

МИНИСТЕРСТВО НАУКИ И ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ

ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ АВТОНОМНОЕ
ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ
«САМАРСКИЙ НАЦИОНАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ
ИМЕНИ АКАДЕМИКА С. П. КОРОЛЕВА»
(САМАРСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ)

На правах рукописи

Хабарова Дарья Сергеевна

ПРЕВРАЩЕНИЯ ДВОЙНЫХ КОМПЛЕКСНЫХ СОЕДИНЕНИЙ ПЛАТИНЫ И
ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ В СУБКРИТИЧЕСКОЙ ВОДЕ

1.4.1. Неорганическая химия

Диссертация на соискание ученой степени кандидата
химических наук

Научный руководитель:
Тупикова Елена Николаевна,
кандидат химических наук,
доцент

Самара, 2023

СОДЕРЖАНИЕ

ВВЕДЕНИЕ.....	4
ГЛАВА 1. ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР.....	10
1.1 Субкритическая вода и сверхкритические флюиды.....	10
1.2 Синтез неорганических материалов в субкритической воде и сверхкритических флюидах	13
1.3 Реакции комплексных соединений в водных растворах.....	21
1.4 Двойные комплексные соединения.....	25
1.5 Классификация двойных комплексов	26
1.6 Превращения двойных комплексов в твердой фазе при нагревании	28
1.7 Применение комбинации платина-переходный металл в катализе.....	31
1.7.1 Катодные катализаторы в топливных элементах.....	31
1.7.2 Катализаторы глубокого окисления органических соединений и оксида углерода (II).....	34
ГЛАВА 2. МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ	38
2.1 Синтез соединений.....	38
2.1.1 Хлорид хлоропентаамминкобальта (III) $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]\text{Cl}_2$	38
2.1.2 Хлорид гексаамминникеля (II) $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_2$	39
2.1.3 Хлорид хлоропентаамминхрома (III) $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]\text{Cl}_2$	39
2.1.4 Хлороплатинат (II) калия $\text{K}_2[\text{PtCl}_4]$	40
2.1.5 Хлорид тетраамминплатины (II) $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4]\text{Cl}_2$	42
2.1.6 Двойной комплекс тетрахлороплатинат (II) хлоропентаамминкобальта (III) $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}][\text{PtCl}_4]$	43
2.1.7 Двойной комплекс тетрахлороплатинат (II) гексаамминникеля (II) $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6][\text{PtCl}_4]$	44
2.1.8 Двойной комплекс тетрахлороплатинат (II) хлоропентаамминхрома (III) $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}][\text{PtCl}_4]$	45
2.2 Эксперименты в среде субкритической воды	46
2.3 Изготовления блочного материала «металлорезина»	48

2.4 Подготовка металлического носителя	49
2.5 Каталитические испытания	51
2.6 Физико-химические методы исследования	53
ГЛАВА 3. ХИМИЧЕСКИЙ, ФАЗОВЫЙ СОСТАВ И МОРФОЛОГИЯ ПРОДУКТОВ ПРЕВРАЩЕНИЯ КОМПЛЕКСОВ В СУБКРИТИЧЕСКОЙ ВОДЕ	54
3.1 Комплексы платины и кобальта	54
3.2 Комплексы платины и никеля.....	60
3.3 Комплексы платины и хрома	64
3.4 Механизм формирования в субкритической воде дисперсных фаз из двойных комплексов платины и переходного металла	67
ГЛАВА 4. КАТАЛИТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПРОДУКТОВ ПРЕВРАЩЕНИЯ ДВОЙНЫХ КОМПЛЕКСОВ ПЛАТИНЫ И ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ.....	69
4.1 Каталитические испытания в реакции окисления пропана	69
4.2 Кинетические параметры реакции окисления н-гексана	78
ЗАКЛЮЧЕНИЕ	83
СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ И ОБОЗНАЧЕНИЙ	86
СПИСОК ИСПОЛЬЗУЕМЫХ ИСТОЧНИКОВ.....	88
ПРИЛОЖЕНИЕ 1	110
ПРИЛОЖЕНИЕ 2	113

ВВЕДЕНИЕ

В последние годы особое внимание привлекает синтез неорганических материалов в сверх- и субкритических условиях. Использование субкритической воды в качестве растворителя позволяет осуществлять контроль за фазовым и морфологическим составом синтезируемых продуктов. В условиях повышенных температуры и давления увеличивается растворимость соединений-предшественников, что позволяет расширить список используемых веществ. Перспективным направлением является синтез порошков и покрытий, включающих металлы платиновой группы, которые применяют в качестве катализаторов, сенсоров, катодов топливных элементов и других функциональных материалов. Высокая стоимость платиновых металлов делает актуальными исследования, направленные на снижение их содержания в получаемых материалах с сохранением уникальных характеристик. Эта задача может быть решена путем введения добавок-промоторов или изменением состояния платинового металла в результате модифицирования метода синтеза, в том числе осуществляя синтез в субкритических условиях.

Наиболее распространённым способом получения дисперсных фаз переходных металлов является твердофазный термолиз их солей и комплексных соединений. К недостаткам метода следует отнести длительность, многостадийность, энергозатраты, образование токсичных газообразных веществ и, в ряде случаев, необходимость проведения дополнительных операций по очистке конечного продукта. Реакции подобных соединений в водных растворах в условиях повышенного давления и температуры протекают в более мягких условиях и позволяют сократить число технологических операций. Варьируя среду и условия синтеза, можно получить оксидные или металлические структуры, в том числе композитные, обладающие различными морфологическими и функциональными характеристиками.

Использование в качестве соединений-предшественников двойных комплексных соединений и разложение их в субкритических условиях, может

стать альтернативным способом синтеза многокомпонентных материалов с уникальными свойствами, содержащих наноразмерные частицы металлов платиновой группы в оксидной матрице переходных металлов. Изучение физико-химических закономерностей процессов, протекающих в водных растворах комплексных соединений в субкритической воде, имеет теоретическую и практическую значимость для разработки новых быстрых и эффективных способов получения различных функциональных материалов, включая катализаторы.

Степень научной разработанности проблемы. Имеются сведения о получении оксидных катализаторов из солей металлов (кобальта, никеля, железа и др.) в субкритических условиях в водных и органических средах. Синтезированные частицы проявляют каталитические свойства в реакциях деоксигенации стеариновой кислоты, Фишера-Тропша и др.

Подробно исследованы процессы с участием аммиачных и галогенокомплексов металлов платиновой группы в водных растворах при температуре 150-190°C. Результаты исследований были положены в основу способов аффинажа платиновых металлов и получения материалов с благородными металлами, таких как катализаторы на металлических и углеродных носителях, электроды твердоэлектролитных электрохимических систем.

Синтезированы и охарактеризованы большое число двойных комплексных соединений благородных и переходных металлов, проведены эксперименты по их твердофазному разложению в различных газовых средах. Показано, что двойные комплексы являются удобными соединениями предшественниками наносплавов благородных металлов – полиметаллических наночастиц или их ансамблей.

Однако работы, посвященные изучению процессов, протекающих в субкритической воде, с одновременным участием комплексных соединений платиновых и переходных металлов, в том числе в виде двойных комплексов, отсутствуют.

Анализ литературных источников показывает, что одним из возможных

функциональных свойств комбинации платины с переходными металлами является их каталитическая активность в различных реакциях.

Цель и задачи исследования. Целью исследования является определение возможности и условий образования наноструктурированных материалов, обладающих каталитическими свойствами в среде субкритической воды в результате химических превращений двойных комплексных соединений платины и одного из d-металлов (никель, кобальт или хром).

Для достижения цели требовалось решить следующие задачи:

— установить существующие способы получения дисперсных оксидных и металлических материалов, проанализировать влияние условий протекания превращений и выбора соединения-предшественника на фазовый состав и морфологию продуктов, выявить возможные области применения многокомпонентных дисперсных, в том числе наноструктурированных, материалов;

— оптимизировать методику синтеза и получить исходные комплексные соединения платины, кобальта, никеля и хрома, подтвердить их состав;

— установить влияние химической природы исходных комплексных соединений и условий процесса в субкритической воде на фазовый состав и морфологию твердых продуктов, предложить механизм их формирования;

— изучить возможность и закономерности осаждения продуктов разложения комплексных соединений в субкритической воде на металлические подложки;

— установить взаимосвязь каталитических свойств осажденных на металлические подложки дисперсных фаз с их составом и условиями синтеза на основании испытаний в реакции полного окисления углеводородов.

Научная новизна работы. Из двойных комплексных соединений $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}][\text{PtCl}_4]$, $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}][\text{PtCl}_4]$, $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6][\text{PtCl}_4]$ в субкритической воде (150-190°C; 1,25МПа) получены дисперсные фазы, в том числе на металлических носителях, состоящие из оксидных форм одного из переходных металлов и частиц металлической платины. Установлены каталитические свойства полученных

материалов в реакции полного окисления углеводородов.

Теоретическая значимость работы определяется тем, что выявлены закономерности и предложены механизмы процессов, протекающих в щелочных растворах двойных комплексных соединений платины и одного из переходных металлов при температуре выше 100°C и давлении до 1,25 МПа в статическом режиме. Определена взаимосвязь между каталитическими свойствами осажденных на металлические подложки дисперсных фаз с их составом и условиями синтеза.

Практическая значимость работы обусловлена тем, что исследованные процессы с участием комплексных соединений, в состав которых входят разные металлы, и протекающие в субкритической воде могут быть положены в основу нового метода получения дисперсных многокомпонентных материалов с уникальными функциональными свойствами, включающих наноразмерные частицы благородного металла и оксиды переходных металлов.

Методология и методы исследования. Физико-химические исследования проводились различными методами на современном аналитическом оборудовании. Химический состав синтезированных исходных комплексных соединений доказан методами ИК-Фурье-спектроскопии и оптико-эмиссионной спектроскопии с индуктивно-связанной плазмой. Химический, фазовый состав и морфология образующихся в автоклавных условиях продуктов установлены методами рентгенофазового анализа, оптико-эмиссионной спектроскопии с индуктивно-связанной плазмой, сканирующей электронной микроскопии и энергодисперсионным рентгеновским микроанализом. Каталитические свойства (активность, стабильность, кинетические параметры реакции) нанесенных композиций Pt/оксид d-металла изучены в реакции полного окисления углеводородов на лабораторной установке с проточным изотермическим реактором и газохроматографическим анализом реакционной смеси.

По результатам проведенных исследований сформулированы **основные положения, выносимые на защиту:**

- химический, фазовый состав и морфология продуктов, образующихся

при разложении двойных комплексных соединений $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}][\text{PtCl}_4]$, $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}][\text{PtCl}_4]$, $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6][\text{PtCl}_4]$ и комбинации аммиачных комплексов платины $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4]\text{Cl}_2$ и одного из переходных металлов ($[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]\text{Cl}_2$, $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_2$, $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]\text{Cl}_2$) в субкритической воде (150-190°C; 1,25МПа);

— физико-химические закономерности и механизм формирования в субкритических условиях дисперсных фаз, в том числе на металлических носителях, состоящих из оксидных форм одного из переходных металлов и частиц металлической платины;

— результаты каталитических испытаний композиций Pt/оксид d-металла, нанесенных на различные по составу и форме металлические носители, в реакции полного окисления углеводородов.

Апробация работы. Результаты диссертационных исследований апробированы на XIII, XIV, XVI Международных молодежных научных конференциях «Королевские чтения» (г. Самара, 2015, 2017, 2021 г.г.); III и IV Российских конгрессах по катализу «Роскатализ» (г. Нижний Новгород, 2017 г., г. Казань 2021 г.); V Международной школе-конференции по катализу для молодых ученых «Каталитический дизайн: от исследований на молекулярном уровне до практической реализации» (г. Москва, 2018 г.); XXI Менделеевском съезде по общей и прикладной химии (г. Санкт-Петербург, 2019 г.); IV Всероссийском молодежном научном форуме «Наука будущего – наука молодых» (г. Сочи, 2019 г.); на Международной научно-практической конференции «Химия и химическая технология XXI века» (г. Томск, 2022 г.); IV Байкальском материаловедческом форуме (г. Улан-Удэ, 2022 г.); XII научно-практической конференции «Сверхкритические флюиды: фундаментальные основы, технологии, инновации» (г. Тверь, 2023 г.).

Публикации. По материалам диссертации опубликовано 29 научных работ, из них 2 статьи в изданиях, рекомендованных ВАК, 3 статьи в изданиях, входящих в базы данных Web of Science и Scopus.

Личный вклад. Все выносимые на защиту результаты получены в большей степени лично автором. Постановка задач, методы решения поставленных задач,

обобщение результатов диссертации, анализ экспериментальных данных выполнены совместно с научным руководителем. Автором самостоятельно синтезированы комплексные соединения и проведены эксперименты по их разложению в субкритических условиях. Получены нанесенные на металлические носители композиции Pt/оксид d-металла и проведены их каталитические испытания в реакции полного окисления углеводородов, проведена обработка результатов испытаний. Физико-химические исследования продуктов разложения комплексов методом сканирующей электронной микроскопии с энергодисперсионным рентгеновским микроанализом проводились сотрудниками кафедры технологии металлов и авиационного материаловедения Самарского университета, рентгенофазовый анализ проводился сотрудниками Санкт-Петербургского государственного университета.

Структура и объём работы. Диссертационная работа изложена на 118 стр., состоит из введения, обзора литературы (глава 1), экспериментальной части, результатов и их обсуждений (главы 2-4), выводов и списка цитируемой литературы (171 наименование), включает 28 рисунков, 10 таблиц и 2 приложения.

ГЛАВА 1. ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР

1.1 Субкритическая вода и сверхкритические флюиды

Вещества, находящиеся под действием высоких температур и давлений выше некоторой критической точки, характерной для каждого отдельного соединения, попадают под определение «сверхкритические жидкости». Характерным показателем для веществ в сверхкритическом состоянии является то, что свойства такой среды занимают промежуточное положение между жидкостью и газом. В природе сверхкритические жидкости встречаются в недрах земной коры, где в условиях высоких температур и давлений происходит образование рудных и минеральных полезных ископаемых.

Основоположник исследований, связанных со свойствами сверхкритических состояний веществ, стал французский ученый Каньярд де ла Тур в начале XIX века. В ходе проведенных экспериментов им были установлены критические состояния для ряда веществ. Однако термин «сверхкритический флюид» был введен в конце 70-х годов XIX века ирландским физико-химиком Томасом Эндрюсом.

В XX веке в связи с нарастанием проблемы экологической безопасности и увеличением эффективности химических производств начал возрастать интерес исследователей по всему миру к веществам в суб- и сверхкритическом состоянии. Активно исследуемыми стали такие вещества, как диоксид углерода CO_2 , для которого критической точке соответствует температура $\sim 304\text{K}$ и давление $\sim 7,4\text{МПа}$, оксид азота (I) N_2O ($T\sim 405\text{K}$, $p\sim 7,3\text{МПа}$), этилен C_2H_4 ($T\sim 282\text{K}$, $p\sim 5\text{МПа}$), вода H_2O ($T\sim 647\text{K}$, $p\sim 22\text{МПа}$) и др. [1, 2].

Наибольшую популярность сверхкритические жидкости нашли в химической науке. К настоящему моменту имеется огромный массив экспериментальных данных о поведении различных веществ при температуре и давлении, в области близкой к критическим точкам. Значительную долю занимают исследования суб- и сверхкритической воды, что связано с тем, что она

является не только наиболее универсальным растворителем, но и может выступать в качестве реагента и среды. Причем под субкритической водой (СБВ) (рисунок 1) понимается вода в жидком состоянии при температуре от 100 до 374°C и давлении не превышающем 218 атм, именно эти значения параметров способствуют сохранению жидкого состояния воды [3, 4]. Из литературных данных известно, что при повышенных температуре и давлении у воды значительно изменяются физико-химические свойства: плотность, диэлектрическая проницаемость, ионное произведение, способность растворять малорастворимые при обычных условиях вещества.

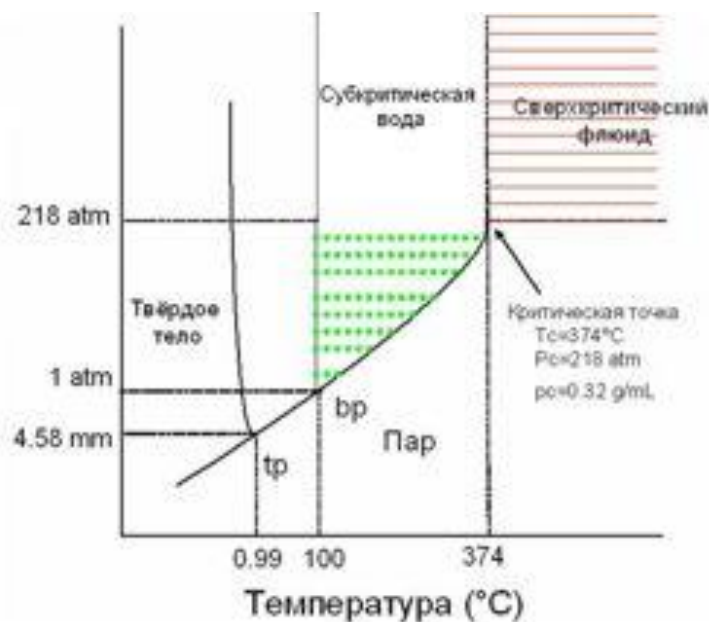


Рисунок 1 – Фазовая диаграмма состояния воды [4]

При приближении к критической точке водородные связи между молекулами воды частично разрушаются, приводя к образованию отдельных кластеров, состоящих из меньшего числа молекул. Авторами работы [5] было установлено, что количество молекул воды в отдельных агломератах зависит напрямую от плотности. Их число возрастает с увеличением плотности и температуры. В момент достижения более высоких значений плотности и температуре от 400 до 500°C частицы воды снова связываются водородными связями. Именно разрушение связей между молекулами воды в субкритическом состоянии приводит к изменению ряда свойств. Кроме этого, осуществляя контроль плотности водного флюида, возможно управление свойствами

растворителя и, как следствие, процессами, протекающими в его присутствии. Отметим, что в субкритических условиях реакции преимущественно протекают с участием протонов и гидроксид-ионов, в сверхкритических условиях реакции имеют свободно-радикальный характер.

Важным показателем водных сред является их ионный характер и сильная зависимость диэлектрической проницаемости и ионной силы от параметров состояния. Водный флюид обладает максимальным значением константы ионизации, что на три порядка выше, чем при обычных условиях. Исходя из этого, вода при повышенном давлении и температуре является соединением-источником протонов и гидроксид-ионов, и, как следствие, кислотно-основным катализатором. Данный факт позволяет расширить возможности проведения как реакций гидролиза и гидратации, так и каталитических процессов [1, 6]. Ионное произведение K_w водных флюидов было подробно исследовано учеными William L. Marshall и E.U. Franck в работе [7] в широком диапазоне температуры и давления и выведено уравнение для его расчета. Зависимость $\lg K_w$ от $\lg p$ при постоянной температуре носит линейный характер и успешно может быть применена для области, находящейся далеко за пределами значений, показанных в работе. В работе [8] авторами предложены обобщенные уравнения для расчета плотности воды в области жидкости и газа, а также в околокритической области, включая критическую точку.

Отметим, что увеличение плотности сверхкритической воды и высокое содержание ионов H^+ и OH^- позволяет модифицировать поверхность оксидных материалов путем их обратимого гидратирования. В подобных случаях водный флюид выступает в качестве среды, реагента и катализатора. В сверхкритических условиях молекулы воды участвуют в формировании кристаллической структуры на каждом этапе процесса [9-11]. Взаимодействие молекул воды с твердофазными предшественниками способствует увеличению подвижности их кристаллической решетки, что приводит к повышению реакционной способности системы. Многочисленные исследования показали, что в условиях сверхкритического водного флюида твердофазные процессы, такие как формирование новой фазы и

структурирование оксидов, фазовые превращения, процессы дегидроксилирования гидроксидов и оксигидроксидов, образование простых и смешанных оксидов, легирование оксидов протекают весьма интенсивно.

Сотни работ направлены на исследование экстракции биологически активных веществ и органических соединений субкритической водой из различных лекарственных растений, вторичного сырья, почв и др. [3, 12-16]. Свойства субкритической воды исследуются в химическом анализе на стадии экстрагирования веществ и в процессе разделения компонентов в высокоэффективной жидкостной хроматографии (ВЭЖХ) [17, 18]. Субкритическая вода используется в качестве среды для проведения большого числа реакций с участием органических соединений, а также для их получения [1, 19-24]. В суб- и сверхкритических условиях проводят синтез неорганических материалов различного назначения, в том числе и для целей катализа [25-28].

В рамках данной работы наибольший интерес вызывает исследование процессов получения неорганических материалов в субкритических условиях из различных соединений-предшественников, в том числе из простых и комплексных солей.

1.2 Синтез неорганических материалов в субкритической воде и сверхкритических флюидах

Материалы неорганической природы широко применяются в различных областях промышленности, техники, медицины. Множество исследований направлены на разработку новых или совершенствование существующих методов получения функциональных материалов, размерные параметры которых укладываются в микро- и нанодиапазон. Наибольший интерес вызывают металлические и оксидные наночастицы, проявляющие уникальные свойства, которые напрямую связаны с их морфологическими характеристиками.

Частицы, обладающие большой удельной поверхностью, могут быть нанесены на металлические или оксидные носители и использоваться в качестве

катализаторов. Важным является тот факт, что у более дисперсных частиц катализатора поверхностные атомы химически более активны по сравнению с объемными. Носители с большой удельной поверхностью перспективны для получения и стабилизации наноразмерного состояния синтезируемых частиц.

Для синтеза наночастиц на носителях используют следующие методы: пропитка по влагоемкости с последующим твердофазным разложением соединения-предшественника в порах носителя [29-31]; адсорбция ключевого компонента из раствора, иначе этот метод называют нанесение-осаждение [32-35]; соосаждение, с помощью которого синтезируют, например, наночастицы оксида железа [36, 37]; сонохимическое восстановление [38, 39]; золь-гель метод, активно применяемый для синтеза ультрадисперсных частиц [40-42]; микроэмульсионный метод, где в качестве стабилизатора используются органические соединения [43, 44]. Главными трудностями остается контроль в процессе синтеза размера частиц, в том числе распределения по размерам, и концентрации фаз на носителе. Например, в таких методах, как пропитка, адсорбция активного компонента или соосаждение, где в качестве среды используют жидкие растворы, высока вероятность агломерации частиц, а также разрушения оксидных носителей, в частности SiO_2 . При получении золь-гель методом композитных материалов, состоящих из пористых носителей различной геометрии, в которую включены металлические наночастицы, соединения предшественники различных металлов могут мешать протеканию процессов гидролиза и конденсации, что приводит к образованию материалов с совершенно другими свойствами. Микроэмульсионным способом также могут быть получены металлические частицы на носителе в присутствии поверхностно-активных веществ, но ПАВ в свою очередь могут негативно влиять на взаимодействие между частицей и поверхностью носителя. Отказ от них приведет к укрупнению частиц вследствие увеличения температуры протекания процесса [45].

Использование сверхкритических флюидов в синтезе наночастиц становится альтернативным и многообещающим способом получения металлов и их оксидов, нанесенных на поверхность твердых материалов или включенных в

полимеры. В основе метода лежит растворение соединения-предшественника в сверхкритической жидкости и взаимодействие полученного раствора с подложкой с одновременным или последующим превращением соединения в металлическую или оксидную фазу. Осуществить это превращение возможно тремя способами [25]:

- 1) химическим восстановлением в сверхкритическом флюиде (СКФ) восстановителем, таким как водород или спирт;
- 2) термическим восстановлением в СКФ;
- 3) термическим разложением в инертной атмосфере или химической конверсией водородом или воздухом после сброса давления.

Сверхкритическая жидкость в качестве среды для синтеза наноразмерных материалов обладает множеством преимуществ, которые связаны со свойствами этого состояния. Свойства жидкости регулируются за счет изменения давления и температуры. Различные флюиды, плотность которых приближается к плотности жидкости или превышает ее, выступают хорошими растворителями для органических и металлоорганических соединений, растворимость неорганических веществ может снижаться из-за изменения полярности растворителя. Сравнивая сверхкритическое и обычное состояние сред, отмечено, что высокая диффузионная способность СКФ и низкая вязкость приводит к улучшению массопереноса. Преимущество технологий с применением повышенных температур и давления состоит в том, что обеспечивается лучшее проникновение и смачивание пор носителя, а также предотвращается схлопывание пор некоторых органических структур, выступающих в роли подложки.

Наиболее распространённым жидким сверхкритическим растворителем из-за своей доступности, дешевизны, относительной безопасности, негорючести является диоксид углерода (scCO_2) ($T_{\text{крит. сост.}} = 31^\circ\text{C}$, $P_{\text{крит. сост.}} = 7,38 \text{ МПа}$). Этот растворитель может быть легко удален после осуществления процесса. scCO_2 широко применяется в качестве среды в процессах, где участвуют полимеры. В его присутствии при различных степенях набухания увеличивается подвижность звеньев макромолекул, в результате чего наблюдается лучшее проникновение

соединения-предшественника в структуру полимерного носителя. Степень набухания, скорость массопереноса, распределение прекурсора легко контролируется и управляется путем изменения давления и температуры [46].

В обзоре [25] суммированы результаты исследований по применению суб- и сверхкритических флюидов для синтеза нанесенных частиц. Исследования по получению наночастиц металлов и их оксидов в суб- и сверхкритической среде активно ведутся последние 30 лет. Важно отметить, что в большинстве работ рассматривают применение именно диоксида углерода в качестве сверхкритического растворителя. Суб- и сверхкритическая вода как растворитель стала привлекать внимание относительно недавно.

Считается, что основоположниками применения СКФ для получения наночастиц являются Уоткинс и Маккарти. Ими в 1995 году были синтезированы наночастицы платины на полимерной подложке [46]. В качестве соединения-предшественника использовали диметил(1,5-циклооктадиен)платина(II), которым с помощью scCO_2 при 80°C и 15,5 МПа в течение 4 ч пропитывали поли(4-метилпент-1-ен) (ПМП) и политетрафторэтилен (ПТФЭ). Восстановление прекурсора до металлической платины осуществляли тремя способами: водородом после сброса давления при 60°C и 7,0 МПа в течение 24 ч; гидрогенолизом в течение 4 ч в CO_2 при 80°C и 15,5 МПа, вызванным добавлением приблизительно 10-кратного избытка H_2 в реакционный сосуд перед сбросом давления; термолизом в течение 20 ч в среде диоксида углерода при температуре до 140°C с последующей декомпрессией. В результате проведенных исследований было установлено, что частицы синтезированной платины, осажденные на ПМП, имеют размер от 15 до 50 нм. Среди частиц, полученных восстановлением в токе водорода, наблюдалась большая доля с размером 50-100 нм. Термически восстановленные частицы представляли собой агломераты платины, состоящие из более мелких единиц, образованных на начальных этапах восстановления. Работа Уоткинса, Маккарти и их коллег дала толчок в развитии данного метода, позволяющего получать широкий спектр наночастиц высокой чистоты на носителях различной природы.

Впоследствии исследовательской группой Уоткинса был синтезирован большой спектр благородных и переходных металлов, основой их метода являлось внедрение соединения-предшественника с применением СКФ и последующее восстановление прекурсора до металлического состояния. Было установлено, что для получения наночастиц с узким распределением по размеру важным фактором служит время протекания реакции, и его уменьшение ограничивает рост частиц, поскольку предотвращает их агломерацию [47].

Подобным образом в работе [48] был осуществлён синтез композитного материала, состоявшего из сверхсшитого полистирола, который импрегнировали соединениями палладия в среде scCO_2 . Восстановление до металлического палладия проводили в автоклаве при температуре 60°C и давлении 6 МПа водородом в течение 4-8 ч. Авторами установлено, что содержание палладия на полистироле зависит от выбора соединения-предшественника и его растворимости в сверхкритической жидкости. Оптимальными прекурсорами являются фторсодержащие соединения палладия, позволяющие добиться более узкого распределения по размеру и большего выхода металла. Композитный материал исследовали в качестве катализатора в реакции гидрирования дифенилацетилена, где он проявил высокую активность и селективность.

Сравнительно новым направлением является электроосаждение металлов в сверхкритическом электролите. Агломераты плотноупакованных наночастиц платины на высокоориентированном пиролитическом графите (ВОПГ) осаждали из диметил-(1,5-циклооктадиен)платины в сверхкритическом электролите на основе диоксида углерода с добавлением ацетонитрила в качестве соразтворителя и соли тетрабутиламмония тетрафторбората в потенциостатическом режиме [49]. Установка для осаждения представляла собой двухэлектродную ячейку высокого давления, где в качестве электрода сравнения выступал материал самой ячейки, нержавеющая сталь, а рабочий электрод – графит. При нагнетании давления и температуры смесь соединения-предшественника и растворителя образуют однородную гомогенную систему. При времени экспозиции до 10 ч агломераты частиц платины со средним размером 17 нм покрывают значительную площадь

поверхности ВОПГ. Толщина осадков составляет до 500 нм.

Возможность получения методом электроосаждения в сверхкритическом электролите нанопроволок меди, серебра или кобальта диаметром порядка 3 нм в порах мезопористого кремнезема, выполняющего функцию шаблона, показана в работе [50]. Важным фактором является подбор реагента и фонового электролита, природа которого оказывает положительное влияние на растворимость в сверхкритическом электролите.

Сочетание СКФ с другими методами получения наночастиц является актуальным направлением исследования. Предложен способ получения монометаллических и биметаллических материалов на основе благородных металлов методом лазерной абляции с осаждением на носитель в сверхкритическом CO_2 [51-53]. Подобного рода композитные материалы проявляют активность и селективность в реакции гидрирования ненасыщенных углеводородов.

Важным параметром в процессе синтеза наноструктурированных материалов, кроме контроля состава, размера и распределения частиц по размерам, остается минимизация потерь. Разработанная схема «в одном сосуде» позволяет осуществлять синтез неорганического носителя, с последующим нанесением на него благородных металлов [54]. Композитные материалы, изготовленные по данной технологии, характеризуются узким распределением металлических частиц по размеру и однородным распределением по носителю. Электрохимическая активность платины на проводящих частицах носителя невысока, авторы объясняют это тем, что в композите присутствуют побочные продукты реакции, оказывающие негативное влияние, и предполагают, что получаемые по предложенной схеме материалы могут представлять интерес для целей гетерогенного катализа.

Одной из первых работ по получению МПГ в сверхкритической воде можно считать работу ученых из Китая [55]. В сверхкритической воде на углеродные нанотрубки был нанесен рутений из $\text{RuCl}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ при температурах 400 или 450°C. Давление в системе создавалось водяными парами. Согласно полученным

данным, средний размер частиц составил порядка 5 нм, массовое соотношение Ru:УНТ равно 1:1. Было установлено, что с увеличением весового соотношения количество и размер металлического рутения увеличивались, что указывает на его агломерацию. Также повышение температуры способствует увеличению размеров частиц. Композитный материал показал высокие каталитические свойства в реакции гидрирования бензола, что может быть связано с сильным взаимодействием носителя и фазы, о котором упоминают авторы.

Возможными недостатками синтеза в среде суб- и сверхкритической воды является уменьшение растворимости неорганических солей и дополнительный этап отделения материала от водной фазы. Однако это не уменьшило интерес к исследованию процессов и способов получения наночастиц с использованием водных сред в суб- и сверхкритическом состоянии или гидротермальных условий.

Процессы в гидротермальных условиях активно исследуются в Японии под руководством К. Arai, Т. Adschiri и их учеников начиная с 90-х годов прошлого века. Работы команды посвящены использованию суб- и сверхкритической воды в различных областях, включая риформинг тяжелой нефти, разложение отходов полимеров и извлечение химического сырья, гидролиз целлюлозы и извлечение сахара, разложение лигнина и извлечение химического сырья и, в том числе, синтез наночастиц. Авторы исследовали реакции гидролиза солей различных металлов в сверхкритических условиях, приводящие к образованию оксидов металлов [26, 56-60]. Особенность осуществления реакций заключалась в смешивании водного раствора соли металла с нагретой до заданной температуры водой, подаваемой по другой линии, что позволяло контролировать время реакции. Размер частиц образующихся оксидов металлов составлял от 20 до 600 нм в зависимости от химической природы металла и времени контакта со сверхкритической средой, при этом во всех экспериментах наблюдалось узкое распределение частиц по размерам.

Возможность синтеза неорганических наночастиц, модифицированных органическими молекулами, с использованием сверхкритической воды продемонстрирована в работах [61-63]. В сверхкритической воде органическая

фаза и водные растворы солей металлов смешиваются, молекулы воды служат кислотно-основными катализаторами реакций, что позволяет синтезировать гибридные органические/неорганические наночастицы. Гибридные наночастицы обладают высоким сродством к органическому растворителю и полимерной матрице, что позволяет получать наногибридные материалы из полимера и керамики, сочетающие свойства неорганического наполнителя (теплопроводность, высокий показатель преломления и др.) и свойства полимерной матрицы (гибкость, прозрачность).

Смешанные нанокристаллические оксидные катализаторы $\text{Ce}_{0.5}\text{Zr}_{0.5}\text{O}_2$, $\text{Ce}_{0.1}\text{Y}_x\text{Zr}_{(0.9-x)}\text{O}_2$, $\text{Zr}_{(1-x)}\text{Y}_x\text{O}_2$, $\text{Zr}_{(1-x)}\text{In}_x\text{O}_2$, La_2CuO_4 , оксидные носители CeO_2 , TiO_2 или ZrO_2 , а также нанесенные Pd/ZrO_2 и $\text{Pd}(\text{Rh})/\text{TiO}_2$ катализаторы были получены в суб- и сверхкритических условиях и исследованы [64-66]. Для получения нанесенных катализаторов Pd/ZrO_2 и $\text{Pd}(\text{Rh})/\text{TiO}_2$ соли металлов в требуемом соотношении подвергали быстрому гидролизу в суб- или сверхкритической воде [65]. Образующиеся коллоидные растворы оксидов металлов упаривали на роторном испарителе для выделения частиц катализаторов. Непосредственно в процессе синтеза происходит кристаллизация систем, при этом размер кристаллитов не превышает 10 нм, что обеспечивает развитую удельную поверхность до 200 м²/г. Полная конверсия монооксида углерода на катализаторах $\text{Pd}/\text{ZrO}_2(\text{TiO}_2)$, приготовленных в СБВ и СКВ, достигается при температуре на 150-200°С ниже, чем на низкопроцентных промышленных палладиевых катализаторах.

Полученные в субкритических условиях (воде, изопропиловом спирте или этиленгликоле) оксиды металлов, таких как кобальт, железо, рутений, нанесенные на диоксид кремния эффективны в реакции Фишера-Тропша [67-69]. Причем использование при синтезе СБВ предпочтительнее, чем органических веществ. Как отмечают многие исследователи в своих работах, преимуществом метода синтеза в СКФ является не только возможность контролировать морфологические параметры материалов, но и образование высокоразвитой поверхности.

Практически во всех исследованиях в качестве соединений-

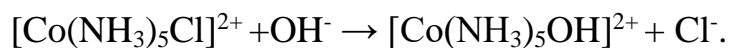
предшественников использовали простые неорганические или органические соли металлов, тогда как известно, что комплексные соединения платиновых металлов могут восстанавливаться в водных растворах при повышенной температуре и давлении.

1.3 Реакции комплексных соединений в водных растворах

Процессы разложения комплексных соединений платиновых металлов в твердой фазе хорошо изучены А.А. Гринбергом и др. [70, 71]. Из свойств воды в субкритических условиях известно, что растворимость неорганических соединений уменьшается, что приводит к образованию нежелательных осадков. Информация о растворимости простых неорганических солей есть в ограниченном количестве [72-74]. Сведения о поведении комплексных соединений при повышенной температуре и давлении имеется только в работах отечественных исследователей.

В обычных условиях механизмы химических превращений комплексных катионов и анионов в водных растворах, такие как замещение лигандов или окислительно-восстановительные реакции (ОВР), хорошо известны.

Швейцарским химиком А. Вернером был высказан ряд предположений о механизме реакций, которые затрагивают центральный комплексный атом кобальта. В основе его высказываний лежит тот факт, что ион Co^{3+} окружен шестью лигандами, и способен притягивать иные заместители извне:

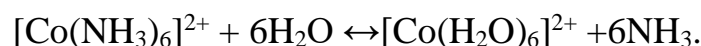


Согласно Вернеру, сила, с которой происходит данное притяжение, зависит от природы внешнесферной группы [75].

Количественной характеристикой прочности комплексных ионов является константа нестойкости. Устойчивость комплекса в растворе по отношению к действию растворителя зависит в первую очередь от характера и прочности связи центрального атома и лигандов. Тогда как прочность их взаимодействия определяется природой центрального атома, его степенью окисления, размером,

структурой электронной оболочки, а кроме этого, и природой лигандов [70].

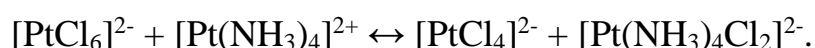
Влияние природы центрального атома можно увидеть на примере двух и трехвалентного кобальта. Ион гексаамминкобальта (II) в воде подвергается обратимому распаду:



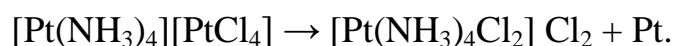
Ион хлоропентаамминкобальта (III) является устойчивым катионом и плохо растворим в воде при обычных условиях.

Для некоторых хлорокомплексов платины в водных растворах гидролиз едва заметен, усилить его можно путем увеличения температуры. В случае с палладием комплексный ион гидролизуется уже в момент приготовления раствора, а с повышением температуры происходит усиление гидролиза, приводящее к образованию малорастворимых соединений [76, 77].

При исследовании окислительно-восстановительных свойств комплексных соединений было установлено влияние природы лиганда на окислительно-восстановительный потенциал, описан механизм его установления и сформулированы представления о природе явлений, определяющих величину окислительно-восстановительного потенциала [70]. Поскольку окислительно-восстановительный потенциал системы Pt(II)-Pt(IV) зависит от природы лигандов, становится возможным взаимодействие комплексов одного и того же металла в разных степенях окисления:



Может также протекать взаимодействие комплексных ионов одного и того же металла в одинаковых степенях окисления. Например, при нагревании соли Магнуса в нитратном или сульфатном растворе образуется металлическая платина по реакции [76]:

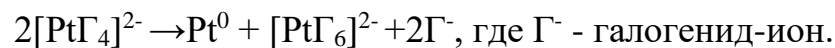


Особенностью протекания ОВР комплексов платиновых металлов является сравнительно небольшая их скорость при обычных условиях.

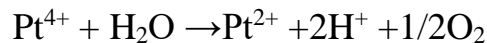
Поведение комплексных соединений в гидротермальных условиях в настоящее время остается мало исследованной областью. Наибольший вклад был

внесен группой исследователей, которыми были подробно изучены процессы, протекающие в автоклавах при температуре 150-190°C и давлении, создаваемом водяными парами, с участием галогено-, amino- и аминокгалогенидных комплексов металлов платиновой группы [78-84]. Было установлено, что в субкритических условиях комплексные ионы МПГ могут подвергаться ряду превращений [85]:

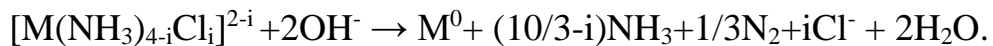
- гидролиз комплексов с замещением галогенид-иона и (или) аммиака;
- полимеризация за счет образования гидроксомостиков, приводящая к образованию осадков сложного и переменного состава;
- реакция замещения лигандов и образование двойных солей типа Магнуса;
- обратимое диспропорционирование по степеням окисления, например, платины в кислых и нейтральных средах:



- окислительно-восстановительные реакции, например:



- необратимое восстановление внутрисферным аммиаком в щелочной среде:



Последняя реакция лежит в основе метода получения в автоклавах при температуре 190-210° С дисперсий МПГ в виде сплошных электропроводных покрытий, порошков или островковых пленок на подложках различной химической природы [86-89]. Нанесенные на металлические носители различные комбинации МПГ исследовали в качестве катализаторов в модельных реакциях полного окисления летучих органических веществ и гидрирования ненасыщенных углеводородов. Импрегнация раствором поверхностного слоя металлического носителя, полученного путем его предварительного оксидирования, и восстановление благородного металла с участием поверхностных гидроксильных групп протекают одновременно, что сокращает число технологических операций при приготовлении катализатора (рисунок 2).

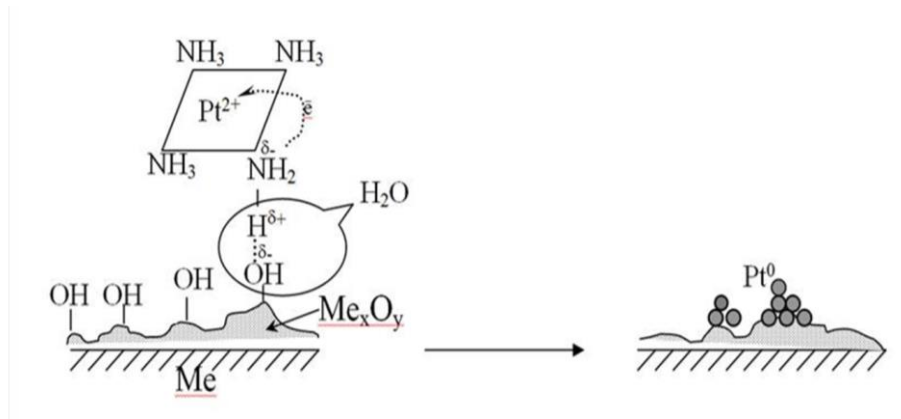


Рисунок 2 – Схема образования металлических частиц платины и осаждение их на поверхность носителя в процессе автоклавного термолиза аммиаката Pt (II) [86]

Предложенный механизм формирования платиновых частиц на поверхности подложки включает стадии гомогенного зародышеобразования, которые служат центрами кристаллизации, и гетерогенную стадию роста частиц, в ходе которой возможно образование довольно крупных агломератов платиновых металлов.

Металлические частицы МПГ были получены на углеродных носителях [84, 90-95]. Наноразмерные композиты типа «металл-углеродный носитель», синтезированные в автоклавах при температуре 170-180°C в щелочной среде, увеличивают скорость восстановления других благородных металлов из солянокислых растворов при температуре 110°C. Результатом является образование смеси металлов или их твердый раствор в размерном диапазоне 100-200 нм. Системы исследовали в качестве веществ, ускоряющих реакцию гидрирования диэтилацетала фурфурола.

Таким образом, известно, что в условиях СБВ возможны превращения, как соединений переходных неблагородных металлов, так и комплексных соединений платиновых металлов. Причем главной трудностью остается проблема контроля размера частиц платиновых металлов, в условиях, когда контролируется только температура, а давление задается естественным путем. Предположительно, комбинация двух элементов и их одновременное восстановление и/или осаждение на носитель может привести к образованию продукта, состоящего из различных фаз, преимущественно металлического благородного элемента и оксида 3d-

металлов. Присутствие оксидных форм кобальта, никеля, хрома, меди или другого металла позволит ограничить рост частиц МПГ и тем самым увеличить их дисперсность. С этой целью перспективными соединениями-предшественниками становятся двойные комплексные соединения (ДКС), в состав которых входят комплексные катион и анион двух разных комплексообразователей.

1.4 Двойные комплексные соединения

Швейцарским химиком Альфредом Вернером в конце XIX – начале XX века была выдвинута координационная теория, которая заложила основу для изучения комплексных соединений, в частности двойных комплексных солей (ДКС), состоящих из комплексного катиона и комплексного аниона. Наиболее известными представителями таких соединений являются аммиаката металлов, такие как комплекс платины и аммиака $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4][\text{PtCl}_4]$, впервые открытый Г. Магнусом в 1823 году [70], комплексы кобальта с комплексным анионом другого металла $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6][\text{Fe}(\text{CN})_6]$, $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]_2[\text{PtCl}_6] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ и др. Длительное время интерес к комплексным соединениям был обусловлен исключительно возможностью изучения координационных перегруппировок, существованием изомеров и полимеров веществ. В конце прошлого века, с развитием методов исследования стало возможным глубже и подробнее изучить эти структуры. Необычные свойства соединений сделали их перспективными прекурсорами для получения различных функциональных материалов с заданными свойствами [96-98].

Синтез двойных комплексов проводится в основном взаимодействием растворов катионных и анионных монокомплексов.

В зависимости от лиганда и координационного числа металла комплексообразователя, комплексы будут иметь разную структуру. Структура в свою очередь будет определять характер превращения и свойства ДКС. Заранее зная структуру и ее поведение при термическом превращении, можно предсказать

какой продукт будет в результате получен.

Исследуют различные структуры ДКС переходных металлов и лантаноидов с капролактамом или никотиновой кислотой, которые могут выступать в качестве термочувствительного обратимого индикатора [99-102].

Синтезом и исследованиями двойных комплексных солей платиновых и переходных металлов занимается группа исследователей под руководством С.В. Коренева [96, 103-106]. Соединения активно используются в качестве соединений-предшественников каталитически активных фаз, получаемых твердофазным разложением в газовой среде.

1.5 Классификация двойных комплексов

Экспериментально установлено, что не из всех двойных комплексных соединений могут быть получены наноразмерные частицы и композиты. На реакционную способность солей оказывает влияние геометрическое строение комплексных ионов, входящих в состав ДКС. Новосибирской исследовательской группой классифицированы ДКС в соответствии с геометрией их катионов и анионов, и изложены в работе [97]. Первыми тремя типами стали «квадрат-октаэдр», «искаженный октаэдр-квадрат» и «искаженный октаэдр-октаэдр».

1) «Квадрат–октаэдр»: двойные комплексные соединения с общей формулой $[M(NH_3)_4][M'X_6]$, где $M=Pt, Pd$; $M'=Re, Os, Ir$; $X=Cl, Br$. В катионе четыре одноименных лиганда, образующих квадрат вокруг элемента комплексообразователя. В анионе шесть одинаковых лигандов, выстраивающихся в октаэдр.

2) «Искаженный октаэдр–квадрат»: соли с общей формулой $[M(NH_3)_5Cl][M'X_4]$, где $M=Cr, Co, Rh, Ir, Ru$; $M'=Pt, Pd$; $X=Cl, Br$. В состав катиона входит пять аммиачных лигандов и один хлорный, что приводит к искажению формирующегося октаэдра вокруг центрального атома. Кристаллографические структуры двойных комплексов тетрахлоороплатинат (II) хлоропентаамминхрома (III) $[Cr(NH_3)_5Cl][PtCl_4]$ и тетрабромпалладиат (II) хлоропентаамминхрома (III)

$[\text{Cr}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}][\text{PdBr}_4]$, относящихся к данному типу, подробно были исследованы в работах [106, 107].

3) «Искаженный октаэдр–октаэдр»: комплексы, для которых характерны общие формулы вида $[\text{M}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}][\text{M}'\text{X}_6]$, где $\text{M} = \text{Rh}, \text{Ir}$; $\text{M}' = \text{Re}, \text{Os}, \text{Ir}, \text{Pt}$; $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$, сюда же относится $[\text{RuNO}(\text{NH}_3)_5][\text{Co}(\text{CN})_6]$. Соединения отличаются тем, что в анионе и катионе по шесть лигандов, у положительно заряженной частицы пять аммиачных и один хлорный.

Позже авторы пришли к мнению, что классификация двойных комплексов включает не три приведенных выше типа, а еще несколько. Одним из открытых позже типов являются ДКС носящие имя «квадрат-тетраэдр», их общая формула имеет вид $[\text{M}(\text{NH}_3)_4](\text{M}'\text{O}_4)_2$, где $\text{M} = \text{Pt}, \text{Pd}$; $\text{M}' = \text{Re}, \text{Mn}$; далее стали известны комплексы типа «квадрат – квадрат» с формулой $[\text{M}(\text{NH}_3)_4][\text{M}'\text{X}_4]$, где $\text{M} = \text{Pt}, \text{Pd}$; $\text{M}' = \text{Au}^{\text{III}}, \text{Cu}^{\text{II}}$; $\text{X} = \text{Cl}, 1/2\text{C}_2\text{O}_4$, состоящий из двух симметричных октаэдров $[\text{Ir}(\text{NH}_3)_6][\text{M}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]$, где $\text{M} = \text{Fe}, \text{Co}, \text{Cr}$; и из симметричного октаэдра и квадрата.

Самыми последними были исследованы комплексные соединения с общей формулой вида $[\text{M}(\text{NH}_3)_4][\text{PtCl}_6]$, где $\text{M} = \text{Zn}, \text{Cd}$, они получили названия «искаженный октаэдр-симметричный октаэдр», $[\text{RuNO}(\text{NH}_3)_5][\text{Co}(\text{CN})_6]$, соединения с полимерными анионами $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{H}_2\text{O}]_2[\text{Zr}_3\text{F}_{18}]$ и $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6][\text{Zr}_3\text{F}_{18}]$, и мостиковые гетероядерные $[\text{Ru}(\text{NO})(\text{NO}_2)_4(\text{OH})\text{M}(\text{Py})_3]$, где $\text{M} = \text{Co}, \text{Ni}, \text{Zn}, \text{Py}$ – пиридин, и мостиковыми являются группы OH и две нитрогруппы [103, 104, 108-113].

В настоящее время большинство исследований посвящено изучению двойных комплексных соединений благородных металлов и смешанных комплексов, включающих платиновый и другой переходный металл. Работы можно разделить на следующие группы:

- 1) исследование ДКС платиновых металлов [110,119];
- 2) исследование ДКС, сочетающие платиновые металлы и рений;
- 3) исследование ДКС, состоящих из платиновых металлов и золота, серебра [93-95, 104, 105, 112,113, 115, 121-123];
- 4) исследование ДКС, включающих в свой состав платиновые и

неблагородные металлы [106, 107, 111, 114];

5) исследование ДКС цветных металлов [116, 117].

Важным фактом является то, что в большей степени двойные комплексные соединения исследуются российскими учеными. Информации по синтезу и исследованию подобного рода соединений в зарубежных литературных источниках мало. Опираясь на проведенные вышеупомянутой исследовательской группой эксперименты с двойными комплексными соединениями, установлено, что соли типа «искаженный октаэдр – квадрат», могут быть предпочтительнее в качестве соединения-предшественника для получения каталитически активных наноразмерных нанесенных частиц, твердых растворов или сплавов.

1.6 Превращения двойных комплексов в твердой фазе при нагревании

Одним из распространённых промышленных и лабораторных методов получения дисперсных фаз благородных металлов является метод твердофазного термолиза. Кроме того этот способ играет важную роль в исследованиях, связанных с комплексными соединениями, их термическими превращениями в разных условиях, свойствами конечных продуктов. Данные полученные в ходе таких исследований позволяют подробно изучить такие факторы как термическая устойчивость и внутрисферные перегруппировки, проводить анализ и составлять прогноз по поведению комплексов в тех или иных условиях. Как упоминалось ранее, работы по изучению твердофазного разложения двойных комплексных соединений актуальны в России. Учеными Рубинштейном, Чугаевым, Шубочкиным, Корневым, Макотченко, Печенюк и др. были исследованы процессы разложения ДКС и установлено, что в ходе реакции они подвергаются ряду последовательных превращений. В зависимости от условий превращения, например природы газовой среды, продуктами могут быть бинарные сплавы металлов, в случае если комплекс содержит разные платиновые металлы, смесь металлов, смесь металла и оксида.

На фазовый состав образующихся при нагревании двойных комплексов

металлических продуктов влияют строение исходного ДКС, температура восстановления различных металлов, скорость нагрева, среда, в которой протекает процесс разложения.

При наличии кристаллизационной воды в составе комплекса на первом этапе будет происходить ее удаление, после чего удаляется внутрисферный аммиак, и уже после этого протекает перегруппировка лигандов между центральными атомами. Конечной стадией термолиза подобного соединения является образование либо смеси металлов, либо оксида и металла.

При нагревании соли Миллона $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4][\text{PtCl}_4]$ на воздухе происходит перераспределение лигандов между атомами меди и платины, что приводит к образованию соли Бектона $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4][\text{CuCl}_4]$. Продуктом термолиза при 340°C последней соли является металлическая платина и оксид меди. Если соль Миллона нагреть в инертной среде, то образуется сплав металлических платины и меди.

Соединения типа «искаженный октаэдр-квадрат» подробно изучены в работе [103, 124], в том числе $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}][\text{PtCl}_4]$. В ИК-спектрах комплексов наблюдается смещение полос, характерных для координационного аммиака, по сравнению с хлоропентаминами, и разделение полос деформационных колебаний аммиака. Для тетрахлоуплатината (II) хлоропентаминкобальта (III) наблюдалось три полосы поглощения при 1302, 1321 и 1369 см^{-1} . Термолиз проводили в среде инертного газа. Начало разложения при 200°C сопровождалось экзотермическим эффектом, соответствующим восстановлению платины. Заканчивается разложение при 430°C с выделением металлической платины и дихлорида кобальта.

В работе [114] была изучена комплексная соль $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}][\text{Pd}(\text{C}_2\text{O}_4)_2]$ и определена последовательность этапов разложения соединения с определением состава промежуточных продуктов. Соединение нагревали в восстановительной и инертной среде. Конечный порошкообразный продукт состоит из двух фаз металлического палладия и оксида хрома (III).

В восстановительной среде при разложении соответствующих ДКС

возможно образование твердых растворов. Так частицы твердого раствора Au-Ir-Rh, полученные в работе [115], имеют размер порядка 3 нм.

На термическую устойчивость ДКС оказывает влияние состав и строение комплексного катиона. Например, комплексы с аммиаком разлагаются при более низких температурах, чем с этилендиамином [116-118]. Температура, при которой разрушается координационная связь, зависит также от природы аниона во внешней сфере и среды, в которой протекает процесс. Для катиона $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$ удаление NH_3 происходит при температуре ниже 100°C [119].

Особенностью термического превращения ДКС является то, что анион и катион подвергаются разложению одновременно, с образованием интерметаллидных частиц. Термическое разложение ДКС может приводить к образованию метастабильных наносплавов несмешивающихся металлов платиновой группы [120].

Соединения, в состав которых входят катион и анион неблагородного металла, разлагаются при температуре менее $200\text{-}250^\circ\text{C}$, и могут подвергаться не полному, а лишь частичному восстановлению. Природа среды, в которой протекает процесс, не оказывает влияния на ход термоллиза, пока идут процессы с участием координационной сферы. Продукт разложения и его взаимодействие с реакционной средой могут влиять на ход реакции [125].

Возможность контролировать состав продуктов, в зависимости от условий осуществления процесса, делает двойные комплексные соединения перспективными соединениями-предшественниками для получения различных функциональных материалов. Дисперсные фазы, синтезированные из ДКС, в частности, обладают каталитическими свойствами в реакции разложения пероксида водорода [128], окисления угарного газа [126, 129], Фишера-Тропша, окисления спиртов [134] и др.

1.7 Применение комбинации платина-переходный металл в катализе

1.7.1 Катодные катализаторы в топливных элементах

Катализаторы на основе платиновых и переходных металлов перспективны в катодах топливных элементов (ТЭ). Существует ряд требований, предъявляемых к подобным катализаторам. Это – селективность к реакции восстановления O_2 до H_2O , высокая активность и относительно низкая цена. Катализаторы на основе платиновых металлов являются дорогими, а введение в катализатор 3d металла поможет снизить стоимость, сохранив при этом высокую каталитическую активность. Повышению электрокаталитической активности способствует уменьшение размера платиновых частиц. На сегодняшний день уменьшения частиц можно добиться путем синтеза с использованием углеродных носителей и введения в состав 3d металла.

В одной из работ [136] в качестве носителя использовали углеродные нанотрубки и сажу Vulcan. На них были нанесены платиновые и платина-рутениевые частицы диаметром 4-8 нм методом электроосаждения. Структура осадка и размер частиц на всех образцах был приблизительно одинаков. Pt/Ru катализатор исследовали в реакции разложения метанола. Авторы показали, что природа носителя не влияет на истинную активность и механизм реакции восстановления кислорода. Использование углеродных нанотрубок требует дополнительного модифицирования с целью придания поверхности гидрофобных свойств.

Биметаллические катализаторы PtM (M=Co, Ni, Cr) были исследованы в работе [137]. Катализаторы представляли собой сплав платины и переходного металла, полученный высокотемпературным методом. Носителем служила сажа XC72 с удельной поверхностью $250 \text{ м}^2/\text{г}$. По результатам каталитических испытаний выявлено, что биметаллические катализаторы превосходят монометаллические платиновые в реакции восстановления кислорода. Высокая активность обусловлена образованием сплава металлов в процессе синтеза.

Также были исследованы триметаллические катализаторы на основе платиновых и переходных металлов [138, 139]. Синтез катализаторов проводили высокотемпературным методом из азотосодержащих органических прекурсоров. В результате чего был получен сплав металлов. Полученный катализатор был исследован в реакции восстановления кислорода, где проявил высокую каталитическую активность. Кроме того, авторами были изучены такие свойства как стабильность и коррозионная устойчивость. Свойства триметаллического катализатора значительно выше, чем у монометаллического платинового, также наблюдалось увеличение скорости восстановления кислорода.

Катализаторы на основе платины, олова и 3d-металлов, синтезированные полиольным методом, и рутениевые катализаторы, модифицированные переходными металлами, полученные термохимическим методом, исследовали в работе [140]. Морфологию полученных катализаторов исследовали методом просвечивающей электронной микроскопии. Получены высокодисперсные катализаторы, их свойства исследованы в реакции электроокисления этанола. Системы, модифицированные переходными металлами, в ряде случаев оказались лучше, чем не модифицированные. Катализаторы PtSnNi, RuV и RuCr, как наиболее активные, были исследованы в составе этанольно-кислородных мембранно-электродных блоков.

В работе [141] объектом исследований стал биметаллический Pt-Ni электрокатализатор на углеродной подложке. Катализатор был получен путем химического восстановления платинохлористоводородной кислоты и хлорида никеля из углеродной суспензии. Авторы исследовали такие факторы, влияющие на состав катализатора, как pH, температура и состав растворителя. Было установлено, что на состав электрокатализатора существенно влияет природа водно-органического растворителя. В качестве органических компонентов использовали дифенилформамид, тетрагидрофуран и этиленгликоль. В результате наилучший катализатор был получен при температуре 25°C в щелочной среде из водного раствора этиленгликоля. Каталитические свойства исследовали в реакции восстановления кислорода и сравнивали их с активностью коммерческого Pt/C-

электрокатализатора. Эксперимент показал, что скорость реакции на синтезированных катализаторах, выше, чем на коммерческом.

Как можно видеть, большинство работ направлено на исследование платиновых катализаторов модифицированных переходными металлами. Исследователи изучают влияние способа получения и состава на активность катализатора, дисперсность активных компонентов и электрохимические характеристики. Так в работе [142] авторы проводили испытания бинарных Pt-Co, Pt-Cr и Pt-W катализаторов в составе газодиффузионных электродов. Условия испытаний были приближены к реальным условиям работы катодов кислородно-водородных топливных элементов. Катализаторы показали удельные электрохимические характеристики, не уступающие, а в некоторых случаях и превосходящие характеристики коммерческого платинового катализатора.

Было изучено влияние термообработки на размер частиц катализатора Pt-Cr/C, полученного химическим восстановлением с использованием борогидрида натрия [143, 144]. Было установлено, что с увеличением температуры размер частиц увеличивается и соответственно снижается активность образцов. Сопоставление с каталитическими свойствами образцов показало, что наиболее эффективный катализатор получается при восстановлении в среде водорода или азота при температуре 900°C. Образцы проявили высокую стабильность в реальных топливных элементах.

Системы, сочетающие платину и кобальт или никель, активно получают и исследуют [145-149].

Как видно работ, связанных с разработкой и исследованиями катализаторов, способных эффективно выступать в качестве катодов для топливных элементов довольно много. Одной из причин является стремление к снижению содержания платины и поиск, как следствие, соединений-предшественников и новых способов получения электрокатализаторов.

1.7.2 Катализаторы глубокого окисления органических соединений и оксида углерода (II)

Платина и палладий являются активными катализаторами реакций окисления, что обусловило их широкое применение в процессах окислительной очистки отходящих технологических и выхлопных газов автотранспорта от органических соединений и монооксида углерода. В качестве примера можно привести патенты на способ получения нейтрализатора выхлопных газов двигателей внутреннего сгорания на основе платины и родия [150, 151]. Катализатор, содержащий платину, также может быть использован в качестве нейтрализатора выхлопных газов двигателей внутреннего сгорания, очистки в коллективных средствах защиты органов дыхания человека на предприятиях, где имеются выбросы газовых смесей, кроме того в качестве катализатора окисления монооксида углерода [152].

Используемые в этих процессах гетерогенные катализаторы для повышения эффективности их использования и экономии дорогостоящих благородных металлов, наносят на носители различной природы и формы. Также использование носителя позволяет избежать образования крупных агломератов активного компонента, увеличивает поверхность контакта реагирующих веществ с каталитически активными центрами. Носителями катализаторов обычно служат гранулированные пористые материалы (оксиды, цеолиты, углерод и пр.). Использование же в качестве носителей металлов и их сплавов имеет ряд преимуществ. Они более термостабильны и прочны. Благодаря пластичности из них можно легко изготовить блоки с низким газодинамическим сопротивлением и высоким соотношением доступной поверхности к объему материала. Катализаторы, нанесенные на металлические подложки перспективны в сильно экзотермических процессах при высоких объемных скоростях газовой смеси, таких как глубокое окисление углеводородов, водорода и угарного газа, а также реакции разложения закиси азота.

Ряд исследователей занимается разработкой катализаторов окислительной

очистки, в основе которых лежат только 3d-металлы, т.е. без платины [153, 154]. Такие каталитические системы значительно дешевле, но, как правило, работают при более высокой температуре.

В работе [155, 156] носителем служили керамические блоки сотовой структуры из алюмосиликатной керамики, активными компонентами были оксиды железа и марганца, проводилась модификация катализаторов добавлением оксидов кобальта, меди, лантана. Каталитические системы приготовлены методом пропитки. Свойства полученных систем авторы исследовали реакции глубокого окисления бутана. Исследователями было установлено, что биметаллические катализаторы обладают более высокой каталитической активностью, чем монометаллические.

Носитель похожей формы исследовали в работе [157]. Он был изготовлен из жаропрочной легированной стали марки X15Ю5. Каталитическими компонентами служили оксидные композиции алюминия, циркония и церия. Катализатор получали методом «окунания» блока в суспензию из активных компонентов. В ходе работы авторами были изучены такие свойства катализаторов как газодинамическое сопротивление и активность в реакции окисления водорода. Показано, что катализаторы проявляют высокую активность и обладают низким газодинамическим сопротивлением.

Сочетание платины и неблагородного переходного металла позволяет снизить стоимость катализатора и сохранить высокую активность при относительно низкой температуре.

Были получены катализаторы термолизом двойных комплексных соединений $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}][\text{PtCl}_4]$ и $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6][\text{PtCl}_4]$ на носителе из $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ [132, 133]. Каталитические фазы представляют собой высокодисперсные твердые растворы или многокомпонентные композиции в зависимости от среды термолиза. Полученные биметаллические катализаторы испытывали в реакции окисления CO монооксидом азота. Авторами в ходе проведения каталитического эксперимента было установлено, активность биметаллических катализаторов в значительной мере выше, чем активность монометаллических платиновых

образцов.

В работе [135] в качестве соединения-предшественника использовали двойной комплекс $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{NO}_2][\text{Pt}(\text{NO}_2)_4] \cdot 1.5\text{H}_2\text{O}$, из которого путем разложения в атмосфере водорода был получен нанесенный катализатор Pt-Co. Многокомпонентный материал исследовали в процессе очистки водорода от примеси угарного газа. Исследователями была изучена кинетика реакции окисления CO в газовых смесях содержащих водород, это позволило сделать им вывод, что фазы платины и кобальта, представляют собой твердый раствор с гранцентрированной кристаллической решеткой.

Материал «металлорезина», изготовленный методом холодного прессования из платиновой, платина-родиевой, платина-иридиевой, никелевой и никель-хромовой проволоки, исследовали как массивный металлический катализатор в реакции разложение закиси азота. Катализаторы на основе платиновых металлов проявляют наиболее высокую активность. Однако, стоит отметить, что использование катализаторов изготовленных непосредственно из активных компонентов является нецелесообразных и довольно дорогостоящим [158].

Каталитические испытания нанесенного на металлический носитель платина-хромового катализатора, полученного из $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4]\text{CrO}_4$ в автоклавных условиях, показали, что по сравнению с платиновыми катализаторами многофазный образец более активный. Однако в исходном комплексе хром находится в степени окисления +6, что ограничивает его применение [159].

Помимо применения в вышеупомянутых областях многокомпонентные катализаторы активно используют в процессах очистки водорода от примеси угарного газа [126, 127, 129, 132, 133], разложения пероксида водорода [128], окисления спиртов [134, 160] и CO [135], риформинга [161, 162], Фишера-Тропша [68, 163].

Результаты представленных работ, указывают на возможность разработки простых в осуществлении автоклавных способов получения дисперсных, каталитически активных фаз платиновых и переходных металлов из растворов двойных комплексных соединений, нанесенных на металлические носители

различной формы. Опираясь на вышеизложенный материал, определена перспективность направлений исследования и сформулирована **цель работы** как определение возможности и условий образования в среде субкритической воды в результате химических превращений двойных комплексных соединений платины и одного из d-металлов (никель, кобальт или хром) наноструктурированных материалов, обладающих каталитическими свойствами.

ГЛАВА 2. МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

2.1 Синтез соединений

В работе использовали продажные реактивы квалификации ХЧ и ЧДА $\text{H}_2[\text{PtCl}_6]$, $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ и $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, из которых путем последовательных превращений по приведенным ниже методикам были получены комплексные соединения $\text{K}_2[\text{PtCl}_4]$, $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4]\text{Cl}_2$, $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]\text{Cl}_2$, $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_2$ и $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]\text{Cl}_2$.

2.1.1 Хлорид хлоропентаамминкобальта (III) $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]\text{Cl}_2$

Сначала был синтезирован карбонат кобальта по методике [164]. К концентрированному раствору, содержащему 50 г $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ приливают насыщенный раствор, содержащий 17,5 г NaHCO_3 . Осаждение проводят в плотно закупоренной колбе. Осадок отфильтровывают на воронке Бюхнера, промывают и сушат при температуре 35-40°C.



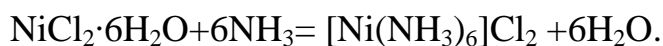
Выход карбоната кобальта составил 19,9 г (62%).

Далее по методике [165] синтезировали $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]\text{Cl}_2$. К 10 г полученного карбоната кобальта добавляют небольшое количество разбавленной соляной кислоты (1:1). Раствор отфильтровывают, охлаждают, приливают смесь 125 мл концентрированного аммиака и 25 г $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ в 125 мл воды, с целью окисления через раствор пропускают воздух в течение 3 часов. После чего добавляют 75 г NH_4Cl и полученную смесь упаривают на водяной бане до кашицеобразной консистенции. На субстанцию действуют разбавленной соляной кислотой до прекращения выделения CO_2 , затем подщелачивают небольшим количеством концентрированного раствора аммиаком и доливают еще 5 мл концентрированного NH_3 . Полученный раствор объемом 200-250 мл нагревают на водяной бане до исчезновения окраски гексааммина кобальта, приливают 250 мл концентрированной соляной кислоты, и в течение еще 30-45 минут нагревают на

водяной бане. В результате охлаждения полученного раствора наблюдают выделение кристаллов хлорида хлоропентаамминкобальта (III) $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]\text{Cl}_2$, бордового цвета. Осадок фильтруют через пористый фильтр и промывают разбавленной соляной кислотой и этиловым спиртом. Кристаллы $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]\text{Cl}_2$ трудно растворимы в воде, при длительном хранении не наблюдалось перехода в хлорид кобальта.

2.1.2 Хлорид гексаамминникеля (II) $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_2$

Синтез комплексного соединения никеля осуществляли по уравнению реакции:



Согласно методике [165] для получения хлорид гексаамминникеля (II) берут 5,269 г $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ и растворяют в воде, получая насыщенный раствор зеленого цвета. На полученный раствор действуют избытком концентрированного аммиака до изменения цвета смеси до синего. Раствор охлаждают до начала выпадения осадка, затем дополнительно действуют хлоридом аммония NH_4Cl для большего высаливания конечного продукта $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_2$.

Осадок фильтруют под вакуумом и промывают этиловым спиртом и затем эфиром. Сушат на воздухе. Синтезированное комплексное соединение хлорид гексаамминникеля (II) $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_2$ представляет собой мелкие кристаллы фиолетового цвета, хорошо растворимые в воде, в водном растворе гидролизуются с образованием аморфного осадка. При длительном хранении наблюдают образование зеленого хлорида никеля (II). Для дальнейших исследований водный раствор хлорида гексаамминникеля (II) подкрепляют небольшим количеством концентрированного раствора аммиака.

2.1.3 Хлорид хлоропентаамминхрома (III) $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]\text{Cl}_2$

Руководствуясь методикой [165] сначала синтезируют родохромхлорид $[(\text{NH}_3)_5\text{Cr}(\text{OH})\text{Cr}(\text{NH}_3)_5]\text{Cl}_5$ следующим образом. В стакане на 250 мл смешивают

6 г $K_2Cr_2O_7$, 20 мл концентрированной соляной кислоты и 7,5 мл этилового спирта. В результате бурной реакции с выделением газа и быстрым закипанием, получают раствор соли трех валентного хрома зеленого цвета. В безвоздушном пространстве проводят восстановление цинком. К полученному раствору синего цвета добавляют 50 г хлорида аммония и 75 мл концентрированного аммиака. После чего смесь охлаждают на ледяной бане. Путем декантации отделяют раствор от нерастворенного хлорида аммония. Затем проводят быстрое окисление, пропуская через смесь кислород с постоянным интенсивным перемешиванием в течение 5 минут. Наблюдают окрашивание в красный цвет и выпадение родохромхлорида. На заключительном этапе синтеза кипятят смесь с 2,5 объемными частями концентрированной соляной кислоты. В ходе кипячения наблюдают выпадение кристаллов хлорид хлоропентаамминхрома (III) $[Cr(NH_3)_5Cl]Cl_2$. Комплекс отделяют фильтрованием под вакуумом и промывают разбавленной 1:1 соляной кислотой и этиловым спиртом. Осадок хлорида хлоропентаамминхрома (III) сушат в эксикаторе до полного удаления влаги. Комплексное соединение представляет собой карминно-красные мелкие кристаллы, трудно растворимые в воде. Выход составил 4,3 г из 6 г бихромата калия. При длительном хранении наблюдается изменение цвета соединения, что может говорить о его неустойчивости и удалении из него аммиака.

2.1.4 Хлороплатинат (II) калия $K_2[PtCl_4]$

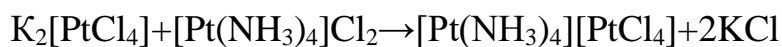
На первом этапе из платинохлористоводородной кислоты $H_2[PtCl_6]$ получают гексахлороплатинат (IV) калия по методике [165]. В разбавленный раствор кислоты, подкисленный соляной кислотой, добавляют избыток хлорида калия KCl (на 1 г платины должно приходиться 3 г соли KCl), полученную смесь досуха упаривают на водяной бане. Остаток измельчают шпателем из стекла и нагревают при постоянном перемешивании на водяной бане до прекращения выделения HCl. Полученный порошок смачивают небольшим количеством дистиллированной воды, приливают насыщенный раствор KCl и

отфильтровывают. Вещество промывают сначала раствором хлорида калия, затем этиловым спиртом. Полученные кристаллы гексахлороплатината (IV) калия $K_2[PtCl_6]$ представляют собой мелкие кристаллы ярко-желтого цвета, обладающие низкой растворимостью в воде.

На втором этапе синтез интересующего комплексного соединения платины (II) осуществляют по уравнению реакции:



По методике [165] берут 4 г хлороплатината калия и 0,55 г гидразин сульфата, соответствующее количеству, рассчитанному по уравнению реакции с 2%-ным избытком, вносят в коническую колбу на 100 мл и обливают 4-кратным количеством, по отношению к навеске хлороплатината, воды (16 мл). Смесь взбалтывают и медленно нагревают до кипения. Через 5 мин после начала нагрева наблюдают выделение пузырьков азота. При закипании жидкости хлороплатинат калия $K_2[PtCl_6]$ растворяется, раствор приобретает красную окраску. Через 10 мин после начала кипения реакция заканчивается и нагревание прекращается. Времени на синтез может потребоваться меньше, требуется внимательное наблюдение за состоянием раствора во избежание восстановления платины до металлического состояния. Раствор разбавляют холодной водой до объема, необходимого для растворения выкристаллизовавшегося хлороплатинита (до 35 мл), и оставляют на 30 минут. При обнаружении остатков нерастворившегося $K_2[PtCl_6]$ или металлической платины, его отфильтровывают 2-3 раза через один и тот же плотный фильтр и далее работают с чистым прозрачным фильтратом, упаривая его до минимального объема около 6-7 мл. После охлаждения наблюдают выпадения продукта реакции $K_2[PtCl_4]$, который отфильтровывают под вакуумом. Оставшийся фильтрат вновь упаривают наполовину, и охлаждают. Дополнительно выделившийся платинит калия отфильтровывают через тот же фильтр, что и первую порцию. Осадок промывают этиловым спиртом и эфиром. Сушат в сушильном шкафу при температуре 50-80°C. Комплексное соединение $K_2[PtCl_4]$ представляет собой кристаллы в форме призматических пластинок бледно-красного цвета, хорошо растворимые в воде.

2.1.5 Хлорид тетраамминплатины (II) $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4]\text{Cl}_2$ 

2 г $\text{K}_2[\text{PtCl}_4]$ растворяют в 25 мл дистиллированной воды, полученный раствор делят на две равные части.

К одной из них при температуре кипения и интенсивном перемешивании приливают разбавленный 1:1 раствор аммиака до полного растворения выпавшего в начале зеленого осадка, при этом наблюдается обесцвечивание раствора. Затем полученный раствор нагревают на водяной бане до исчезновения запаха аммиака. При дальнейшем нагревании вносят вторую часть раствора $\text{K}_2[\text{PtCl}_4]$. В результате чего выпадают темно-зеленые кристаллы соли Магнуса $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4][\text{PtCl}_4]$. Смесь оставляют отстаиваться и затем путем декантации отделяют осадок, который промывают на фильтре небольшими порциями горячей воды до отсутствия в воде ионов хлора. И далее синтезируют тетрааммин платины:

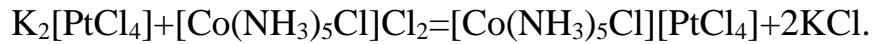


Ещё влажную соль Магнуса при интенсивном перемешивании суспендируют при нагревании в смеси 5 мл воды и 20 мл концентрированного раствора аммиака. Смесь доводят до кипения и продолжают перемешивать до полного растворения и обесцвечивания раствора. Низкая скорость реакции требует постоянного восполнения улетающего аммиака до окончания реакции.

Прозрачный раствор упаривают до 20 мл, при этом должен ощущаться слабый запах аммиака, который позднее нейтрализуют разбавленной соляной кислотой. Продукт высаливают смесью равных количеств этилового спирта и ацетона (по 10 мл каждого). Осадок хлорида тетраамминплатины (II) $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4]\text{Cl}_2$ однократно промывают спирто-ацетоновой смесью, используя метод декантации, затем переносят с помощью ацетона на фильтр и откачивают досуха. Продукт представляет собой кристаллы игольчатой формы молочно-белого цвета, хорошо растворимые в воде [165].

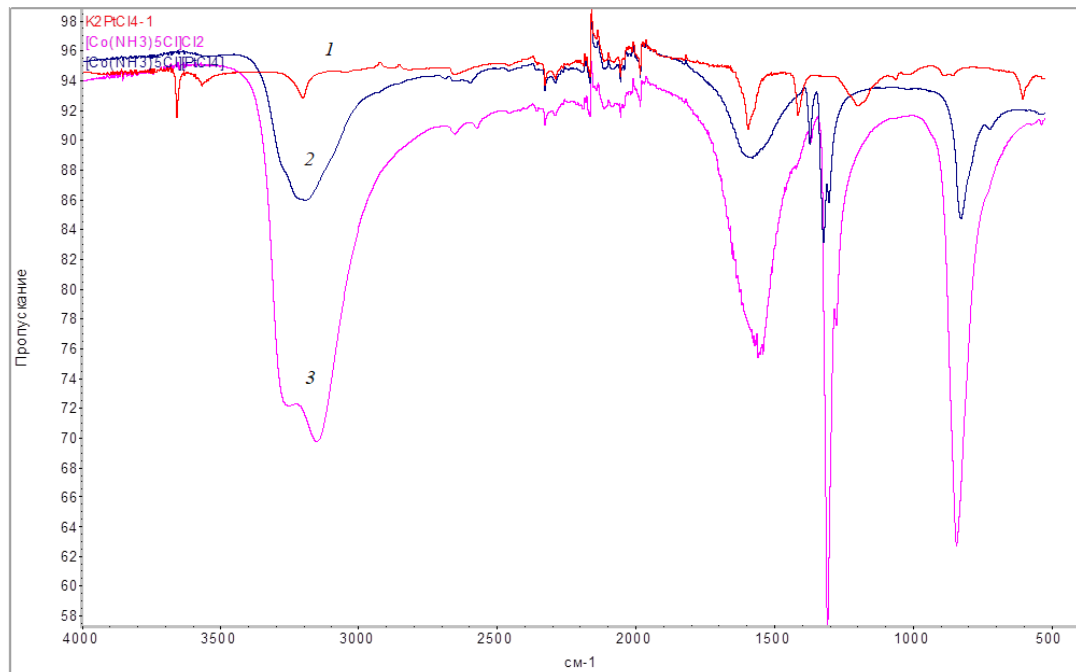
2.1.6 Двойной комплекс тетрахлороплатинат (II) хлоропентаамминкобальта (III) [Co(NH₃)₅Cl][PtCl₄]

Двойное комплексное соединение тетрахлороплатината (II) хлоропентаамминкобальта (III) [Co(NH₃)₅Cl][PtCl₄] синтезируют реакцией ионного обмена хлороплатината калия и хлорида хлоропентаамминкобальта(III):



Массу комплексного соединения кобальта берут с 2-5% избытком. Продукт отфильтровывают под вакуумом и промывают небольшим количеством воды. Сушат в эксикаторе при комнатной температуре. Двойное комплексное соединение представляет собой мелкие блестящие призматические кристаллы вишнево-красного цвета [103].

Состав комплексного соединения был подтвержден методом ИК-Фурье спектроскопии (рисунок 3) и оптико-эмиссионной спектрометрией с индуктивно-связанной плазмой.



1- K₂[PtCl₄]; 2-[Co(NH₃)₅Cl][PtCl₄]; 3- [Co(NH₃)₅Cl]Cl₂

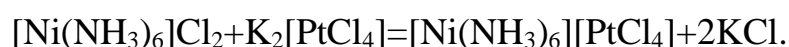
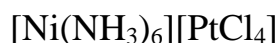
Рисунок 3— ИК-спектры исходных и синтезированного двойного комплекса

ИК-спектр [Co(NH₃)₅Cl][PtCl₄]: 3193 (ν (NH₃)); 1575 (δ_a (NH₃)); 1299, 1319

($\delta_s(\text{NH}_3)$); 822 ($\rho_r(\text{NH}_3)$).

Согласно теоретическим и экспериментальным данным оптико-эмиссионной спектроскопии с индуктивно-связанной плазмой содержание Pt (масс. %): 37,7 (теоретическое), 48,3 (найденное); содержание Co (масс. %): 11,4 (теоретическое), 11,6 (найденное).

2.1.7 Двойной комплекс тетрахлороплатинат (II) гексаамминникеля (II)



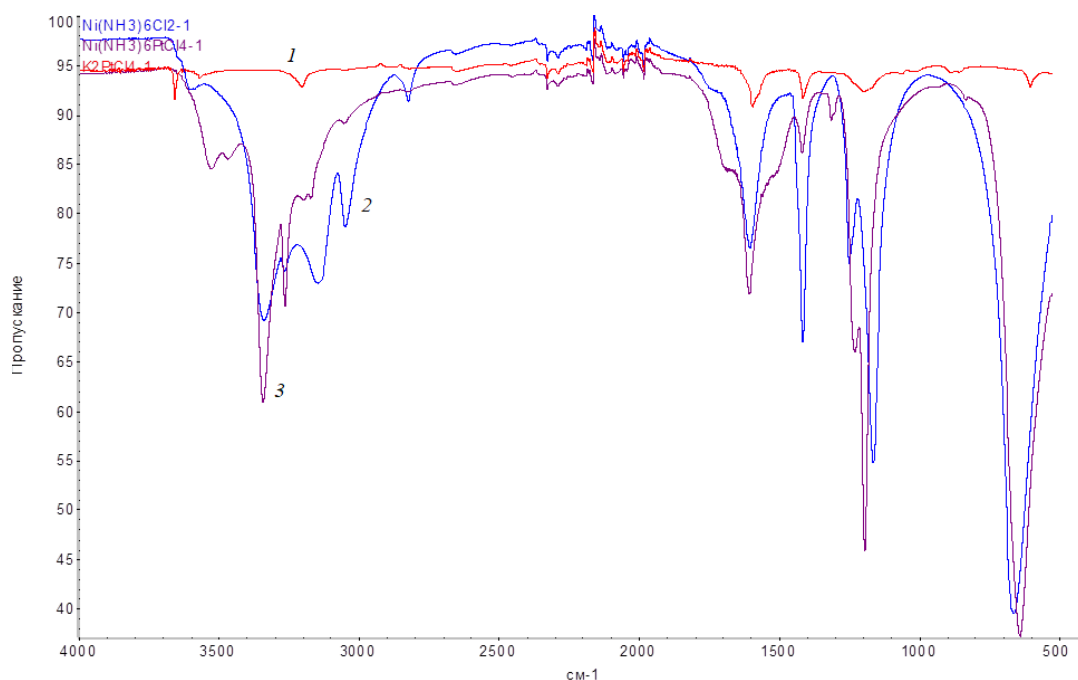
Готовят раствор хлорида гексамминникеля из навески 1,111 г, образуется раствор синего цвета, при образовании аморфного осадка, раствор укрепляют несколькими каплями раствора концентрированного аммиака. Раствор комплекса никеля приливают к раствору, содержащему 1,9575 г тетрахлороплатинита калия. Полученный раствор охлаждают, выделившийся осадок отфильтровывают под вакуумом. Сушат в эксикаторе. Комплексное соединение тетрахлороплатинат (II) гексамминникеля (II) $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6][\text{PtCl}_4]$ представляет собой мелкие кристаллы светло-коричневого цвета, трудно растворимые в воде [103].

Состав комплекса также подтверждали методом ИК-Фурье спектроскопии (рисунок 4) и ИСП-ОЭС.

Сравнение результатов со справочными данными для отдельных комплексных соединений [168] подтвердило наличие для гексаамминового комплекса никеля характерных полос поглощения.

ИК-спектр $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6][\text{PtCl}_4]$: 3339, 3259 ($\nu(\text{NH}_3)$); 1605 ($\delta_a(\text{NH}_3)$); 1192 ($\delta_s(\text{NH}_3)$); 637 ($\rho_r(\text{NH}_3)$).

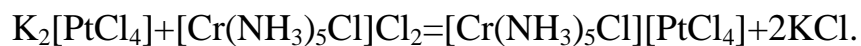
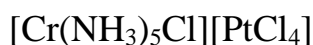
Результаты оптико-эмиссионной спектроскопии показали, что для $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6][\text{PtCl}_4]$ содержание Pt (масс. %): 48,6 (теоретическое), 48,8 (найденное); содержание Ni (масс. %): 14,6 (теоретическое), 14,5 (найденное).



1- $K_2[PtCl_4]$; 2- $[Ni(NH_3)_6]Cl_2$; 3- $[Ni(NH_3)_6][PtCl_4]$

Рисунок 4– ИК-спектры исходных и синтезированного двойного комплекса

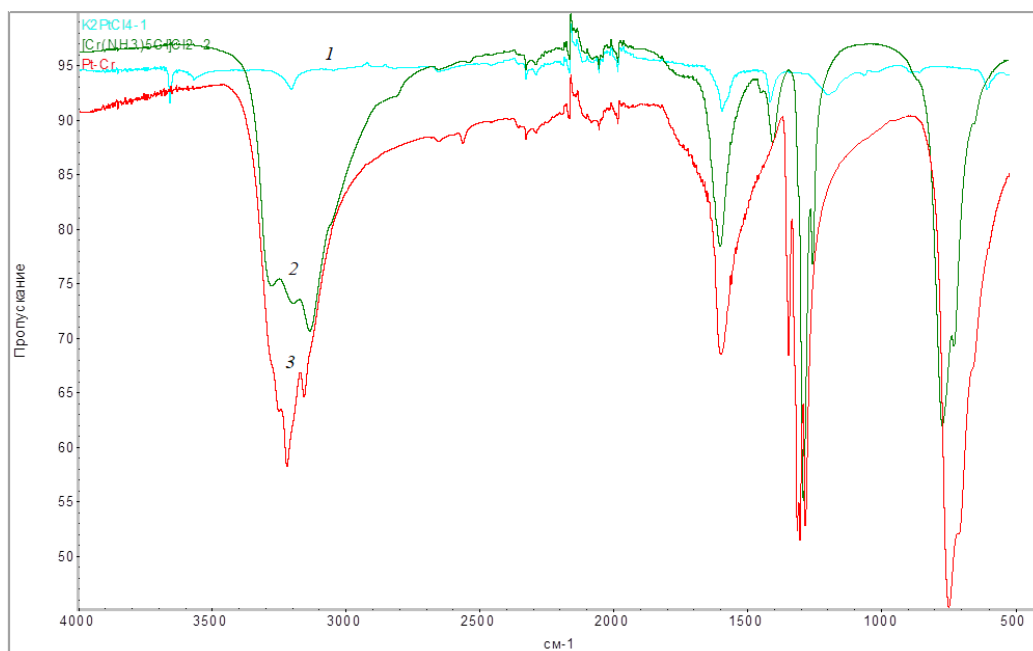
2.1.8 Двойной комплекс тетрахлороплатинат (II) хлоропентаамминхрома (III)



Синтез двойного комплексного соединения тетрахлороплатинат (II) хлоропентаамминхрома (III) осуществляют реакцией ионного обмена. При комнатной температуре смешивают по 10 мл 0,01М водного раствора $K_2[PtCl_4]$ и $[Cr(NH_3)_5Cl]Cl_2$. Количество соли хлорида хлоропентаамминхрома (III) берут с 5% избытком. Общий объем реакционной смеси составляет 20 мл. Водный раствор двойного комплексного соединения приобретает розово-красную окраску. По истечению некоторого времени наблюдается выпадение продукта реакции. Осадок отфильтровывают под вакуумом, промывают ацетоном и пентаном. Сушат на воздухе в течение суток. Двойное комплексное соединение $[Cr(NH_3)_5Cl][PtCl_4]$ представляет собой мелкие кристаллы красного цвета, трудно растворимые в воде [103].

ИК-спектр $[Cr(NH_3)_5Cl][PtCl_4]$ (рисунок 5): 3217 ($\nu(NH_3)$); 3153 ($\nu_s(NH_3)$); 1593 ($\delta_a(NH_3)$); 1279, 1300, 1309, 1341 ($\delta_s(NH_3)$); 742 ($\rho_r(NH_3)$). Также

наблюдаются характерные валентные колебания в ближнем диапазоне: 312, 320 ($\nu(\text{PtCl})$); 260 ($\nu(\text{CrCl})$).



1-K₂[PtCl₄]; 2-[Cr(NH₃)₅Cl]Cl₂; 3-[Cr(NH₃)₅Cl][PtCl₄]

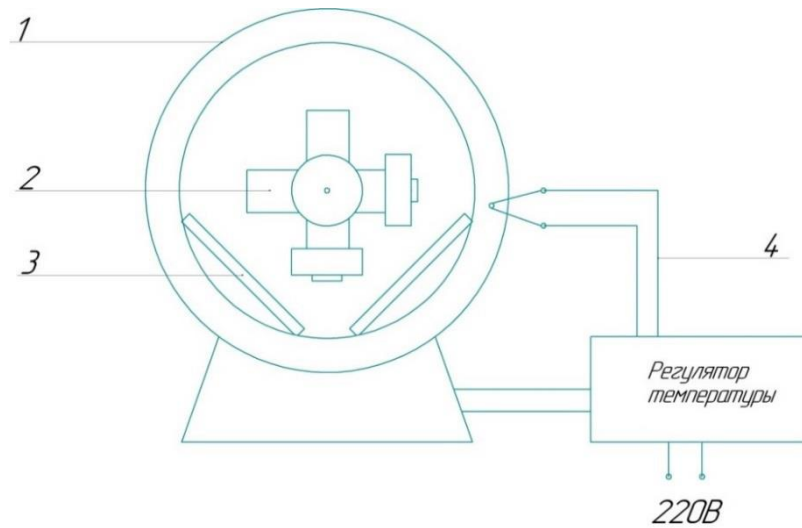
Рисунок 5 – ИК-спектры исходных и синтезированного двойного комплекса

По данным ИСП-ОЭС установлено, что для [Cr(NH₃)₅Cl][PtCl₄] содержание Pt (масс. %): 39,0 (теоретическое), 41,3 (найденное); содержание Cr (масс. %): 10,4 (теоретическое), 9,9 (найденное).

2.2 Эксперименты в среде субкритической воды

Химические превращения комплексных соединений платины и одного из d-металлов с участием воды в субкритическом состоянии (гидротермальные условия) проводили в закрытом реакторе на установке, представляющей собой модернизированный сушильный шкаф, с двигателем, создающим вращающий момент металлических автоклавов (рисунок 6).

Эксперименты в гидротермальных условиях проводили по следующей методике. Во фторопластовый вкладыш (рисунок 7) наливали насыщенный раствор одного из двойных комплексов или смесь двух аммиакатов с добавлением 0,01М раствора КОН для установления рН среды в интервале 9-10. Создание щелочной среды является обязательным условием для восстановления платины.



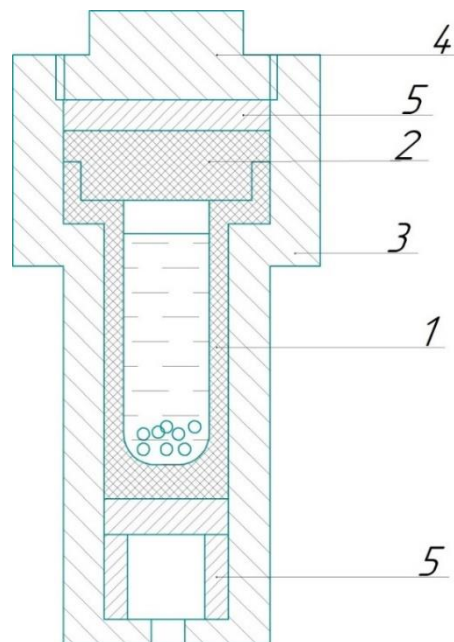
1 – термостатический шкаф;

2 – автоклав;

3 – нагревательный элемент;

4 – термопара

Рисунок 6 – Установка для гидротермального эксперимента



1 – фторопластовый вкладыш;

2 – фторопластовая крышка;

3 – металлический автоклав;

4 – металлическая крышка;

5 – уплотнительные вставки

Рисунок 7 – Схема автоклава

Раствор подвергали деаэрации путём вакуумирования в течение 60 минут с последующим насыщением азотом. Данный этап также необходим для восстановления платины, поскольку в присутствии кислорода протекают процессы полимеризации комплексов за счет образования гидроксомостиков, приводящие к образованию осадков сложного и переменного состава. Автоклав герметизировали, затем нагревали с постоянным перемешиванием до 190-210°C, давление внутри автоклава создавалось водяными парами и, согласно справочным данным, составляло $\approx 1,25 - 1,97$ МПа. Систему выдерживали при данной температуре 150 минут.

После окончания эксперимента автоклав охлаждали на воздухе или под проточной водой, вскрывали, твердые продукты реакции отделяли фильтрованием через бумажный фильтр, промывали на фильтре дистиллированной водой, сушили на воздухе.

Для изучения возможности осаждения продуктов разложения комплексных соединений в субкритической воде на металлические подложки последние помещали в раствор комплексов во фторопластовых вкладышах и далее проводили эксперимент так, как описано выше.

2.3 Изготовления блочного материала «металлорезина»

Носитель «металлорезина», используемый в данной работе, представляет собой блок цилиндрической формы, с геометрическими параметрами $h=20$ мм и $\varnothing 9$ мм. Изготовление блочного носителя «металлорезина» (МР) проводили по известной технологической схеме [168]. Сначала рассчитывали массу носителя по формуле (1):

$$m = (1 - \pi) \cdot \rho \cdot V, \quad (1)$$

где m – масса проволоки, для изготовления блока, г;

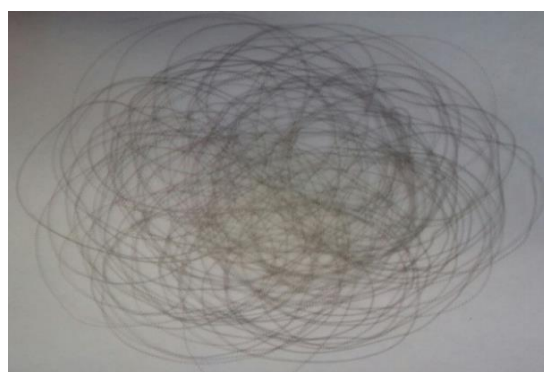
π – объемная доля пустот в металлорезине равна 0,8;

ρ – удельный вес материала проволоки, г/см³;

V – объем готового изделия, см³.



а



б



в



г

Рисунок 8 – Этапы изготовления блочного материала «металлорезина»

Рассчитанная масса проволоки из нихрома и нержавеющей стали составили 2,5 и 2,0 г соответственно. Из проволоки была навита спираль (рисунок 8,а). Спираль растягивалась и укладывалась особым образом, как показано на рисунке 8,б. Затем формировали цилиндры, которые подвергались холодному прессованию (рисунок 8,в). Внешний вид готовых блоков представлен на рисунке 8,г.

2.4 Подготовка металлического носителя

В зависимости от сплава, из которого изготовлен носитель, выбирается способ подготовки поверхности. В работе использовали три вида металлических носителей: дробленая стружка из нержавеющей стали (марка стали X18H10T), которая является отходами токарного производства, блочный материал с варьируемой порозностью «металлорезина» из нихрома (марка X20H80) или нержавеющей стали той же марки, что и стружка.

Перед оксидированием металлический носитель травили в разбавленной соляной кислоте HCl (1:1) в течение 3 минут при температуре 70°C . Промывали проточной водой в течение 15 минут, затем несколько раз дистиллированной водой. Очищали поверхность в ультразвуковой ванне 3 раза по 2 минуты, с промыванием водой после каждого подхода. Очищенный травленный носитель сушили в сушильном шкафу при температуре $80\text{-}100^\circ\text{C}$.

Оксидирование носителя из нержавеющей стали (нс) проводили в муфельной печи при $400\text{-}450^\circ\text{C}$ в течение 3 часов. Поверхность нс после оксидирования имеет бронзовый цвет (рисунок 9).

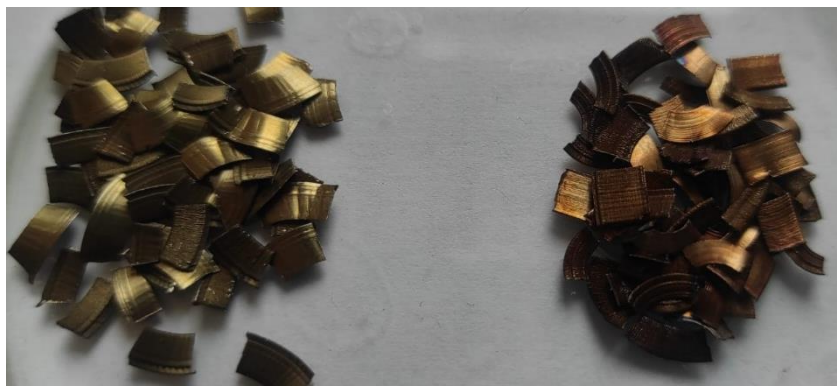


Рисунок 9 – Внешний вид не оксидированной и оксидированной стружки из нержавеющей стали

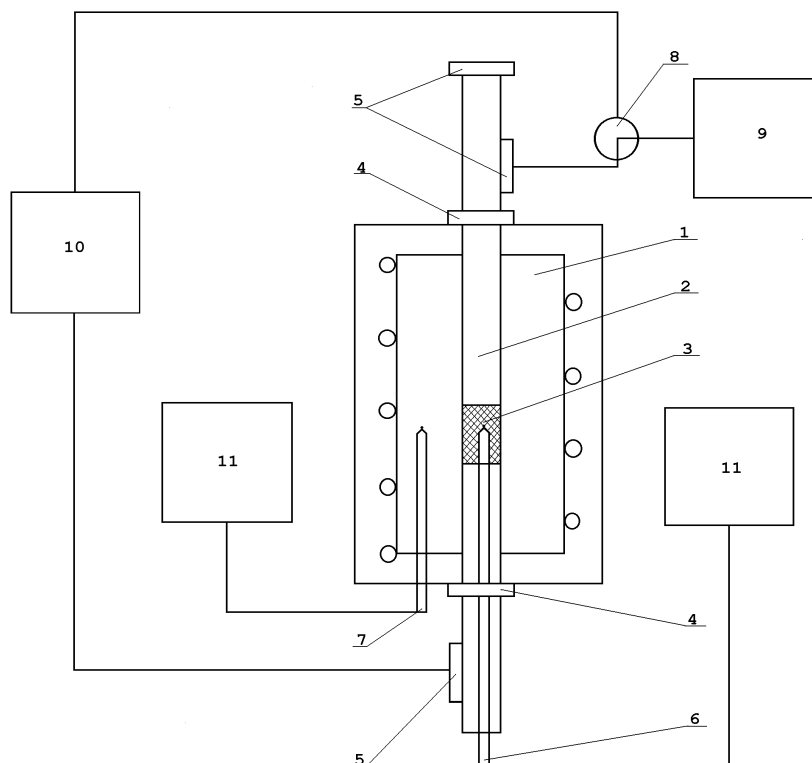
Носитель из нихрома (нх) оксидировали в трубчатой печи при 750°C в течение 3 часов (рисунок 10).



Рисунок 10 – Внешний вид оксидированного и не оксидированного блочного носителя из нихрома

2.5 Каталитические испытания

Каталитические испытания проводили на проточной установке с изотермическим реактором в условиях близких к идеальному вытеснению (рисунок 11).

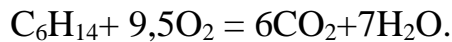
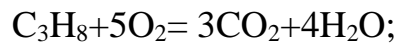


- 1 – нагревательный блок;
 2 – блок нагрева и смешения реакционной смеси;
 3 – блок загрузки катализатора;
 4, 5 – штуцер;
 6, 7 – термопара;
 8 – двухходовой кран;
 9 – модуль подготовки реакционной смеси;
 10 – аналитический модуль;
 11 – многоточечный потенциометр типа КСП-4

Рисунок 11 – Схема проточной установки для каталитических испытаний

Каталитические свойства исследовали в реакциях полного окисления

пропана и н-гексана:



Газовую смесь с пропаном готовили следующим образом. Баллон объемом 4 дм³ промывали воздухом и создавали вакуум, затем вносили 160 мл пропана. Доводили до 1 атм воздухом. Разбавляли азотом до заданного давления в баллоне. Содержание пропана в смеси составляло 0,03-0,06 об.%. Соотношение пропана и кислорода соответствовало стехиометрическому. Испытания проводили при скорости подачи реакционной смеси 5000 ч⁻¹.

Реакционную смесь н-гексана с воздухом готовили следующим образом. Воздух из компрессора поступал в расходомер, к которому присоединен испаритель, с помещенной внутрь пробиркой с жидким углеводородом. В испарителе пары углеводорода смешиваются с воздухом, затем полученная смесь поступает в реактор.

Концентрация н-гексана – 0,2 об. % и объемное соотношение $\text{C}_6\text{H}_{14}:\text{O}_2 = 1:100$, скорость подачи реакционной смеси – 2500-10000 ч⁻¹.

Температура – 200-450°C.

Реакционную смесь до и после реакции на катализаторе анализировали газохроматографическим методом на хроматографе Кристалл 2000М с пламенно-ионизационным детектором, со стальной насадочной колонкой, заполненной Al_2O_3 .

По результатам газохроматографического анализа рассчитывали степень превращения углеводорода при заданной температуре (Т) по формуле (2):

$$X_T = \frac{\omega_0 - \omega}{\omega_0}, \quad (2)$$

где X_T – степень превращения углеводорода;

ω_0 – концентрация углеводорода до реактора, об.%;

ω – концентрация углеводорода после реактора, об.%.

Стабильность работы образцов исследовали в течение 5 циклов каталитических испытаний. В каждом цикле температуру реакции повышали от

200 до 450°C с шагом в 50°C, при каждой температуре катализатор работал в течение 15-20 мин и затем реактор охлаждали до комнатной температуры.

2.6 Физико-химические методы исследования

ИК-Фурье спектроскопия

Прибор: ИК-Фурье спектрометр NICOLET iS50 (Thermo Fisher Scientific, США).

Приставка: Встроенная приставка нарушенного полного внутреннего отражения (НПВО) iS50 ATR.

Скорость сканирования не менее 65 скан/с.

Спектральный диапазон не менее 4000 – 500 см⁻¹.

Сканирующая электронная микроскопия и энергодисперсионный рентгеновский микроанализ

Прибор: сканирующий электронный микроскоп Tescan Vega (TES-CAN, Чешская республика) с микроанализатором Inga x-act (Oxford instruments, Великобритания).

Ускоряющее напряжение – 30 кВ.

Рентгенофазовый анализ

Прибор: Настольный рентгеновский дифрактометр Miniflex II Rigaku (Япония).

Сила тока – 15 мА.

Напряжение – 10 кВ.

Скорость сканирования – 10 град/мин.

Рентгеновская трубка – катод Cu ($\lambda=0,154$ нм), мощность 0,45 кВт.

Оптико-эмиссионная спектрометрия с индуктивно-связанной плазмой

Прибор: оптико-эмиссионный спектрометр с индуктивно-связанной плазмой серии PlasmaQuant PQ 9000 (Analytik Jena, Германия)

Газ носитель – аргон.

ГЛАВА 3. ХИМИЧЕСКИЙ, ФАЗОВЫЙ СОСТАВ И МОРФОЛОГИЯ ПРОДУКТОВ ПРЕВРАЩЕНИЯ КОМПЛЕКСОВ В СУБКРИТИЧЕСКОЙ ВОДЕ

3.1 Комплексы платины и кобальта

В гидротермальных условиях из двойного комплексного соединения $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}][\text{PtCl}_4]$ был получен продукт, который представляет собой очень мелкий порошок черного цвета, обладающий слабыми магнитными свойствами.

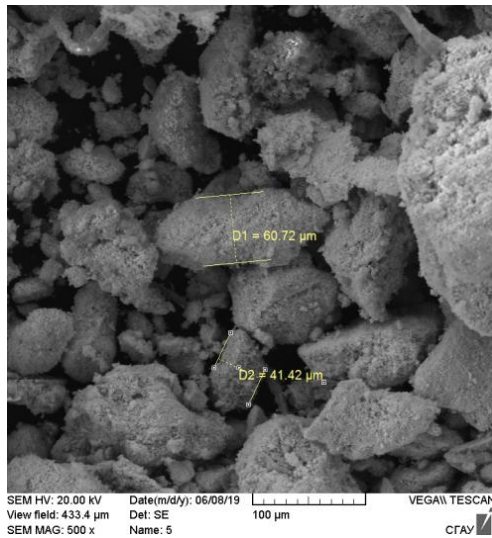
Для установления материального баланса процессов, протекающих в среде СБВ, методом ИСП-ОЭС были определены концентрации платины и кобальта в исходном растворе комплекса, в фильтрате после отделения твердых продуктов реакции и в растворе, полученном после взаимодействия твердых продуктов реакции со смесью HCl и HNO_3 (3:1). Найденные концентрации были пересчитаны на общую массу металлов в каждой пробе. Результаты анализов, представленные в таблице 1, показывают, что в гидротермальных условиях из водного раствора ДКС в присутствии щелочи платина полностью переходит в твердую фазу, тогда как кобальт лишь на 88%.

Таблица 1 – Материальный баланс превращения $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}][\text{PtCl}_4]$ в среде субкритической воды

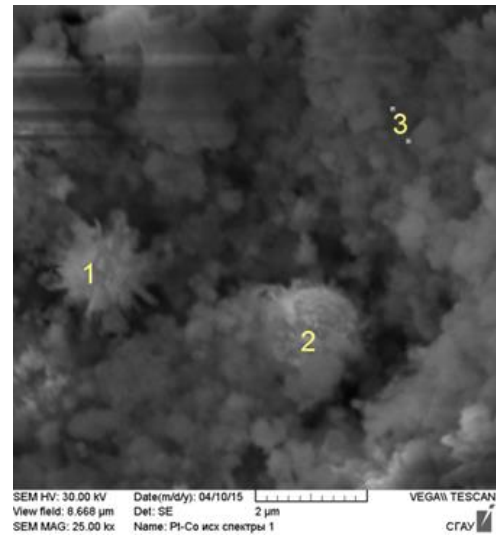
Проба	Масса металла, мг	
	Pt	Co
Исходный комплекс	3,54	1,07
Фильтрат	отс.	0,03
Твердый продукт	4,02	0,91

Сопоставление электронных изображений дисперсных фаз, полученных на сканирующем электронном микроскопе (СЭМ) (рисунок 12 а, б), с результатами энергодисперсионного рентгеновского микроанализа (EDX), представленными в таблице 2, указывает на то, что формирование порошка начинается с образования

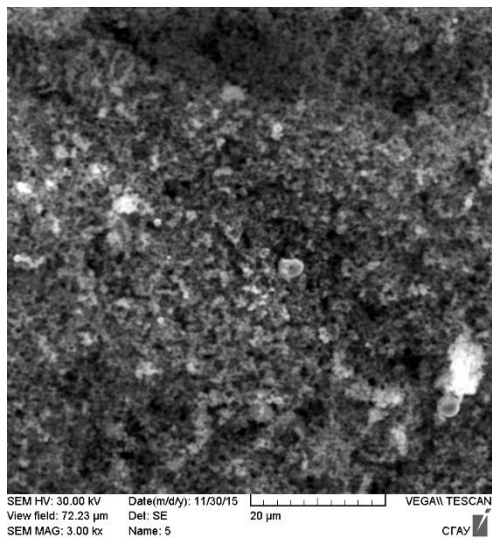
крупных, неправильной формы частиц оксидов кобальта, на которых затем происходит восстановление металлических частиц платины.



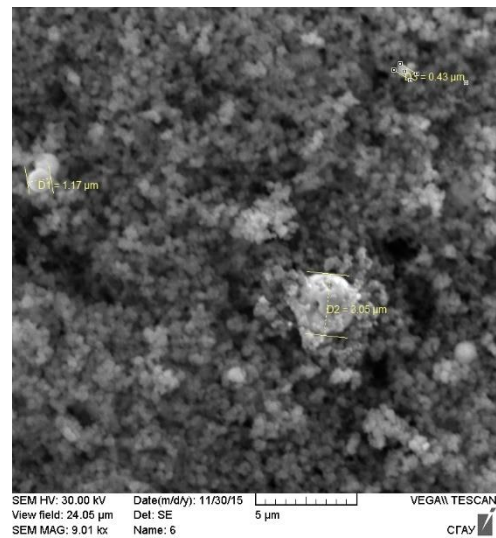
а



б



в



г

Рисунок 12 – Электронные изображения частиц, полученных в СБВ из комплексов $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}][\text{PtCl}_4]$ (а, б) и $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]\text{Cl}_2 + [\text{Pt}(\text{NH}_3)_4]\text{Cl}_2$ (в, г)

Цифрами на рисунке 12б отмечены участки, для которых получены EDX-спектры и определен элементный состав (таблица 2). Как можно видеть цифрами 1 и 2 на рисунке 12б, отмечены сферические частицы, в которых преобладает содержание платины, что позволяет идентифицировать их, как частицы металлической платины. Благородный металл образует металлические частицы

двух видов: сферические гладкие и с дендритными отростками. Размер частиц от 0,6 до 2 мкм. Диаметр лучиков порядка 100 нм.

Атомное соотношение кобальта и платины в продукте термолиза тетрахлороплатината (II) хлоропентаамминкобальта (III) в среднем по поверхности составляет примерно 1:1 [122].

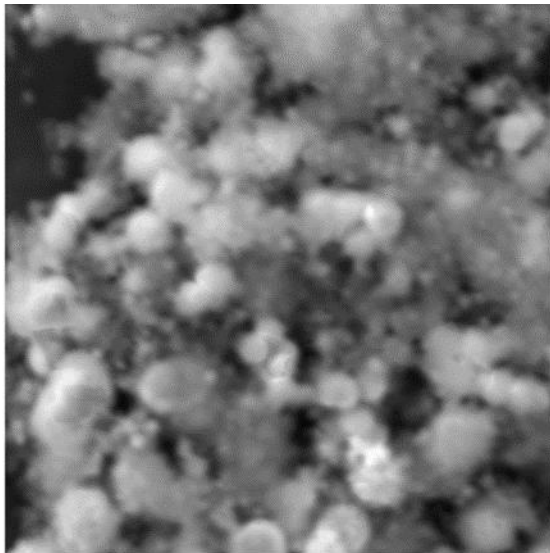
Таблица 2 – Результаты EDX-анализа продуктов превращения комплексов платины и кобальта в среде СБВ

Исходный комплекс	Содержание элемента в продукте, % ат.		
	O	Co	Pt
[Co(NH ₃) ₅ Cl][PtCl ₄] (общий)	50,09	27,53	22,38
[Co(NH ₃) ₅ Cl][PtCl ₄] (точка 1)	73,8	7,9	18,3
[Co(NH ₃) ₅ Cl][PtCl ₄] (точка 2)	74,18	7,74	18,08
[Co(NH ₃) ₅ Cl][PtCl ₄] (точка 3)	76,1	20,9	3,0
[Co(NH ₃) ₅ Cl]Cl ₂ + [Pt(NH ₃) ₄]Cl ₂ (общий)	72,52	25,03	2,45

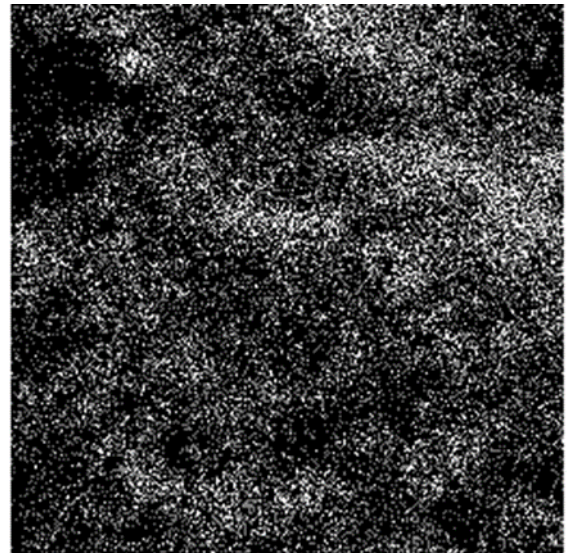
О характере распределения металлов по поверхности также можно сказать, сопоставляя изображения, полученные во вторичных электронах и в характеристических линиях Co K α 1 и Pt L α 1 (рисунок 13). На изображении видно, что на поверхности в большей степени присутствуют сферические частицы металлической платины, равномерно покрывая оксидную фазу кобальта. Данный факт подтверждает предположение о первоначальном формировании частиц, состоящих из переходного металла, которые далее служат носителем для благородного металла.

Продуктом гидротермального разложения двух аммиачных комплексов [Co(NH₃)₅Cl]Cl₂ и [Pt(NH₃)₄]Cl₂ также является мелкодисперсный порошок черного цвета.

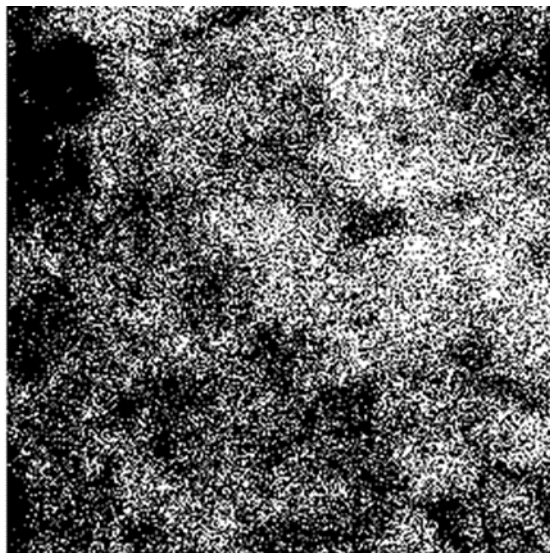
Согласно результатам ИСП-ОЭС в фильтрах после эксперимента в субкритических условиях остаточное содержание платины и кобальта менее 1%. Это свидетельствует о практически полном переходе металлов в твердую фазу.



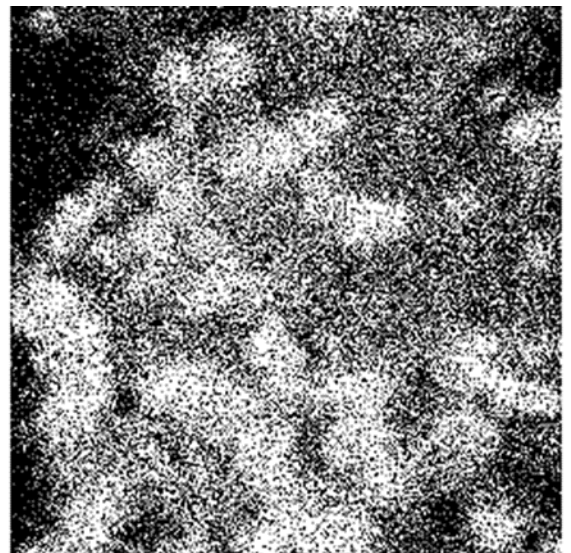
Электронное изображение 1



O Ka1



Co Ka1



Pt La1

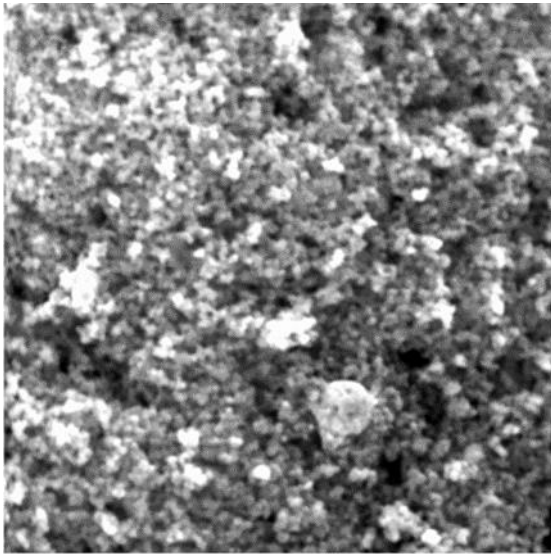
Рисунок 13 – Электронное изображение и изображения в характеристических линиях элементов (указаны в подписях к рисунку) частиц, полученных в среде

СБВ из $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}][\text{PtCl}_4]$

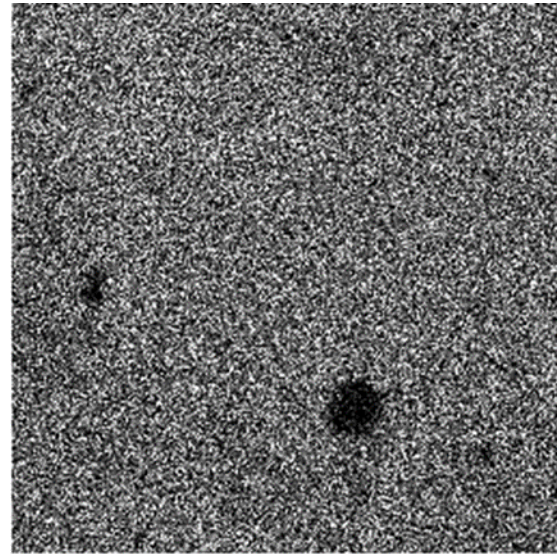
На электронном изображении (рисунок 12 в, г) видно, что частицы меньше по размеру, чем полученные из ДКС, и структура представляет собой не отдельные частицы а матричную структуру с включенными частицами сферической платины, размер которых колеблется от 0,5 до 2 мкм. Сопоставляя данные СЭМ и EDX (таблица 2) можно предположить, что восстановление частиц платины и кобальта протекает одновременно, в связи с чем основное количество благородного металла заключено внутри матричной структуры оксида кобальта.

Общий по поверхности спектр с определенным элементным составом, показывает, что атомное содержание платины на поверхности порошка в 10 раз ниже кобальта.

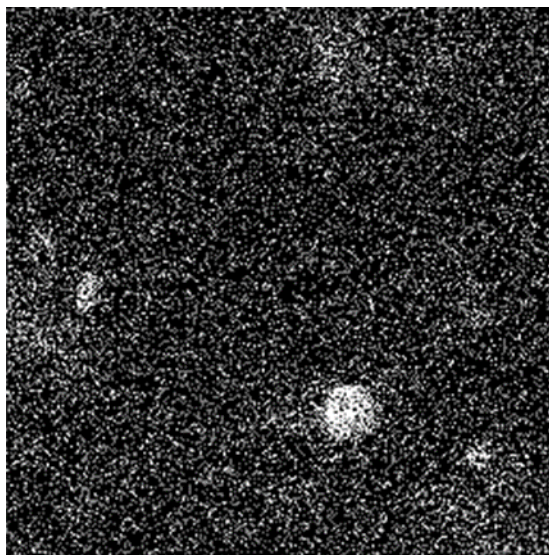
На подобного рода характер распределения металлов по поверхности указывают и изображения, полученные во вторичных электронах и характеристических линиях Co K α 1 и Pt L α 1 (рисунок 14).



Электронное изображение 1



Co K α 1



Pt L α 1

Рисунок 14 – Электронное изображение и изображения в характеристических линиях элементов (указаны в подписях к рисунку) частиц, полученных в среде СБВ из $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]\text{Cl}_2 + [\text{Pt}(\text{NH}_3)_4]\text{Cl}_2$

Как можно видеть, поверхность в основном представлена соединением

кобальта, сферическая частица крупного размера, состоит из платины. В общем по поверхности платина присутствует в незначительном количестве, что может говорить о том, что она скрыта частицами переходного металла. Опираясь на данные сканирующей электронной микроскопии и энергодисперсионного рентгеновского анализа можно предположить, что кобальт и другие 3d металлы далее, находятся в порошке в оксидной форме, на это указывает высокое содержание кислорода.

С целью установления фазового состава продуктов превращения двойных комплексов был проведен рентгенофазовый анализ. Полученные данные были обработаны с помощью карточек электронной базы данных ICDD. Рентгенограмма представлена на рисунке 15.

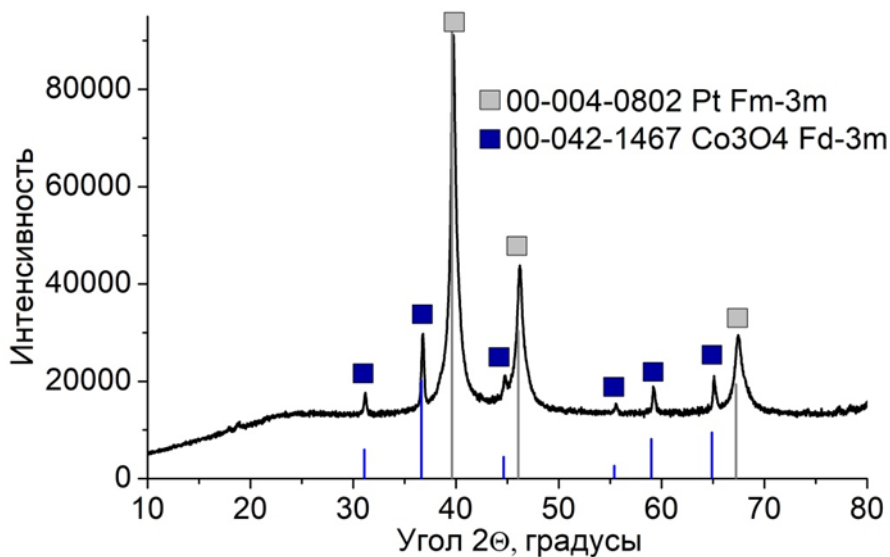


Рисунок 15 – Результаты рентгенофазового анализа продукта превращения $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}][\text{PtCl}_4]$ в среде СБВ

Результаты анализа показали, что порошки содержат две фазы, одна из которых является металлической платиной, переходный металл представляет собой смешанный оксид кобальта в разной степени окисления Co_3O_4 .

В таблице 3 представлены результаты определения состава продуктов превращения двойных комплексов в субкритических условиях. Осадок, полученный после термолиза, был доведен до постоянной массы прокаливанием

при температуре 800°C, исходя из этого предположили, что переходные металлы входят в состав данного продукта в форме оксидов указанных в таблице 3.

Таблица 3 – Состав продуктов по результатам ИСП-ОЭС

Комплекс	Масса продукта, мг	Предполагаемое соединение Me	Масса по результатам анализа, мг			
			Pt	Me	Соединение Me	Общая
[Co(NH ₃) ₅ Cl][PtCl ₄]	2,4	Co ₃ O ₄	2,1	0,39	0,54	2,64
[Ni(NH ₃) ₆][PtCl ₄]	5,8	NiO	4,6	1,01	1,3	5,9
[Cr(NH ₃) ₅ Cl][PtCl ₄]	1,3	Cr ₂ O ₃	0,14	0,08	0,12	0,26

*Me – Co, Ni, Cr

Мольные соотношение платины и кобальта в продукте превращения двойного комплекса в субкритических условиях Pt:Co=1:1, что соответствует стехиометрии комплекса.

Результаты физико-химических исследований позволяют с уверенностью утверждать, что в условиях повышенных температур и давления комплексные соединения платины и кобальта переходят до дисперсных фаз, состоящих из металлической платины и смешанных оксидов кобальта.

3.2 Комплексы платины и никеля

Дисперсные фазы, полученные в субкритических условиях из тетрахлороплатината (II) гексааминникеля (II) [Ni(NH₃)₆][PtCl₄] представляют собой высокодисперсный черный порошок.

Как можно видеть на электронном изображении (рисунок 16) в сопоставлении с данными EDX-анализа (таблица 4), частицы довольно крупного размера порядка 100-200 мкм, однако при большем увеличении, наблюдаются сферические частицы, образованные металлической платиной, сформированные на пористой матрице, состоящей из оксидных фаз никеля, предположительно гидроксида никеля.

Опираясь на работу [169], где авторами были подробно изложены модификации гидроксида никеля, предполагается, что гидроксид никеля (II), в связи с наличием в нем воды образует β -модификацию, принадлежащую к классу гексагональных слоистых решеток и являющийся темно-серым порошком. Что может объяснить отсутствие характерного для гидроксида никеля зеленого цвета.

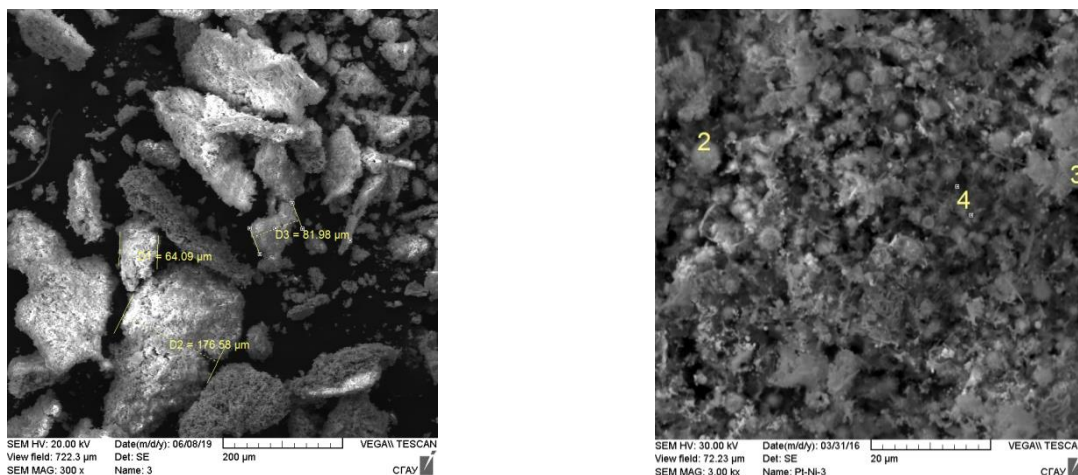


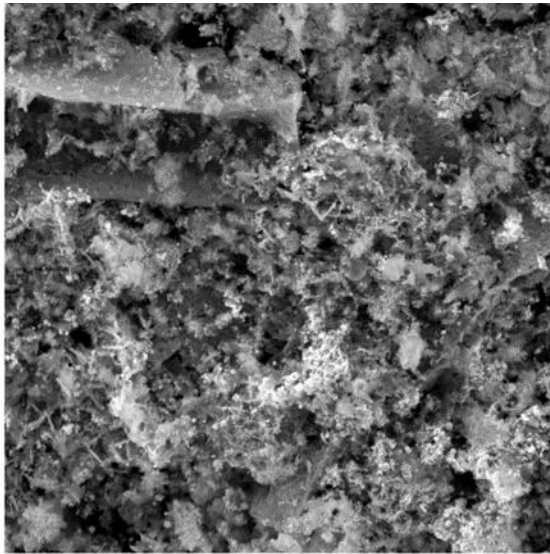
Рисунок 16 – Электронные изображения частиц, полученных из $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6][\text{PtCl}_4]$ в среде СБВ

Отметим, что средний по поверхности EDX-спектр (таблица 4) показывает, что содержание никеля в продукте гидротермального синтеза более чем в три раза превышает содержание платины, тогда как в исходном комплексе они содержатся в эквимольных количествах [123].

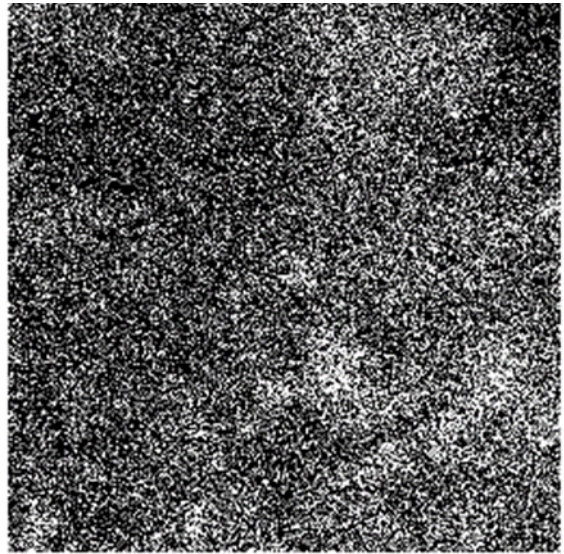
Таблица 4 – Результаты EDX-анализа продуктов превращения $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6][\text{PtCl}_4]$ в среде СБВ

Спектр	Содержание элемента, % ат.		
	O	Ni	Pt
общий	56,13	33,42	10,45
точка 2	60,92	8,65	30,43
точка 3	68,56	20,36	11,07
точка 4	62,23	26,34	11,43

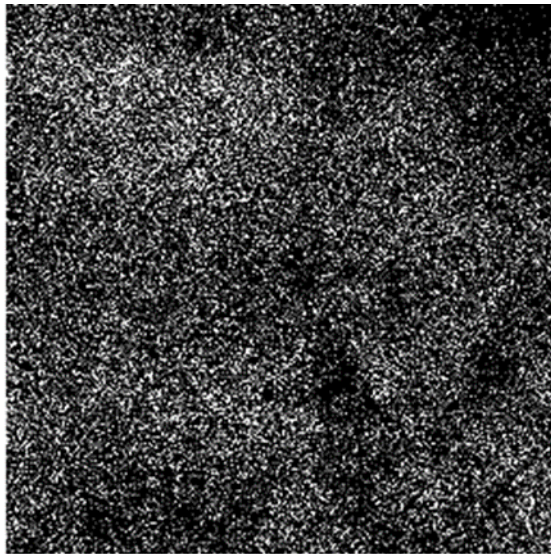
Карты распределения никеля и платины по поверхности (рисунок 17) показывают, что на поверхности в большей степени присутствует металлическая платина, равномерно покрывая оксид никеля.



Электронное изображение 1



Pt Lα1



Ni Kα1

Рисунок 17 – Электронное изображение и изображения в характеристических линиях элементов (указаны в подписях к рисунку) частиц, полученных из $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6][\text{PtCl}_4]$ в среде СБВ

По результатам ИСП-ОЭС (таблица 3) в продукте реакции с участием $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6][\text{PtCl}_4]$ содержание платины и никеля соответствует составу исходного комплекса. Отметим, что состав поверхностного слоя продукта и в объёме различаются.

Рентгенофазовый анализ порошкообразного продукта превращения ДКС платины и никеля показал, что он включает кристаллические фазы металлической платины и гидроксида никеля (II) $\text{Ni}(\text{OH})_2$. Рентгенограмма представлена на рисунке 18. Результаты исследований подтверждают высказанное предположение о составе продукта реакции.

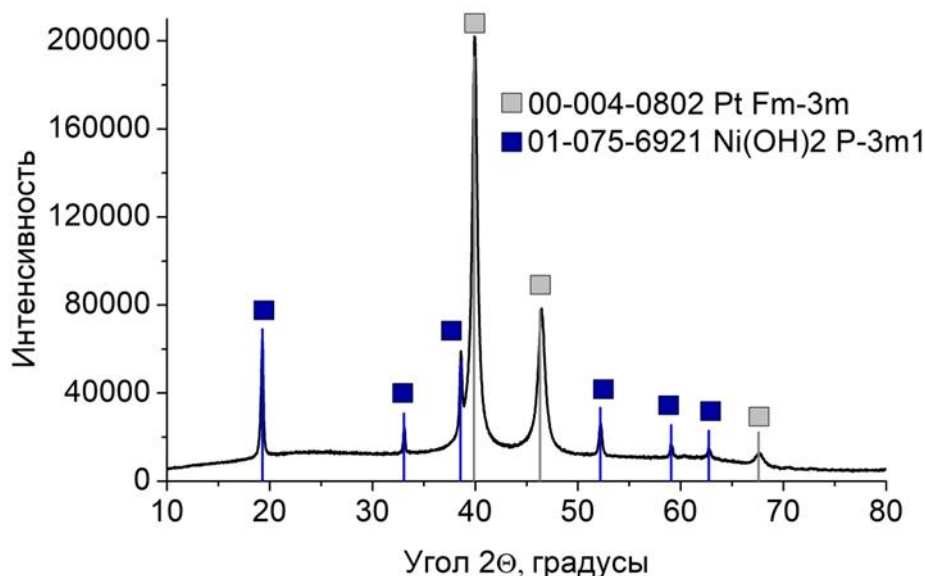


Рисунок 18 – Результаты рентгенофазового анализа продукта превращения $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6][\text{PtCl}_4]$ в среде СБВ

В ходе исследования были проведены эксперименты, в которых варьировалось соотношение двух металлов Pt и Ni, за счет использования в качестве соединений-предшественников смеси двух аммиаков $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4]\text{Cl}_2$ и $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_2$. Если количество вещества никеля превышало в 2 раза количество платины в исходных навесках, то в ходе разложения соединений в субкритических условиях наблюдается осадок зеленого цвета, имеющий крупные частицы. Согласно данным ИСП-ОЭС комплекс никеля подвергается практически 100% превращению в гидроксид никеля, платина переходит в металлическую форму на 20-25%. Аналогичная ситуация наблюдается, если содержание никеля будет превышать платину в 3 раза. В экспериментах, когда соотношение платины и никеля составляло 1:1, но в систему не вносили KOH, в результате разложения наблюдали выпадение серо-зеленого осадка, анализ фильтратов показал, что

платина на 2/3 остается в растворе, никель полностью переходит в гидроксидную форму. Однако навески комплексов с мольным соотношением металлов 1:1 в присутствии щелочи позволяет получить наибольший выход ($\text{Ni} \approx 99\%$, $\text{Pt} \approx 100\%$). Если же содержание платины увеличено в два раза по отношению к никелю, то продуктом термоллиза является крупный порошок темно-серого цвета, степень превращения $\text{Ni} \sim 100\%$, $\text{Pt} \sim 99,9\%$. В двойном комплексном соединении полному превращению подвергается и катионная ($\text{Ni} \approx 91\%$) и анионная часть ($\text{Pt} \approx 99\%$). Мольное соотношение металлов в двойном комплексе соответствует стехиометрическому. Но согласно данным EDX-анализа, атомное количество никеля в три раза превышает содержание платины. Такое расхождение в результатах, полученных двумя методами, может быть объяснено тем, что большая часть металлической платины находится внутри пористой матрицы гидроксида никеля, тогда как рентгеновский спектр был зарегистрирован для поверхностного слоя (таблица 3). Полученные результаты указывают на тот факт, что на состав и строение продукта гидротермального разложения двойного комплекса или смеси аммиакатов оказывает влияние соотношение никеля и платины, и pH среды.

3.3 Комплексы платины и хрома

Продукт разложения $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}][\text{PtCl}_4]$ в субкритических условиях аналогично с предыдущими, представляет собой мелкий черный порошок. На электронном изображении (рисунок 19) видны крупные частицы порядка 10-50 мкм, которые также, как и платина-никелевый порошок, имеют структуру пористой матрицы. Светлые сферические участки на изображении, позволяют предположить наличие в этих местах частиц металлической платины. И если опираться на это предположение, то размер таких частиц от 100 до 350 нм. Согласно результатам EDX анализа (таблица 5) среднее по поверхности атомное содержание хрома и платины приблизительно 1:1, что соответствует стехиометрии исходного комплекса. Одинаковое атомное количество металлов,

зарегистрированное в среднем по поверхности EDX-спектре и полученном с отдельной частицы, может говорить о том, что восстановление переходного и благородного металла протекает одновременно, что приводит к смешиванию их между собой, что затрудняет их визуальное разделение на электронных изображениях.

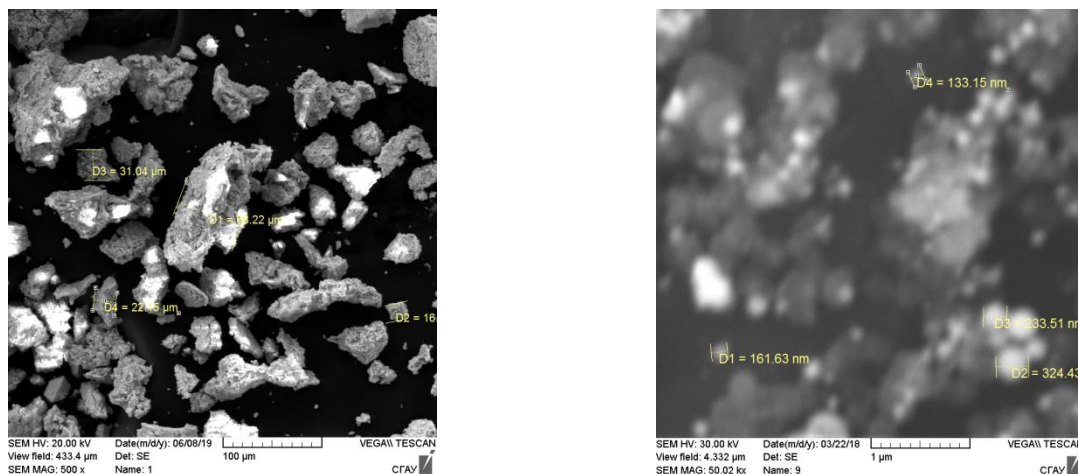


Рисунок 19 – Электронные изображения частиц, полученных из $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}][\text{PtCl}_4]$ в среде СБВ

Таблица 5 – Результаты EDX-анализа продуктов превращения $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}][\text{PtCl}_4]$ в среде СБВ

Спектр	Содержание элемента в продукте, % ат.		
	O	Cr	Pt
общий	66,31	17,72	15,96
частица	87,60	7,30	5,10

По результатам рентгенофазового анализа (рисунок 20) продукт превращения ДКС платины и хрома включает кристаллические фазы металлической платины и интерметаллида состава CrPt_3 . Большое содержание кислорода в EDX-спектрах позволяет предположить, что хром в составе порошка образует оксидные формы, например гидратированного оксида хрома CrOON . Это предположение согласуется с информацией из литературных источников о возможности получения из двойного комплекса только оксидных форм хрома даже в восстановительной газовой среде из-за высокого сродства этого металла к

кислороду [114]. Отсутствие на рентгенограммах линий кристаллической фазы оксидов хрома можно объяснить их аморфным состоянием.

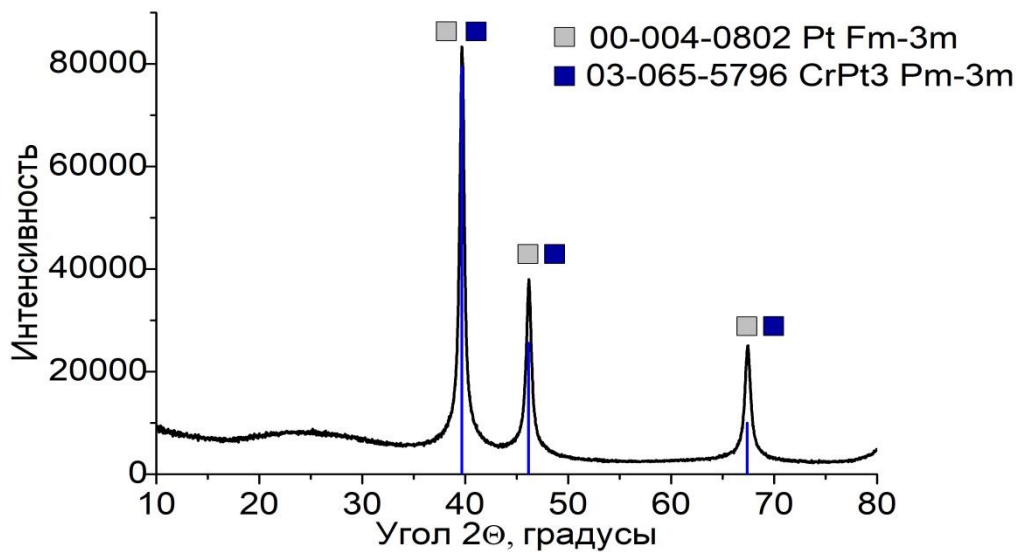


Рисунок 20 – Результаты рентгенофазового анализа продукта превращения $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}][\text{PtCl}_4]$ в среде СБВ

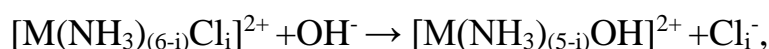
Таблица 6 – Материальный баланс превращения $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}][\text{PtCl}_4]$ в среде субкритической воды

Проба	Масса металла, мг	
	Pt	Cr
Исходный комплекс	3,60	0,96
Фильтрат	отс.	отс.
Твердый продукт	2,73	0,51

Согласно данным ИСП-ОЭС по сведению материального баланса для комплексного соединения платины и хрома (таблица 6) комплекс не подвергается полному превращению: переходный металл восстанавливается только на 53%, благородный металл 76%.

3.4 Механизм формирования в субкритической воде дисперсных фаз из двойных комплексов платины и переходного металла

Результаты проведенных исследований для многофазных порошкообразных продуктов разложения комплексных соединений в субкритических условиях позволяют предположить, что в первую очередь подвергается превращению катионная часть комплекса, причем первой стадией, вероятно, является гидролиз, протекающий по уравнению:



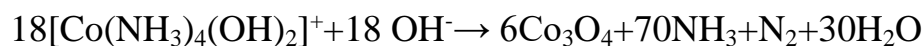
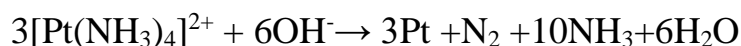
где M – Ni (i=0), Co, Cr (i=1)



Далее протекают процессы лигандного обмена:



И восстановление:



Превращение комплексного катиона кобальта сопровождается также его частичным восстановлением.

Восстановителем для Pt(II) является внутрисферный аммиак.

Важно отметить, что согласно справочным данным [170] восстановление платины из двойного комплексного соединения протекает легче и с большим выходом, чем из хлорида тетраамминаплатины (II).



Если в качестве соединения-предшественника брать анионный комплекс платины (II), то восстановление до платины не происходит совсем.

Выводы по главе 3: результаты физико-химических исследований комплексных соединений и продуктов их превращений в условиях повышенных

температуры и давления показали, что твердые фазы состоят из оксидных форм переходного металла и осажденных на них сферических частиц металлической платины. Важно, что в субкритических условиях комплексы подвергаются практически полному превращению. Данные подтверждают возможность применения комплексных соединений, в частности двойных, в качестве соединений предшественников для получения функциональных материалов.

ГЛАВА 4. КАТАЛИТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПРОДУКТОВ ПРЕВРАЩЕНИЯ ДВОЙНЫХ КОМПЛЕКСОВ ПЛАТИНЫ И ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ

4.1 Каталитические испытания в реакции окисления пропана

В субкритических условиях с применением автоклавных технологий описанные в главе 3 дисперсные фазы Pt/Ni(OH)₂, Pt/Co₃O₄ и Pt/CrOOH были нанесены на металлические носители в виде отдельных частиц или островковых покрытий. Как указано в главе 2 в качестве носителя использовали нержавеющую сталь в виде стружки и нихром в виде блока «металлорезина». Результаты каталитических испытаний в реакции окисления пропана на разных носителях сведены в таблицы 7 и 8.

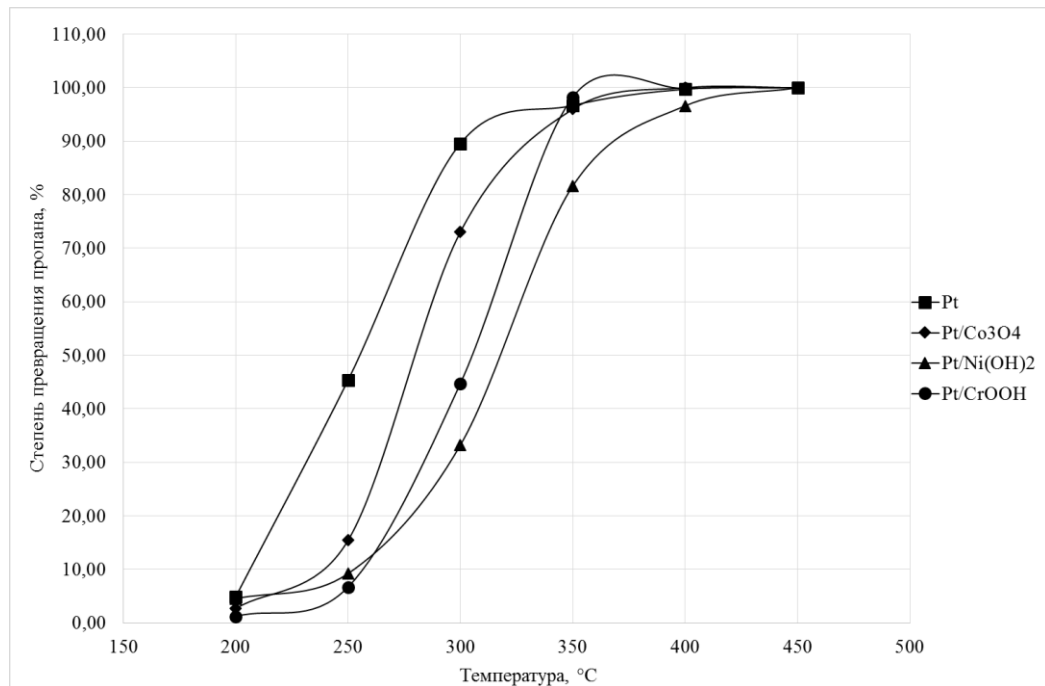
Таблица 7 – Результаты каталитических испытаний для образцов, нанесенных на «металлорезину» из нихрома (MP_{нх})

Катализатор	Степень превращения пропана (X) при температуре °C					
	200	250	300	350	400	450
Pt/Ni(OH) ₂	4,51	9,23	33,23	81,64	96,59	99,97
Pt/Co ₃ O ₄	2,69	15,43	73,06	95,98	99,97	99,97
Pt/CrOOH	1,23	6,72	44,77	98,24	99,83	99,98
Pt	4,89	45,36	89,57	96,66	99,71	99,97

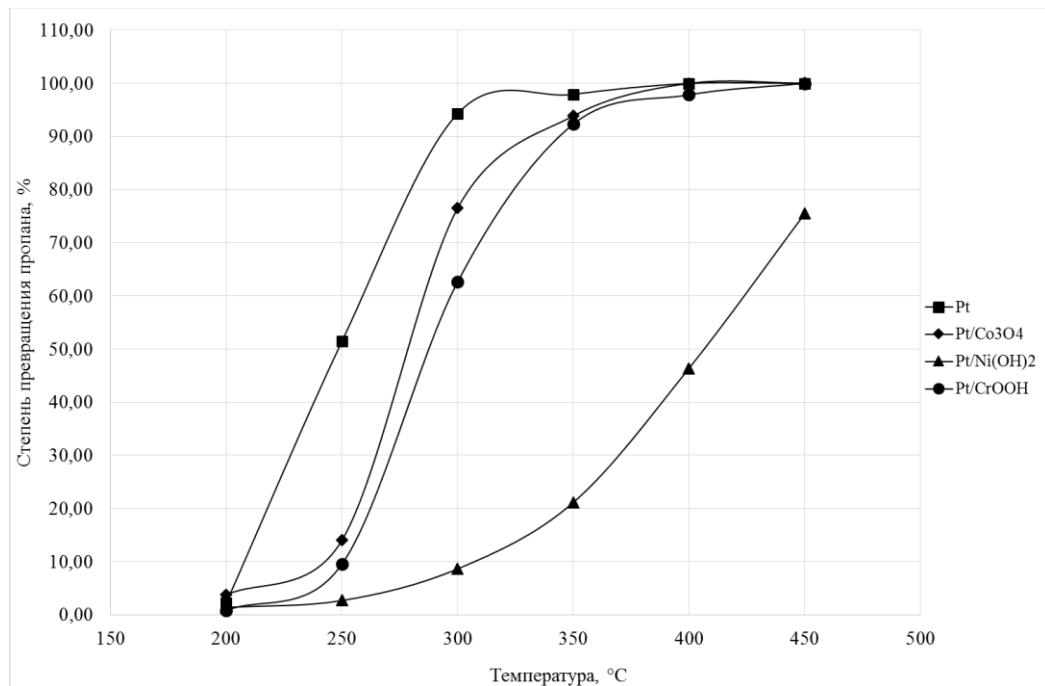
Таблица 8 – Результаты каталитических испытаний для образцов, нанесенных на стружку из нержавеющей (СТР_{нс})

Катализатор	Степень превращения пропана (X) при температуре °C					
	200	250	300	350	400	450
Pt/Ni(OH) ₂	1,38	2,68	8,65	21,14	46,38	75,45
Pt/Co ₃ O ₄	3,14	8,20	52,29	88,49	94,85	99,97
Pt/CrOOH	0,83	9,54	62,65	92,32	97,82	99,99
Pt	5,32	64,82	96,57	99,97	99,97	99,97

По рассчитанным степеням превращения были построены зависимости в координатах степень превращения углеводорода – температура (рисунок 21).



а)



б)

Рисунок 21 – Сравнение каталитической активности дисперсных фаз, нанесенных на: а) «металлорезину» из нихрома; б) стружку из нержавеющей стали

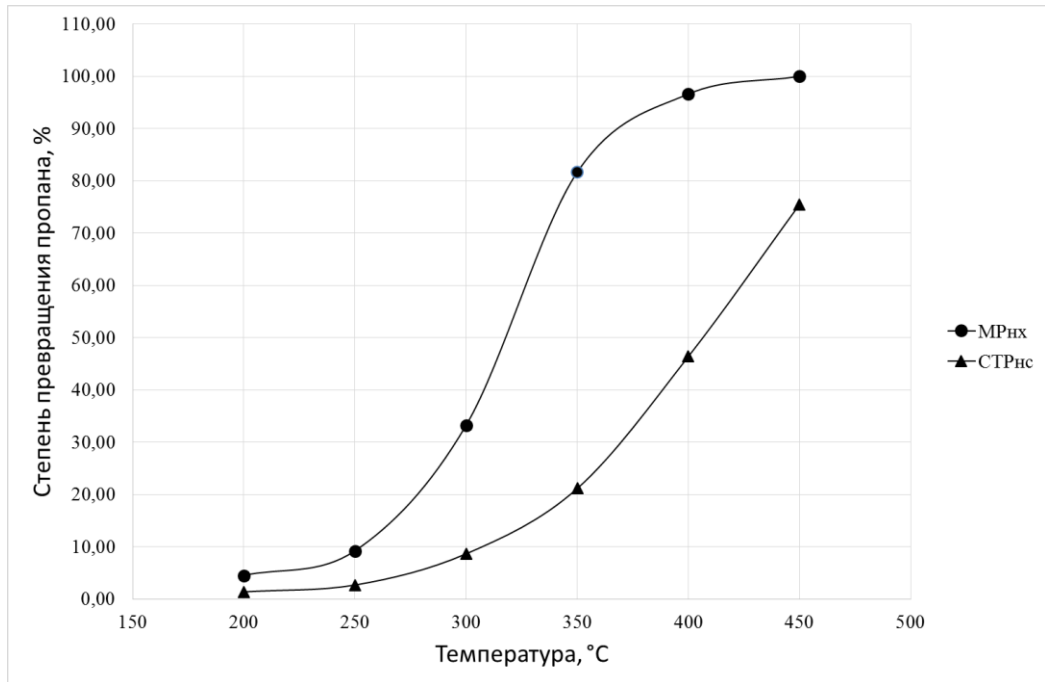
На рисунке 21а представлены результаты каталитических испытаний нанесенных многокомпонентных дисперсных фаз в реакции окисления пропана на «металлорезине» из нихрома. Как можно видеть на графике температура начала работы катализаторов одинакова и равна 200°C. При 350°C на монометаллическом платиновом, платина-кобальтовом и платина-хромовом катализаторе наблюдается практически 100% конверсия пропана. Низкая степень превращения была получена на платина-никелевом образце. Наиболее активным из многокомпонентных дисперсных фаз является благородный металл в сочетании с оксидом кобальта.

Подобные результаты получены и для носителя из нержавеющей стали (рисунок 21б). Однако полная конверсия пропана на многокомпонентных образцах с кобальтом и хромом наблюдается при 400°C. Активность на платина-никелевом катализаторе низкая, в данной реакции каталитическая фаза на носителе из нержавеющей стали малоэффективна. Вероятнее всего данный образец будет активен в другой модельной реакции. В работах [169] показана высокая эффективность дисперсных фаз с гидроксидом никеля в качестве суперконденсаторов.

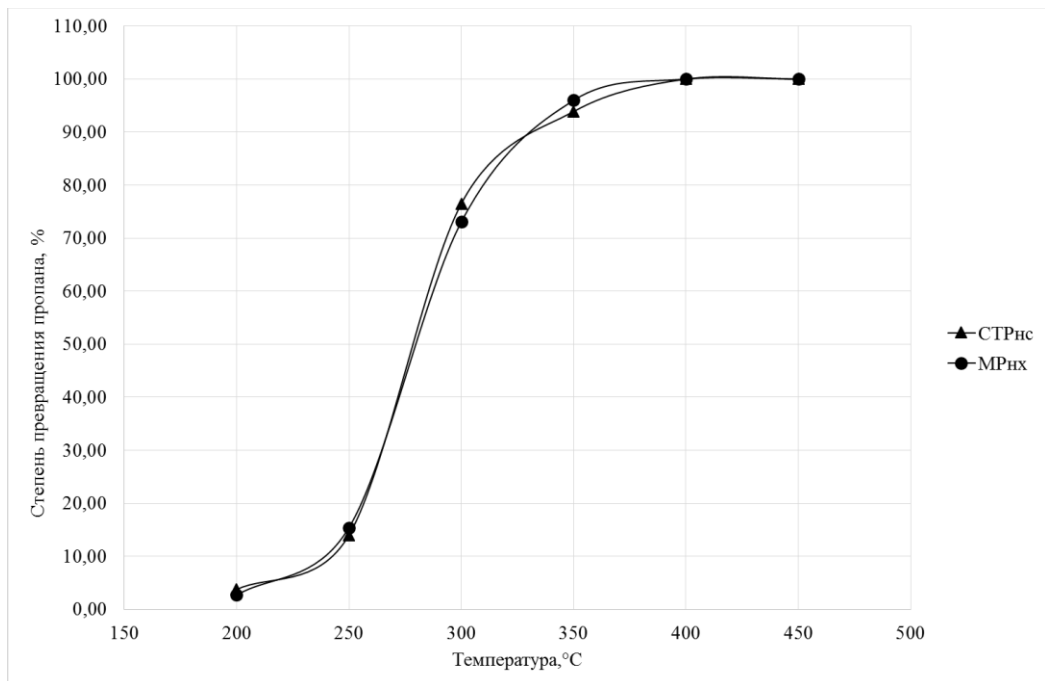
Известно, что в условиях повышенной температуры и давления изменениям подвергается не только комплексное соединение, но и поверхность носителя [1, 6]. Исходя из этого важным является оценка влияния носителя на свойства дисперсных фаз. Так на рисунке 22,а видно, что многокомпонентные Pt/Ni(OH)₂ фазы, нанесенные на МР_{нх}, обладают лучшими свойствами, в сравнении с нанесенными на СТР_{нх}. Вероятнее всего это связано с родством каталитической фазы и носителя, тем самым материал подложки, усиливает каталитические свойства платины в сочетании с гидроксидом никеля на нихроме в целом.

Для дисперсных Pt/Co₃O₄ фаз (рисунок 22,б) установлено, что форма и состав металлической подложки не оказывает влияние на каталитическую активность. В случае Pt/CrOОН фаз (рисунок 22,в) при 300°C активность на 20% ниже на носителе из нихрома, но при 350°C выше. Можно предположить, что при температурах ниже 300°C перспективнее применение образцов на стружке из

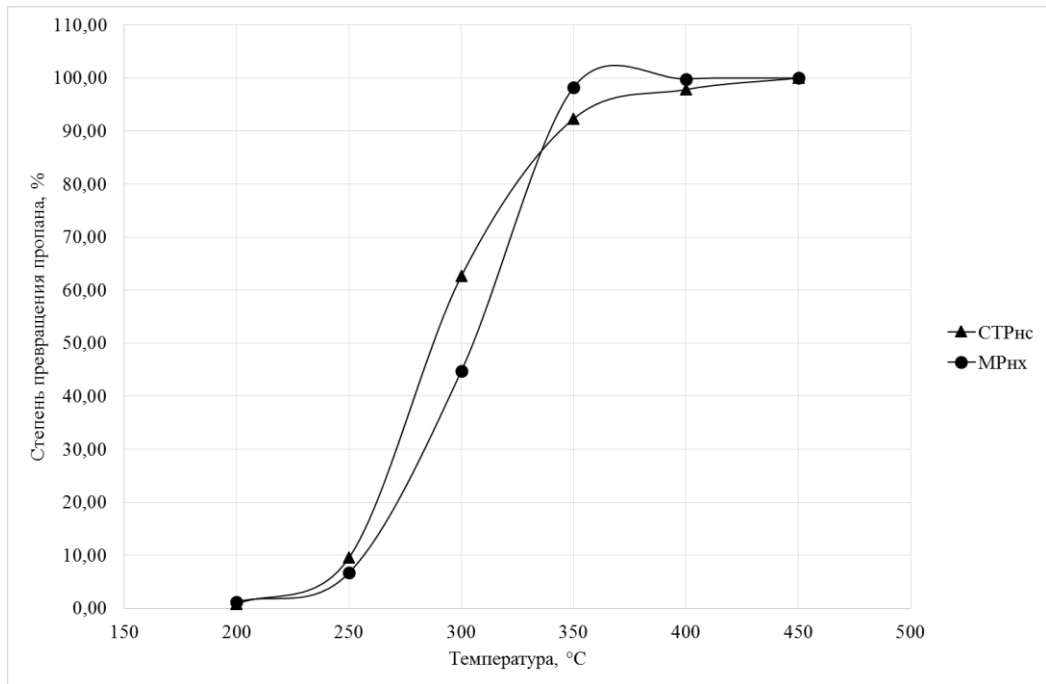
нержавеющей стали. Кроме этого установлено, что чистый носитель, не проявляет каталитических свойств в условиях данной реакции.



а)



б)



в)

а) Pt/Ni(OH)₂; б) Pt/Co₃O₄; в) Pt/CrOOH

Рисунок 22 – Влияние носителя на активность многокомпонентных дисперсных фаз

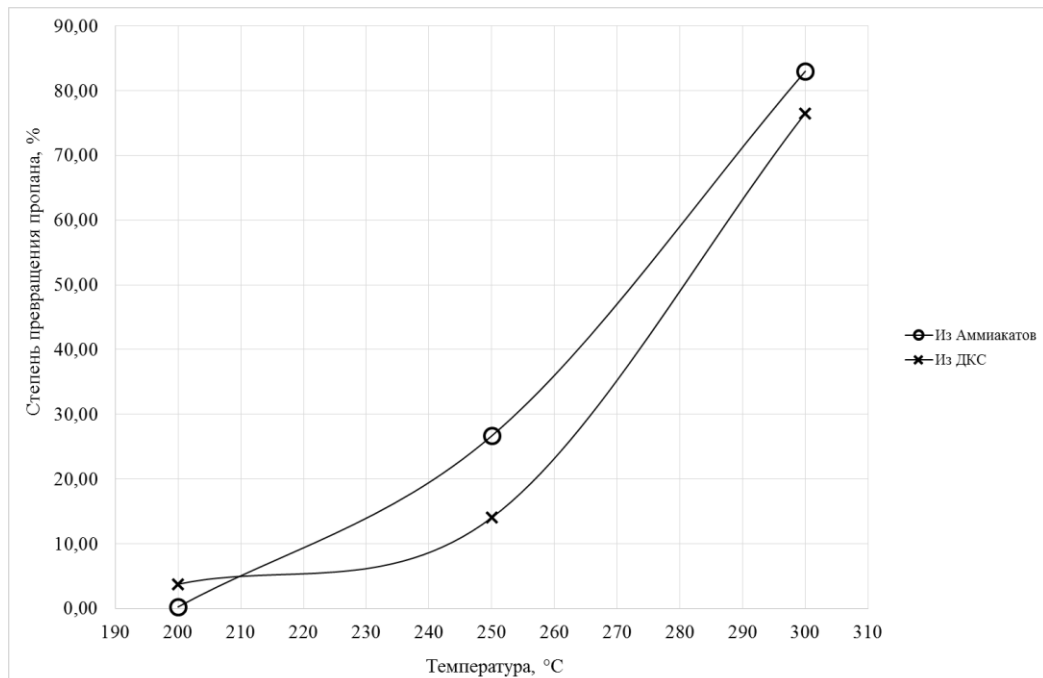
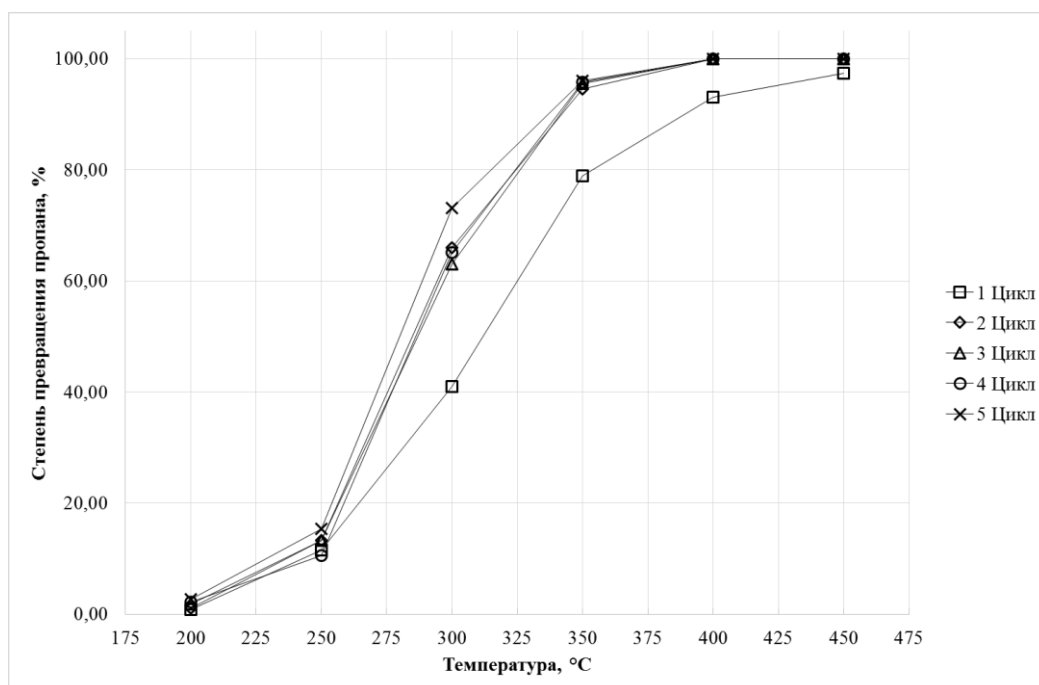


Рисунок 23– Каталитические свойства Pt/Co₃O₄, нанесенных на стружку из нержавеющей стали, полученных из разных соединений-предшественников

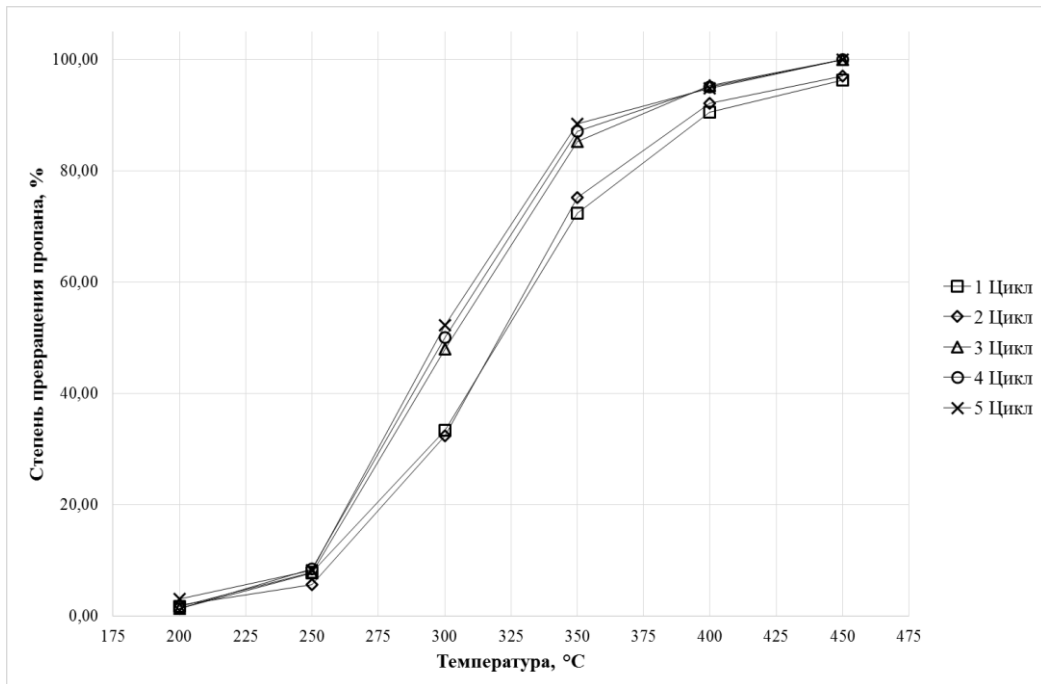
Исследователями, изучающими подобные материалы, показано влияние исходного соединения, выступающего в качестве прекурсора для получения нанодисперсных материалов. На рисунке 23 представлены каталитические активности частиц, состоящих из платинового металла и оксида кобальта, полученных в гидротермальных условиях из двойного комплекса и двух аммиакатов. Первоначальная активность Pt/Co₃O₄, полученных из [Co(NH₃)₅Cl]Cl₂ и [Pt(NH₃)₄]Cl₂ при температурах 250-300°C выше, чем синтезированного из двойного комплекса.

Каталитические системы помимо высокой активности, должны обладать стабильной и продолжительной работой. Для нанесенных Pt/Ni(OH)₂, Pt/Co₃O₄ и Pt/CrOOH были проведены циклические испытания, результаты приведены в Приложение 1.

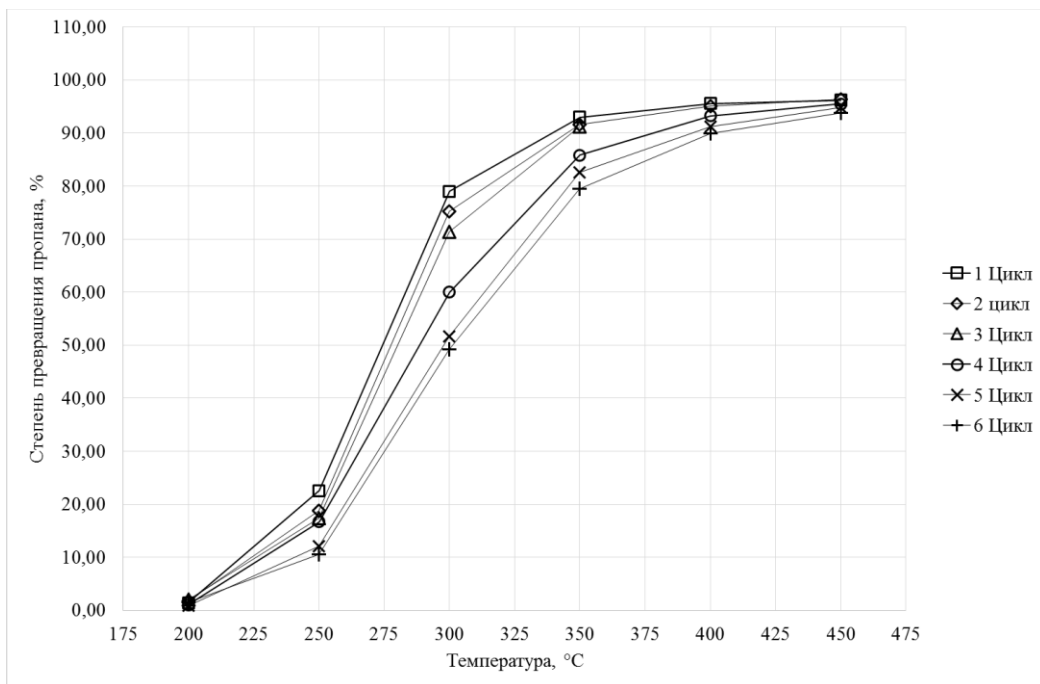
На Pt/Co₃O₄ дисперсных фазах, из ДКС, (рисунок 24) по истечении 5 циклов наблюдалось увеличение активности на 20-30%. Предположительно, это связано с изменением геометрии каталитического центра и его раскрытием.



а)



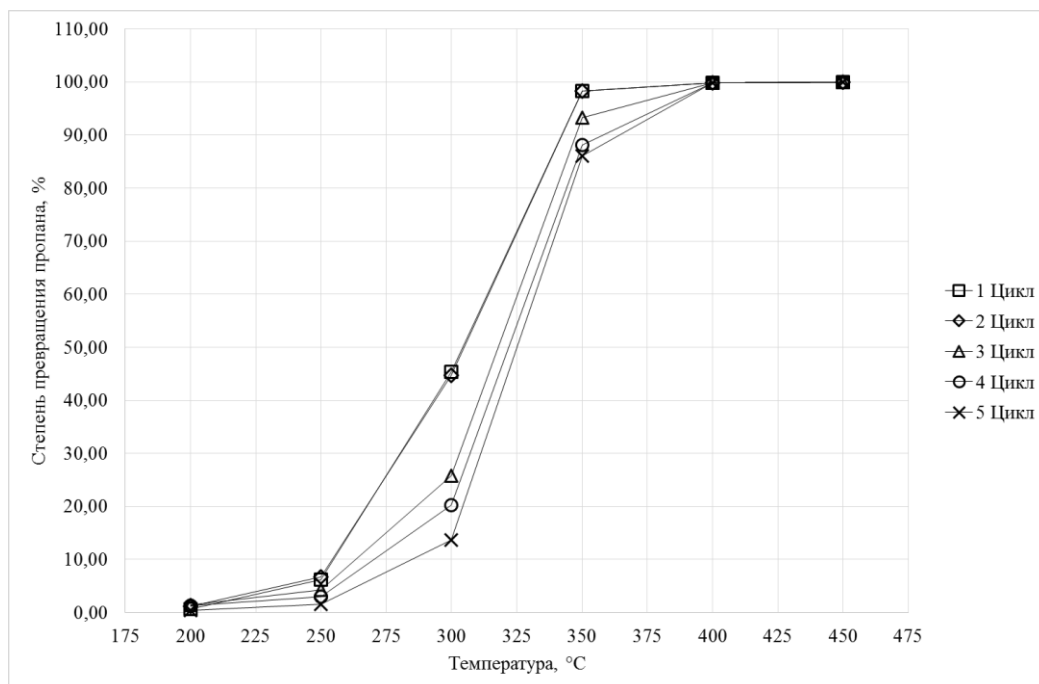
б)

Рисунок 24 – Результаты циклических испытаний на стабильность Pt/Co₃O₄:а) МР_{нх}; б) СТР_{нс}Рисунок 25 – Результаты испытаний на стабильность Pt/Co₃O₄ на СТР_{нс}

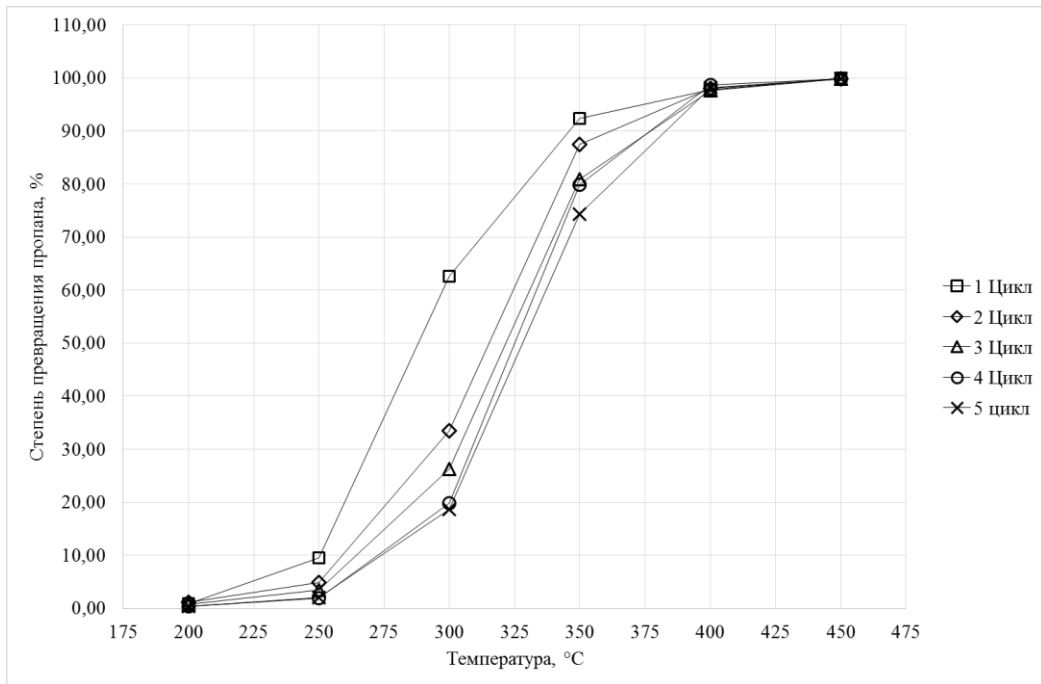
На рисунке 25 представлены результаты на воспроизводимость для образца Pt/Co₃O₄, полученного из аммиачных комплексов платины и кобальта. В первых циклах работы катализатор проявил высокую каталитическую активность, но

через 6 циклов активность образца снизилась на 20-60% в области температур 200 - 400 °С. Причем при более низкой температуре падение активности значительнее. Дисперсные фазы, в частности палладия, могут находиться в трех основных равновесных формах отдельных атомов, наночастиц, и кластеров. И наличие наночастиц может оказывать не усиливающую функцию, а наоборот отравляющую [171]. Опираясь на данную теорию, можно предположить, что в ходе работы каталитическая система подверглась частичной деактивации, за счет уменьшения количества каталитических центров. По данным результатов циклических испытаний видно, что двойной комплекс более предпочтителен в качестве соединения предшественника.

Результаты на стабильность для образцов Pt/CrOОН (рисунке 26) показали, что каталитическая активность, в отличие от Pt/Co₃O₄ из ДКС, снижается для образцов на всех видах носителей. Улучшение стабильности работы может быть достигнуто путем двукратного нанесения дисперсных фаз на носитель.



а)



б)

Рисунок 26 – Результаты испытаний на стабильность Pt/CrOOH: а) MP_{HX} ; б) $СТP_{HC}$

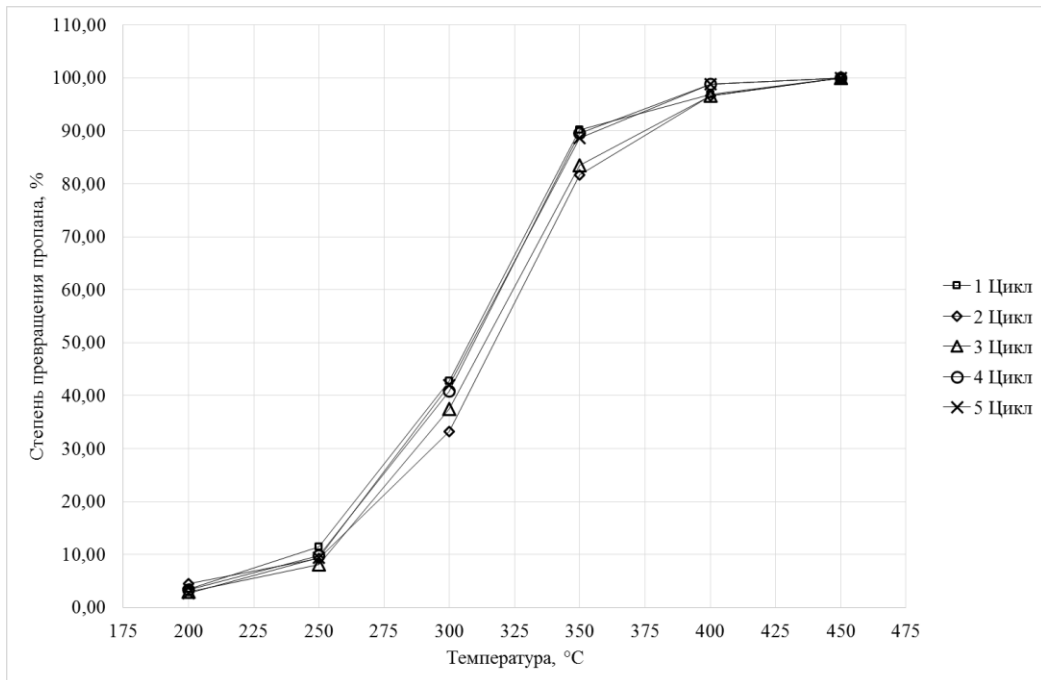


Рисунок 27 – Результаты испытаний на воспроизводимость и стабильность Pt/Ni(OH)₂/MP_{HX}

Циклические испытания на стабильность для дисперсных фаз Pt/Ni(OH)₂, нанесенных на «металлорезину» из нихрома. Образец на стружке из нержавеющей стали показал низкую активность в реакции окисления пропана, и стабильность работы в двух циклах хоть и была стабильной, но степень превращения пропана при 450°C не превышала 75%. На рисунке 27 видно, что платина-никелевая фаза в течение 5 циклов работы проявляет стабильные показатели. Однако в сравнении с другими многокомпонентными материалами, степени превращения пропана на Pt/Ni(OH)₂ образце ниже.

4.2 Кинетические параметры реакции окисления н-гексана

Для многокомпонентных Pt/CrOOH/MP_{HC}, Pt/Ni(OH)₂/MP_{HC} и Pt/Co₃O₄/MP_{HC} проведены исследования кинетики реакции полного окисления н-гексана. Данные образцы выбраны исходя из формы носителя и их каталитической активности на этих носителях. Результаты испытаний приведены в таблице 9. Степень превращения углеводорода определяли в интервале температур 200-400°C и времени контакта от 0,002 до 0,01 с.

Таблица 9 – Результаты каталитических испытаний в реакции окисления н-гексана

Катализатор	Скорость, мл/мин	Время контакта, с	Конверсия н-гексана, % при температуре, °C:				
			200	250	300	350	400
Pt/CrOOH/MP _{HC}	125	0,61056	11	24	65	82	98
	250	0,30528	7	16	41	82	97
	500	0,15264	8	14	24	52	82
Pt/Ni(OH) ₂ /MP _{HC}	125	0,61056	11	39	86	98	--
	250	0,30528	9	26	63	89	--
	500	0,15264	7	15	48	75	--
Pt/Co ₃ O ₄ /MP _{HC}	125	0,61056	14	60	93	97	--
	250	0,30528	6	34	82	95	--
	500	0,15264	4	15	55	97	--

Катализаторы начинают работать при 200°C. При 350-400°C достигается практически полная конверсия н-гексана.

Кинетические параметры реакции окисления н-гексана рассчитывали при температурах 200-250°C для образцов с никелем и кобальтом, и 250-300°C для хрома по степеням превращения не более 65%. Реакцию проводили в условиях псевдопервого порядка по кислороду.

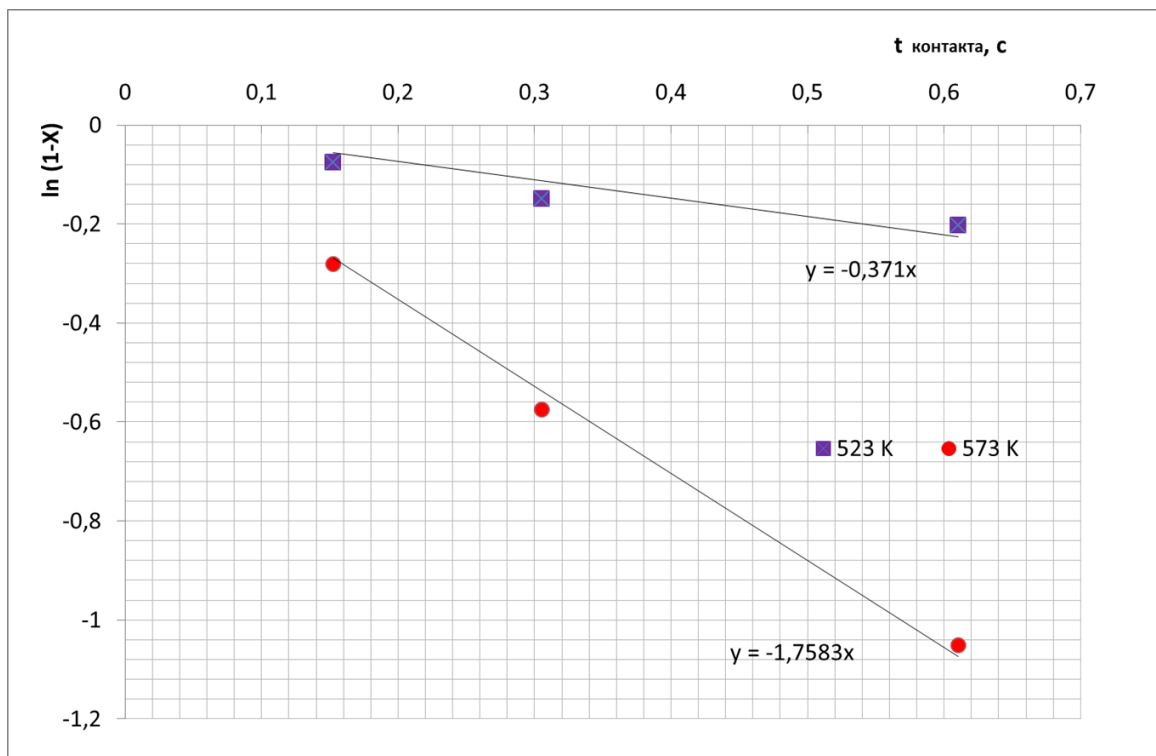
В координатах уравнения первого порядка (3), были получены прямолинейные зависимости (рисунок 28), что говорит о том, что реакция имеет первый порядок по н-гексану. Тангенс угла наклона прямых равен константе скорости реакции.

$$\ln(1 - X) = -kT_{\text{конт.}}, \quad (3)$$

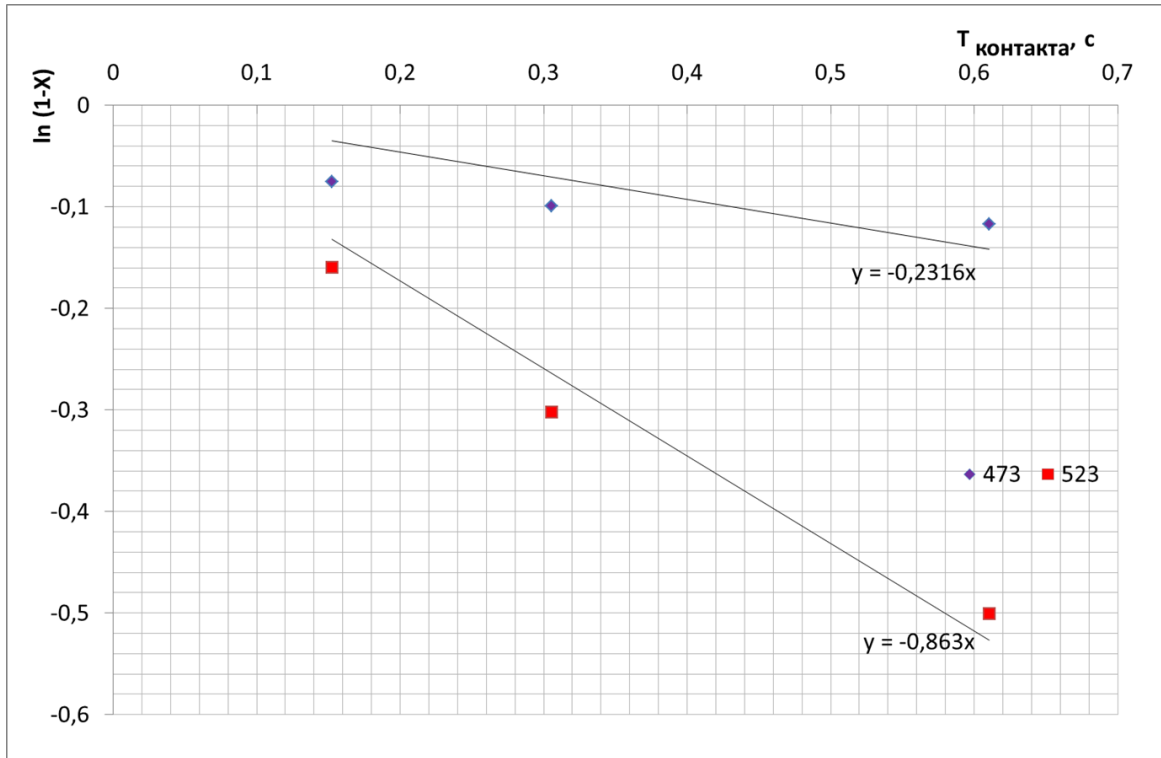
где X – степень превращения н-гексана при заданной температуре;

k – константа скорости реакции;

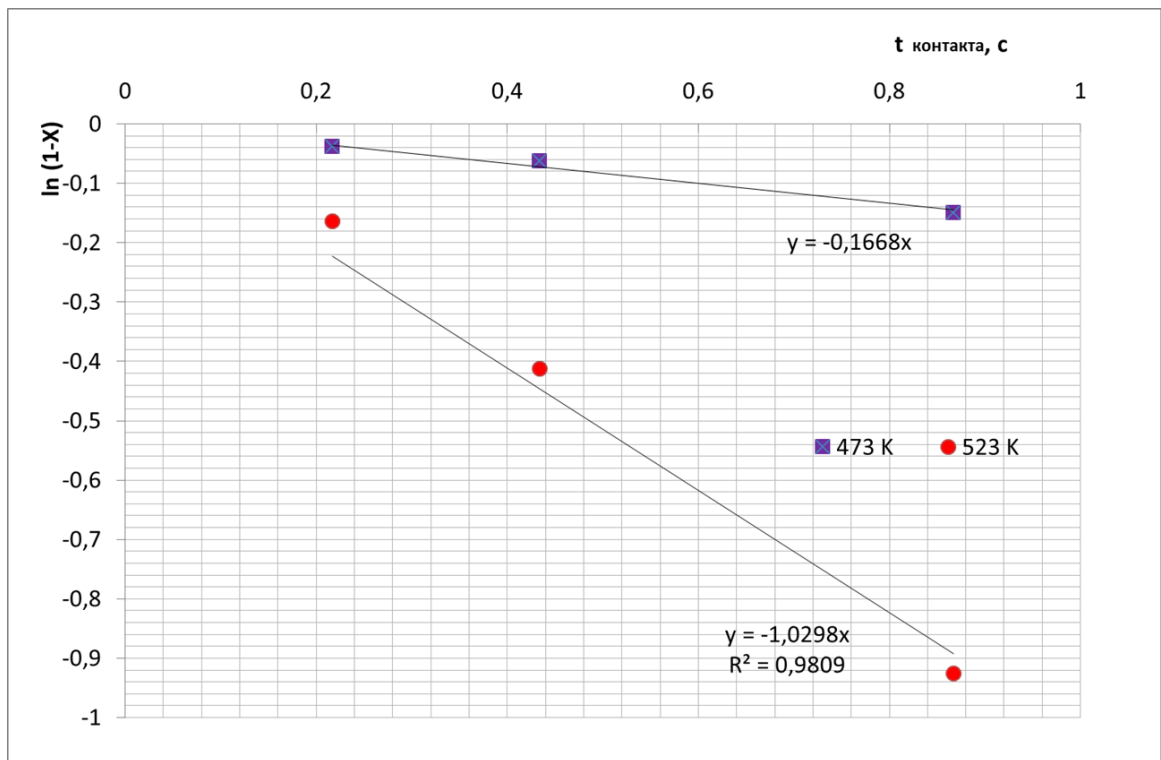
$T_{\text{конт.}}$ – время контакта реакционной смеси с поверхностью катализатора, с.



а)



б)



в)

Рисунок 28 – Полулогарифмические анаморфозы кинетических кривых окисления н-гексана на: а) Pt/CrOOH/MP_{HX}; б) Pt/Ni(OH)₂/MP_{HX}; в) Pt/Co₃O₄/MP_{HX}

По полученным из графиков константам скорости реакции были рассчитаны основные кинетические параметры для реакции полного окисления н-гексана на выбранных катализаторах. Рассчитанные параметры сведены в таблицу 10.

Таблица 10 – Кинетические параметры реакции полного окисления н-гексана

Катализатор	T, °C	$k_{y\partial}, c^{-1} \cdot z_{\text{кат}}^{-1}$	$E_{\text{акт}}, \text{кДж/моль}$	lg A
Pt/CrOOH/MP _{HC}	250	0,15	77,5	7,3
	300	0,88		
Pt/Ni(OH) ₂ /MP _{HX}	200	0,09	54,1	5,3
	250	0,34		
Pt/Co ₃ O ₄ /MP _{HX}	200	0,05	74,8	7,5
	250	0,29		
Pt/MP _{HC} [86]	250	4,95	32	3,9

Удельная константа скорости реакции, наблюдаемая при температуре 250°C на многокомпонентных каталитических фазах ниже, чем на монометаллическом платиновом катализаторе, полученном аналогичным способом. Более высокая энергия активации, наблюдаемая на бинарных катализаторах, скомпенсирована большим значением предэкспоненциального множителя. Полученные данные говорят о том, что геометрия каталитического центра на исследованных биметаллических катализаторах отличается от такового для платинового катализатора. При этом увеличение предэкспоненциального множителя, зависящего от числа каталитических центров, может свидетельствовать о повышении дисперсности платины, полученной из двойного комплекса в среде СБВ.

Выводы по 4 главе: результаты каталитических испытаний в реакции полного окисления углеводородов показали, что дисперсные фазы полученные из комплексных соединений, проявляют высокую активность и в большинстве случаев работают стабильно. Высокая активность наблюдается на платине в

сочетании со смешанным оксидом кобальта, тогда как наименее активен катализатор в сочетании с гидроксидом никеля. Предпочтительнее использовать в качестве соединения-предшественника двойные комплексные соединения.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Результаты проделанной работы позволяют сделать следующие выводы:

1) Оптимизированные методики синтеза исходных комплексных соединений позволили получить простые и двойные комплексные соединения платины и d-металлов (кобальта, никеля и хрома), состав которых был подтвержден результатами ИК-Фурье спектроскопии и оптико-эмиссионной спектроскопии с индуктивно-связанной плазмой.

2) Установлено, что в процессе превращения двойных комплексов $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6][\text{PtCl}_4]$, $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}][\text{PtCl}_4]$ и $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}][\text{PtCl}_4]$ в субкритической воде (150-190°C; 1,25 МПа; pH 8-9) образуются порошки черного цвета, состоящие из частиц оксидных форм переходных металлов ($\text{Ni}(\text{OH})_2$, Co_3O_4 или CrOOH соответственно), на поверхности которых восстанавливаются сферические частицы металлической платины размером до 100 нм. Комплексные соединения подвергаются практически полному превращению в твердые продукты, если соотношение платины и одного из переходных металлов эквимолярное. Эксперименты по увеличению содержания переходного металла, проводимые с аммиачными комплексами благородного и d-металла, показали, что платина восстанавливается частично, тогда, как переходные металлы полностью переходят в гидратированные оксиды. Установленным фактом является то, что восстановление платины из двойного комплекса протекает легче, чем из аммиачного комплекса.

3) Опираясь на данные физико-химических исследований исходных комплексных соединений и продуктов их превращения в субкритической воде, был предложен механизм превращения подобных веществ, согласно которому в первую очередь превращению подвергается катионная часть комплекса, где протекают процессы гидролиза, с образованием оксидных фаз переходных металлов. В анионной части происходят процессы лигандного обмена и последующего восстановления платины до металлического состояния.

4) Совокупность проведенных экспериментов по превращению

комплексных соединений платины и d-металла в субкритической воде в присутствии металлического носителя, показали, что частицы осаждаются преимущественно на заранее подготовленной и развитой поверхности подложки, образуя гетерогенный катализатор, состоящий из носителя и каталитически активной фазы платины и оксидной формы переходного металла.

5) Испытания каталитических систем, состоящих из оксидных форм одного из переходных металлов и частиц металлической платины ($\text{Pt}/\text{Ni}(\text{OH})_2$, $\text{Pt}/\text{Co}_3\text{O}_4$, Pt/CrOOH), нанесенных на дробленую стружку из нержавеющей стали или блочный материал «металлорезина» из нихрома, в реакции полного окисления н-гексана или пропана, позволяют сделать следующие выводы:

- платина-кобальтовые и платина-хромовые каталитические системы проявляют высокую активность сопоставимую с монометаллическим платиновым катализатором на тех же носителях;
- платина-никелевые образцы проявляют минимальную из всех исследованных комбинаций активность в выбранных модельных реакциях.
- начало работы катализаторов 200°C , при $350\text{--}450^\circ\text{C}$ достигается практически полная конверсия углеводородов.
- платина-кобальтовый катализатор, полученный из аммиакатов в первых циклах активнее, чем из двойного комплекса, но его активность, также как платина-хромового образца снижается в течение 5 циклов испытаний. Катализатор $\text{Pt}/\text{Co}_3\text{O}_4$ из двойного комплекса остается стабильным и в течение 5 циклов наблюдается увеличение активности, что может говорить об изменении геометрии каталитических центров в данных комбинациях.
- кинетические параметры реакции окисления н-гексана на многокомпонентных катализаторах показали, что при более высоких по сравнению с монометаллическим платиновым катализатором значениях энергии активации, предэкспоненциальный множитель также выше, что может говорить о нанодисперсности платинового металла.

Таким образом, исследованные в работе двойные комплексные соединения платины и одного из d-металлов (никель, кобальт или хром) могут быть

использованы в качестве соединений-предшественников для получения в среде субкритической воды нанесенных наноструктурированных материалов, включающих наноразмерные частицы платины и оксиды переходных металлов, обладающие каталитическими свойствами.

Результаты диссертационных исследований могут быть положены в основу нового метода получения дисперсных многокомпонентных материалов с уникальными функциональными свойствами, включающих наноразмерные частицы благородного металла и оксиды переходных металлов.

СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ И ОБОЗНАЧЕНИЙ

СКФ – сверхкритические флюиды

скСО₂ – сверхкритический диоксид углерода

СКВ – сверхкритическая вода

СБВ – субкритическая вода

УНТ – углеродные нанотрубки

НЧ – наночастица

МППГ – металлы платиновой группы

ДКС – двойное комплексное соединение

МР – металлорезина

СТР – стружка

нс – нержавеющая сталь

нх – нихром

РФА – рентгенофазовый анализ

СЭМ – сканирующая электронная микроскопия

EDX-анализ – энергодисперсионный рентгеновский анализ

ИСП-ОЭС – оптико-эмиссионная спектрометрия с индуктивно-связанной

плазмой

X_T – степень превращения углеводорода

ω_0 – концентрация углеводорода до реактора, об. %

ω – концентрация углеводорода после реактора, об. %

k – константа скорости реакции;

$T_{\text{конт.}}$ – время контакта реакционной смеси с поверхностью катализатора, с

$k_{y\partial}$ – удельная константа скорости, $\text{с}^{-1} \cdot \text{г}_{\text{кат}}^{-1}$

$E_{\text{акт}}$ – энергия активации, кДж/моль

A – предэкспоненциальный множитель

m – масса проволоки, для изготовления блока, г;

π – объемная доля пустот в металлорезине равна 0,8;

ρ – удельный вес материала проволоки, г/см³;

V – объем готового изделия, см³.

СПИСОК ИСПОЛЬЗУЕМЫХ ИСТОЧНИКОВ

- 1 Галкин, А.А. Вода в суб- и сверхкритических состояниях универсальная среда для осуществления химических реакций [Текст] / А.А. Галкин, В.В. Лунин // Успехи химии. – 2005. – Т.74, №1. – с. 24-40.
- 2 Chakraborty, S. Subcritical water: An Innovative processing technology [Text] / S. Chakraborty, L. Shaik, J.S. Gokhale // Innovayive food processing technologies. A comprehensive review. – 2021. – P. 552-566.
- 3 Хизрева, С.С. Субкритическая вода как инструмент получения продуктов с высокой антиоксидантной активностью из отходов производства на примере листьев оливы (OREA EUROPAEA L.) [Текст] / С.С. Хизриева, С.Н. Борисенко, Е.В. Максименко [и др.] // Химия растительного сырья. – 2022. – №2. – с. 137-146.
- 4 Лаборатория суб- и сверхкритических флюидных технологий Южного Федерального университета [Электронный ресурс] // сайт Южного Федерального университета. – 2013. – URL: https://sfedu.ru/www/stat_pages22.show?p=ELS/inf/D&x=ELS/-3348 (дата обращения 23.03.2023)
- 5 Kalinichev, A.G. Size and topology of molecular clusters in supercritical water: a molecular dynamics simulation [Text] / A.G. Kalinichev, S.V. Churakov // Chemical Physics Letters. – 1999. – Vol. 302, N 5-6. – P. 411–417.
- 6 Синев, М.Ю. Физикохимия водных флюидов – основа технологических процессов с их участием [Текст] / М.Ю. Синев // Ж. физической химии. – 2021. – Т. 95, №3. – с. 312-323.
- 7 Marshall, W.L. Ion product of water substance, 0-1000°C, 1-10,000 bars new international formulation and its background [Text] / W.L. Marshall, E.U. Franck // Journal of Physical and chemical reference data. – 1981. – Vol. 10, N2. – p. 295-304.
- 8 Сагдеев, Д.И. Уравнение для обобщения плотности характерных кривых фазовой диаграммы воды [Текст] / Д.И. Сагдеев, М.Г. Фомина, Е.С. Воробьев [и др.] // Вестник технологического университета. – 2011. – В. 12. – с.

10-15.

9 Синев М.Ю. Физическое состояние и возможности практического использования водных флюидов в различных областях параметров состояния [Текст] / М.Ю. Синев, О.В. Шаповалова // *Сверхкритические Флюиды: Теория и Практика*. – 2020. – Т. 15, № 3. – С. 87-102.

10 Лагунова, Е.А. Реакционная способность оксидов алюминия и титана в условиях синтеза титанатов стронция и бария в среде водных флюидов [Текст] / Е.А. Лагунова, Ю.Д. Ивакин, М.Ю. Синев [и др.] // *Сверхкритические Флюиды: Теория и Практика*. – 2020. – Т. 15, № 2. – С. 14-26.

11 Danchevskaya, M.N. Technological Capability of Synthesis of Inorganic Oxides in Water Fluid in Neighborhood of Critical Point [Text] / M.N. Danchevskaya, Yu.D. Ivakin, S.N. Torbin [et al.] // *J. Supercritical Fluids*. – 2008. – V. 46. – P. 358-364.

12 Никитченко, Н.В. Современные экстракционные способы подготовки проб растительных материалов к анализу [Текст]: монография / Н.В. Никитченко, И.А. Платонов. – Самара: ООО «Порто-принт», 2016. – 105с.

13 Gallego, R. Sub- and supercritical fluid extraction of bioactive compounds from plants, food-by-products, seaweeds and microalgae [Text] / R. Gallego, M. Bueno, M. Herrero // *Trends in Analytic Chemistry*. – 2019. – V. 116. – P. 198-213.

14 Menshutina, N.V. Application of supercritical extraction for isolation of chemical compounds / N.V. Menshutina, I.V. Kazeev, A.I. Artemiev, O.A. Vocharova, I.I. Khudeev // *ChemChemTech [Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.]*. – 2021. – V. 64. N 6. – P. 4-19.

15 Канаева, Ю.А. Обзор технологий получения каротиноидов из растительных отходов, промышленных и послеуборочных материалов / Ю.А. Катанаева, С.А. Соколов, Н.Н. Севаторов // *Вестник керченского государственного морского технического университета*. – 2020. – № 2. – с. 144-163.

16 Basak, S. The potential of subcritical water as a “green” method for the extraction and modification of pectin: A critical review [Text] / S. Basak, U.S.

Annapure // Food Research International. – 2022. – Vol. 161. – P.111849.

17 Борисова, Д.Р. Вода в субкритическом состоянии: применение в химическом анализе [Текст] / Д.Р. Борисова, М.А. Статкус, Г.И. Цизин [и др.] // Журнал аналитической химии. – 2017. – Т.72, №8. – С. 699-713.

18 Платонов, И.А. Использование субкритической воды в качестве подвижной фазы при анализе методом ВЭЖХ [Текст] / И.А. Платонов, Л.В. Павлова, Р.В. Шафигулин, [и др.] // Сорбционные и хроматографические процессы. – 2022. – Т.22, №2. – С. 104-115.

19 Гумеров, Ф.М. Суб- и сверхкритические флюиды как среды для химических реакций [Текст] / Ф.М. Гумеров, Ф.Р. Габитов, В.Г. Никитин, [и др.] // Ж. Бутлеровские сообщения. – 2006. – Т. 8, № 3. – С. 26-30.

20 Филатова, А.Е. Физико-химические исследования процесса гидронолиза целлюлозы в субкритической воде в присутствии Ru- содержащих катализаторов нового типа [Текст] / А.Е. Филатова // Бюллетень науки и практики. – 2016. – №10 (11). – С. 47-55.

21 Раткевич, Е.А. Гидролитическое гидрирование инулина с использованием магнитно-отделяемого Ru-содержащего катализатора [Текст] / Е.А. Раткевич, О.В. Манаенков, В.Г. Матвеева, [и др.] // Известия высших учебных заведений. Серия: Химия и химическая технология. – 2018. – Т.61, № 7. – С. 77-82.

22 Vedovatto, F. Subcritical water hydrolysis of soybean residues for obtaining fermentable sugars [Text] / F. Vedovatto, G. Ugalde, C. Bonatto, [et al.] // The journal of subcritical fluids. – 2021. – Vol. 167. – P. 105043.

23 Abdelmoez, W. Subcritical water technology for wheat straw hydrolysis to produce value added products [Text] / W. Abdelmoez, S.M. Nage, A. Bastawess, [et al] // Journal of cleaner production. – 2014. – Vol.70. – P. 68-77.

24 Аникеев, В.И. Превращения органических соединений в сверхкритических флюидах-растворителях: от эксперимента к кинетике, термодинамике, моделированию и практическому применению [Текст] / В.И. Аникеев // Кинетика и катализ. – 2009. – Т.50, №2. – С. 300-313.

25 Zhang, Y. Preparation of supported metallic nanoparticlea using supercritical fluids: A review [Text] / Y. Zhang, E. Can // J. of Supercritical Fluids. – 2006. – №38. – p. 252-267.

26 Adschiri, T. Hydrothermal synthesis of Metal oxide fine particles at supercritical conditions [Text] / T. Adschiri, Y. Nakuta, K. Arai // Ind. Eng. Chem. Res. – 2000. – N39. – P. 4901-4907.

27 Изотов, А.И. Получение новых композитных материалов сложного состава и форм в условиях сверхкритического флюида [Текст] / А.И. Изотов, В.В. Сироткин, Г.В. Кильман, Р.В. Шалаев // Вестник: Научный журнал. – 2020. – Т.40, №10. – С. 9-11.

28 Borisov, R.V. Belousov O.V., Zhizhaev A.M., Likhatski M.N., Belousova N.V. Synthesis of bimetallic nanoparticles Pd-Au and Pt-Au on carbon nanotubes in an autoclave [Text] / R.V. Borisov, O.V. Belousov, A.M. Zhizhaev, [et al.] // Russian Chemical Bulletin, International Edition. – 2021. – Vol. 70, N8. – P. 1474-1482.

29 Пат. 2569535 Российская Федерация МПК C01B 13/14, C01B 13/18. Способ получения ультрадисперсных порошков различных оксидов с узким распределением частиц по размерам [Текст] / Росляков С.И.; заявитель и патентообладатель ФГАОУ ВПО «Нац. исслед. технолог. ун-т «МИСиС». – №2014131152/05; заявл. 29.07.2014; опубл. 27.11.2015, Бюл. №33. – С.7.

30 Пат. 26 Российская Федерация МПК H01G 11/00, B82Y 30/00. Способ получения золото-углеродного наноструктурированного композита [Текст] / Захаров Ю.А.; заявитель и патентообладатель ФГБОУ ВПО «Кемеровский гос. ун-т», ФГБНУ «ФИЦ УУХ СО РАН. – №2014131152/05; заявл. 24.02.2016; опубл. 21.03.2017, Бюл. №9. – С.19.

31 Choi, S.M. Synthesis and characterization of grapheme-supported metal nanoparticles by impregnation method with heat treatment in H₂ atmosphere [Text] / S.M. Choi, M.H. Seo, H.J. Kim, W.B. Kim // Synthetic metals. – 2011. – Vol.161, N21-22. – P. 2405-2411.

32 Nishio, H. Deposition of highly dispersed gold nanoparticles onto metal phosphates by deposition-precipitation with aqueous ammonia [Text] / H. Nishio, H.

Miura, T. Shishido, [et.al.] // Catalysis science and technology. – 2021. – Vol.11, N21. – p. 7141-7150.

33 Chrouda, A. Preparation of nanocatalysts using deposition precipitation with urea: mechanism, advantages and results [Text] / A. Chrouda, Ali Ahmed S. Mahmoud, Elamin M. Babiker // ChemBioEng reviews. – 2022. – Vol.9, N3. – P.248-264.

34 Calzada, L.A. Au-Ru/TiO₂ prepared by deposition-precipitation with urea: relevant synthesis parameters to obtain bimetallic particles [Text] / L.A. Calzada, R. Zanella, C. Louis, [et.al.] // Applied catalysis B: Environmental. – 2020. – Vol. 264. – P. 118503.

35 Golubina, E.V. Role of deposition technique and support nature on the catalytic activity of supported gold clusters: experimental and theoretical study [Text] / E.V. Golubina, D.A. Pichugina, A.G. Majouga, [et.al.] // Studies in surface science and catalysis. – 2010. – Vol. 175. – P. 297-300.

36 Марнаутов, Н.А. Разработка оптимального способа получения однородных по химическому составу и размеру наночастиц магнетита для биомедицинских целей [Текст] / Н.А. Марнаутов, Л.Х. Комиссарова, А.С. Татиколов, [и др.] // Успехи современного естествознания. – 2017. – №6. – С. 23-27.

37 Sajjad, S. Fe₃O₄ nanorods r-GO sheets nanocomposite visible photo catalyst [Text] / S. Sajjad, Sajjad Ahmed Khan Leghari, Nyla Jabeen, [et.al.] // Materials Research Express. – 2019. – N6. – P. 065013.

38 Баранчиков, А.Е. Сонохимический синтез неорганических материалов [Текст] / А.Е. Баранчиков, В.К. Иванов, Ю.Д. Третьяков // Успехи химии. – 2007. – Т. 76, № 2. – с. 147-168.

39 Логвинович, А.С. Сонохимический синтез нанодисперсных оксидов молибдена, вольфрама, ванадия [Текст] / А.С. Логвинович, Т.В. Свиридова, Л.Ю. Садовская, [и др.] // Ж. Белорусского государственного ун-та. Химия. – 2018. – №2. – С. 3-9.

40 Алексеенко, А.А. Особенности получения наноструктурированных

материалов на основе SiO₂-ксерогелей и тонких пленок, допированных наночастицами благородных металлов [Текст] / А.А. Алексеенко, М.Ф.С. Х. Аль-Камали, О.Д. Асенчик, [и др.] // Вестник ГГТУ им. П.О. Сухого. – 2018. – №3. – С.41-48.

41 Исаев, А.Е. Получение тонкопленочного покрытия композиционного материала на основе диоксида титана и наночастиц серебра золь-гель методом на стеклянных подложках [Текст] / А.Е. Исаев, И.Д. Кособудский, Н.М. Ушаков, [и др.] // Радиотехника. Наносистемы. Информационные технологии. – 2023. – Т.15, № 1. – С. 51-58.

42 Nachit, W. Photocatalytic activity of anatase-brookite TiO₂ nanoparticles synthesized by sol gel method at low temperature [Text] / W. Nachit, H. Ait Ahsaine, Z. Ramzi, [et al.] // Optical materials. – 2022. –Vol.129. – P.1112556.

43 Колбичев, П.А. Микроэмульсионный синтез наночастиц сульфида кадмия [Текст] / П.А. Колбичев, М.Ю. Королева, Е.В. Юртов // Успехи в химии и химической технологии. – 2008. – Т.XXII, №9. – С. 35-37.

44 Malik, M.A. Microemulsion method: A novel route to synthesize organic and inorganic nanomaterials: 1st Nano Update [Text] / M.A. Malik, M.Y. Wani, M.A. Hashim // Arabian Journal of Chemistry. – 2012. – Vol. 5, N4. – P. 397-417.

45 Yu, K.M.K. Aerogel-coated metal nanoparticle colloids as novel entities for the synthesis of defined supported metal catalysts [Text] / K.M.K. Yu, C.M.Y. Yeung, D. Thompsett, S.C. Tsang // J. Phys. Chemistry B. – 2003. – Vol. 107, N19. – P.4515-4526.

46 Watkins, J.J. Polymer/metal nanocomposite synthesis in supercritical CO₂ [Text] / J.J. Watkins, T.J. McCarthy // Chem. Mater. – 1995. – Vol. 7, N11. – P. 1991-1994.

47 Ye, X.-R. Supercritical fluid synthesis and characterization of catalytic metal nanoparticles on carbon nanotubes [Text] / X.-R. Ye, Y. Lin, C. Wang, [et al.] // J. Mater. Chem. – 2004. – Vol. 14, N5. – P. 908- 913.

48 Лажко, А.Э. Синтез композитов полимер-металл путем импрегнации сверхкритического полистирола соединениями палладия в средесверхкритического

диоксида углерода и их каталитическая активность в жидкофазном гидрировании дифенилацетилена [Текст] / А.Э. Лажко, Г.О. Брагина, С.Е. Любимов [и др.] // Сверхкритические флюиды: теория и практика. – 2019. – Т. 14, №4. – С. 63-71.

49 Урсов, Э.Д. Электролитическое осаждение платины в сверхкритическом электролите на основе диоксида углерода [Текст] / Э.Д. Урсов, М.С. Кондратенко, М.О. Галлямов // Доклады Академии Наук. – 2019. – Т.489, №6. – С.606-610.

50 Ke, J. Electrodeposition of metals from supercritical fluids [Text] / J.Ke, W. Su, S.M. Howdle, [et al.] // PNAS. – 2009. – Vol. 106, N35. – P.14768-14772.

51 Елифанов, Е.О. Синтез нанесенных гетерогенных катализаторов при лазерной абляции металлического палладия с осаждением на оксид алюминия в среде сверхкритического диоксида углерода [Текст] / Е.О. Елифанов, А. Г. Шубный, Н.В. Минаев, [и др.] // Сверхкритические флюиды: Теория и практика. – 2019. – Т. 14, №3. – С. 64-70.

52 Шубный, А.Г. Микро- и наноструктурирование композитных материалов импульсным лазерным излучением [Текст]: дис. на соиск. уч. степ. канд. физ.-мат. наук (05.27.03) / Шубный Андрей Геннадьевич. – Москва, 2022. – 129 с.

53 Рыбалтовский, А.О. Формирование наночастиц и плазмонных структур в пористых материалах с использованием лазерных и СКФ-технологий [Текст] / А.О. Рыбалтовский, В.Г. Аракчеев, Н.В. Минаев, [и др.] // Сверхкритические флюиды: теория и практика. – 2019. – Т. 14, №1. – С.47-66.

54 Николаев, А.Ю. Формирование дисперсных частиц оксида вольфрама и осаждение на них платиновых наночастиц с использованием металлоорганических прекурсоров из растворов в сверхкритическом диоксиде углерода [Текст] / А.Ю. Николаев, В.Е. Сизов, С.С. Абрамчук, [и др.] // Сверхкритические флюиды: теория и практика. – 2019. – Т.14, №2. – С. 63-71.

55 Sun, Z. Fabrication of Ruthenium- Carbon Nanotube Nanocomposites in supercritical water [Text] / Z. Sun, Z. Lui, B. Han, [et al] // Advanced materials. – 2005. – Vol.17, N7. – P.928-932.

56 Adschiri, T. Rapid and Continuous Hydrothermal Crystallization of Metal Oxide Particles in Supercritical Water [Text] / T. Adschiri, K. Kanazawa, K. Arai // Journal of the American Ceramic Society. – 1992. – Vol. 75, N4. – P. 1019-1022.

57 Adschiri, T. Continuous hydrothermal synthesis of metal oxides in sub- and supercritical water [Text] / T. Adschiri // Proceedings of the Second International Conference on Processing Materials for Properties. – San Francisco, 2000. – P. 459-462.

58 Satoshi, O. Hydrothermal synthesis of fine zinc oxide particles under supercritical conditions [Text] / O. Satoshi, M. Tahereh, U. Mitsuo, [et al.] // Solid State Ionics. – 2004. – Vol. 172, N 1-4. – P. 261-264.

59 Mousavand, T. Crystal size and magnetic field effects in Co_3O_4 antiferromagnetic nanocrystals [Text] / T. Mousavand, T. Naka, K. Sato, [et al.] // Physical Review B - Condensed Matter and Materials Physics. – 2009. – Vol. 79, N14. – P. 144411.

60 Hayashi, H. Hydrothermal Synthesis of Metal Oxide Nanoparticles in Supercritical Water [Text] / H. Hayashi, Y. Hakuta // Materials. – 2010. – Vol. 3, N7. – P. 3794-3817.

61 Adschiri, T. Supercritical Hydrothermal Reactions for Material Synthesis [Text] / T. Adschiri, S. Takami, M. Umetsu, [et al.] // Bulletin of the Chemical Society of Japan. – 2023. – Vol. 96, N2. – P. 133-147.

62 Adschiri, T. Super hybrid materials [Text] / T. Adschiri, S. Takami, K. Minami, [et al.] // Advanced Materials and Nanotechnology, AMN-5. – 2012. – Vol. 700. – P. 145-149.

63 Mousavand, T. Supercritical hydrothermal synthesis of organic-inorganic hybrid nanoparticles [Text] / T. Mousavand, S. Takami, M. Umetsu, [et al.] // Journal of Materials Science. – 2006. – Vol. 41, N5. – P. 1445-1448.

64 Галкин, А.А. Физико-химические и каталитические свойства нанокристаллических гетерогенных катализаторов состава $\text{Pd}(\text{Rh})/\text{ZrO}_2(\text{TiO}_2)$, приготовленных в суб- и сверхкритической воде [Текст] / А.А. Галкин, А.О. Туракулова, Н.Н. Кузнецова, [и др.] // Вестник Московского университета. Серия

2. Химия. – 2001. – Т.42. №5. – С. 305-308.

65 Галкин, А.А. Окисление CO и адсорбция водорода на нанокристаллических катализаторах состава Pd/ZrO₂ (TiO₂), приготовленных в суб- и сверхкритической воде [Текст] / А.А. Галкин, А.О. Туракулова, В.В. Лунин, [и др.] // Ж. физической химии. – 2005. – Т.79, №6. – с. 1020-1024.

66 Galkin, A.A. Unusual approaches to the preparation of heterogeneous catalysts and supports using water in subcritical and supercritical states [Text] / A.A. Galkin, V.G. Kostyuk, N.N. Kuznetsova, [et al.] // Kinetics and catalysis. – 2001. – Vol. 42, N2. – P. 154-162.

67 Маркова, М.А. Рутений-железосодержащие катализаторы жидкофазного синтеза Фишера-Тропша [Текст]: дис. на соиск. уч. степ. канд. хим. наук (1.4.14) / Маркова Мария Евгеньевна. – Тверь, 2022. – 171 с.

68 Маркова, Е.М. Синтез Фишера-Тропша в присутствии катализаторов, синтезированных в субкритических условиях [Текст] / Е.М. Маркова, А.А. Степачёва, А.В. Гавриленко, [и др] // Научно-технический вестник Поволжья. Химические науки. – 2017. - №4. – С. 26-28.

69 Маркова, М.Е. Исследование структуры кобальтсодержащих катализаторов, синтезированных в субкритических условиях [Текст] / М.Е. Маркова, А.В. Гавриленко, А.А. Степачева, [и др.] // Кинетика и катализ. – 2019. – Т. 60, № 5. – С. 624-632.

70 Гринберг, А.А. Введение в химию комплексных соединений [Текст]: учеб. пособие для студентов / А.А. Гринберг. – Л.: Наука. Ленингр. отд-ние, 1966.

71 Гринберг, А.А. О термическом разложении аммиакатов двухвалентной платины [Текст] / А.А. Гринберг, Е.В. Птицын // Академия наук СССР. Известия института по изучению платины. – 1982. – Вып. 9. – С.73-81.

72 Voisin, T. Solubility of inorganic salts in sub- and supercritical hydrothermal environment: Application it SCWO processes [Text] / T. Voisin, A. Erriguible, D. Ballenghien, [et al.] // J. of Supercritical fluids. – 2017. – Vol.120, p.1. – P.18-31.

73 Qin, Q. Solubility of radioactive inorganic salt in supercritical water [Text]

/ Q. Qin, S. Wang, H. Peng, [et al.] // J. of Radianalytical and nuclear chemistry. – 2018. – Vol.317. – P.947-957.

74 Masoodiyeh, F. Solubility estimation of inorganic salt in supercritical water [Text] / F. Masoodiyeh, M.R. Mozdianfard, J. Karimi-Sabet // J. of chemical thermodynamics. – 2014. – Vol. 78. – P.260-268.

75 Гликина, Ф.Б. Химия комплексных соединений [Текст]: учеб. пособие для пед. ин-нов / Ф.Б. Гликина, Н.Г. Ключников.–М.: Просвещение, 1967.

76 Золотов, Ю.А. Аналитическая химия металлов платиновой группы [Текст]: учеб. / Под ред. Ю.А. Золотова, Г.М. Варшал, В.М. Иванов. – М.:КомКнига, 2005. – 592 с.

77 Бельская, О.Б. Взаимодействие хлоридных комплексов Pt(IV) и Pd(II) в водном растворе и на поверхности γ -Al₂O₃ [Текст] / О.Б. Бельская, Т.И. Гуляева, А.Б. Арбузов, [и др.] // Кинетика и катализ. – 2010. – Т.51, №1. – С.114-122.

78 Коваленко, Н.Л. Разложение амминокомплексов платины (II) в щелочных растворах при 170–200°C [Текст] / Н.Л. Коваленко, А.В. Вершков, Г.Д. Мальчиков // Координационная химия. – 1987. – Т. 13, В. 4. – С. 554–557.

79 Kovalenko, N.L. Reduction of platinum chloro complexes by palladium black at 130°C [Text] / N.L. Kovalenko, O.V. Belousov, L.I. Dorokhova // Russian Journal of Inorganic Chemistry. – 2002. – Т. 47. № 7. – С. 967-970.

80 Вершков А.В. Автоклавное восстановление платины и палладия из растворов аммиачных комплексных соединений [Текст]: автореф. дис. на соиск. уч. степ. канд. тех. наук (05.16.03) / Вершков Анатолий Валентинович. – Красноярск, 1994. – 23 с.

81 Белоусов, О.В. Физико-химические закономерности автоклавных гетерогенных процессов с участием высокодисперсных металлов платиновой группы [Текст]: дис. на соиск. учен. степ. д-ра хим. наук (02.00.04, 05.17.01) / Белоусов Олег Владиславович. – Красноярск, 2020. – 261 с.

82 Kovalenko, N.L. Hydrolysis and redox transformations of [Rh(NH₃)₅Cl]Cl₂ in alkaline solutions at elevated temperature under microwave radiation [Text] / N.L. Kovalenko, I.V. Sheina, O.V. Belousov // Russian journal of Applied Chemistry – 1995.

– Vol. 68, N3. – P. 323-326.

83 Коваленко, Н.Л. Поведение растворов хлоропентаммин- хлорида и аквапентамминхлорида иридия(III) при температуре 170 °С [Текст] / Н.Л. Коваленко, Н.Я. Рогин, Г.Д.Мальчиков // Координационная химия. – 1985. – Т. 11, № 9. – С.1276-1280.

84 Borisov, R.V. Autoclave synthesis Pd-Au and Pd-Pt nanoparticles on carbon substrates [Text] / R.V. Borisov, O.V. Belousov, A.M. Zhizhaev, [et al.] // Journal of Siberian Federal University. Chemistry 3. – 2015. – V. 8. – P. 377-385.

85 Belousov, O.V. Formation of Nanomaterials Based on Non-Ferrous and Noble Metals in Autoclaves [Текст] / O.V. Belousov, A.V. Sirotina, N.V. Belousova, [et al.] // J. of Siberian Federal University Engineering & Technologies. – 2014. – V. 2, № 7. – P. 138-145.

86 Тупикова, Е.Н. Платиновые металлы на металлических носителях – каталитические системы окислительных и гидрогенизационных процессов [Текст]: дис. на соиск. уч. степ. канд. хим. наук (02.00.04) / Тупикова Елена Николаевна. – Самара, 2003. – 175 с.

87 Тупикова, Е.Н. Каталитические системы "металл платиновой группы - металлический носитель" [Текст] / Е.Н. Тупикова, Г.Д. Мальчиков // Катализ в промышленности. – 2004. – №4. – С. 44-50.

88 Патент 2311957 Российская федерация МПК В01J 23/42, 23/44, 23/46, 32/00, 37/02, D01В 52/62 Катализатор окислительной очистки газов и способ его приготовления. [Текст] / Гребнев В.В., Мальчиков Г.Д., Голубев О.Н., Фесик Е.В., Тупикова Е.Н.; заявитель и патентообладатель Гребнев В.В., Мальчиков Г.Д. - №2006125307/04; заявл. 13.07.06; опубл. 10.12.07., Бюл. №34.

89 Патент 2378049 Российская Федерация МПК В01J 23/656, 23/889, 23/89 Биметаллический катализатор окислительной очистки газов [Текст] / Гребнев В.В., Мальчиков Г.Д., Фесик Е.В., Заражевский В.И., Голубев О.Н.; заявитель и патентообладатель Гребнев В.В., Мальчиков Г.Д. - №2008114557/04; заявл. 14.04.08; опубл. 10.01.10, Бюл.№1.

90 Borisov, R.V. Formation nanocrystalline phases of palladium and platinum

on a carbon support in autoclave conditions [Текст] / R.V. Borisov, O.V. Belousov // J. of Siberian Federal University. – 2014. – V. 3. – P. 331-339.

91 Борисов, Р.В. Получение наноразмерных частиц палладия на углеродных носителях в автоклавных условиях [Текст] / Р.В. Борисов, О.В. Белоусов // Вестник Кемеровского государственного университета. – 2014. – Т.59, №3. – С. 174-177.

92 Борисов, Р.В. Синтез наночастиц Pd, Pt и Pd-Pt на углеродных нанотрубках в гидротермальных автоклавных условиях [Текст] / Р.В. Борисов, О.В. Белоусов, А.М. Жижаев // Журнал неорганической химии. – 2020. – Т. 65, № 10. – С. 1426-1433.

93 Борисов, Р.В. Формирование дисперсных биметаллических систем палладий-золото на углеродном носителе в водном растворе при 110°C [Текст] / Р.В. Борисов, О.В. Белоусов, А.М. Жижаев, [и др.] // Журнал неорганической химии. – 2018. – Т. 63, №3. – С. 289-295.

94 Borisov, R.V. Synthesis of bimetallic nanoparticles Pd-Au and Pt-Au on carbon nanotubes in an autoclave / R.V. Borisov, O.V. Belousov, A.M. Zhizhaev, [et al.] // Russian Chemical Bulletin, International Edition. – 2021. – Vol. 70, N8. – P. 1474-1482.

95 Belousov, O.V. Synthesis and catalytic hydrogenation activity of Pd and bimetallic Au-Pd nanoparticles supported on high-porosity carbon materials [Text] / O.V. Belousov, V.E. Tarabanko, R.V. Borisov, [et al.] // Reaction kinetics, mechanisms and catalysis. – 2019. – Vol.127. – P.25-39.

96 Коренев, С.В. Синтез и структура двойных комплексов платиновых металлов – предшественников металлических материалов [Текст] / С.В. Коренев, А.Б. Венедиктов, Ю.В. Шубин, [и др.] // Журнал структурной химии. – 2003. – Т. 44, №1. – С. 58-73.

97 Печенюк, С.И. Свойства двойных комплексных соединений [Текст] / С.И. Печенюк, Д.П. Домонов // Журнал Структурной химии. – 2011. – Т. 52, №2. – С. 419-435.

98 Черкасова, Т.Г. Двойные комплексные соединения –

координационные прекурсоры для получения функциональных материалов [Текст] / Т.Г. Черкасова // Материалы докладов IV Всероссийской конференции «Химия и химическая технология: достижения и перспективы. – 2018. – С. 158.1-158.6.

99 Черкасова, Т.Г. Синтез и кристаллическая структура тетрахлокобальта (II) гекса(ε-капролактама) кобальта (II) [Текст] / Т.Г. Черкасова, К.С. Зубов // Журнал неорганической химии. – 2004. – Т.49, №12. – С. 1978-1983.

100 Черкасова, Т.Г. Структуры двойных комплексных солей с термохромными свойствами [Текст] / Т.Г. Черкасова, Е.В. Черкасова, В.С. Черкасов // Вестник Кузбасского государственного технического университета. – 2017. – №3 (121). – С.175-183.

101 Черкасова, Е.В. Двойные комплексные соли $[Ln(C_6H_5NO_2)_3(H_2O)_2][Cr(NCS)_6] \cdot 2H_2O$ (Ln=Lu, Ce, Y): синтез и кристаллическая структура [Текст] / Е.В. Черкасова, Н.В. Первухина, Н.В. Куратьева, [и др.] // Журнал неорганической химии. – 2019. – Т.64, №3. – С. 266-271.

102 Пат. 2551373 Российская Федерация МПК G01K 11/16, C07F 5/00, C07F 11/00. Обратимый цветовой термоиндикатор на основе двойного комплексного соединения [Текст] / Черкасова Е.В.; заявитель и патентообладатель ФГАОУ ВПО «Кузбасский гос. тех. ун-т им. Т.Ф. Горбачева». – №2014109199/04; заявл. 11.03.2014; опубл. 20.05.2015, Бюл. №14. – С.5.

103 Коренев, С.В. Синтез, строение и физико-химические свойства двойных комплексных солей платиновых металлов с аммиаком и галогенид-ионами [Текст]: дис. на соиск. учен. степ. д-ра хим. Наук (02.00.01) / Коренев Сергей Васильевич. – Новосибирск, 2003. – 280 с.

104 Плюснин, П.Е. Кристаллические структуры новых двойных комплексных солей $[M(NH_3)_5Br][AuBr_4]_2 \cdot H_2O$, где M=Ir, Rh, и комплексной соли $[Ir(NH_3)_5Br]Br_2$ [Текст] / П.Е. Плюснин, Е.Ю. Семитут, И.А. Байдина, [и др.] // Журнал структурной химии. – 2011. – Т.52, №2. – С.390-395.

105 Гладышева, М.В. Многокомпонентные соединения–предшественники

для синтеза наносплавов Pd-Rh, Pd-Ir, Pd-Co, Pd-Rh-Ir, Pd-co-Rh, Pd-Rh-Ru, Pt-Rh-Ru, Pd-Pt-Rh [Текст] / М.В. Гладышева, П.Е. Плюснин, Ю.В. Шубин, [и др.] // Перспективные технологии и материалы. Материалы науч.-практ. кон-ции с меж. участием. – 2020. – С. 101-103.

106 Плюснин, П.Е. Исследование тетрахлоороплатината (II) хлоропентаааминхрома (III) [Текст] / П.Е. Плюснин, Ю.В. Шубин, К.В. Юсенко, [и др.] // Журнал неорганической химии. – 2004. – Т.49, №8. – С. 1253-1258.

107 Задесенец, А.В. Синтез и кристаллическая структура $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}][\text{PdBr}_4]$ [Текст] / А.В. Задесенец, А.Б. Венедиктов, С.В. Коренев, [и др.] // Журнал структурной химии. – 2005. – Т.46, №6. – С. 1133-1136.

108 Шубин, Ю.В. Формирование и структурно-фазовые превращения наноразмерных биметаллических частиц на основе благородных металлов [Текст]: автореф. дис. на соиск. уч. степ. д-ра хим. наук (02.00.04) / Шубин Юрий Викторович. – Новосибирск, 2009. 35с.

109 Задесенец, А.В. Синтез и физико-химическое исследование комплексных солей-предшественников ультрадисперсных металлических порошков, содержащих Pt, Pd и некоторые неблагородные металлы [Текст]: автореф. дис. на соиск. уч. степ. канд. хим. наук (02.00.01) / Задесенец Андрей Владимирович. – Новосибирск, 2008. – 19 с.

110 Корольков, И.В. Двойные комплексные соли с катионом $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]^{2+}$ и $[\text{OsCl}_6]^{2-}$ в качестве аниона: синтез и свойства. Кристаллическая структура $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}][\text{OsCl}_6]\text{Cl}$ [Текст] / И.В. Корольков, С.А. Мартынова, К.В. Юсенко, [и др.] // Журнал неорганической химии. – 2010. – Т.55, №9. – С. 1429-1433.

111 Бородин, А.О. Двойные комплексные соли аминов никеля с анионом $[\text{RuNOCl}_5]^{2-}$: синтез, структура, свойства [Текст] / А.О. Бородин, Н.В. Куратьева, П.Е. Плюснин [и др.] // Журнал структурной химии. – 2022. – Т.63, № 12. – С. 102948.

112 Макотченко, Е.В. Синтез и строение двойных комплексных солей $[\text{Pd}(\text{dien})\text{Cl}][\text{AuX}_4]$ ($\text{X}=\text{Cl}, \text{Br}$), $[\text{Pd}(\text{dien})\text{Br}][\text{AuBr}_4]$ и исходного комплекса

[Pd(dien)Cl]Cl [Текст] / Е.В. Макотченко, И.А. Байдина, И.В. Корольков // Журнал неорганической химии. – 2015. – Т. 60, № 7. – С. 917.

113 Плюснин, П.Е. Кристаллические структуры новых двойных солей $[M(NH_3)_5Br][AuBr_4]_2 \cdot H_2O$, где $M=Ir, Rh$, и комплексной соли $[Ir(NH_3)_5Br]Br_2$ [Текст] / П.Е. Плюснин, Е.Ю. Семитут, И.А. Байдина [и др.] // Журнал структурной химии. – 2011. – Т.52, №2. – С.390-395.

114 Лагунова, В.И. Синтез и термические свойства двойной комплексной соли бисоксалатопалладата хлоропентаамминхрома (III) [Текст] / В.И. Лагунова, Е.Ю. Филатов, П.Е. Плюснин [и др.] // Журнал структурной химии. – 2020. – Т.62, №4. – С. 594.

115 Макотченко, Е.В. Двойные комплексные соли $[Au(en)_2][Ir(NO_2)_6 \cdot NH_2O]$ ($N=0, 2$), $[Au(en)_2][Ir(NO_2)_6]_x[Rh(NO_2)_6]_{1-x} \cdot NH_2O$ ($x=0,25, 0,5, 0,75$): синтез, строение, термические свойства [Текст] / Е.В. Макотченко, П.Е. Плюснин, Ю.В. Шубин [и др.] // Журнал неорганической химии. – 2017. – Т.62, №1. – С. 15-25.

116 Печенюк, С.И. Термическое поведение двойных комплексов $[Co(NH_3)_6][Fe(CN)_6]$ и $[Co(en)_3][Fe(CN)_6] \cdot 2H_2O$ [Текст] / С.И. Печенюк, Д.П. Домонов, А.Н. Гостева, [и др.] // Известия вузов. Химия и химическая технология. – 2018. – Т.6, Вып. 4-5. – С. 49-56.

117 Trávníček, Z. Thermal decomposition of $[Co(en)_3][Fe(CN)_6] \cdot 2H_2O$: Topotactic dehydration process, valence and spin exchange mechanism elucidation [Text] / Z. Trávníček, R. Zbořil, M.J. Matiková-Mařarová, [et al.] // Chemistry Central Journal. – 2013. – V.7, N1. - 2013. V. 7. N 1. – P. 28.

118 Печенюк, С.И. Синтез и свойства двойных комплексных солей $[Ni(NH_3)_6]_3[Fe(CN)_6]_2$ и $[Ni(NH_3)_6]_3[Cr(CNS)_6]_2 \cdot 2H_2O$ [Текст] / С.И. Печенюк, Ю.П. Семушкина, Д.П. Домонов, [и др.] // Координационная химия. – 2006. – Т.32, №8. – С. 597-600.

119 Rejitha, K.S. Thermal decomposition studies of $[Ni(NH_3)_6]X_2$ ($X = Cl, Br$) in the solid state using TG-MS and TR-XRD [Text] / K.S. Rejitha, T. Ishikawa, S. Mathew // Journal of Thermal Analysis and Calorimetry. – 2011. – Vol. 103. – P.515-

523.

120 Плюснин, П.Е. Синтез, структура и термические свойства двойных комплексных солей – предшественников наносплавов несмешивающихся металлов [Текст] / П.Е. Плюснин, Ю.В. Шубин, С.В. Коренев // Журнал структурной химии. – 2022. – Т. 63, № 3. – С. 271-297.

121 Тупикова, Е.Н. Гидротермальный синтез платина-хромовых катализаторов окисления на металлических носителях [Текст] / Е.Н. Тупикова, И.А. Платонов, Д.С. Хабарова // Кинетика и катализ. – 2019. – Т. 60, №3. – С. 388-393.

122 Тупикова, Е.Н. Каталитическая активность в полном окислении пропана продуктов автоклавного термолиза $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}][\text{PtCl}_4]$, их морфология и фазовый состав [Текст] / Е.Н. Тупикова, И.А. Платонов, О.С. Бондарева, [и др.] // Кинетика и катализ. – 2021. – Т. 62, №6. – С. 803-810.

123 Tupikova, E.N. Nano Catalysts Obtained from Platinum and Cobalt or Nickel Binary Complexes [Text] / E.N. Tupikova, I.A. Platonov, D.S. Khabarova // AIP Conference Proceedings 1989. – 2018.- p. 030017.

124 Шубин, Ю.В. Синтез, рентгенометрические характеристики и термические свойства двойных комплексных солей состава $[\text{M}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}][\text{M}'\text{Br}_4]$ ($\text{M} = \text{Rh}, \text{Ir}, \text{Co}, \text{Cr}, \text{Ru}$; $\text{M}' = \text{Pt}, \text{Pd}$) [Текст] / Ю.В. Шубин, Задесенец А.В., Венедиктов А.Б., Коренев С.В. // Ж. неорганической химии. – 2006. –Т. 51, № 2. – С. 245-252.

125 Печенюк, С.И. Термическое разложение катионных, анионных и двойных комплексных соединений 3d-металлов [Текст] / С.И. Печенюк, Д.П. Домонов, А.Н. Гостева // Российский химический журнал. – 2020. – Т. LXIV, № 1. – С. 45-69.

126 Потемкин, Д.И. Биметаллический катализатор $\text{Pt}_{0.5}\text{Co}_{0.5}/\text{SiO}_2$: приготовление, структура и свойства в реакции избирательного окисления СО [Текст] / Д.И. Потемкин, Конищева М.В., Задесенец А.В. [и др.] // Кинетика и катализ. – 2018. –Т. 59, № 4. – С. 499-505.

127 Potemkin, D.I. Bimetallic Pt-Co/g-Al₂O₃/FeCrAl wire mesh composite

catalyst prepared via double complex salt $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4][\text{Co}(\text{C}_2\text{O}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ decomposition [Текст] / D.I. Potemkin, E.Yu. Filatov, A.V. Zadesenets [et al.] // Mater. Lett. – 2019. – V. 236. – P. 109-111.

128 Домонов, Д.П. Продукты термолиза комплексных соединений – катализаторы разложения пероксида водорода [Текст] / Д.П. Домонов, С.И. Печенюк, А.Н. Гостева // Ж. физической химии. – 2014. – Т 88, №6. – С. 926-931.

129 Олексенко, Л.П. Каталитическая активность биметаллического Co, Pd-систем в окислении монооксида углерода [Текст] / Л.П. Олексенко, Л.В. Луценко // Ж. физической химии. – 2013. – Т. 87, №2.- С. 200-204.

130 Пат. 2294240 Российская Федерация МПКВ01J23/56. Способы приготовления нанесенных полиметаллических катализаторов (варианты) [Текст] / Собянин В.А., Снытников П.В., Корнев С.В., Шубин Ю.В. и др.; заявитель и патентообладатель ин-т катализа им. Г.К. Борескова Сибир. отд-ние РАН, ин-т неорган. химии им. А.В. Николаева Сибир. отд-ние РАН. – № 2005105230/04; заявл. 10.08.06; опубл. 27.02.07, Бюл. №6.

131 Пат. 2744920 Российская Федерация МПК В01J 31/22, В01J 23/44, В01J 23/46, В01J 37/02, В01J 37,08. Способы приготовления биметаллических палладий-родиевых катализаторов (варианты) [Текст] / Ведягин А.А., Плюснин П.Е., Шубин Ю.В. и др.; заявитель и патентообладатель ФГАОУ ВО «Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина». – № 2019139661; заявл. 05.12.2019; опубл. 17.03.2021, Бюл. №8.

132 Большаков, А.М. Химическое конструирование бинарных ТWC-катализаторов для конверсии NOx, CO и углеводородов [Текст] / А.М. Большаков, Л.Д. Большакова, Ю.Н. Щегольков и др. // Химия в интересах устойчивого развития. – 2005. – Т. 13.-С. 737-742.

133 Большаков, А.М. Бинарные Pt-Ni и Pt-Co катализаторы для конверсии NOx, CO и углеводородов [Текст]: автореф. дис. на соиск. уч. степ. д-ра хим. наук (02.00.01) / Большаков Андрей Михайлович. – Москва, 2005. 52 с.

134 Печенюк, С.И. Кислотно-основные и каталитические свойств продуктов окислительного термолиза двойных комплексных соединений [Текст] /

С.И. Печенюк, Ю.П. Семушина, Л.Ф. Кузьмич и др. // Ж. физической химии. – 2016. – Т. 90, №1.- С. 22-27.

135 Снытников, П.Н. Биметаллические Co-Pt катализаторы селективного окисления оксида углерода в водородсодержащих смесях [Текст] / П.Н. Снытников, К.В. Юсенко, С.В. Коренев и др. // Ж. Кинетика и катализ. – 2007. – Т. 48, №2.- С. 292-297.

136 Тусеева, Е.К. Углеродные нанотрубки как носитель для Pt- и Pt-Ru-катализаторов в реакциях, протекающих в топливных элементах [Текст] / Е.К. Тусеева, Н.А. Майорова, В.Е. Сосенкин [и др.] // Электрохимия. – 2008. – Т.44, №8. – С. 955-964.

137 Богдановская, В.А. Электровосстановление кислорода на катализаторах PtM (M= Co, Ni, Cr) [Текст] / В.А. Богдановская, М.Р. Тарасевич, Л.Н. Кузнецова [и др.] // Электрохимия. – 2010. – Т. 46, №8. – С. 985-994.

138 Богдановская, В.А. Кинетика и механизм электровосстановления кислорода на PtCoCr/C – катализаторе с содержанием платины 20-40 мас.% [Текст] / В.А. Богдановская, М.Р. Тарасевич, О.В. Лозовая // Электрохимия. – 2011. – Т. 47, №7. – С. 902-917.

139 Богдановская, В.А. Электрохимические процессы на многокомпонентных катодных катализаторах PtM и PtM₁M₂ (M=Co, Ni, Cr) влияние состава поверхности на стабильность катализатора и его активность в восстановление O₂ [Текст] / В.А. Богдановская, М.Р. Тарасевич // Электрохимия. – 2011. – Т. 47, №4. – С. 404-410.

140 Тарасевич, М.Р. Электродокатализаторы прямого окисления этанола в топливном элементе с протонпроводящим электролитом [Текст] / М.Р. Тарасевич, А.В. Кузов, А.Л. Ключев [и др.] // Ж. Альтернативная энергетика и экология. – 2007. – Т. 46, №2. – С. 113-117.

141 Гутерман, В.Е. Боргидридный синтез Pt_x-Ni/C-электродокатализаторов и исследование их активности в реакции электровосстановления кислорода [Текст] / В.Е. Гутерман, Л.Е. Пустовая, А.В. Гутерман [и др.] // Электрохимия. – 2007. – Т. 43, №9. – С. 1147-1152.

142 Гринберг, В.А. Наноструктурные катодные катализаторы для кислородно-водородных топливных элементов [Текст] / В.А. Гринберг, Т.Л. Кулова, Н.А. Майорова [и др.] // Электрохимия. – 2007. – Т. 43, №9. – С. 77-86.

143 Duanghathai, K. ORR activity and stability of PtCr/C catalysts in a low temperature/pressure PEM fuel cell: Effect of heat treatment temperature [Текст] / K. Duanghathai, Y. Sirapath, S. Supatini [et al.] // Int. J. Hydrogen Energy. – 2018. – V.43. – P. 5133-5144.

144 Myoungki, M. Performance and stability studies of PtCr/C alloy catalysts for oxygen reduction reaction in low temperature fuel cells [Текст] / M. Myoungki, K. Hasuck // Int. J. Hydrogen Energy. – 2016. – V.41. – P.17557- 17566.

145 Rosado, G. Catalytic activity of Pt-Ni nanoparticles supported on multi-walled carbon nanotubes for the oxygen reduction reaction [Text] / G. Rosado, Y. Verda, A.M. Valenzuela-Muniz, [et al] / International Journal of Hydrogen Energy XXX. – 2016. – p. 1-12.

146 Khalakhan, I. In situ probing of magnetron sputtered Pt-Ni alloy fuel cell catalysts during accelerated durability test using EC-AFM [Text] / I. Khalakhan, M. Vorokhta, P. Kus, [et al.] // Electrochimica Acta. – 2017. V. 245. – p. 760-769.

147 Ntombizodwa, R. M. Methanol oxidation reaction activity of microwaveirradiated and heat-treated Pt/Co and Pt/Ni nano-electrocatalysts [Text] / R. M. Ntombizodwa, R. Scriba Manfred, J. Coville Neil // International Journal of Hydrogen Energy. – 2014. – V.39. – p. 18871-18881.

148 Won-kyo, S. Graphene supported Pt-Ni nanoparticles for oxygen reduction reaction in acidic electrolyte [Text] / S. Won-kyo, G. Pandian, S. Byungrak, [et al.] // International Journal of Hydrogen Energy XXX. – 2016. – P. 1-12.

149 Xieliang, C. Pt coated Co nanoparticles supported on N-doped mesoporous carbon as highly efficient, magnetically recyclable and reusable catalyst for hydrogen generation from ammonia borate [Text] / C. Xieliang, L. Hao, Y. Guigin [et al] // International Journal of Hydrogen Energy XXX. – 2017. – P. 1-11.

150 Пат. 2262983 Российская Федерация МПК В01J23/58, 23/63, 23/89, 37/025, В01D 53/94. Каталитический нейтрализатор и способ его изготовления

(варианты) [Текст] / Муссманн Л., Линднер Д., Харрис М., Кройцер Т. и др.; заявитель и патентообладатель Умикоре АГ унд Ко.КГ (DE).–№ 2000109780/04; заявл. 21.04.00; опубл. 27.10.05, Бюл. №30.

151 Пат. 2363527 Российская Федерация МПК В01J 53/94 Каталитический нейтрализатор для очистки отработавших газов с осевым варьированием концентрации драгоценных металлов и способы изготовления этого каталитического нейтрализатора [Текст] / Муссманн Л., Линднер Д., Харрис М., Кройцер Т. и др.; заявитель и патентообладатель Умикоре АГ унд Ко.КГ (DE).–№ 2006132467/15; заявл. 18.01.05; опубл. 10.08.09, Бюл. №22.

152 Пат. 2614147 Российская Федерация МПК В01J 37/025, 23/89 Способ приготовления катализатора и катализатор окисления СО [Текст] / Власов Е.А., Постнов А.Ю., Мальцева Н. В. и др; заявитель и патентообладатель ОАО «Ассоциация разработчиков и производителей мониторинга».– № 2015153925; заявл. 15.12.2015; опубл. 23.03.17, Бюл. №9.

153 Кудрявцев, А.А Синтез и исследование Mn-Zr катализаторы для очистки отходящих газов [Текст] / А.А. Кудрявцев, М.А. Круглова// Успехи в химии и химической технологии. – 2010. – Т. XXIV, №11(116). – С. 112-114.

154 Кудряшова, Е.Ю. Методика последовательного нанесения слоев на керамический блок каталитического нейтрализатора [Текст] / Е.Ю. Кудряшова, К.А. Постнов // Ж. Технический сервис машин. – 2018. – Т.131. – С. 143-150.

155 Шикина Н.В. Наноструктурированные катализаторы блочного типа для глубокого окисления углеводородов [Текст] / Н.В. Шикина, А.А. Гаврилова, В.А. Ушаков [и др.] // Вестник КузГТУ. – 2013. - №5. – С.31-39.

156 Шикина, Н.В. Влияние условий синтеза «сжиганием в растворе» на свойства блочных Pt-MnOx-катализаторов глубокого окисления углеводородов [Текст] / Н.В. Шикина, С.А. Яшник, А.А. Гаврилова, [и др.] // Кинетика и катализ. – 2020. – Т. 61, № 5. – С. 725-740.

157 Мальцева Н.В. Блочные Al-Zr-Ce катализаторы окисления водорода [Текст] / Н.В. Мальцева, А.Ю Постнов, С.А. Лаврищева [и др.] // Известия СПбГТИ(ТУ). – 2016. - №32. – С.28-33.

158 Гайдей Т.П. Каталитическая активность металлических и нанесенных оксидных катализаторов в реакции разложения закиси азота [Текст] / Т.П. Гайдей, А.И. Кокорин, Н. Пиллет [и др.] // Журнал Физической химии. – 2007. – Т. 81, №6. – С. 1028-1033.

159 Тупикова Е.Н. Комплексы $[M(NH_3)_4]CrO_4$ ($M=Pt, Pd$) как прекурсоры катализаторов глубокого окисления [Текст] / Е.Н. Тупикова, И.А. Платонов // Сбор. Тезисов II Рос. Конгресса по катализу «Роскатализ». – 2014. – С. 84.

160 Николаев, С.А. Влияние промотора М ($M=Au, Ag, Cu, Ce, Fe, Ni, Co, Zn$) на активность Pd-M/ Al_2O_3 - катализаторов конверсии этанола в α -спирты [Текст] / С.А. Николаев, М.В., Цодиков, А.В. Чистяков, [и др.] // Кинетика и катализ. – 2020. – Т. 61, № 6. – С. 864-872.

161 Garcia-Dieguez, M. Improved Pt-Ni nanocatalysts for dry reforming of methane [Text] / M. Garcia-Dieguez, I.S. Pieta, M.C. Herrera, [et al] // Applied Catalysis A: General. – 2010. – Vol. 377. – P. 191-199.

162 Dosso, L.A. Aqueous phase reforming of polyols from glucose degradation by reaction over Pt/alumina catalysts modified by Ni or Co [Text] / L.A. Dosso, C.R. Vera, J.M. Grau // International Journal of Hydrogen Energy XXX. – 2017. – P.1-12.

163 Сименцова, И.И. Влияние состава и структуры соединения-предшественника на каталитические свойства кобальт-алюминиевых катализаторов в реакциях синтеза Фишера-Тропша [Текст] / И.И. Сименцова, А.А. Хасин, Т.П. Минюкова, [и др.] / Кинетика и катализ. – 2012. – Т. 53, № 4. – С. 520-526.

164 Синтез комплексных соединений металлов платиновой группы [Текст]: справочник / под ред. Черняева И.И. – М.: Наука, 1964.– С. 9.

165 Руководство по неорганическому синтезу в 6 Т. [Текст] / под ред. Г. Брауэра Т.5 Руководство по неорганическому синтезу.– М.: Мир, 1985. – С. 1780, 1789, 1813

166 Карякин, Ю.В. Чистые химические вещества [Текст]: рук-во по приготовлению неорган. реактивов и препаратов в лаб. усл. / Ю.В. Карякин, И.И. Ангелов. – М.: Химия,– 1974. – 213 с.

167 Накамото, К. Ик-спектры и спектры КР неорганических и координационных соединений. / пер. с англ. Л.В. Христенко. Под ред. д.х.н. Ю.А. Пентина. – М.: Изд-во «Мир», 1991. – 536 с.

168 Чегодаев, Д.Е. Конструирование рабочих органов машин и оборудования из упругопористого материала МР [Текст]: Учеб.-справ. пособие. / Д.Е. Чегодаев, О.П. Мулюкин, Е.В. Колтыгин. – Самара: НПЦ «Авиатор», 1994. – С. 15-20.

169 Казаринов, И.А. От щелочных аккумуляторов к суперконденсаторам. Оксидноникелевый электрод: теория процессов и современные технологии его изготовления [Текст] / И.А. Казаринов, В.В. Волынский, В.В. Ключев, [и др.] // Электрохимическая энергетика. – 2017. – Т. 17. № 4. – С. 173-224.

170 Ливингстон, С. Химия рутения, родия, палладия, осмия, иридия, платины: рук-во по химии платиновых металлов [Текст] / пер. с англ. П.А. Чельцова-Бebuтова. Под ред. д.х.н. Р.Н. Щелокова. – М.: Изд-во «Мир», 1978. – 366с.

171 Egorova, K.S. Which Metals are Green for Catalysis? Comparison of the Toxicities of Ni, Cu, Fe, Pd, Pt, Rh, and Au Salts [Text] / K.S. Egorova, V.P. Ananikov // Angew. Chem. Int. Ed. – 2016. – Vol. 55, N 40. – P. 12150–12162.

Таблица П.1 – Результаты циклических испытаний Pt/Co₃O₄/СТР_{нс} из двойного комплексного соединения

№ Цикла	Степень превращения пропана % при °С					
	200	250	300	350	400	450
1	1,71	7,90	33,44	72,37	90,58	96,36
2	2,03	5,62	32,38	75,26	92,21	97,13
3	1,33	7,74	48,01	85,25	95,38	99,97
4	1,42	8,44	50,08	87,14	95,06	99,97
5	3,14	8,20	52,29	88,49	94,85	99,97

Таблица П.2 – Результаты циклических испытаний Pt/Co₃O₄/MP_{нх} из двойного комплексного соединения

№ Цикла	Степень превращения пропана % при °С					
	200	250	300	350	400	450
1	0,80	11,57	41,01	78,94	93,07	97,35
2	1,05	13,30	65,93	94,57	99,97	99,97
3	1,81	13,33	62,97	95,53	99,97	99,97
4	2,16	10,51	65,17	95,77	99,97	99,97
5	2,69	15,43	73,06	95,98	99,97	99,97

Таблица П.3 – Результаты циклических испытаний Pt/Co₃O₄/СТР_{нс} из двойного комплексного соединения

№ Цикла	Степень превращения пропана % при °С					
	200	250	300	350	400	450
1	1,43	22,54	79,01	92,99	95,56	96,19
2	1,79	18,76	75,18	91,52	95,11	96,31
3	2,03	17,38	71,30	91,22	--	--
4	1,05	16,71	59,99	85,83	93,23	95,49
5	0,83	12,08	51,68	82,62	91,25	94,82
6	1,57	10,53	49,21	79,53	89,85	93,75

Таблица П.4 – Результаты циклических испытаний Pt/CrOON/СТР_{нс} из двойного комплексного соединения

№ Цикла	Степень превращения пропана % при °С					
	200	250	300	350	400	450
1	0,83	9,54	62,65	92,32	97,82	99,99
2	1,19	4,87	33,48	87,42	97,97	99,85
3	0,72	3,45	26,28	80,86	97,59	99,85
4	0,31	1,87	19,81	79,83	98,69	99,85
5	0,41	2,03	18,64	74,35	98,10	99,84

Таблица П.5 – Результаты циклических испытаний Pt/CrOOH/MP_{нх} из двойного комплексного соединения

№ Цикла	Степень превращения пропана % при °С					
	200	250	300	350	400	450
1	0,67	6,19	45,29	98,26	99,83	99,98
2	1,23	6,72	44,77	98,24	99,83	99,98
3	1,49	4,32	25,71	93,21	99,83	99,98
4	1,35	2,97	20,17	88,15	99,84	99,98
5	0,36	1,55	13,73	86,09	99,83	99,98

Таблица П.6 – Результаты циклических испытаний Pt/Ni(OH)₂/MP_{нх} из двойного комплексного соединения

№ Цикла	Степень превращения пропана % при °С					
	200	250	300	350	400	450
1	3,40	11,50	42,72	90,12	96,88	99,97
2	4,51	9,23	33,23	81,64	96,59	99,97
3	2,93	8,12	37,52	83,42	96,59	99,97
4	3,28	9,83	40,82	89,50	98,75	99,97
5	2,63	9,33	41,92	88,59	98,76	99,97

Список опубликованных работ по теме диссертационных исследований

В изданиях из перечня ВАК РФ:

1 Тупи́кова, Е.Н. Гидротермальный синтез платина-хромовых катализаторов окисления на металлических носителях / Е.Н. Тупи́кова, И.А. Платонов, **Д.С. Хабарова** // Кинетика и катализ. – 2019. – Т. 60, №3. – С. 388-393.

2 Тупи́кова, Е.Н. Каталитическая активность в полном окисление пропана продуктов автоклавного термолиза $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}][\text{PtCl}_4]$, их морфология и фазовый состав / Е.Н. Тупи́кова, И.А. Платонов, О.С. Бондарева, **Д.С. Хабарова** // Кинетика и катализ. – 2021. – Т. 62, №6. – С. 803-810.

В изданиях входящих в базы данных Scopus и Web of Science:

1 Tupikova, E.N. Nano Catalysts Obtained from Platinum and Cobalt or Nickel Binary Complexes / E.N. Tupikova, I.A. Platonov, **D.S. Khabarova** // AIP Conference Proceedings 1989. – 2018.- p. 030017. doi 10.1063/1.5047735.

2 Tupikova, E.N. Hydrothermal synthesis of platinum-chromium oxidation catalysts on metal supports / E.N. Tupikova, I.A. Platonov, **D.S. Khabarova** // Kinetics and catalysis. – 2019. – Vol. 60, №3. – P. 366-371.

3 Tupikova, E.N. Catalytic activity of the autoclave thermolysis products of $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}][\text{PtCl}_4]$ in the complete oxidation of propane and their morphology and phase composition / E.N. Tupikova, I.A. Platonov, O.S. Bondareva, **D.S. Khabarova** // Kinetics and catalysis. – 2021. – Vol. 62, №6. – P. 838-844.

В научных рецензируемых изданиях и сборниках трудов:

1 **Хабарова, Д.С.** Синтез и гидротермальные превращения двойного комплекса аммиаката кобальта (III) и хлороплатината (II) / Д.С. Хабарова, Е.Н. Тупи́кова // Сб. статей II Межвузовской научно-практической конференции курсантов и слушателей «Молодежные чтения, посвященные памяти Ю.А.Гагарина» (20 мая 2015 г): в 3-х ч. – Воронеж: ВУНЦ ВВС «ВВА», 2015. – Ч.3. – С.187-192.

2 **Хабарова, Д.С.** Катализаторы на металлических носителях для реакции дожига органических компонентов отходящих газов / Д.С. Хабарова, Е.Н. Тупикова // Актуальные вопросы химической технологии и защиты окружающей среды: сб. материалов V Всероссийской конференции. – Чебоксары: ООО «Издательский дом «ПЕГАС», 2015г. – С.84.

3 **Хабарова, Д.С.** Получение автоклавным методом платина-кобальтовых катализаторов на металлических носителях / Д.С. Хабарова // Материалы Международного молодежного научного форума «ЛОМОНОСОВ-2016» / Отв. ред. И.А. Алешковский, А.В. Андриянов, Е.А. Антипов. [Электронный ресурс] — М.: МАКС Пресс, 2016. — 1 электрон. опт. диск (DVD-ROM)

4 **Хабарова, Д.С.** Исследование каталитических свойств продукта автоклавного термоллиза тетрахлолоплатината (II) гексамминникеля (II) / Д.С. Хабарова, Е.Н. Тупикова // Сборник тезисов докладов конгресса молодых ученых. Электронное издание. – СПб: Университет ИТМО, 2016. – URL: [http://kmu.ifmo.ru/collections_article/2489/issledovanie_kataliticheskikh_svoystv_produkta_avtoklavnogo_termoliza_tetrahloroplatinata_\(II\)_geksamminnikelya_\(II\).htm](http://kmu.ifmo.ru/collections_article/2489/issledovanie_kataliticheskikh_svoystv_produkta_avtoklavnogo_termoliza_tetrahloroplatinata_(II)_geksamminnikelya_(II).htm)

5 **Хабарова, Д.С.** Гидротермальный синтез дисперсных материалов из двойных комплексов / Д.С. Хабарова, Е.Н. Тупикова // Актуальные вопросы химической технологии и защиты окружающей среды: сб. материалов VI Всероссийской конференции с междунар. участием. – Чебоксары: Изд-во Чуваш. ун-та, 2016. – С. 22-23.

6 **Хабарова, Д.С.** Получение многокомпонентных катализаторов на металлических носителях / Д.С. Хабарова, Е.Н. Тупикова // Байкальская школа-конференция по химии – 2017: Сборник научных трудов всероссийской школы-конференции с межд. участием БШКХ-2017, 15-19 мая 2017 г. – Иркутск: Изд-во «Оттиск», 2017. – С. 365-366.

7 **Хабарова, Д.С.** Исследование реакций гидротермального разложения двойных комплексных солей и применение их для получения нанесенных катализаторов / Д.С. Хабарова, Е.Н. Тупикова // III Российский конгресс по катализу «Роскатализ -2017» [электронный ресурс]: тезисы докладов конгресса

22-26 мая 2017, Нижний Новгород: ИК СО РАН. – Новосибирск, Институт катализа СО РАН, 2017. – 1 опт. эл. диск CD-R.

8 Тупикова, Е.Н. Блочный материал «Металлорезина» как носитель катализаторов полного окисления органических соединений / Е.Н. Тупикова, Д.С. **Хабарова** // Материалы II Всероссийской научной конференции (с международным участием) «Актуальные проблемы адсорбции и катализа. – ФГБОУ ВО Иван. гос. хим.-технолог. ун-т. Иваново, 2017. – С. 353.

9 **Хабарова, Д.С.** Влияние материала носителя на свойства биметаллических катализаторов горения углеводородов / Д.С. Хабарова, Е.Н. Тупикова // Сборник тезисов докладов Международной молодёжной научной конференции «XIV Королёвские чтения» (3-5 октября 2017 г. – г. Самара: Издательство Самарского Университета, 2017. –Т.2. – С. 157.

10 **Хабарова, Д.С.** Гидротермальный синтез платина-хромового катализатора / Д.С. Хабарова, Е.Н. Тупикова // XXI всероссийская конференция молодых ученых-химиков (с международным участием): тезисы докладов. – Нижний Новгород, Изд-во ННГУ им. Н.И. Лобачевского, 2018. – С. 547.

11 **Khabarova, D.S.** Hydrothermal synthesis of platinum and chrome oxidation catalysts on metallic support / D.S. Khabarova, E.N. Tupikova // Catalyst Design: From Molecular to Industrial Level. 5th International School-Conference on Catalysis for Young Scientists [electronic resource]: abstracts / Boreskov institute of catalysis SB RAS; ed. – Novosibirsk: BIC, 2018. – 1 electronic optical disc(CD-R).

12 Тупикова, Е.Н. Приготовление и исследование свойств платина-хромовых катализаторов на блочных металлических носителях / Е.Н. Тупикова, Д.С. **Хабарова** // III Всероссийская научная конференция (с международным участием) «Актуальные проблемы теории и практики гетерогенных катализаторов и адсорбентов». 26 – 30 июня 2018 г. Иваново: Материалы конференции.– ФГБОУ ВО Иван. гос. хим.-технол. ун-т. Иваново, 2018. Т. 2. – 330 с.

13 **Хабарова, Д.С.** Приготовление платина-никелевого катализатора и исследование его свойств / Д.С. Хабарова, Е.Н. Тупикова // Химия и химическая технология: достижения и перспективы. Материалы IV Всероссийской

конференции, 27-28 ноября 2018г., г. Кемерово. – ФБГОУ ВО «Кузбас.гос.техн. ун-т. им. Т.Ф. Горбачева», Кемерово, 2018.

14 **Хабарова, Д.С.** Получение многокомпонентных нанесенных катализаторов из растворов двойных комплексов платины и цветных металлов / Д.С. Хабарова, Е.Н. Тупикова // XXIX Менделеевская конференция молодых ученых: сборник тезисов (22-27 апреля 2019г., Иваново). – Иваново: РИЦ ИГХТУ, 2019. – С. 140.

15 **Хабарова, Д.С.** Новые многокомпонентные катализаторы дожигания органических соединений в отходящих газах / Д.С. Хабарова // Сб. тезисов участников III Международной научной конференции «Наука будущего» и IV Всероссийского молодежного научного форума «Наука будущего-наука молодых» - Сочи, 2019. – 170 с.

16 **Khabarova, D.S.** New Multicomponent catalysis of organic compounds combustion in exhaust gases / D.S. Khabarova, E.N. Tupikova // XXI Mendeleev Congress on General and Applied Chemistry. Book 2b: Abstracts. – Saint Petersburg, 2019 г.. – P. 190.

17 **Хабарова, Д.С.** Морфология и фазовый состав продукта автоклавного термолиза двойного комплекса $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6][\text{PtCl}_4]$ / Д.С. Хабарова, Е.Н. Тупикова, И.А. Платонов // V Всероссийская конференция «Химия и химическая технология: достижения и перспективы». — Кемерово: Изд-во КузГТУ, 2020. — С. 15.1-15.4.

18 **Khabarova, D.S.** Research of Morphology and Phase Composition of Autoclave Thermolysis Products of Chloropentaammincobalt (III) Tetrachloroplatinate (II) / D.S. Khabarova, E.N. Tupikova, I.A. Platonov // 6th International School-Conference on Catalysis for Young Scientists “Catalyst Design: From Molecular to Industrial Level”. — Novosibirsk: BIC SB RAS, 2021. — P. 288-289.

19 **Хабарова, Д.С.** Получение платиновых и палладиевых металл-оксидных катализаторов для целей электрокатализа / Д.С. Хабарова, Е.Н. Тупикова, И.А. Платонов и [др.] // IV Российский конгресс по катализу "РОСКАТАЛИЗ". — Новосибирск: Изд-во ин-т катализа СО РАН, 2021. — С. 591.

20 **Хабарова, Д.С.** Разработка автоклавных способов получения нанесенных платиновых и палладиевых многокомпонентных катализаторов с оксидами цветных металлов / Д.С. Хабарова, Е.Н. Тупикова, И.А. Платонов // Международная молодёжная научная конференция, посвящённая 60-летию полёта в космос Ю.А. Гагарина «XVI Королёвские чтения». — Самара: Изд-во Самарский университет, 2021. — Т. 2. — С. 574-575.

21 **Хабарова, Д.С.** Автоклавный способ получения платина-кобальтового оксидного катализатора на металлическом носителе / Д.С. Хабарова // Всероссийская школа-конференция молодых ученых "Дни науки в ИГХТУ". — Иваново: Изд-во ФГБОУ ВО «Ивановский гос. хим.-техн. ун-т, 2022. — С. 176.

22 **Хабарова, Д.С.** Автоклавный способ получения металл-оксидных каталитических фаз / Д.С. Хабарова // XXIII Международная научно-практическая конференция студентов и молодых ученых имени выдающихся химиков Л.П. Кулёва и Н.М. Кижнера "Химия и химическая технология XXI века". — Томск, Изд-во Томского политехнического университета, 2022. — Т. 1. — С. 176-177.

23 **Хабарова, Д.С.** Применение автоклавных технологий для приготовления катализаторов с платиновыми и цветными металлами на металлических носителях / Д.С. Хабарова, Е.Н. Тупикова, И.А. Платонов, Р.А. Морозов, В.О. Аратов, А.Д. Копенкина // Всероссийская научная конференция с международным участием "IV Байкальский Материаловедческий Форум". — Улан-Удэ: Изд-во БНЦ СО РАН, 2022. — С. 460.

24 **Khabarova, D.S.** Catalytic properties of the product of autoclave thermolysis of a platinum and non-ferrous metal ammoniates mixture / D.S. Khabarova, E.N. Tupikova, I.A. Platonov // Catalysis: from science to industry: proceedings of VII International scientific school-conference for scientists. – Tomsk: TSU Publishing House, 2022. – p. 55.

25 **Хабарова, Д.С.** Применение автоклавных технологий для синтеза платина-кобальтовых оксидных фаз / Д.С. Хабарова // XXIV Международная научно-практическая конференция студентов и молодых ученых имени выдающихся химиков Л.П. Кулёва и Н.М. Кижнера "Химия и химическая

технология XXI века". – Томск, 2023. – С. 180-181.

26 **Хабарова, Д.С.** Получение металл-оксидных дисперсных фаз в субкритической воде / Д.С. Хабарова, Е.Н. Тупикова, И.А. Платонов // XII Научно-практическая конференция с международным участием «Сверхкритические флюиды: фундаментальные основы, технологии, инновации». – Тверь. 2023. – с. 257.