

«УТВЕРЖДАЮ»

И.о. ректора ФГБОУ ВО «Российский
химико-технологический университет
имени Д.И. Менделеева»
д.х.н., профессор, Е.В. Румянцев



« 21 » октября 2024 г.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Диссертация на тему: «Церийсодержащие твердые растворы для экологического катализа» по научной специальности 2.6.7 – Технология неорганических веществ выполнена на кафедре технологии неорганических веществ и электрохимических процессов Федерального государственного бюджетного учреждения высшего образования Российского химико-технологического университета им. Д.И. Менделеева.

В процессе подготовки диссертации Симакина Екатерина Александровна 30 июля 1995 года рождения, была аспирантом кафедры технологии неорганических веществ и электрохимических процессов федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования "Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева" с 01.09.2018 по 31.08.2022 г. С 01.10.2024 по 31.12.2024 является соискателем кафедры технологии неорганических веществ и электрохимических процессов.

Справка о сдаче кандидатских экзаменов выдана РХТУ им. Д. И. Менделеева в 2022 году.

Научный руководитель д.х.н, по специальности 05.17.01 - Технология неорганических веществ (химические науки), доцент, профессор кафедры технологии неорганических веществ и электрохимических процессов РХТУ им. Д.И. Менделеева, доцент Либерман Елена Юрьевна.

По результатам рассмотрения диссертации на тему: «Церийсодержащие твердые растворы для экологического катализа» принято следующее заключение.

Актуальность темы диссертационной работы обусловлена тем, что в настоящее время актуальной проблемой, стоящей перед человечеством, является защита окружающей среды. По данным шестого доклада ООН «Глобальная экологическая перспектива» (ГЭП-6), посвященного теме «Здоровая планета – здоровые люди», загрязнение воздуха является основным фактором возникновения патологий различного генеза, что обусловлено увеличением эмиссии парниковых газов (CO_2 , CH_4 , H_2O , N_2O), а также выбросов SO_2 , CO , углеводородов (C_xH_x), летучих органических соединений (ЛОС), поступающих в атмосферу в результате добычи, переработки и

потребления ископаемых видов топлива (энергетика, металлургия, химическая и нефтехимическая промышленность, автотранспорт). Одним из путей решения этой проблемы является применение каталитической очистки газовых выбросов, суть которой заключается в конверсии токсичных компонентов в менее вредные. В связи с этим актуальной задачей является поиск новых высокоэффективных и совершенствование существующих каталитических композиций. Наибольший практический интерес в данной области представляют церийсодержащие системы, обладающие легким редокс-переходом $\text{Ce}^{+3}/\text{Ce}^{+4}$ и высокой кислородонакопительной емкостью, что способствует проявлению активности в таких процессах, как окисление CO , CН_x , ЛОС, дожиг сажи, конверсии метана, получение водорода из этанола и других процессах. Как правило, церийсодержащие материалы получают путем допирования диоксида церия ионами d- и f- элементов, что может приводить к образованию флюоритоподобных твердых растворов замещения, которые могут быть использованы не только как катализаторы, но и как носители активного компонента – наночастиц металлов Pt, Pd, Au, Ag. Преимуществами применения церийсодержащих композиций являются проявление собственной каталитической активности и повышение дисперсности нанесенного активного компонента. Несмотря на большое количество проведенных исследований в области синтеза церийсодержащих композиций и изучения их свойств, по-прежнему, остаются открытыми вопросы о формировании каталитически активных флюоритоподобных твердых растворов, в состав которых входят 2 и более компонентов, что вызывает необходимость проведения дополнительных исследований в этой области. На основании анализа литературных данных для проведения исследований осуществлен выбор ионов-допантов: Mn^{2+} , Zr^{4+} , Sn^{2+} , Cu^{2+} , Bi^{3+} , Sm^{3+} , Nd^{3+} , Gd^{3+} .

Научная новизна заключается в следующем:

1. Показано влияние предистории получения диоксида церия, а именно – способа осаждения, природы осадителя (NH_4OH , $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$, $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$) на дисперсность, морфологию и текстурные характеристики, электронное состояние компонентов и каталитическую активность в реакции окисления CO и CН_4 . Наиболее высокая каталитическая активность характерна для диоксида церия, полученного с применением $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$, что обусловлено совокупностью факторов: наличием пластинчатой морфологии, развитой пористой структурой, а также высоким содержанием Ce^{+3} и слабосвязанных форм кислорода.

2. Установлено, что флюоритоподобные твердые растворы $\text{Ce}_{0,80}\text{Mn}_{0,20}\text{O}_{2-8}$ и $\text{Ce}_{0,80}\text{Mn}_{0,15}\text{Cu}_{0,05}\text{O}_{2-8}$ проявляют высокую каталитическую активность в реакции полного окисления метана благодаря синергетическому эффекту редокс-переходов $\text{Ce}^{+3}/\text{Ce}^{+4}$, $\text{Mn}^{+2}/\text{Mn}^{+3}/\text{Mn}^{+4}$ и $\text{Cu}^{+}/\text{Cu}^{+2}$.

3. Показано, что введение циркония в количестве 10 мол. % в состав бикомпонентного твердого раствора $\text{Ce}_{0,90}\text{Sn}_{0,10}\text{O}_2$ сопровождается не только увеличением термической стабильности, но и повышением каталитической активности при использовании их в качестве носителя активного компонента – Ni для получения синтез-газа методом кислородной конверсии CН_4 .

4. Показано наличие корреляции между каталитической активностью многокомпонентного флюоритоподобного твердого раствора $\text{Ce}_{0,72}\text{Zr}_{0,18}\text{Bi}_{0,05}\text{Me}_{0,05}\text{O}_{2-\delta}$, где Me – Nd, Sm и Gd и ионным радиусом редкоземельного допанта: каталитическая активность возрастает с уменьшением ионного радиуса в ряду Nd (0,99 Å) → Sm (0,97 Å) → Gd (0,94 Å). Наиболее активной композицией в реакции окисления CO является твердый раствор $\text{Ce}_{0,72}\text{Zr}_{0,18}\text{Bi}_{0,05}\text{Gd}_{0,05}\text{O}_{2-\delta}$.

Теоретическая и практическая значимость работы состоит в:

1. Проведено уточнение области формирования бикомпонентных твердых растворов $\text{Ce}_x\text{Mn}_{1-x}\text{O}_{2-\delta}$ в зависимости от содержания марганца (0-50 мол. %), температуры (400-800°C) и продолжительности прокаливания (2-8 ч).

2. Синтезированы высокоактивные каталитические системы $\text{PdO}_x/\text{Ce}_{0,80}\text{Mn}_{0,20}\text{O}_{2-\delta}$ и $\text{PdO}_x/\text{Ce}_{0,80}\text{Mn}_{0,15}\text{Cu}_{0,05}\text{O}_{2-\delta}$ для реакции полного окисления CH_4 , активность которых превосходит активность образца сравнения $\text{PdO}_x/\text{Al}_2\text{O}_3$.

3. Предложен способ синтеза флюоритоподобных твердых растворов $\text{Ce}_x\text{Sn}_{1-x}\text{O}_2$, которые проявляют каталитическую активность в реакции окисления CO и CH_4 (патент № 2688945).

Результаты данной работы представляют интерес для разработки катализаторов и их носителей в процессах очистки газовых смесей от CO, CH_4 и получения синтез-газа методом кислородной конверсии CH_4 .

Работа характеризуется логичностью построения, аргументированностью основных научных положений и выводов, а также четкостью изложения.

Основные положения диссертации получили полное отражение в 20 печатных работ, в том числе 7 статей в изданиях, индексируемых в международной базе данных Scopus и Web of Science. Получен патент РФ.

Результаты диссертации представлены на международных и всероссийских конференциях, в том числе на «Международный конгресс молодых ученых по химии и химической технологии» (2019, г. Москва), «Ломоносов» (2019, г. Москва), «Физикохимия» (2019, г. Москва), «Актуальные проблемы адсорбции и катализа» (2019, г. Иваново), «Экологический мониторинг опасных промышленных объектов: современные достижения, перспективы и обеспечение экологической безопасности населения» (2019, г. Саратов), «Актуальные вопросы химической технологии и защиты окружающей среды» (2020, г. Чебоксары), «Химия и химическая технология: достижения и перспективы» (2020, г. Кемерово), «Инновационные материалы и технологии: материалы Международной научно-технической конференции молодых ученых» (2021, г. Минск), «Ломоносов» (2021, г. Москва), «Актуальные проблемы адсорбции и катализа» (2021, г. Иваново), «Международный конгресс молодых ученых по химии и химической технологии» (2022, г. Москва)

Публикации в изданиях, индексируемых в международных базах данных:

1. Liberman, E. Yu. Thermal stability and catalytic activity of highly dispersed materials $\text{MnO}_x - \text{CeO}_2$ and $\text{MnO}_x - \text{ZrO}_2 - \text{CeO}_2$ 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. (**Scopus**)

2. Liberman, Synthesis and Activity of Nanodispersed $\text{SnO}_2\text{-CeO}_2$ 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. (**Scopus/Web of Science**)

3. Liberman, E.Y. Catalytic activity of highly dispersed $\text{M}_2\text{O}_3\text{-Bi}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2\text{-CeO}_2$ solid solutions ($\text{M} = \text{Nd, Sm, Gd}$) 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. (**Scopus /Web of Science**)

4. Liberman, E.Y. Formation Particulars and Thermal Stability of Nanodisperse Systems $\text{MnO}_x\text{-CeO}_2$ / 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. (**Scopus/Web of Science**)

5. Ali, I. Preparation and characterization of $\text{SnO}_2\text{-CeO}_2$ 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. (**Scopus**)

6. Liberman, E.Yu. Catalytic Activity of Highly Dispersed Systems $\text{PdO/Mn}_{0.20}\text{Ce}_{0.80}\text{O}_{2-\delta}$ and $\text{PdO/M}_{0.05}\text{Mn}_{0.15}\text{Ce}_{0.80}\text{O}_{2-\delta}$, where $\text{M} = \text{Cu, Bi}$, 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. (**Scopus/Web of Science**)

7. **Simakina, E.A.** Synthesis and Catalytic Activity of Highly Dispersed Solid Solutions $\text{Ce}_{0.9}\text{Sn}_{0.1}\text{O}_2$ and $\text{Ce}_{0.8}\text{Sn}_{0.1}\text{Zr}_{0.1}\text{O}_2$ 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. (**Scopus**)

Публичные доклады на всероссийских и международных научных мероприятиях:

1. **Симакина, Е.А.** Многокомпонентные церийсодержащие катализаторы экологического назначения / **Е.А. Симакина**, Е.Ю. Либерман // Сборник материалов Международной научно-технической конференции «Инновационные материалы и технологии». - Республика Беларусь, Минск, 2021. - С. 227-229.

2. Либерман, Е.Ю. Очистка газовых выбросов от оксидов углерода (II) и азота (II), сажи на $\text{M/Pr}_{0.1}\text{Zr}_{0.18}\text{Ce}_{0.72}\text{O}_2$, где $\text{M} - \text{Pd, Pt, Ru}$ / Е.Ю. Либерман, В.Н. Грунский, В.А. Колесников, **Е.А. Симакина**, Т.В. Конькова // Сборник тезисов докладов Всероссийской научно-практической конференции «Экологический

мониторинг опасных промышленных объектов: современные достижения, перспективы и обеспечение экологической безопасности населения». - Саратов, 2019. – Т.1. – С.60-63.

3. **Симакина, Е.А.** Нанодисперсный CeO_2 : получение и каталитические свойства / **Е.А. Симакина**, Е.Ю. Либерман // Успехи в химии и химической технологии. - Москва, РХТУ им. Д.И. Менделеева, 2020. – Т. 34. - № 4. - С. 89-90.

4. **Симакина, Е.А.** Перспективные каталитические композиции Ag/CeO_2 для решения экологических проблем / **Е.А. Симакина**, Е.Ю. Либерман // XXII Международная научно-практическая конференция студентов и молодых ученых имени выдающихся химиков Л.П. Кулёва и Н.М. Кижнера «Химия и химическая технология в XXI веке». – Томск, 2021. – Т. 2. - № 10. – С. 374-375.

5. **Симакина, Е.А.** Нанесенный катализатор Ag/CeO_2 : получение и исследование каталитических свойств / **Е.А. Симакина**, Е.Ю. Либерман // XXVIII Международной научной конференции студентов, аспирантов и молодых ученых «Ломоносов-2021». – Москва, 2021. – URL: <https://lomonosov2021.chem.msu.ru/poster/nanesennyj-katalizator-ag-ceo2-poluchenie-i-issledovanie-kataliticheskikh-svoystv/>

6. **Симакина, Е.А.** Многокомпонентные твердые растворы на основе CeO_2 / **Е.А. Симакина**, Е.Ю. Либерман // Экологобезопасные и ресурсосберегающие технологии и материалы IV Всероссийской молодежной научной конференции с международным участием. – Улан-Удэ, 2020. - С. 159-161.

7. **Симакина, Е.А.** Бикомпонентная каталитическая система $\text{CeO}_2\text{-SnO}_2$ / **Е.А. Симакина**, Е.Ю. Либерман // VIII Всероссийская конференция «Актуальные вопросы химической технологии и защиты окружающей среды». – Чебоксары, 2020. - С. 68-69.

8. **Симакина, Е.А.** Многокомпонентные церийсодержащие катализаторы $\text{CeO}_2\text{-Bi}_2\text{O}_3\text{-SnO}_2$ экологического назначения / **Е.А. Симакина**, Е.Ю. Либерман // XXVI Международной научной конференции студентов, аспирантов и молодых ученых «Ломоносов-2019» - Москва, 2019. – Т. 1. - С. 1001-1001.

9. Клеусов, Б.С. Нанодисперсные материалы $\text{MnO}_x\text{-CeO}_2$ и $\text{ZrO}_2\text{-MnO}_x\text{-CeO}_2$ экологического назначения / Б.С. Клеусов, Е.Ю. Либерман, А.В. Наумкин, **Е.А. Симакина** // XIV конференция молодых учёных, аспирантов и студентов Института физической химии и электрохимии им. А.Н.Фрумкина РАН «Физикохимия-2019». - С. 57-58.

10. Либерман, Е.Ю. Термическая стабильность нанодисперсных материалов Zr-Mn-Ce-O и их каталитическая активность в реакции окисления CO / Е.Ю. Либерман, Б.С. Клеусов, **Е.А. Симакина** // Актуальные проблемы теории и практики гетерогенных катализаторов и адсорбентов. – Иваново, ИГХТУ, 2019. - С. 328-330.

11. Либерман, Е.Ю. Катализатор $\text{Sn}_x\text{Ce}_{1-x}\text{O}_2$ для процессов очистки газовых выбросов от CO и CH_4 / Е.Ю. Либерман, **Е.А. Симакина**, А.А. Раш, С.П. Моложавенко // V Всероссийская конференция «Химия и химическая технология: достижения и перспективы». – Кемерово, 2020. – Секция 5. - С. 98.1 – 98.3.

12. Либерман, Е.Ю. Нанодисперсные церийсодержащие системы Ce-Sn-O для решения экологических проблем / Е.Ю. Либерман, **Е.А. Симакина**, В.Н. Грунский, Т.В. Конькова // V Всероссийская научная конференция (с международным участием) «Актуальные проблемы теории и практики гетерогенных катализаторов и адсорбентов». - Иваново, 2021. - С. 368-369.

13. Либерман, Е.Ю. Синтез и каталитические свойства церийсодержащих композиций / Е.Ю. Либерман, В.Н. Грунский, **Е.А. Симакина**, Т.В. Конькова // VII Российский день редких земель. – Новосибирск, ИНХ СО РАН, 2021. – С. 15-16.

Патент РФ:

Патент № 2688945 С1 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.** – 6 с.

По тематике, методам исследования, предложенным новым научным положениям диссертация соответствует паспорту специальности научных работников 2.6.7 Технология неорганических веществ в части «Производственные процессы получения неорганических продуктов: соли, кислоты и щелочи, минеральные удобрения, изотопы и высокочистые неорганические продукты, катализаторы, сорбенты, неорганические препараты».

Автореферат отражает основное содержание диссертации.

Диссертация Симакиной Е.А. является завершенной научно-квалификационной работой, содержащей результаты, полученные на основании исследований, проведенных на высоком научном и техническом уровне с применением современных методов исследования. Научные положения, выводы и рекомендации, сформулированные автором, теоретически обоснованы и не вызывают сомнений. Представленные в работе результаты принадлежат Симакиной Е.А.; они оригинальны, достоверны и отличаются научной новизной и практической значимостью.

С учетом научной зрелости автора, актуальности, научной новизны и практической значимости работы, а также ее соответствия требованиям Положения о порядке присуждения ученых степеней в федеральном государственном бюджетном учреждении высшего образования «Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева», предъявляемым к подобным работам, диссертация на тему: «Церийсодержащие твердые растворы для экологического катализа» рекомендуется к защите на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 2.6.7 – Технология неорганических веществ (химические науки).

Диссертация рассмотрена на заседании кафедры технологии неорганических веществ и электрохимических процессов, состоявшемся «16» октября 2024 года, протокол № 13/24.

В обсуждении приняли участие: д.х.н., профессор Алехина М.Б., д.т.н., профессор Конькова Т.В., д.т.н., профессор Почиталкина И.А., д.х.н., профессор Либерман Е.Ю., к.т.н., доцент Колесников А.В., д.х.н., зав. кафедрой химической технологии основного органического и нефтехимического синтеза, Козловский Р.А., к.х.н., доцент Морозов А.Н., к.т.н., доцент Нефедова Н.В., к.т.н., ассистент Винокурова О.В., к.х.н., доцент Фесик Е.В., к.т.н. доцент Бродский В.А., к.т.н., доцент Гайдукова А.М.

Принимало участие в голосовании 16 человек. Результаты голосования: «За» - 16 человек, «Против» - 0 человек, «Воздержались»- 0 человек, протокол № 13/24 от «16» октября 2024 г.

Председатель заседания
и.о. зав. кафедрой
технологии неорганических веществ
и электрохимических процессов, к.т.н., доцент

Колесников А.В.

Секретарь заседания
доцент, к.х.н.

Фесик Е.В.