

## ОТЗЫВ

официального оппонента на диссертацию Сеницы Варвары Ивановны  
«ПОЛУЧЕНИЕ МЕТАСТАБИЛЬНЫХ НАНОСПЛАВОВ В СИСТЕМАХ М-Cu (M = Co,  
Rh, Ir) ПРИ ТЕРМОЛИЗЕ КОМПЛЕКСНЫХ СОЕДИНЕНИЙ-ПРЕДШЕСТВЕННИКОВ»,  
представленную на соискание ученой степени кандидата химических наук по  
специальности 1.4.1. Неорганическая химия

Диссертационная работа Сеницы Варвары Ивановны посвящена исследованию условий получения метастабильных твердых растворов в системах М-Cu (M = Co, Rh, Ir), образующихся при термическом разложении комплексных соединений-предшественников, и определению каталитической активности нанесенных на носитель наносплавов в реакции паровой конверсии пропана.

Реакция паровой конверсии пропана в присутствии катализаторов представляет практический интерес как метод получения водорода. Используемые в промышленности никелевые катализаторы в процессе быстро зауглероживаются и деградируют, а более эффективные «благородные» катализаторы дороги.

Интерес к возможности получения катализаторов на основе наносплавов благородного и неблагородного металлов обусловлен тем, что такие катализаторы могут характеризоваться более высокой активностью по сравнению с благородными монометаллическими, что следует из литературного обзора, а использование в качестве второго компонента сплава неблагородных металлов позволяет, кроме того, снизить стоимость катализатора.

Среди различных способов получения наносплавов метод термолиза двойных/тройных комплексных солей является наиболее перспективным, поскольку катионы уже перемешаны на атомном уровне, а разложение таких солей происходит при достаточно низких температурах, что может обеспечить получение наносплавов в широком диапазоне составов, в том числе метастабильных.

Для достижения поставленных целей автор решал задачи:

- разработки оптимальной методики получения этилендиаминовых (en) комплексных солей  $[M(en)_3]Cl_3 \cdot 3H_2O$  (M = Rh, Ir);
- синтеза двойных комплексных солей (ДКС) серии  $[M(NH_3)_5Cl][Cu(C_2O_4)_2] \cdot nH_2O$ ,  $[M(NH_3)_6]_2[Cu(C_2O_4)_2]_3 \cdot nH_2O$  и  $[M(en)_3]_2[Cu(C_2O_4)_2]_3 \cdot nH_2O$  (M = Co, Rh, Ir);
- синтеза тройных комплексных солей  $[Rh_xIr_{1-x}(NH_3)_6]_2[Cu(C_2O_4)_2]_3 \cdot nH_2O$  (x = 0,25, 0,50, 0,75);
- установления строения полученных соединений и закономерностей процесса их термодеструкции в различных атмосферах;

-получения нанесенных на  $\text{Ce}_{0,75}\text{Zr}_{0,25}\text{O}_2$  би- и триметаллических катализаторов и определения их активности.

**Актуальность темы исследования.** Диссертационная работа В.И. Сеницы выполнена в актуальном направлении неорганической химии, связанном с синтезом и исследованием свойств новых двойных комплексных солей с перспективой применения их в катализе (в качестве нанесенных би/триметаллических катализаторов) в реакции паровой конверсии пропана.

Диссертационная работа В.И. Сеницы изложена на 176 страницах и состоит из введения, 3 глав (обзора литературы, экспериментальной части, результатов и их обсуждения), заключения, основных результатов и выводов, списка сокращений, списка использованной литературы из 196 источников. Текст диссертации содержит 73 рисунка, 21 таблицу и 11 приложений (8 таблиц и 3 рисунка).

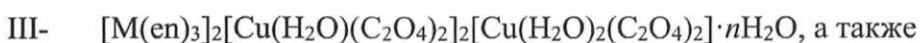
**Во введении** обоснована актуальность исследования, сформулированы цели и задачи исследования, показаны научная новизна и теоретическая и практическая значимость работы, приведены положения, выносимые на защиту.

**В первой главе** приведен анализ литературных данных по теме исследования, на основании которого сформулированы цели и задачи исследования.

**Во второй главе** описаны методики синтеза и нанесения комплексных солей на носитель, методы исследования солей и продуктов их термолиза.

**Глава 3** посвящена описанию полученных результатов: исследованию особенностей синтеза и структуры синтезированных комплексных солей, описанию закономерностей термолиза солей в различных атмосферах и формирования наносплавов, исследованию каталитической активности нанесенных катализаторов. На основании проведенного анализа сформулированы основные результаты и выводы.

В процессе выполнения работы автором были получены 10 новых двойных комплексных солей с бис(оксалато)купрат(II)-ионом и установлена изоструктурность солей однотипного состава при варьировании М (Co, Rh, Ir):



Показано, что синтез ДКС-II (M=Co,  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]_2[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})(\text{C}_2\text{O}_4)_2]_2[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{C}_2\text{O}_4)_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ) проходит через стадию формирования соединения  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]_2[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_2\{(\mu\text{-C}_2\text{O}_4)\text{Cu}(\text{C}_2\text{O}_4)_2\}_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , которое при дальнейшем кипячении превращается в целевой продукт. В случае M= Rh, Ir образования аналогичной промежуточной фазы не зафиксировано.

Показано, что ДСК-II  $M=Rh$  и  $Ir$  способны образовывать между собой неограниченные твердые растворы  $[Rh_xIr_{1-x}(NH_3)_6]_2[Cu(H_2O)(C_2O_4)_2]_2[Cu(H_2O)_2(C_2O_4)_2] \cdot 2H_2O$ .

Установлено, что термическое разложение изоструктурных соединений протекает в одинаковой последовательности с образованием металлических фаз в восстановительной и инертной атмосферах и оксидных фаз – в окислительной.

Терморазложением ДКС впервые получены однофазные метастабильные твердые растворы  $Ir_{0,50}Cu_{0,50}$ ,  $Ir_{0,40}Cu_{0,60}$  и  $Rh_{0,40}Cu_{0,60}$ . Показано, что в практически несмешивающейся системе  $Co-Cu$  возможно получение метастабильных твердых растворов  $Co_xCu_{1-x}$  с содержанием меди вплоть до 37 ат. %.

Пропиткой носителя  $Ce_{0,75}Zr_{0,25}O_2$  (CZ) получены биметаллические ( $Rh-Cu$ ,  $Ir-Cu$ ) и триметаллических ( $Rh-Ir-Cu$ ) катализаторы. Показано, что лучший катализатор  $Rh-Cu(2:3)/CZ$  по активности сопоставим с монометаллическим  $Rh$  катализатором при меньшем содержании благородного металла.

#### **Научная новизна.**

Предложен эффективный метод получения комплексных солей  $[M(en)_3]Cl_3 \cdot 3H_2O$  ( $M = Rh, Ir$ ) и впервые установлены их кристаллические структуры. Синтезировано 10 новых двойных аминных комплексных солей (ДКС) кобальта, родия и иридия с оксалатокупратом(II). Получена серия новых твердых растворов на основе ДКС с общей формулой  $[Rh_xIr_{1-x}(NH_3)_6]_2[Cu(H_2O)(C_2O_4)_2]_2[Cu(H_2O)_2(C_2O_4)_2] \cdot 2H_2O$  ( $x = 0,25, 0,50, 0,75$ ). Все ДКС, а также твердые растворы на основе ДКС структурно охарактеризованы методом рентгеноструктурного анализа.

Изучены закономерности процессов термического разложения ДКС в различных атмосферах и получены метастабильные наносплавы  $M_xCu_{1-x}$  ( $M = Co, Rh, Ir$ ) с высоким содержанием обоих компонентов. Впервые получены однофазные метастабильные твердые растворы  $Ir_{0,50}Cu_{0,50}$ ,  $Ir_{0,40}Cu_{0,60}$  и  $Rh_{0,40}Cu_{0,60}$ .

На основании полученных данных сделано заключение о возможности последовательного нанесения не ДКС, а исходных комплексных солей (КС) металлов на носитель для получения нанесенных наносплавов. Для приготовленного таким способом наиболее активного образца  $Rh-Cu(2:3)/CZ$  полученные методами РФЭС (химический сдвиг) и ЭМ (равномерное распределение металлов) данные не противоречат сделанному заключению.

Получены новые данные по каталитической активности в реакции паровой конверсии пропана нанесенных на смешанный оксид церия-циркония ( $Ce_{0,75}Zr_{0,25}O_2$ ) би- и триметаллических катализаторов. Показано, что наибольшие 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.

Полученные новые данные представляют интерес для развития области неорганической химии, связанной с изучением комплексных соединений, а также для развития науки о катализе.

**Практическая значимость полученных результатов.** Результаты исследования имеют важное практическое значение, поскольку полученные в работе данные могут послужить научной основой при разработке способов получения других биметаллических систем, их прекурсоров и нанесенных катализаторов с целью увеличения их активности и снижения стоимости.

**Достоверность полученных экспериментальных данных и сделанных на их основе выводов** базируется на применении комплекса взаимодополняющих современных физико-химических методов исследования материалов и воспроизводимостью результатов.

**Апробация работы.** Результаты работы обсуждались на 8 отечественных и международных научных конференциях. По теме диссертации опубликовано 4 статьи в индексируемых в Web of Science, Scopus, RSCI научных изданиях и 8 тезисах докладов.

**Вопросы и замечания.** Вместе с тем, к диссертации В.И. Синицы имеется ряд вопросов и замечаний:


1. С точки зрения использования разрабатываемых подходов для приготовления катализаторов паровой конверсии пропана необходимо было бы подробнее описать литературные сведения по используемым катализаторам для данного процесса. Обосновать постановку задачи получения именно катализаторов на основе метастабильных наносплавов Co-Cu, Rh-Cu и Ir-Cu. В промышленности используются Ni-содержащие катализаторы. Обосновать выбор церий-циркониевого носителя. Привести данные сравнительных испытаний приготовленных образцов с описанными в литературе аналогичными каталитическими системами или с промышленным катализатором.
2. Во введении и литобзоре нет четкого обоснования выбора химического состава используемых комплексных солей для получения наносплавов.
3. Рис. 11 слева. На рисунке ошибочно указана температура 1150 вместо 1050 С.
4. Стр. 54. При описании каталитических экспериментов не указаны температура восстановления катализаторов перед испытанием и диаметр реактора.
5. В описании условий приготовления катализаторов отсутствует информация об удельной поверхности носителя и размере гранул. Как определяли содержание нанесенных металлов в катализаторе?
6. В тексте на стр. 129 указывается, что в нанесенном катализаторе Rh-Cu(2:3)/CZ только 83,5% Rh находится в составе сплава, в то время как при разложении ДКС формируется однофазный сплав. Это влияние способа нанесения, носителя или реакционной среды? Отличается ли термограмма нанесенных на носитель солей от термограммы ДКС? Какова стабильность нанесенных метастабильных сплавов в условиях каталитической реакции?

Сделанные замечания не затрагивают основных результатов и выводов работы. В рецензируемой научно-квалификационной работе содержится решение задачи получения наноразмерных метастабильных твердых растворов платиновых металлов с неблагородными металлами, в частности Rh/Ir/Cu, что представляет интерес для развития данного направления неорганической химии, поскольку получены новые ДКС, описан их синтез, изучена структура, термические свойства и охарактеризованы продукты терморазложения, а также для развития научных основ приготовления биметаллических нанесенных катализаторов, и, в частности, катализаторов получения водорода и развития таких отраслей как водородная энергетика. Диссертационная работа В.И. Синицы удовлетворяет требованиям новизны и достоверности полученных результатов. Работа выполнена на современном экспериментальном и теоретическом уровне. Основные положения доказаны, а выводы диссертации не вызывают сомнений. Работа изложена ясным языком. Автореферат диссертации отражает ее содержание.

На основании вышеизложенного считаю, что диссертационная работа «ПОЛУЧЕНИЕ МЕТАСТАБИЛЬНЫХ НАНОСПЛАВОВ В СИСТЕМАХ М-Cu (М = Co, Rh, Ir) ПРИ ТЕРМОЛИЗЕ КОМПЛЕКСНЫХ СОЕДИНЕНИЙ-ПРЕДШЕСТВЕННИКОВ» соответствует требованиям, предъявляемым к диссертациям на соискание ученой степени кандидата химических наук, в соответствии с пунктами 9-11, 13, 14 «Положения о присуждении учёных степеней», утвержденного постановлением Правительства Российской Федерации от 24 сентября 2013 г. № 842 (в редакции от 25.01.2024 г), а ее автор, Сеница Варвара Ивановна, заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.1. Неорганическая химия.

Официальный оппонент:

Доктор химических наук (02.00.15 – катализ), старший научный сотрудник,  
Главный научный сотрудник научно-трудоого коллектива «Лаборатория катализаторов и носителей для высокотемпературных процессов» в составе Инжинирингового центра Федерального государственного бюджетного учреждения науки «Федеральный исследовательский центр «Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН»

  
28.03.2026

Исупова Любовь Александровна

Контактные данные:

Тел.: +7(383)326-96-03, e-mail: isupova@catalysis.ru

Адрес места работы:

630090, г. Новосибирск, пр. Лаврентьева, 5, ИК СО РАН

Тел.: +7(383)330-67-71; e-mail: bic@catalysis.ru

