

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ ДИССЕРТАЦИОННОГО СОВЕТА

РХТУ.2.6.06 РХТУ им. Д.И. Менделеева  
по диссертации на соискание ученой степени кандидата наук

аттестационное дело № 18/24  
решение диссертационного совета  
от 19 декабря 2024 г. № 4

О присуждении ученой степени кандидата химических наук Симакиной Екатерины Александровны, представившей диссертационную работу на тему «Церийсодержащие твердые растворы для экологического катализа» по научной специальности 2.6.7. Технология неорганических веществ (химические науки).

Принята к защите 13 ноября 2024 г., протокол № 3 диссертационным советом РХТУ.2.6.06. Состав диссертационного совета утвержден в количестве 18 человек приказами и.о. ректора РХТУ им. Д.И. Менделеева № 269 А от «08» июля 2022 г., № 435 А от «20» октября 2022 г., № 523 А от «28» ноября 2022 г.

Соискатель Симакина Екатерина Александровна 1995 года рождения, в 2018 году окончила магистратуру федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева» диплом серия 107718 номер 0949922.

В 2022 году окончила аспирантуру федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева» диплом серия 107731 номер 0515762.

Соискатель работает младшим научным сотрудником Технологического отдела в ФГБОУ ВО «Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева», старшим научным сотрудником отдела химии и технологии синтетических лекарственных средств и аналитического контроля АО «Всесоюзный научный центр по безопасности биологически активных веществ».

Диссертация выполнена на кафедре технологии неорганических веществ и электрохимических процессов федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева».

Научный руководитель доктор химических наук, доцент Либерман Елена Юрьевна, профессор кафедры технологии неорганических веществ и электрохимических процессов РХТУ им. Д.И. Менделеева.

Официальные оппоненты:

доктор технических наук, доцент Баян Екатерина Михайловна, доцент кафедры общей и неорганической химии химического факультета ФГАОУ ВО «Южный федеральный университет».

кандидат химических наук Грабченко Мария Владимировна, доцент кафедры физической и коллоидной химии Национального исследовательского Томского государственного университета.

Ведущая организация: федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Ивановский государственный химико-технологический университет».

Основные положения и выводы диссертационного исследования в полной мере изложены в 20 научных работах, опубликованных соискателем, в том числе в 7 публикациях в изданиях, индексируемых в международных базах данных.

1. Liberman, E. Yu. Thermal stability and catalytic activity of highly dispersed materials  $MnO_x - CeO_2$  and  $MnO_x - ZrO_2 - CeO_2$  in the oxidation of carbon monoxide / E. Yu. Liberman, B. S. Kleusov, A. V. Naumkin, I. V. Zagaynov, T. V. Kon'kova, E. A. Simakina, A. O. Izotova // *Inorganic Materials: Applied Research*. – 2020. – № 9. – P. 75-87. DOI: 10.1134/S2075113321020325.

Статья посвящена синтезу и исследованию каталитических, морфологических и текстурных свойств катализаторов  $MnO_x-CeO_2$  и  $MnO_x-ZrO_2-CeO_2$  для реакции окисления монооксида углерода. Объем статьи 9 страниц.

2. Liberman, E. Yu. Synthesis and Activity of Nanodispersed  $SnO_2-CeO_2$  Catalyst in the Oxidation Reactions of Carbon Monoxide and Methane / E.Y. Liberman, E.A. Simakina, I.A. Moiseev, A.O. Izotova, T.V. Kon'kova, V.N. Grunsky // *Kinetics and Catalysis*. – 2021. – V. 62. – № 1. – P. 155-159. DOI: 10.1134/S0023158420060051.

Статья посвящена синтезу и исследованию каталитических, морфологических и текстурных свойств высокодисперсных катализаторов  $SnO_2-CeO_2$  для процессов окисления CO и  $CH_4$ . Объем статьи 5 страниц.

3. Liberman, E.Y. Catalytic activity of highly dispersed  $M_2O_3-Bi_2O_3-ZrO_2-CeO_2$  solid solutions (M = Nd, Sm, Gd) in the reaction of carbon monoxide oxidation / E.Y. Liberman, E.S. Pod'elnikova, E.A. Simakina, T.V. Konkova, B.S. Kleusov // *Russian Journal of Applied Chemistry*. – 2019. – V. 92. – № 5. – P. 655-660. DOI: <https://doi.org/10.1134/S1070427219050112>.

Статья посвящена синтезу высокодисперсных твердых растворов  $M_2O_3-Bi_2O_3-ZrO_2-CeO_2$ , где M - Nd, Sm, Gd методом соосаждения с последующей термообработкой. Проведены исследования элементного и фазового составов, текстурных характеристик, дисперсности и морфологии. Показано влияние природы допирующих ионов ( $Bi^{3+}$ ,  $Nd^{3+}$ ,  $Sm^{3+}$ ,  $Gd^{3+}$ ) на каталитическую активность материалов в реакции окисления CO. Объем статьи 6 страниц.

4. Liberman, E.Y. Formation Particulars and Thermal Stability of Nanodisperse Systems  $MnO_x-CeO_2$  / E.Y. Liberman, A.I. Mikhailichenko, M.V. Tsodikov, T.V. Kon'kova, E.A. Simakina, A.N. Morozov, V.A. Kolesnikov // *Glass and Ceramics*. – 2017. – V. 74. – P. 5-6. DOI: <https://doi.org/10.1007/s10717-017-9964-6>.

Статья посвящена исследованию особенности формирования и термической устойчивости нанодисперсных систем  $MnO_x-CeO_2$ . Состав, структуру, зарядовое состояние и пористость полученных систем исследовали с помощью методов РФА, РФЭС, ПЭМВР, РФЛА, низкотемпературной адсорбции азота. Объем статьи 4 страницы.

5. Ali, I. Preparation and characterization of  $SnO_2-CeO_2$  nanocomposites: Sorption, modeling and kinetics for azorubine dye removal in water / I. Ali, T. Kon'kova, E. Liberman, E. Simakina, T.S. Alomar, M. Ataul Islam // *Journal of Molecular Liquids*. – 2022. – V. 346. – P. 117119. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2021.117119>.

Статья посвящена разработке и характеристике нанокompозитных материалов  $SnO_2-CeO_2$ , полученных методом соосаждения с последующей термообработкой. изучены свойства этих материалов и их применение для удаления красителя азорубина из воды. Важным преимуществом разработанного адсорбента является возможность его регенерации путем каталитического окислительного разрушения азорубина перекисью водорода, что делает процесс экономичным и экологичным. Объем статьи 10 страниц.

6. Liberman, E.Yu. Catalytic Activity of Highly Dispersed Systems  $PdO/Mn_{0.20}Ce_{0.80}O_{2-\delta}$  and  $PdO/M_{0.05}Mn_{0.15}Ce_{0.80}O_{2-\delta}$ , where M = Cu, Bi, in Complete Oxidation of Methane / E. Yu. Liberman, B. S. Kleusov, E. A. Simakina, T.V. Kon'kova, V.N. Grunskii, A.D. Stoyanova, A.V. Denisenko // *Russian Journal of Applied Chemistry*. – 2023. – V. 96. – № 2. – P. 156-161. DOI: <https://doi.org/10.1134/S1070427223020053>.

Статья посвящена синтезу высокодисперсных твердых растворов  $Mn_{0.20}Ce_{0.80}O_{2-\delta}$  и  $M_{0.05}Mn_{0.15}Ce_{0.80}O_{2-\delta}$ , где M - Cu, Bi, методом соосаждения с последующей термообработкой. Синтезированные композиции демонстрируют высокую активность в реакции полного окисления метана. Показана перспективность применения синтезированных твердых растворов в качестве носителя палладия. Объем статьи 6 страниц.

7. Simakina, E.A. Synthesis and Catalytic Activity of Highly Dispersed Solid Solutions  $Ce_{0.9}Sn_{0.1}O_2$  and  $Ce_{0.8}Sn_{0.1}Zr_{0.1}O_2$  in CO Oxidation / E. A. Simakina, E. Yu. Liberman, B. S. Kleusov, T.V. Kon'kova, V.N. Grunskii, A.N. Morozov, A.V. Denisenko // *Inorganic Materials: Applied Research*. – 2023. – Vol. 14. – № 5-6. – P. 1435-1440. DOI: <https://doi.org/10.1134/S2075113323050453>.

Статья посвящена синтезу флюоритоподобных твердых растворов  $\text{Ce}_{0,9}\text{Sn}_{0,1}\text{O}_2$  и  $\text{Ce}_{0,8}\text{Sn}_{0,1}\text{Zr}_{0,1}\text{O}_2$  методом соосаждения. Показано, что образование твердых растворов происходит уже при температуре прокаливания 550 °С. При этом формируются частицы пластинчатой формы, размер которых по данным СЭМ составляет 4 мкм. Объем статьи 6 страниц.

Результаты работы апробированы на 13 международных и всероссийских научных конференциях.

Также получен патент на изобретение: Пат. 2688945 Российская Федерация, МПК В01J 37/03(2006.01), В01J 37/08(2006.01), В01J 23/10(2006.01), В01J 23/14. Способ получения высокодисперсного каталитически активного материала для очистки газовых выбросов от монооксида углерода: № 2019100596; заявл. 14.01.2019; опубл. 23.05.2019 / Либерман Е.Ю., Конькова Т.В., Малышева Т.Н., Симакина Е.А.; заявитель и патентообладатель ФГБОУ ВО «Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева». - № RU 2688945 С1; заявл. 14.01.2019; опубл. 23.05.2019, Бюл. № 15. – 6 с.

Все работы опубликованы в соавторстве. Личный вклад автора составляет 50-80%, заключается в непосредственном участии в планировании работ, проведении экспериментов, анализе, обсуждении и обобщении полученных результатов, подготовке работ к публикации.

На диссертацию и автореферат поступили отзывы:

1. Отзыв на диссертацию **ведущей организации федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Ивановский государственный химико-технологический университет»** (протокол № 3 от 19.11.2024 г.). Отзыв подготовлен доктором технических наук, доцентом, профессором кафедры технологии неорганических веществ Гординой Натальей Евгеньевной. Диссертационная работа, ее автореферат рассмотрены и одобрены на заседании кафедры технологии неорганических веществ, основные направления научно-исследовательской деятельности которой соответствует тематике диссертации. В отзыве отражены актуальность темы, сформулированные и решенные задачи, научная новизна, практическая значимость и выводы работы.

Замечания по работе:

1. Для всех исследованных композиций используется термин твёрдые растворы. Действительно ли всегда образовывались именно растворы? Происходило ли образование растворов во всей фазе образца или только на поверхности?
2. Образование каких типов твёрдых растворов предполагается?
3. В работе изучались области формирования твёрдых растворов. Что при этом являлось количественным критерием, чтобы определить, когда композиция ещё не является раствором и когда она им уже стала?
4. При получении оксида церия, после осаждения его прокаливали два часа при 550 °С. С какой целью была выбрана такая высокая температура, ведь все использованные осадители разлагаются при гораздо более низких температурах?
5. Согласно таблицам 1 и 2 могут получаться образцы, содержащие поры только одного диаметра. Каким образом это подтверждалось?

Отзыв положительный. Диссертация Симакиной Е.А. «Церийсодержащие твердые растворы для экологического катализа» является законченной научно-квалификационной работой, а ее автор – Симакина Екатерина Александровна – заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 2.6.7 Технология неорганических веществ.

2. Отзыв на диссертацию официального оппонента доктора технических наук, доцента, доцента кафедры общей и неорганической химии химического факультета ФГАОУ ВО «Южный федеральный университет» **Баян Екатерины Михайловны**. В отзыве отражены актуальность темы, научная новизна, достоверность и надежность полученных данных, результаты оценки содержания работы.

Замечания по работе:

1. С. 51, 52. «Осадок ... прокаливали в муфельной печи в атмосфере воздуха при температуре 550 °С в течение 2 часов». На основании каких исследований выбрана температура прокаливания?
2. Контролировали ли полностью осаждения гидроксидов при получении многокомпонентных церийсодержащих твердых растворов (стр. 54)? Каким методом?
3. Определяли ли количественный состав полученных многокомпонентных твердых растворов? В главе 2 (стр. 57) указано, что «Элементный состав синтезированных катализаторов (масс. %) определяли методом рентгенофлуоресцентного анализа». Однако далее данные РФА в главе 3 и далее не представлены.
4. Интересно, что влияние метода синтеза (прямое или обратное осаждение) не однозначно сказывается на характеристиках материалов. Так, общий объем пор  $\text{CeO}_2$ , синтезированного обратным осаждением, больше, чем у материала, полученного прямым осаждением. В случае синтеза  $\text{PdO}_x/\text{CeO}_2$  обратная закономерность. Как автор это объясняет?
5. Стр. 83. В работе указано, что «Для катализатора  $\text{CeO}_{2\text{нав}}$ , ... характерна высокая стабильность. Активность образца не претерпевает изменений в течение 10 циклов работы». Это является хорошей характеристикой для катализатора. Было ли проведено аналогичное исследование для других материалов?
6. Было бы более наглядно, если бы автор привел сравнение синтезированных материалов с работами других исследователей по результатам каталитической активности, а также общее сравнение всех синтезированных материалов в данной работе.
7. Автору работы рекомендуется более тщательно относиться к форме записи соединений. Например, « $\text{NH}_4\text{OH}$ » правильнее было бы записать как « $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ », для катализатора « $\text{PdO}_x/\text{CeO}_2$ » методом РФЭС доказано существование  $\text{Ce}^{+3}/\text{Ce}^{+4}$ , поэтому лучше было бы писать « $\text{PdO}_x/\text{CeO}_{2-\delta}$ », по аналогии с записью, которую автор использует для многокомпонентных систем.
8. Диссертация и автореферат изложены на русском языке последовательно и грамотно. Результаты и выводы работы логически выстроены. Однако в тексте встречаются технические ошибки, опечатки или несогласованные предложения. Например,
  - стр. 8: «Достоверность результатов представленных результатов...»;
  - стр. 36: в предложении «Гидротермальный синтез – получение кристаллических неорганических веществ, том числе перекристаллизация или выращивание монокристаллов в закрытой системе при высокой температуре и давлении», видимо, пропущен предлог «в»;
  - стр. 52: в предложении «Для приготовления исходных растворов использовали  $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Mn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{V}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  в качестве источника соответствующих элементов», видимо, должно быть «...в качестве источника соответствующих атомов элементов»;
  - стр. 71: «количество ионов  $\text{Ce}^{+3}$ ». Заряд указывается как « $\text{Ce}^{3+}$ ».
  - стр. 100, рис. 4.7: « $\text{CuO}_2$ » - это какое соединение? Почему автор его искала на РФА?

Отзыв по работе положительный. По представленным результатам и выводам, научной новизне, теоретической и практической значимости диссертационная работа «Церийсодержащие твердые растворы для экологического катализа» соответствует требованиям, установленным Положением о порядке присуждения ученых степеней в РХТУ им. Д.И. Менделеева, утвержденного приказом ректора № 103ОД от 14 сентября 2023 г., предъявляемым к диссертационным работам на соискание ученой степени кандидата наук, а ее автор – Симакина Екатерина Александровна – заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 2.6.7 Технология неорганических веществ.

3. Отзыв на диссертацию официального оппонента кандидата химических наук, доцента кафедры физической и коллоидной химии Национального исследовательского Томского государственного университета **Грабченко Марии Владимировны**. В отзыве отражены актуальность темы, научная новизна, практическая значимость, достоверность полученных данных.

Отмечая в целом большой экспериментальный уровень работы, сделаны следующие замечания:

1. Некоторые зависимости автор констатирует как факт без приведения доказательной базы. Так, объяснение каталитической активности всех синтезированных материалов диссертант связывает с большим количеством  $\text{Ce}^{3+}$  и анионных вакансий. Однако, исследование концентрации  $\text{Ce}^{3+}$  приведено лишь для  $\text{CeO}_2$ , полученных с использованием различных осадителей и  $\text{PdO}_x/\text{CeO}_2$  (глава 3) и отсутствует для смешанных оксидов различной природы. Если говорить о присутствии вакансий следует привлечь также метод КР.

2. Возникают вопросы к интерпретации результатов некоторых физико-химических методов.

- Низкотемпературная сорбция азота. В распределении пор по размерам необходимо уточнять какую ветвь изотермы Вы используете. Исходя из Ваших зависимостей, это десорбционная ветвь. При приведении распределения ( $dV/dD$  по  $D$ ) по десорбционной ветви практически всегда возникает вылетающая (артефактная) точка на 2,7 нм, которая связана с блокировкой устьев пор (ступенька на десорбционной ветви изотермы). В связи с чем в некоторых случаях лучше приводить распределение по адсорбционной ветви или данную точку удалять.

- Дифракция медленных электронов. Стр. 67: «Стоит отметить, что картина имеет круговую симметрию, что говорит о наличии материала высокой степени симметрии, то есть кубической структурой диоксида церия флюоритового типа». Каким образом наличие концентрических колец на микродифракции связано с высокой степенью симметрии кристалла, тем более с кубической структурой? Наличие концентрических колец говорит о поликристалличности образца. ДМЭ-метод исследования поверхности (1-3 атомных слоя), с какой целью данный метод выбран для исследования твердых растворов оксидов? Почему не сделать РФА, который является объемным методом и более информативен в данном случае?

- Рентгенофазовый анализ (РФА). Стр. 92: «Сопоставительный анализ дифрактограмм (Рисунок 4.3) позволяет констатировать, что образование монофазного продукта – флюоритоподобного твердого раствора наблюдается при содержании Mn ~ 20 мол. %». Что такое сопоставительный анализ? Как на его основании вы сделали такой вывод о содержании Mn? Откуда появились 2 твердых раствора ( $\text{Ce}_{0,9}\text{Mn}_{0,1}\text{O}_x$  и  $\text{Ce}_{0,8}\text{Mn}_{0,2}\text{O}_x$ ) при синтезе бикомпонентной системы  $\text{CeO}_2\text{-MnO}_x$  с соотношением Mn:Ce = 1:1? Состав твердых растворов определяется на основании эмпирических правил изоморфизма (правила Петгерса, Вегарда, Гольшмидта). По правилу Вегарда с полученными Вами значениями параметров решетки (таблица 4.2) рассчитанный состав твердых растворов должен составлять:  $\text{Ce}_{0,97}\text{Mn}_{0,025}\text{O}_x$  и  $\text{Ce}_{0,98}\text{Mn}_{0,012}\text{O}_x$ , а не  $\text{Ce}_{0,9}\text{Mn}_{0,1}\text{O}_x$  и  $\text{Ce}_{0,8}\text{Mn}_{0,2}\text{O}_x$ . Что свидетельствует об очень ограниченной растворимости марганца в структуре диоксида церия, остальной марганец, очевидно, сегрегирован на поверхности в виде оксидов.

Для исследования содержания фаз (таблица 4.1) какой метод используется: качественный или полнопрофильный анализ? Как проводилось моделирование, какие были оценочные величины R-факторов ( $R_{wp}$ )?

3. Глава 3.2. В тексте говорится о каталитических свойствах и стабильности оксидов  $\text{CeO}_2$ . Однако, убедиться в этом, ввиду отсутствия каталитических данных, не представляется возможным.

4. С какой целью производится сравнение каталитических свойств палладиевого катализатора, нанесенного на  $\text{CeO}_2$  и смешанные оксидные материалы с  $\text{Pd}/\text{Al}_2\text{O}_3$ . Почему не сравнивается с аналогом схожим по природе, например,  $\text{Pd}/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{CeZrO}_x$ , носитель которого обладает собственной активностью, как и  $\text{CeO}_2$ , а катализатор также является промышленным (коммерческий трехмаршрутный катализатор)?

5. Стр 71: «Однако несмотря на одинаковый химический состав и близкие значения величины удельной поверхности, диоксид церия, полученный методом прямого осаждения, проявляет более высокую активность как в окислении  $\text{CO}$ , так и  $\text{CH}_4$ ». Значения удельной поверхности ( $56 \text{ м}^2/\text{г}$  и  $72 \text{ м}^2/\text{г}$ ) и размер частиц (7 и 15 нм) не являются близкими. В связи с чем активность

может быть связана и с текстурными и морфологическими особенностями поверхности образцов.

6. В начале главы 5.1 автор подчеркивает, что на основании литературных данных область растворения олова в оксиде церия 15 мол%. В связи с чем было принято решение о выборе содержания Sn 30 мол%? В заключении, по результатам данного блока делается вывод о пределе растворимости Sn (не более 15 мол. %). Таким образом, в работе подтверждаются ранее полученные литературные данные о пределе существования твердого раствора  $CeSnO_x$ . Имело ли смысл исследование составов с большим содержанием Sn?

7. Чем обусловлено разное содержание Ni в нанесенных катализаторах (7-15 мас.%)? Корректно ли сравнивать влияние носителя ( $CeO_2$ ,  $Ce_{0,90}Sn_{0,10}O_2$ ,  $Ce_{0,80}Sn_{0,10}Zr_{0,10}O_2$ ) на каталитическую активность при такой существенной разнице содержания активного металла (в 2 раза)? (Стр. 132 «Применение в качестве носителей твердых растворов способствует увеличению каталитической активности»). Представляется целесообразным добавить 15%Ni/ $CeO_2$ , чтобы можно было сравнивать. Увеличение содержания активного металла – высокий каталитический отклик – общеизвестный факт.

После пропитки с последующим прокаливанием Вы получаете фазу металлического Ni, а не NiO (рис.5.14)? При фазовом анализе необходимо указывать номер соответствующих карточек.

8. Стр 134: «Выбор допантов обусловлен способностью этих металлов накапливать активные формы кислорода». Каким образом Nd, Sm, Gd накапливает кислород? Так все-таки, чем обусловлен выбор представленных допантов?

Отзыв положительный. Приведенные выше замечания не влияют на ее общую положительную оценку. Поставленная цель достигнута, а задачи исследования – выполнены. Диссертационная работа «Церийсодержащие твердые растворы для экологического катализа» соответствует требованиям, установленным Положением о порядке присуждения ученых степеней в федеральном государственном бюджетном образовательном учреждении высшего образования «Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева», утвержденного приказом ректора №103ОД от 14 сентября 2023 г., предъявляемым к диссертационным работам на соискание ученой степени кандидата наук, а ее автор – Симакина Екатерина Александровна – заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по научной специальности 2.6.7 Технология неорганических веществ.»

4. Отзыв на автореферат главного научного сотрудника ФГБУН Института физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН, доктора химических наук, профессора **Шилова Владимира Петровича**. В отзыве на автореферат отмечена актуальность работы и проблематика. Отмечено, что в работе предложены новые эффективные составы катализаторов, продемонстрировавшие высокую активность.

В качестве замечаний отмечено следующее:

1. На стр.7. делается вывод о морфологии частиц диоксида церия, полученных с применением различных осадителей: «Так, по данным СЭМ, агрегаты частиц диоксида церия, синтезированные с применением гидроксида аммония, обладают сфероподобной формой, в то время как для образцов, полученных с применением карбоната аммония и щавелевой кислоты, характерно образование материалов пластинчатой морфологии». Однако в автореферате не представлены данные микрофотографии СЭМ.

2. Возможно, было бы полезно рассмотреть более широкое использование синтезируемых материалов в промышленных масштабах.

Отзыв положительный. На основании автореферата, можно сделать вывод о том, что представленная диссертация соответствует требованиям, установленным Положением о порядке присуждения ученых степеней в РХТУ им. Д.И. Менделеева, предъявляемым к диссертационным работам на соискание ученой степени кандидата наук, а ее автор – Симакина Екатерина Александровна – заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по научной специальности 2.6.7. Технология неорганических веществ.

5. Отзыв на автореферат старшего научного сотрудника ООО «НИИ Транснефть», кандидата технических наук **Губанова Александра Алексеевича**. В отзыве на автореферат дана положительная оценка представленной работы. Отмечена актуальность направления, которому посвящена работа, особо выделено то, что в работе получен большой массив экспериментальных данных. Сделан вывод о том, что работа вносит значимый вклад в понимание корреляции между структурными характеристиками, методами синтеза и каталитическими свойствами церийсодержащих материалов.

В качестве вопросов и замечаний отмечено:

1. Какова природа корреляции между изменением ионного радиуса редкоземельного допанта и увеличением каталитической активности?
2. Какой основной фактор влияющий на каталитическую активность полученных материалов?

Отзыв положительный. Исходя из представленного автореферата, можно сделать вывод о том, что диссертация соответствует требованиям, предъявляемым к диссертационным работам на соискание ученой степени кандидата наук, а ее автор – Симакина Екатерина Александровна – заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 2.6.7. Технология неорганических веществ.

6. Отзыв на автореферат начальника лаборатории отделения «Техно-Луч» АО «НИИ НПО «ЛУЧ», кандидата технических наук **Туманова Владислава Викторовича**. В отзыве отмечена актуальность темы диссертации, которая заключается в необходимости разработки методов защиты окружающей среды. Указано, что в работе предложены способ и условия синтеза бикомпонентных и многокомпонентных твердых растворов на основе диоксида церия. И что результаты работы несут практическую ценность и для разработки катализаторов в процессах очистки газовых выбросов.

В качестве замечаний и вопросов выделено следующее:

1. Каким образом ввод циркония в состав церийсодержащих катализаторов влияет на их каталитическую активность?
2. Стр.12 таблица 8 в таблице указана аббревиатура ОКР, однако по тексту автореферата нет расшифровки данной аббревиатуры.

Отзыв положительный. На основании рассмотренного автореферата, можно сделать вывод о том, что представленная диссертация соответствует требованиям, установленным Положением о порядке присуждения ученых степеней РХТУ им. Д.И. Менделеева, утвержденного приказом ректора №103ОД от 14 сентября 2023 г., предъявляемым к диссертационным работам на соискание ученой степени кандидата наук, а ее автор – Симакина Екатерина Александровна – заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 2.6.7 Технология неорганических веществ.

7. Отзыв на автореферат главного технолога ООО «Глобал СО», кандидата химических наук **Чайки Михаила Юрьевича**. В отзыве отмечена актуальность диссертационного исследования, указана перспективность разработанных композиций для создания на их основе никельсодержащих катализаторов конверсии метана. Тем самым работа вносит вклад в создание новых эффективных катализаторов, путем определения влияния определенных составов материала на каталитическую активность в процессах окислительной деструкции поллютантов, что может быть использовано как базис для разработки промышленных образцов высокоэффективных катализаторов снижения загрязняющих выбросов и получения синтез-газа из метана.

В качестве замечаний и вопросов выделено следующее:

1. Какие области применения синтезированных материалов?
2. В автореферате указано, что в результате допирования диоксида церия марганцем сопровождается развитием пористой структуры. За счет чего происходит данное явление?

Отзыв положительный. На основании рассмотренного автореферата, можно сделать вывод о том, что представленная диссертация соответствует требованиям, установленным Положением о порядке присуждения ученых степеней РХТУ им. Д.И. Менделеева, утвержденного приказом ректора №103ОД от 14 сентября 2023 г., предъявляемым к

диссертационным работам на соискание ученой степени кандидата наук, а ее автор – Симакина Екатерина Александровна – заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 2.6.7 Технология неорганических веществ.

8. Отзыв на автореферат заместителя генерального директора по науке-научного руководителя ООО «Глобал СО», доктора технических наук, профессора **Десятова Андрея Викторовича**. В отзыве отмечено, что актуальность работы определяется необходимостью борьбы с загрязнением воздуха и улучшением качества жизни, через внедрение новых каталитических технологий на основе многокомпонентных систем, что делает их важным объектом современных научных исследований. Работа характеризуется высокой степенью научной новизны.

В качестве замечаний и вопросов можно отметить:

1. В тексте автореферата не указаны принципы и основания выбора допирующих ионов.
2. Отсутствует обсуждение возможности масштабирования процесса синтеза катализаторов для промышленного производства.

Представленные замечания носят рекомендательный характер и не влияют на положительную оценку работы, которая соответствует требованиям, предъявляемым к диссертационным работам на соискание ученой степени кандидата наук, а ее автор – Симакина Екатерина Александровна – заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 2.6.7 Технология неорганических веществ.

9. Отзыв на автореферат диссертации заведующей отделом химии и технологии синтетических лекарственных средств и аналитического контроля АО «Всесоюзный научный центр по безопасности биологически активных веществ», доктора химических наук, профессора **Скачиловой Софии Яковлевны**. В отзыве отмечена научная новизна, актуальность, а также практическая значимость тематики диссертации.

В качестве недостатков и вопросов к работе можно отметить:

1. В автореферате часто используется термин «флюоритоподобные твердые растворы», целесообразно было бы представить информацию, описывающую данную структуру, например, тип кристаллической решетки, координационные числа элементов, пространственная группа.
2. Проводилось ли исследование взаимодействия получаемых материалов с различными газовыми средами (не только с модельными), в том числе содержащими каталитические яды. Насколько устойчивы представленные материалы к данному роду воздействия?

Однако замечания не снижают ценности и качества представленной работы и не влияют на ее положительную оценку. Автор диссертации – Симакина Екатерина Александровна – заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 2.6.7 Технология неорганических веществ.

10. Отзыв на автореферат диссертации руководителя отдела информационных технологий АО «Всесоюзный научный центр по безопасности биологически активных веществ», кандидата химических наук **Назина Александра Владимировича**. В отзыве отмечена актуальность работы, научная новизна и практическая значимость диссертационного исследования.

Следует отметить в качестве вопросов и замечаний следующее:

1. Проводилось ли сравнение каталитических свойств материалов, полученных в данной работе, с аналогичными химическими составами промышленных катализаторов?
2. Применимы ли полученные материалы в процессах нефтяной промышленности?

Отзыв положительный. На основании рассмотренного автореферата, можно сделать вывод о том, что представленная диссертация соответствует требованиям, установленным Положением о порядке присуждения ученых степеней в федеральном государственном бюджетном образовательном учреждении высшего образования «Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева», утвержденного приказом ректора №103ОД от 14 сентября 2023 г., предъявляемым к диссертационным работам на соискание ученой степени кандидата наук, а ее автор – Симакина Екатерина Александровна –



заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 2.6.7 Технология неорганических веществ.

Выбор официальных оппонентов и ведущей организации основывается на компетентности оппонентов в соответствующей отрасли науки, наличия у них публикаций по научной специальности и тематике защищаемой диссертационной работы. В качестве ведущей организации выбрана организация, широко известная своими достижениями в соответствующей отрасли науки и способная определить научную и практическую ценность диссертации.

Диссертационный совет отмечает, что на основании выполненных соискателем исследований:

*разработаны* композиции на основе церийсодержащих твердых растворов для процессов экологического катализа, в частности реакций окисления CO и CH<sub>4</sub>, имеющих важное практическое значение для очистки промышленных газовых смесей и автомобильных выбросов.

Теоретическая значимость исследования обоснована тем, что:

*доказано* влияние химической предыстории диоксида церия, а именно – способа осаждения, природы осадителя (NH<sub>4</sub>OH, (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, H<sub>2</sub>C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>) на дисперсность, морфологию и текстурные характеристики, электронное состояние компонентов и каталитическую активность в реакции окисления CO и CH<sub>4</sub>; увеличение каталитической активности флюоритоподобных твердых растворов Ce<sub>0,80</sub>Mn<sub>0,20</sub>O<sub>2-δ</sub> и Ce<sub>0,80</sub>Mn<sub>0,15</sub>Cu<sub>0,05</sub>O<sub>2-δ</sub> в реакции полного окисления метана благодаря синергетическому эффекту редокс-переходов Ce<sup>+3</sup>/Ce<sup>+4</sup>, Mn<sup>+2</sup>/Mn<sup>+3</sup>/Mn<sup>+4</sup> и Cu<sup>+</sup>/Cu<sup>+2</sup>.

Применительно к проблематике диссертации результативно:

*изучено* влияние допирования диоксида церия ионами d- и f- элементов на физико-химические свойства и каталитическую активность синтезированных материалов в реакции окисления CO и CH<sub>4</sub>.

Значение полученных соискателем результатов исследования для практики подтверждается тем, что:

*проведено* уточнение области формирования бикомпонентных твердых растворов, Ce<sub>x</sub>Mn<sub>1-x</sub>O<sub>2-δ</sub> полученных разложением гидроксидов церия и марганца;

*предложен* состав высокоактивных каталитических систем PdO<sub>x</sub>/Ce<sub>0,80</sub>Mn<sub>0,20</sub>O<sub>2-δ</sub> и PdO<sub>x</sub>/Ce<sub>0,80</sub>Mn<sub>0,15</sub>Cu<sub>0,05</sub>O<sub>2-δ</sub> для реакции полного окисления CH<sub>4</sub>, активность которых превосходит активность образца сравнения PdO<sub>x</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

*разработан* способ синтеза флюоритоподобных твердых растворов Ce<sub>x</sub>Sn<sub>1-x</sub>O<sub>2</sub>, которые проявляют каталитическую активность в реакции окисления CO и CH<sub>4</sub> (патент № 2688945).

Оценка достоверности результатов исследования выявила:

*экспериментальные данные* получены с использованием современного оборудования и стандартизированных аналитических средств.

*использованы* классические методики обработки данных и литературные данные, свидетельствующие об преимуществах синтезированных материалах.

Личный вклад соискателя состоит в научном обосновании, формулировании цели и задач исследования, анализе, систематизации и интерпретации экспериментальных данных, полученных автором.

По своему содержанию диссертация отвечает паспорту научной специальности 2.6.7 Технология неорганических исследований в части пунктов:

1. Технологические процессы получения неорганических продуктов: соли, кислоты и щелочи, минеральные удобрения, изотопы и высокочистые неорганические продукты, катализаторы, сорбенты, неорганические препараты;

4. Способы и последовательность технологических операций и процессов переработки сырья, промежуточных и побочных продуктов, вторичных материальных ресурсов (отходов производства и потребления) в неорганические продукты;

5. Экологические проблемы создания неорганических материалов и изделий на их основе. Способы и последовательность технологических операций и процессов защиты окружающей среды от выбросов неорганических веществ.

По актуальности, новизне, практической значимости диссертация соответствует требованиям, установленным Положением о порядке присуждения ученых степеней в федеральном государственном бюджетном образовательном учреждении высшего образования «Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева», утвержденным приказом ректора РХТУ им. Д.И. Менделеева 14 сентября 2023 г. № 103ОД.

На заседании диссертационного совета РХТУ.2.6.06 19 декабря 2024 г. принято решение о присуждении ученой степени кандидата химических наук Симакиной Екатерине Александровне.

Присутствовало на заседании 15 членов диссертационного совета, в том числе в режиме видеоконференции 5. Докторов наук по научной специальности, отрасли науки рассматриваемой диссертации 6.

При проведении голосования члены диссертационного совета по вопросу присуждения ученой степени проголосовали:

Результаты тайного голосования:

«за» - 10,

«против» - 0,

недействительные бюллетени - 0.

Проголосовало 5 членов диссертационного совета, присутствовавшие на заседании в режиме видеоконференции:

«за» - 5,

«против» - 0,

не проголосовало - 0.

**Итоги голосования:**

«за» - 15,

«против» - 0,

недействительные бюллетени – 0,


не проголосовало - 0.

Председатель диссертационного совета

Ученый секретарь  
диссертационного совета

Дата «19» декабря 2024 г.



  
д.т.н, проф. Грунский В.Н.

  
к.т.н. Стоянова А.Д.