплексных соединений-предшественников» соответствует требованиям пунктов 9–14 Положения о присуждении ученых степеней, утвержденного Постановлением Правительства Российской Федерации от 24.09.2013 №842 (в действующей редакции), предъявляемым к кандидатским диссертациям, а ее автор, Синица Варвара Ивановна, заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.1. Неорганическая химия (химические науки). Диссертационная работа Синицы В. И. рекомендована к защите на диссертационном совете 24.1.086.01 на базе ИНХ СО РАН.

Отзыв подготовлен доктором химических наук (1.4.1. Неорганическая химия), профессором кафедры физической органической химии федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Санкт-Петербургский государственный университет» Кинжаловым Михаилом Андреевичем.

Материалы диссертационной работы Синицы Варвары Ивановны рассмотрены, отзыв ведущей организации обсужден и единогласно одобрен на заседании кафедры физической органической химии Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования

«Санкт-Петербургский государственный университет», (протокол № 43/6/8-02-4 от 17.03.2026).

Заведующий кафедрой физической органической химии СПбГУ, профессор, доктор химических наук

Толстой П. М.

Профессор кафедры физической органической химии СПбГУ, доктор химических наук

Кинжалов М. А.

Подписи заверяю:

П. М. Толстой, М. А. Кинжалов

И.о. начальника
отдела кадров № 3
И.И. Константинова



Сведения об организации:

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Санкт-Петербургский государственный университет» (СПбГУ)

199034, г. Санкт-Петербург, Университетская наб., д. 7–9.

тел.: +7 (812) 328–97–01

E-mail: spbu@spbu.ru ; Официальный сайт: <https://spbu.ru/>