

## ОТЗЫВ

официального оппонента доктора химических наук,

Сидельникова А.А. по диссертации Сеницы В.И.

«Получение метастабильных наносплавов в системах М-Cu (М = Co, Rh, Ir) при термолизе комплексных соединений-предшественников» по специальности 1.4.1. Неорганическая химия (химические науки) на соискание ученой степени кандидата химических наук.

Высокие темпы индустриализации – путь, которым развивается современное человечество, требуют рачительного отношения как к минеральным, так и к энергоресурсам. Термическое разложение разнообразных химических соединений, – метод получения оксидных, металлических и других систем в наноразмерном состоянии, а в идеале, регулируемой морфологии, развивается уже многие годы, как один из разделов химии твердого тела. Термическое разложение в восстановительных условиях комплексных соединений, образованных двумя различными металлами, обладает очевидным преимуществом, если необходимо получить сплав этих металлов. В предшественнике металлы уже перемешаны на молекулярном уровне и, следовательно, можно ожидать высокого уровня гомогенности биметаллического продукта. Особый интерес вызывают биметаллические наносплавы с ограниченной областью смесимости. Возможность расширения равновесной области смесимости – синтез метастабильных наносплавов и исследование их как физических, так и каталитических свойств является мечтой многих исследователей. Особого внимания заслуживают высокодисперсные материалы на базе металлов платиновой группы в связи со своими выдающимися каталитическими характеристиками. Многочисленные исследования направлены на то, чтобы создать материалы с еще более

высокой активностью и при этом требующие меньших экономических затрат. Наиболее перспективным решением является добавление к платиновому металлу неблагородного металла.

Таким образом, актуальность настоящей работы не вызывает сомнения.

Целью данной работы является разработка методов синтеза координационных соединений, содержащих одновременно благородные и неблагородные металлы, определение их строения, а также изучение их термических свойств и каталитической активности продуктов термолиза.

Для достижения указанной цели были решены следующие задачи:

- разработка методов синтеза двойных комплексных соединений - предшественников;
- установление кристаллической структуры полученных соединений;
- изучение термических свойств двойных комплексных соединений и характеристика продуктов термолиза в различных атмосферах;
- изучение каталитической активности би- и триметаллических наносплавов в реакции паровой конверсии пропана.

Диссертационная работа оставляет общее хорошее впечатление. Несмотря на разнообразие исследованных систем, работа представляет собой, на данном этапе в рамках поставленных задач, цельное законченное исследование. Эксперименты грамотно запланированы и проведены на хорошем уровне, а их интерпретация представляется достаточно аргументированной.

В основе работы лежит:

разработка методик синтеза двойных комплексных соединений, выступающих предшественниками для получения би- и триметаллических наносплавов путем термического разложения; характеристика, как исходных координационных соединений, в том числе установление кристаллической структуры, а также продуктов их термолиза комплексом физико-химических методов исследования; каталитические испытания продуктов термолиза полученных комплексных соединений.

При выполнении работы использованы современные физико-химические методы. Основными методами исследования являлись: термогравиметрический (СТА), элементный, рентгенофазовый (РФА), рентгеноструктурный (РСА) методы анализа, инфракрасная спектроскопия (ИК), рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия (РФЭС), атомно-эмиссионная спектроскопия (АЭС), просвечивающая электронная микроскопия высокого разрешения (HRTEM) с возможностью элементного анализа в режиме HAADF-STEM.

Текст выдержан в хорошем научном стиле, легок для чтения и понимания, содержит «неразумно» малое для текста такого объема количество опечаток.

Диссертационная работа состоит из введения, обзора литературы (гл. 1), экспериментальной части (гл. 2), результатов и их обсуждения (гл. 3), заключения, выводов, списка цитируемой литературы (196 ссылок) и приложения. Работа изложена на 176 страницах и содержит 73 рисунка, 21 таблицу и ряд приложений.

**Глава 1** содержит аналитический обзор литературы, показывающий состояние проблемы на современный момент.

Глава 1 представлена в трех частях:

- классификация и методы синтеза наночастиц, а также области их применения;
- описаны двойные комплексные соединения с комплексным анионом  $[\text{Cu}(\text{C}_2\text{O}_4)_2]^{2-}$ , их строение и термические свойства в различных атмосферах, а также ряд комплексных катионов, содержащих металлы кобальт, родий или иридий в качестве центрального иона;
- диаграммы состояния и правило Ретгерса для двойных систем М-Сu (М = Co, Rh, Ir);
- каталитические свойства биметаллических систем М-Сu (М = Co, Rh, Ir).

Глава достаточно полно представляет современные знания в этой области, охватывает широкий материал и свидетельствует о хорошем знакомстве соискателя с литературой по теме работы.

Во **второй главе** диссертации подробно описаны реактивы и методы синтеза комплексных прекурсоров, а также использованное в работе оборудование и методы исследования.

В **третьей главе** проведен синтез и определены структуры новых двойных комплексных соединений методом рентгеноструктурного анализа (РСА), на выращенных монокристаллах. Далее кратко представлено кристаллическое строение этих комплексов. Подробно описаны термические свойства полученных двойных комплексных соединений в различных атмосферах, а также промежуточные и конечные продукты термолиза. В завершении главы представлены результаты каталитических испытаний, а также строение биметаллических катализаторов на основе данных просвечивающей электронной микроскопии высокого разрешения и элементного анализа в режиме HAADF-STEM.

Научная новизна представленной работы не вызывает сомнения.

Основная часть диссертации отражена в публикациях. Автореферат передает содержание диссертации и опубликованных работ и соответствует всем формальным требованиям.

Отметим некоторые недостатки работы.

1. Неоднократно в тексте говорится о синергическом эффекте биметаллической системы в каталитических процессах и о вероятной связи эффекта с электронной структурой сплава, но не сделана попытка посмотреть физическими методами, какую либо характеристику это отражающую, например, работу выхода и как она изменяется в метастабильных биметаллических сплавах от концентрации компонент. Эти знания, кроме обще фундаментальной физической ценности, в перспективе позволят целенаправленно создавать сплавы с оптимальными электронными свойствами для использования в конкретных каталитических процессах.
2. Почему не исследовано термическое разложение соединения  $[\text{CoA}_5\text{Cl}][\text{Cu}(\text{C}_2\text{O}_4)_2]$  в окислительной атмосфере?
3. Окислительный термолиз комплексных соединений  $[\text{MA}_5\text{Cl}][\text{Cu}(\text{C}_2\text{O}_4)_2]$ , где  $\text{M} = \text{Rh}, \text{Ir}$  происходит в диапазоне температур  $210 - 270^\circ\text{C}$  и должен приводить к нанодисперсным продуктам, последующее низкотемпературное ( $200 - 250^\circ\text{C}$ ) восстановление которых водородом, с высокой вероятностью, даст метастабильные биметаллические сплавы. Это должно быть справедливо и для  $[\text{CoA}_5\text{Cl}][\text{Cu}(\text{C}_2\text{O}_4)_2]$ .
4. Из текста не понятно, восстановление водородом проводили *in situ* в установке паровой конверсии перед началом каталитических экспериментов?

5. В тексте говорится, что разложение безводного  $[\text{RhA}_6]_2[\text{Cu}(\text{C}_2\text{O}_4)_2]_3$  протекает ... через ряд ступеней, сопровождающихся экзоэффектами, а на кривой DSC (рисунок 50) можно видеть эндоэффекты.
6. Для какого из многочисленных родиевых образцов снимался РФЭС-спектр после восстановления в водороде? Где и в каких условиях выполнялось восстановление?
7. Почему не использованы все возможности просвечивающей электронной микроскопии высокого разрешения в полной мере для исследования свойств полученных метастабильных наносплавов? Где картины прямого разрешения кристаллической решетки и электронной микродифракции метастабильных наносплавов и их анализ?
8. Описки, обнаруженные в тексте диссертации:  
стр. 16 – на рис.1 температура в Цельсиях или Кельвинах?  
стр. 26 – как в итоге был получен металл  $\text{Ni}_2\text{Fe}_{0.5}\text{Co}_{0.5}$ , хотя по приведенному тексту должен получиться смешанный оксид.  
стр.141 – в ссылке 22 пропущено название журнала.

Сделанные замечания не снижают основных достоинств диссертации. Диссертационная работа В.И. Сеницы выполнена на высоком экспериментальном уровне, с использованием современных методов. Научные положения и выводы докладывались на международных и российских научных конференциях и не вызывают сомнений. Что касается актуальности работы, новизны и практической значимости полученных результатов, диссертация «Получение метастабильных наносплавов в системах М-Сu (М = Co, Rh, Ir) при термоллизе комплексных соединений-предшественников» полностью

удовлетворяет требованиям, предъявляемым к диссертационным работам на соискание ученой степени по специальности 1.4.1. – «Неорганическая химия», а соискатель, Сеница Варвара Ивановна, заслуживает присвоения ученой степени кандидата химических наук.

Доктор химических наук (02.00.21 – химия твердого тела),  
Старший научный сотрудник  
Лаборатории химии твердого тела  
ФГБУН Института химии твердого тела  
Сибирского отделения РАН

Сидельников Анатолий Анатольевич  
06.04.2026



630090, г. Новосибирск, ул. Кутателадзе 18,  
Тел. (383) 233-24-10  
E-mail: [sidelnikov@solid.nsc.ru](mailto:sidelnikov@solid.nsc.ru),

Подпись д.х.н. Сидельникова А.А. заверяю:  
Ученый секретарь Института химии  
твердого тела СО РАН,  
д.х.н. Шахтшнейдер Т.П.

