

На правах рукописи

Хабарова Дарья Сергеевна

**ПРЕВРАЩЕНИЯ ДВОЙНЫХ КОМПЛЕКСНЫХ СОЕДИНЕНИЙ
ПЛАТИНЫ И ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ
В СУБКРИТИЧЕСКОЙ ВОДЕ**

1.4.1. Неорганическая химия

Автореферат диссертации на соискание ученой степени кандидата
химических наук

Самара – 2023

Работа выполнена в федеральном государственном автономном образовательном учреждении высшего образования «Самарского национального исследовательского университета имени академика С.П. Королева» на кафедре химии.

Научный руководитель: кандидат химических наук, доцент Тупикова Елена Николаевна

Официальные оппоненты:

Максимов Николай Михайлович, доктор химических наук, доцент, федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Самарский государственный технический университет», кафедра химической технологии переработки нефти и газа, профессор;

Шмелев Александр Александрович, кандидат химических наук, федеральное государственное образовательное учреждение высшего образования «Самарский государственный медицинский университет», кафедра медицинской химии, старший преподаватель.

Ведущая организация: федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Национальный исследовательский Томский политехнический университет», г. Томск

Защита состоится 26 декабря 2023 года в 14:00 часов на заседании диссертационного совета по защите диссертаций на соискание ученой степени кандидата наук, на соискание ученой степени доктора наук 24.2.379.04 на базе федерального государственного автономного образовательного учреждения высшего образования «Самарский национальный исследовательский университет имени академика С.П. Королева» по адресу: г. Самара, ул. Академика Павлова, 1, Самарский университет, корпус 22в, зал заседаний.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке и на сайте федерального государственного автономного образовательного учреждения высшего образования «Самарский национальный исследовательский университет имени академика С.П. Королева» https://ssau.ru/resources/dis_protection/khabarova.

Автореферат разослан « ____ » _____ 2023 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета

Антон Владимирович Савченков

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы исследований. 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 суб- и сверхкритических условиях.

Одним из распространенных способов получения дисперсных фаз переходных металлов является термолиз их солей и комплексных соединений в газовой среде. 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 среде субкритической воды 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 субкритических условиях, 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 результате химических превращений двойных комплексных соединений платины и одного из d-металлов (никель, кобальт или хром) в среде субкритической воды.

Для достижения цели требовалось решить следующие задачи:

1) 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;

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

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

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

5) 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 предложен механизм процессов, протекающих в водных растворах двойных комплексных соединений платины и одного из переходных металлов при температуре выше 100°C и давлении, достаточном для поддержания жидкой фазы. Определена взаимосвязь каталитических свойств 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, 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 спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой. Химический, фазовый состав и морфология продуктов установлены методами рентгенофазового анализа, оптико-эмиссионной спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой, сканирующей электронной микроскопии и энергодисперсионного рентгеновского микроанализа. Каталитические свойства (активность, стабильность, кинетические параметры реакции) нанесенных композиций Pt/оксид 3d-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**:

1) химический, фазовый состав и морфология продуктов, образующихся при химическом превращении 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 ($[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]\text{Cl}_2$, $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_2$) в субкритической воде (150-190°C; 1,25МПа);

2) 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;

3) результаты каталитических испытаний композиций Pt/оксид 3d-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 3 статьи в изданиях, рекомендованных ВАК и 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 превращению в среде субкритической воды. Получены нанесенные на металлические носители композиции Pt/оксид 3d-металла и проведены их каталитические испытания в реакции полного окисления углеводородов, проведена обработка результатов испытаний. Физико-химические исследования продуктов реакций 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.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении представлена общая характеристика работы, обоснована научная новизна и практическая значимость проводимых исследований, определена актуальность исследований, сформулирована цель проводимой работы, задачи, требующие решения, определены основные положения, выносимые на защиту. Представлен личный вклад автора, апробация

результатов исследований, структура и объём диссертационной работы.

В первой главе рассмотрены условия существования и свойства субкритической воды (СБВ) и сверхкритических флюидов, их использование в качестве реакционной среды для различных процессов, в том числе для синтеза нанодисперсных материалов. Описаны комплексные соединения, используемые в качестве предшественников различных продуктов, образующихся в тех или иных средах. Проанализированы методы получения дисперсий платиновых и переходных металлов, их особенности и недостатки. Представлены результаты исследований схожих по фазовому и химическому составу систем в различных процессах в качестве катализаторов.

Во второй главе содержится описание материалов, оборудования и основных экспериментальных методов.

В разделе 2.1 подробно изложены методики синтеза используемых в работе комплексных соединений: хлороплатинат(II) калия $K_2[PtCl_4]$, хлорид тетраамминплатины(II) $[Pt(NH_3)_4]Cl_2$, хлорид хлоропентаамминкобальта(III) $[Co(NH_3)_5Cl]Cl_2$, хлорид хлоропентаамминхрома(III) $[Cr(NH_3)_5Cl]Cl_2$, хлорид гексаамминникеля(II) $[Ni(NH_3)_6]Cl_2$. Из простых комплексных соединений реакцией ионного обмена были получены двойные комплексные соединения (ДКС): тетрахлороплатинат(II) хлоропентаамминкобальта(III) $[Co(NH_3)_5Cl][PtCl_4]$, тетрахлороплатинат(II) хлоропентаамминхрома(III) $[Cr(NH_3)_5Cl][PtCl_4]$ и тетрахлороплатинат(II) гексаамминникеля(II) $[Ni(NH_3)_6][PtCl_4]$. Приведены результаты ИК-Фурье спектроскопии и оптико-эмиссионной спектроскопии с индуктивно-связанной плазмой, подтверждающие состав двойных комплексов.

В разделе 2.2 описаны оборудование, методика и условия экспериментов по превращению комплексных соединений в среде субкритической воды.

Во фторопластовый вкладыш наливали насыщенный раствор одного из двойных комплексов или смесь двух аммиаков с добавлением 0,01М раствора КОН для установления pH среды в интервале 9-10. Создание щелочной среды является обязательным условием для восстановления платины. Раствор подвергали деаэрации. 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, 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.

В разделах 2.3 и 2.4 описаны носители катализаторов: нержавеющая сталь (нс) марки X18H10T в виде дробленой стружки (СТР), являющейся отходами токарного производства, и нихром (нх) марки X20H80 в виде блочного материала «металлорезина» (МР), полученного холодным прессованием проволоочной спирали. Предварительная подготовка поверхности носителя включала травление в соляной кислоте и последующее высокотемпературное окисление кислородом воздуха. Слабосвязанные с поверхностью продукты травления и окисления удаляли обработкой в

ультразвуковой ванне.

Раздел 2.5 посвящен каталитическим испытаниям полученных и нанесенных на металлический носитель в среде субкритической воды композиций Pt/оксид 3d-металла в реакции полного окисления углеводородов (пропана и н-гексана). Испытания проводили на установке с изотермическим реактором проточного типа и анализом газовой смеси до и после реактора газохроматографическим методом в температурном диапазоне 200-450°C. По результатам анализа рассчитывали степень превращения углеводорода.

Для определения воспроизводимости результатов и стабильности работы катализатора проводили 6 циклов каталитических испытаний в реакции окисления пропана. 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.

В разделе 2.6 описаны приборы и физико-химические методы исследования исходных комплексов и продуктов их превращения в среде СБВ: ИК-Фурье спектроскопия, сканирующая электронная микроскопия (СЭМ), локальный энергодисперсионный рентгеновский микроанализ (EDX), рентгенофазовый анализ (РФА), оптико-эмиссионная спектрометрия с индуктивно связанной плазмой (ИСП-ОЭС).

В главе 3 изложены основные результаты физико-химических исследований продуктов превращений комплексных соединений в субкритической воде, на основании которых определены их химический, фазовый состав и морфология.

Раздел 3.1 посвящен результатам исследований продуктов химических превращений двойного комплекса $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}][\text{PtCl}_4]$ и двух аммиакатов $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]\text{Cl}_2$ и $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4]\text{Cl}_2$.

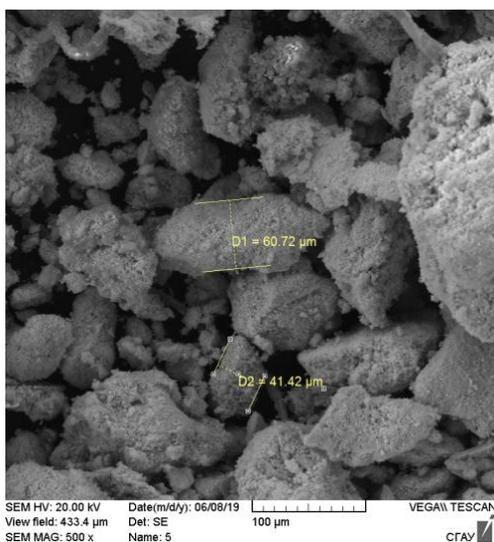
Продукт гидротермолиза двойного комплекса представляет собой мелкий порошок черного цвета, способный намагничиваться.

Сопоставляя электронное изображение (рисунок 1,а,б) и результаты рентгеновского микроанализа (таблица 1), установлено, что формирование порошка начинается с образования крупных, неправильной формы частиц оксидов кобальта, на которых затем происходит восстановление металлических частиц платины. Платина образует металлические частицы двух видов: сферические гладкие и с дендритными отростками. Размер частиц от 0,6 до 2 мкм. Диаметр лучиков порядка 100 нм.

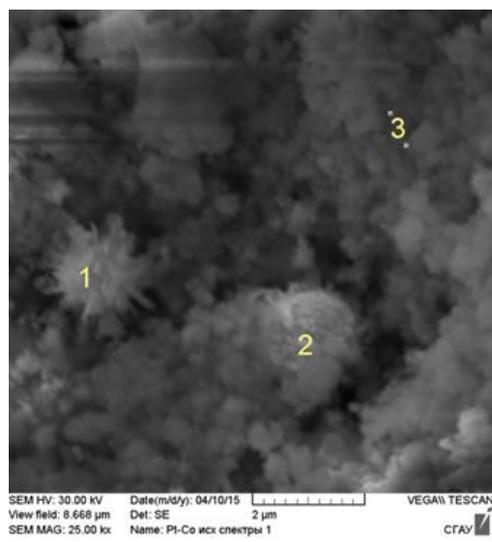
Согласно данным энергодисперсионного рентгеновского анализа (таблица 1) содержание платины и кобальта в среднем по поверхности 1:1.

Результаты РФА показали, что продукт превращения ДКС состоит из двух фаз: металлической платины и смешанных оксидов кобальта Co_3O_4 .

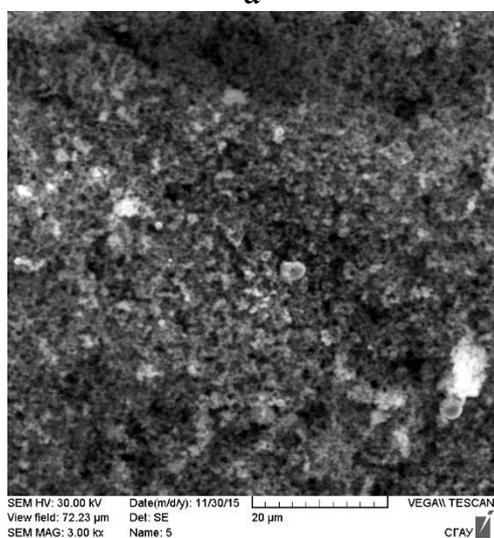
Порошкообразный продукт совместного превращения в среде СБВ аммиачных комплексов $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]\text{Cl}_2$ и $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4]\text{Cl}_2$ состоит из пористых частиц меньшего размера, чем образованные из ДКС, с включенными сферическими частицами платины, размер которых колеблется от 0,5 до 2 мкм (рисунок 1,в,г).



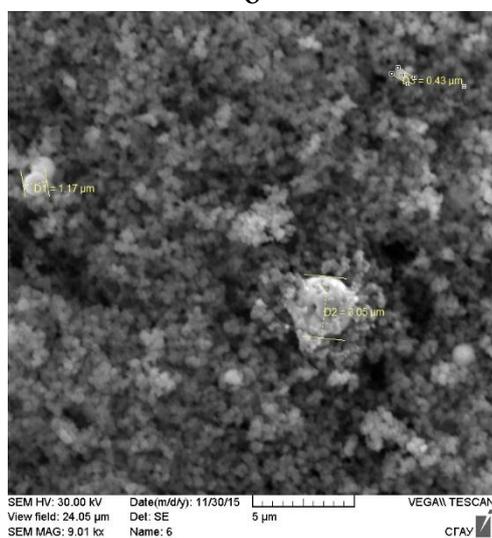
а



б



в



г

Рисунок 1 – Электронные изображения частиц, полученных из $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}][\text{PtCl}_4]$ (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) в среде СБВ

Таблица 1 — Результаты EDX-анализа продуктов превращения комплексных соединений в среде СБВ

Исходный комплекс	Содержание элемента в продукте, % ат.		
	O	Co/Ni/Cr	Pt
$[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}][\text{PtCl}_4]$ (общий)	50,09	27,53	22,38
$[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}][\text{PtCl}_4]$ (точка 1)	73,8	7,9	18,3
$[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}][\text{PtCl}_4]$ (точка 3)	76,1	20,9	3,0
$[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]\text{Cl}_2 + [\text{Pt}(\text{NH}_3)_4]\text{Cl}_2$ (общий)	72,52	25,03	2,45
$[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6][\text{PtCl}_4]$ (общий)	56,13	33,42	10,45
$[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6][\text{PtCl}_4]$ (точка 2)	60,92	8,65	30,43
$[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6][\text{PtCl}_4]$ (точка 3)	68,56	20,36	11,07
$[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6][\text{PtCl}_4]$ (точка 4)	62,23	26,34	11,43
$[\text{Cr}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}][\text{PtCl}_4]$ (общий)	66,31	17,72	15,96
$[\text{Cr}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}][\text{PtCl}_4]$ (частица)	87,60	7,30	5,10

Сопоставляя данные СЭМ и EDX-анализа (таблица 1), можно предположить, что образование частиц платины и кобальта протекает одновременно, как следствие, основное количество благородного металла заключено внутри матричной структуры оксида кобальта. На подобное распределение частиц указывают также карты распределения элементов по поверхности в сопоставлении с электронным изображением.

По результатам ИСП-ОЭС исходных растворов комплексов, фильтратов после проведения реакции в среде СБВ и продукта превращения установлено, что от 88 до 99% исходных платины и кобальта содержатся в твердой фазе.

В разделе 3.2 представлены результаты исследования продуктов превращения двойного комплекса $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6][\text{PtCl}_4]$ и двух аммиакатов $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_2$ и $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4]\text{Cl}_2$.

Из ДКС $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6][\text{PtCl}_4]$ в среде СБВ образуется высокодисперсный черный порошок, на электронном изображении (рисунок 2) которого можно видеть частицы относительно крупного размера. При большем увеличении наблюдаются сферические частицы, состоящие из металлической платины (состав частицы подтверждает EDX-анализ, таблица 1), равномерно распределенные по поверхности пористой структуры, сформированной из оксидных фаз никеля (по результатам EDX-анализа, таблица 1).

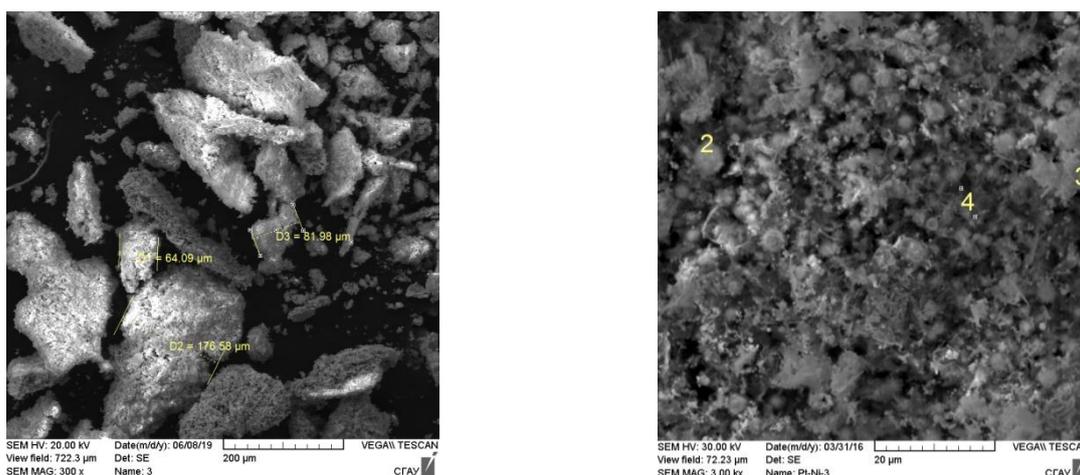


Рисунок 2 – Электронные изображения частиц, полученных из $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6][\text{PtCl}_4]$ в среде СБВ

Обработка среднего по поверхности EDX-спектра (таблица 1) показывает, что атомное количество никеля в поверхностном слое превышает количество платины более чем в три раза. В исходном комплексе металлы содержались в эквимольных количествах.

Данные РФА показывают наличие в продукте реакции фаз гидроксида никеля и металлической платины.

Превращение металлов из двух аммиакатов протекает полностью, если в исходных навесках платина и никель взяты в эквимольных количествах, однако при увеличении навески комплекса никеля в два или три раза выход металлической платины снижается в 5 раз, и продукт приобретает характерный для гидроксида никеля зеленый цвет.

В разделе 3.3 представлены результаты исследования продукта превращения $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}][\text{PtCl}_4]$. Аналогично комплексам, описанным выше, он представляет собой мелкий черный порошок (рисунок 3), состоящий из пористой матричной структуры, светлые сферические участки на изображении, предположительно являются металлической платиной. Среднее по поверхности атомное содержание хрома и платины приблизительно 1:1, что соответствует стехиометрическому составу исходного комплекса (таблица 1).

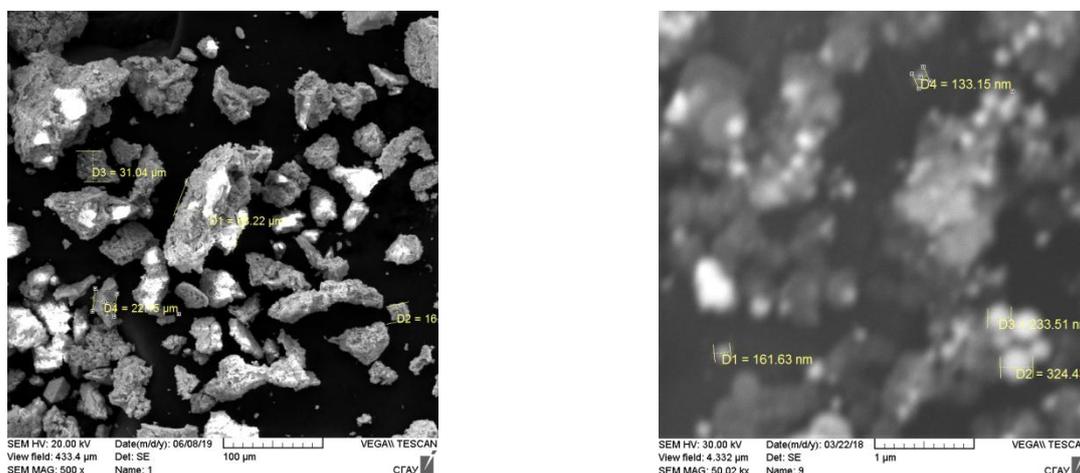


Рисунок 3 – Электронные изображения частиц, полученных из $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}][\text{PtCl}_4]$ в среде СБВ

По результатам РФА продукт превращения ДКС платины и хрома включает кристаллические фазы металлической платины и интерметаллида состава CrPt_3 . Большое содержание кислорода в EDX-спектрах (таблица 1) позволяет предположить, что хром в составе порошка образует оксидные формы, например, гидратированного оксида хрома CrOON . Отсутствие на рентгенограммах линий кристаллической фазы оксидов хрома можно объяснить их аморфным состоянием.

В таблице 2 представлены результаты определения состава твердых продуктов превращения двойных комплексов. В ходе пробоподготовки порошки прокаливали до постоянной массы при температуре 800°C , затем растворяли в смеси кислот, растворы анализировали методом ИСП-ОЭС.

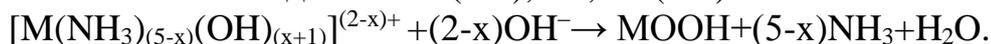
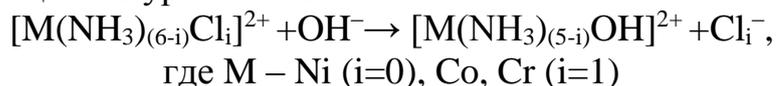
Таблица 2 – Состав продуктов по результатам ИСП-ОЭС

Комплекс	Масса продукта, мг	Оксид	Масса по результатам анализа, мг			
			Pt	Co/Ni/Cr	Оксид (расчет)	Общая
$[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}][\text{PtCl}_4]$	2,4	Co_3O_4	2,1	0,39	0,54	2,64
$[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6][\text{PtCl}_4]$	5,8	NiO	4,6	1,01	1,3	5,9
$[\text{Cr}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}][\text{PtCl}_4]$	1,3	Cr_2O_3	0,14	0,08	0,12	0,26

Мольные количества платины и 3d-металла в продукте превращения ДКС близко к стехиометрии комплекса. Как было показано в таблице 1 по результатам 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.

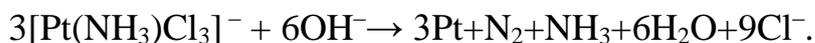
В разделе 3.4 представлен механизм формирования в субкритической воде дисперсных фаз из двойных комплексов платины и переходного металла, согласно которому в первую очередь подвергается превращению катионная часть двойного комплекса, причем первой стадией, вероятно, является гидролиз, протекающий по уравнению:



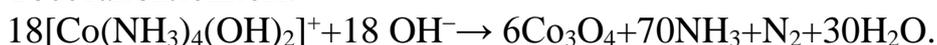
Далее протекают процессы лигандного обмена:



И восстановление:



Превращение комплексного катиона кобальта сопровождается также его частичным восстановлением:



Восстановителем для Pt (II) является внутрисферный аммиак. Исходя из значений окислительно-восстановительных потенциалов, восстановление платины из $[Pt(NH_3)Cl_3]^-$ ($E^0 = 0,61V$) должно протекать легче, чем из $[Pt(NH_3)_4]^{2+}$ ($E^0 = 0,25V$).

Выводы по главе 3: результаты физико-химических исследований продуктов превращений комплексных соединений платины и одного из переходных металлов в субкритической воде (190°C; 1,25МПа) показали, что твердые фазы состоят из оксидных форм переходного металла и осажденных на них сферических частиц металлической платины. Важно, что в среде СБВ комплексы подвергаются практически полному превращению. Данные подтверждают возможность применения комплексных соединений, в частности двойных, в качестве соединений предшественников для получения функциональных материалов.

В главе 4 обсуждаются каталитические свойства продуктов превращения двойных комплексов платины и переходных металлов (Pt/Ni(OH)₂, Pt/Co₃O₄ и Pt/CrOOH), нанесенных на металлические носители.

В разделе 4.1 приведены результаты каталитических испытаний в реакции полного окисления пропана и их анализ.

В среде субкритической воды формирующиеся из комплексных соединений дисперсные фазы Pt/Ni(OH)₂, Pt/Co₃O₄ или Pt/CrOOH осаждаются на металлические носители в виде отдельных частиц или островковых покрытий. Результаты каталитических испытаний нанесенных на разные металлические носители композиций Pt/оксид 3d-металла в реакции окисления пропана сведены в таблицы 5 и 6.

Таблица 3 – Результаты каталитических испытаний образцов на блочном материале «металлорезина» из нихрома (МР_{нх})

Катализатор	Степень превращения пропана, % при температуре °С					
	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

Таблица 4 – Результаты каталитических испытаний образцов на стружке из нержавеющей стали (СТР_{нс})

Катализатор	Степень превращения пропана, % при температуре °С					
	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 (ДКС)	3,14	8,20	52,29	88,49	94,85	99,97
Pt/Co ₃ O ₄ (А)	1,43	22,54	79,01	92,99	95,56	96,19
Pt/CrOOH	0,83	9,54	62,65	92,32	97,82	99,99

Результаты каталитических испытаний показали, что в реакции полного окисления пропана на дисперсных фазах, нанесенных на «металлорезину» из нихрома, температура начала работы катализаторов одинакова и равна 200°С. При 350°С на платина-кобальтовом и платина-хромовом катализаторе наблюдается практически полная конверсия пропана. Низкие степени превращения наблюдались на платина-никелевом образце.

Аналогичные данные получены для катализаторов на носителе из нержавеющей стали: практически полная конверсия при 400°С для комбинаций с кобальтом и хромом, и низкая активность на платина-никелевом катализаторе.

Оценивая влияние носителя на свойства образцов установлено, что для платина-никелевого катализатора, более активным является катализатор на МР_{нх}. Вероятнее всего это связано с родством каталитической фазы и носителя, тем самым носитель, усиливает каталитические свойства системы в целом. Для Pt/Co₃O₄ отмечено, что на активность не оказывает влияние ни форма, ни состав металлического носителя. В случае Pt/CrOOH каталитических фаз при 300°С активность на 20% ниже на носителе из нихрома, но при 350°С выше. Можно сделать вывод, что при более низких температурах перспективнее использовать в качестве носителя стружку.

Установлено также, что первоначальная активность Pt/Co₃O₄, полученных из [Co(NH₃)₅Cl]Cl₂ и [Pt(NH₃)₄]Cl₂ (А) при температурах 250-300°С выше, чем синтезированного из двойного комплекса (ДКС), разница составляет 10-12%.

Результаты испытаний на стабильность, позволили установить, что в случае с дисперсными фазами Pt/Co₃O₄ из ДКС, по истечении 5 циклов наблюдалось увеличение активности на 20-30%. Предположительно, это связано с изменением геометрии каталитического центра и его раскрытием.

Для первоначально активного образца Pt/Co₃O₄, полученного из аммиачных комплексов платины и кобальта, наблюдалось снижение

активности на 20-60% при температуре от 200 до 400 °С. Причем при более низких температурах падение активности значительнее. Данный факт можно объяснить слабой адгезией каталитических фаз, сформированных из двух аммиакатов, к поверхности носителя и их осыпанием в процессе работы катализатора. По данным результатов циклических испытаний можно сделать вывод, что двойной комплекс предпочтителен в качестве соединения предшественника.

Для образцов Pt/CrOОН активность снижается от цикла к циклу вне зависимости от носителя. Платина-никелевая фаза, несмотря на низкую активность, в течение 5 циклов показала стабильную работу.

В разделе 4.2 представлены результаты исследования кинетики реакции полного окисления н-гексана в условиях псевдопервого порядка по кислороду на многокомпонентных Pt/CrOОН/MP_{нс}, Pt/Ni(OH)₂/MP_{нх} и Pt/Co₃O₄/MP_{нх}.

Для всех образцов, были получены линейные зависимости в координатах уравнения первого порядка, что доказывает первый порядок реакции по н-гексану.

Рассчитанные кинетические параметры для реакции полного окисления н-гексана показали, что на многофазных катализаторах наблюдаются более высокие значения энергии активации $E_{\text{акт}}$ (в кДж/моль): 77,5 (Pt/CrOОН/MP_{нс}), 54,1 (Pt/Ni(OH)₂/MP_{нх}), 74,8 (Pt/Co₃O₄/MP_{нх}), чем на монометаллическом платиновом катализаторе, полученном в аналогичных условиях (32 кДж/моль). Однако увеличение предэкспоненциального множителя $\lg A$: 7,3 (Pt/CrOОН/MP_{нс}), 5,3 (Pt/Ni(OH)₂/MP_{нх}), 7,5 (Pt/Co₃O₄/MP_{нх}), 3,9 (Pt/MP_{нс}), компенсирует, в определенной степени, повышение потенциального барьера. Полученные данные говорят о том, что геометрия каталитического центра на исследованных многокомпонентных 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 субкритических условиях.

Выводы по главе 4: 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 3d-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 (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 3d-металла, показали, что платина восстанавливается частично, тогда, как переходные металлы полностью переходят в гидратированные оксиды.

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

4) Совокупность проведенных экспериментов по превращению комплексных соединений платины и 3d-металла в субкритической воде в присутствии металлического носителя, показали, что частицы осаждаются преимущественно на поверхность 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;
- катализатор $\text{Pt}/\text{Co}_3\text{O}_4$ из двойного комплекса, в отличие от полученного из аммиакатов, остается стабильным и в течение 5 циклов испытаний наблюдается увеличение активности, что может говорить об изменении состояния каталитических центров;
- 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 свидетельствовать о нанодисперсности платины.

Таким образом, исследованные в работе двойные комплексные соединения платины и одного из 3d-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.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ ДИССЕРТАЦИИ ОТРАЖЕНО В ПУБЛИКАЦИЯХ

Статьи в рецензируемых научных журналах, перечень которых установлен Министерством науки и высшего образования Российской Федерации:

1. Тупикова Е.Н., Платонов И.А., Хабарова Д.С. Гидротермальный синтез платина-хромовых катализаторов окисления на металлических носителях / Е.Н. Тупикова, И.А. Платонов, Д.С. Хабарова // Кинетика и катализ. – 2019. – Т. 60, №3. – С. 388-393, 0,3/0,1 п/л.

2. Тупикова Е.Н., Платонов И.А., Бондарева О.С., Хабарова Д.С. 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. Тупикова, И.А. Платонов, О.С. Бондарева, Д.С. Хабарова // Кинетика и катализ. – 2021. – Т. 62, №6. – С. 803-810, 0,5/0,1 п/л.

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

3. Tupikova E.N., Platonov I.A., Khabarova D.S. Nano Catalysts Obtained from Platinum and Cobalt or Nickel Binary Complexes (Нанокатализаторы, полученные из двойных комплексов платины и кобальта или никеля) / E.N. Tupikova, I.A. Platonov, D.S. Khabarova // AIP Conference Proceedings 1989. – 2018.- p. 030017, 0,12 п/л, doi 10.1063/1.5047735.

В научных рецензируемых изданиях и сборниках трудов:

4. Хабарова Д.С., Тупикова Е.Н. Синтез и гидротермальные превращения двойного комплекса аммиаката кобальта (III) и хлороплатината (II) / Д.С. Хабарова, Е.Н. Тупикова // 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.

5. Хабарова Д.С., Тупикова Е.Н. Катализаторы на металлических носителях для реакции дожиг 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.

6. Хабарова Д.С., Тупикова Е.Н. 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. 0,06 п/л.— 1

электрон. опт. диск (DVD-ROM)

7. Хабарова Д.С., Тупикова Е.Н. Исследование каталитических свойств продукта автоклавного термоллиза тетрахлоороплатината (II) гексамминникеля (II) / Д.С. Хабарова, Е.Н. Тупикова // Сборник тезисов докладов конгресса молодых ученых. Электронное издание. – СПб: Университет ИТМО, 2016. 0,06 п/л. – 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)

8. Хабарова Д.С., Тупикова Е.Н. 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 международным участием. – Чебоксары: Изд-во Чувашского университета, 2016. – С. 22-23.

9. Хабарова Д.С., Тупикова Е.Н. 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.

10. Хабарова Д.С., Тупикова Е.Н. 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. – 0,06 п/л. – 1 опт. эл. диск CD-R.

11. Тупикова Е.Н., Хабарова Д.С. 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 Ивановский государственный химико-технологический университет. Иваново, 2017. – С. 353.

12. Хабарова Д.С., Тупикова Е.Н. 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.

13. Хабарова Д.С., Тупикова Е.Н. 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.

14. Khabarova D.S., Tupikova E.N. Hydrothermal synthesis of platinum and chrome oxidation catalysts on metallic support (Гидротермальный синтез платиновых и хромовых катализаторов окисления на металлическом носителе) /

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. – p. 54. – 1 electronic optical disc(CD-R).

15. Тупикова Е.Н., Хабарова Д.С. 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 Ивановский государственный химико-технологический университет. Иваново, 2018. Т. 2. – с. 284-285.

16. Хабарова Д.С., Тупикова Е.Н. 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. – ФГБОУ ВО «Кузбасский государственный технический университет. им. Т.Ф. Горбачева», Кемерово, 2018. – С. 153.1-153.5.

17. Хабарова Д.С., Тупикова Е.Н. 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.

18. 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.

19. Khabarova D.S., Tupikova E.N. New Multicomponent catalysis of organic compounds combustion in exhaust gases (Новый многокомпонентный катализ горения органических соединений в выхлопных газах) / D.S. Khabarova, E.N. Tupikova // XXI Mendeleev Congress on General and Applied Chemistry. Book 2b: Abstracts. – Saint Petersburg, 2019 г. – P. 190.

20. Хабарова Д.С., Тупикова Е.Н., Платонов И.А. 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.

21. Khabarova D.S., Tupikova E.N., Platonov I.A. Research of Morphology and Phase Composition of Autoclave Thermolysis Products of Chloropentaamminecobalt (III) Tetrachloroplatinate (II) (Исследование морфологии и фазового состава продуктов автоклавного термолиза тетрахлорплатината (II) хлорпентаамминкобальта (III)) / 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.

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

23. Хабарова Д.С., Тупикова Е.Н., Платонов И.А. 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.

24. 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 государственный химико-технологический университет», 2022. — С. 176.

25. 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.

26. Хабарова Д.С., Тупикова Е.Н., Платонов И.А., Морозов Р.А., Аратов В.О., Копенкина А.Д. 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.

27. Khabarova D.S., Tupikova E.N., Platonov I.A. Catalytic properties of the product of autoclave thermolysis of a platinum and non-ferrous metal ammoniates mixture (Каталитические свойства продукта автоклавного термолиза смеси аммиаков платины и цветных металлов) / 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.

28. 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, Изд-во Томского политехнического университета 2023. — С. 180-181.

29. Хабарова Д.С., Тупикова Е.Н., Платонов И.А. 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: Изд-во Тверского государственного технического университета, 2023. – с. 257.