

«УТВЕРЖДАЮ»

Врио ректора РХТУ

им. Д. И. Менделеева,

доктор химических наук

А. А. Щербина



2021 г.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Диссертация на тему: «Синтез, структура и каталитические свойства нанодисперсных церийсодержащих композиций» по научной специальности 05.17.01 Технология неорганических веществ (химические науки) выполнена в федеральном государственном бюджетном образовательном учреждении «Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева» на кафедре технологии неорганических веществ и электрохимических процессов.

В процессе подготовки диссертации Либерман Елена Юрьевна, «16» июля 1970 года рождения, является доцентом кафедры технологии неорганических веществ и электрохимических процессов Российского химико-технологического университета имени Д.И. Менделеева с 01 января 2001 г. по настоящее время.

Научный консультант доктор технических наук по специальности «Технология неорганических веществ», профессор Грунский Владимир Николаевич.

По результатам рассмотрения диссертации на тему: «Синтез, структура и каталитические свойства нанодисперсных церийсодержащих композиций» принято следующее заключение.

Актуальность темы диссертационной работы обусловлена тем, что разработка методов синтеза наноматериалов для каталитических процессов является приоритетным направлением развития науки и техники. В частности, актуальным является синтез многокомпонентных

каталитически активных церийсодержащих композиций с флюоритоподобной структурой, в состав которых входят d- и f-элементы. При формировании твердых растворов кристаллографические искажения, возникающие в результате допирования диоксида церия ионами других металлов, приводят к генерированию дефектов и вакансий, в результате которых происходит увеличение мобильности решеточного кислорода, образование ионов Ce^{3+} и, как следствие, рост каталитической активности. В настоящее время остаются открытыми вопросы об оптимальном химическом составе твердых растворов, о влиянии природы ионов-допантов на дисперсные и текстурные характеристики, а также каталитическую активность многокомпонентных церийсодержащих твердых растворов с флюоритоподобной кристаллической решеткой. Имеющиеся данные о генезисе формирующихся каталитических композиций неоднозначны и в ряде случаев носят противоречивый характер, что вызывает необходимость проведения систематических исследований в этой области.

Особый интерес представляет использование многокомпонентных твердых растворов в качестве носителей активного компонента (Pt, Pd, Ru, Au). Для данных каталитических композиций характерно формирование поверхностных наноструктур, возникающих в результате проявления эффекта взаимодействия «металл-носитель». Образующиеся соединения обладают более высокой активностью и термической стабильностью, что улучшает эксплуатационные свойства катализаторов. В связи с этим, исследования в области синтеза высокоэффективных церийсодержащих композиций для различных каталитических процессов являются актуальными.

Научная новизна заключается в следующем:

1. Теоретически обоснованы положения направленного синтеза флюоритоподобных церийсодержащих композиций, позволяющие

контролировать кристаллическую структуру, дефектность, дисперсные, текстурные характеристики и каталитические свойства в окислительно-восстановительных процессах путем изо- и гетеровалентного допирования диоксида церия ионами d – и f – элементов.

2. Показано, что при синтезе биметаллического катализатора Pd-Ag/CeO₂ окисления CO с применением предшественника гетероядерного карбоксилатного комплекса PdAg₂(OAc)₄(HOAc)₄ определяющим фактором, позволяющим регулировать соотношение каталитических активных компонентов на поверхности CeO₂: наночастиц биметаллического сплава Pd-Ag, кластеров Pd⁰, поверхностного твердого раствора Pd_xCe_{1-x}O_{2-δ}, PdO и Ag⁰ - является химическая природа газовой среды проведения термолиза.

3. Установлено, что воздействие γ-излучения на катализатор Pd/CeO₂ приводит к изменению содержания слабосвязанных форм кислорода, что способствует увеличению активности за счет интенсификации обмена решеточного и слабосвязанных форм кислорода по механизму спилловера.

4. При анализе зависимости каталитической активности флюоритоподобных твердых растворов изоструктурного ряда соединений M_{0,1}Zr_{0,18}Ce_{0,72}O_{2-δ}, где M = Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Dy, Ho, Tm, Er, Lu, от ионного радиуса допанта (M-катиона) установлено, что наиболее активной в реакции окисления CO является каталитическая композиция Pr_{0,1}Zr_{0,2}Ce_{0,8}O_{2-δ}.

5. Обнаружен эффект сильного взаимодействия металл-носитель для катализаторов M/Pr_{0,1}Zr_{0,18}Ce_{0,72}O_{2-δ}, где M – Pt, Pd, Ru, который является следствием электронного и химического взаимодействия металла, полученного восстановлением прекурсоров – ацетилацетонатов Pt, Pd, Ru, импрегнированных на носитель, и поверхности Pr_{0,1}Zr_{0,18}Ce_{0,72}O_{2-δ}.

6. Определена область формирования флюоритоподобных твердых растворов Mn_xCe_{1-x}O₂ в бикомпонентной системе MnO_x-CeO₂,

синтезированной методом соосаждения пероксосоединений церия и марганца. Показано, что допирование ионами Zr^{4+} композиции MnO_x - CeO_2 повышает её термическую устойчивость.

7. Установлена область формирования флюоритоподобных твердых растворов $Sn_xCe_{1-x}O_2$, где $0 < x \leq 0,15$, при соосаждении ионов Sn^{+2} и Ce^{+3} в водно-изопропанольной среде. Показано, что наиболее высокую каталитическую активность в реакциях окисления CO и глубокой конверсии CH_4 проявляет твердый раствор $Sn_{0,1}Ce_{0,9}O_2$.

Практическая значимость работы:

1. Определены параметры синтеза твердого раствора $Zr_{0,2}Ce_{0,8}O_2$ с флюоритоподобной кристаллической структурой гидроксидным методом, коэффициенты фильтрации суспензии гидроксидов церия и циркония в зависимости от температуры и pH среды, а также установлены границы термической устойчивости твердых растворов $Zr_{0,2}Ce_{0,8}O_2$.

2. Синтезированы высокоактивные каталитические композиции $M/Pr_{0,1}Zr_{0,18}Ce_{0,72}O_{2-\delta}$, где M – Pd, Pt, Ru, для реакций окисления CO, глубокой конверсии CH_4 , восстановления NO и окисления сажи. Полученные результаты исследований могут быть использованы при разработке новых и совершенствования существующих катализаторов очистки промышленных газовых смесей и автомобильных выбросов.

3. Для процесса низкотемпературного окисления CO разработан катализатор 0,05% $Au/Pr_{0,1}Zr_{0,18}Ce_{0,72}O_{2-\delta}$, предшественником активного компонента которого является дисперсия наночастиц Au, полученных методом радиационно-химического восстановления в системе $HAuCl_4/H_2O/AOT/изооктан$, где АОТ – бис (2-этилгексил)сульфосукцинат натрия.

4. Разработан способ синтеза твердых растворов $Sn_xCe_{1-x}O_2$ с флюоритоподобной кристаллической структурой, проявляющих высокую каталитическую активность в реакции окисления CO и CH_4 (патент РФ № 2688945).

5. Разработан способ получения высокопроницаемых блочных катализаторов ячеистого строения с нанесенным каталитически активным покрытием в виде твердого раствора $\text{Pr}_{0,1}\text{Zr}_{0,18}\text{Ce}_{0,72}\text{O}_{2-\delta}$ (патент РФ № 2564672).

6. Проведенные испытания активности нанесенного катализатора 0,5% Pd/CeO₂/ВПЯМ в реакции окисления СО показали, что полная конверсия СО происходит при температуре 145°C, а в присутствии промышленного катализатора РК-505 (0,5 Pd/Al₂O₃) производства Редкинского катализаторного завода при температуре 200°C, что свидетельствует о преимуществе разработанного катализатора.

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

Основные положения диссертации получили полное отражение в 91 научной работе, в том числе 31 статья в рецензируемых изданиях, из них 18 статей в изданиях, индексируемых в международных базах данных Web of Science и Scopus. Получено 2 патента РФ.

Основные результаты работы представлены и обсуждены на Всероссийских и Международных конференциях: «Успехи в химии и химической технологии» (Москва, 2020), «Роскатализ» (2017), «Актуальные вопросы химической технологии и защиты окружающей среды» (Чебоксары, 2020), «Химическая технология функциональных наноматериалов» (Москва, 2016), «Физико-химия наноструктурированных катализаторов» (Звенигород, 2016), «Современная химическая физика» (Туапсе, 2016, 2017), «XX Менделеевский съезд» (Екатеринбург, 2016), «Актуальные проблемы адсорбции и катализа» (Иваново, 2016, 2017, 2018, 2021), «Новые материалы и перспективные технологии» (Томск, 2018), «Физикохимия-2019» (Москва, 2019), «Химия и химическая технология: достижения и перспективы» (Кемерово, 2020) и др.

Публикации по теме диссертации:

1. **Liberman E.Y.**, Kleusov B.S., Mikhailichenko A.I., Kon'kova T.V., Khoroshilov A.V. Synthesis and catalytic properties of nanostructured $\text{Me/Mn}_{0.5}\text{Ce}_{0.5}\text{O}_2$ in the oxidation of carbon monoxide // *Catalysis in Industry*. – 2012. – № 4 (3). – P.186-190. DOI: 10.1134/S2070050412030075.
2. Malyutin A.V., **Liberman E. Y.**, Mikhailichenko A.I., Zubavichus Y.V., Murzin, V.Y., Koshkin A.G., D'yakonov V.A., Filatov E.N., Kon'kova T.V. Catalytic oxidation of carbon black under the conditions of a weak contact in the presence of $\text{M/Ce}_{0.72}\text{Zr}_{0.18}\text{Pr}_{0.1}\text{O}_2$, where M is platinum, palladium, and ruthenium // *Catalysis in Industry*. – 2014. – № 6 (2). – P. 114-121. DOI: 10.1134/S207005041402007X.
3. Zagaynov I.V., **Liberman E.Y.**, Naumkin A.V. $\text{Gd}_x\text{Zr}_y\text{Ti}_z\text{Ce}_{1-x-y-z}\text{O}_2$ mesoporous catalysts for oxidation reactions // *Surface Science*. – 2015. – № 642. – P. L11-L15. DOI: 10.1016/j.susc.2015.06.023.
4. **Liberman E.Y.**, Naumkin A.V., Mikhailichenko A.I., Batrakova M.K., Maslakov K.I., Revina A.A., Papkova M.V., Kon'kova T.V., Grunskii V.N., Gasparyan M.D., Karpovich A.L., Lizunova A.A. $\text{Au/Ce}_{0.72}\text{Zr}_{0.18}\text{Pr}_{0.1}\text{O}_2$ nanodisperse catalyst for oxidation of carbon monoxide// *Russian Journal of Physical Chemistry A*. – 2016. – № 90 (1). – P. 166-172. DOI: 10.1134/S0036024416010167.
5. Zagaynov I.V., **Liberman E.Y.** Catalytic activity of $\text{CuO-Gd}_{0.1}\text{Ti}_{0.1}\text{Zr}_{0.1}\text{Ce}_{0.7}\text{O}_2$ in CO oxidation // *Journal of Chemical Sciences*. – 2016. – 128 (6). – P. 861-865. DOI: 10.1007/s12039-016-1101-5.
6. **Liberman E.Y.**, Naumkin A.V., Tsodikov M.V., Mikhailichenko A.I., Kon'kova T.V., Grunskii V.N., Kolesnikov V.A., Pereyaslavtsev A.Y. Synthesis, structure, and properties of a $\text{Au/MnO}_x\text{-CeO}_2$ nanocatalyst for low-temperature oxidation of carbon monoxide // *Inorganic Materials*. – 2017. – № 53 (4). – P. 406-412. DOI: 10.1134/S0020168517040112.
7. **Liberman E.Y.**, Mikhailichenko A.I., Tsodikov M.V., Kon'kova T.V., Simakina E.A., Morozov A.N., Kolesnikov V.A. Formation particulars

and thermal stability of nanodisperse systems $\text{MnO}_x\text{--CeO}_2$ // Glass and Ceramics. – 2017. – № 74 (5-6). – P. 212-215. DOI: 10.1007/s10717-017-9964-6.

8. **Liberman E.Y.**, Mikhailichenko A.I., Malysheva T.N., Kon'kova T.V., Kolesnikov V.A. Preparation and thermal stability of nanodisperse bicomponent materials in the system $\text{SnO}_2\text{--CeO}_2$ // Glass and Ceramics. – 2018. – № 74 (2). – P. 319-322. DOI: 10.1007/s10717-018-9985-9.

9. **Liberman E.Y.**, Zagaynov I.V., Koneva E.A. $\text{M/Gd}_{0.1}\text{Ti}_{0.1}\text{Zr}_{0.1}\text{Ce}_{0.7}\text{O}_2$ catalysts where M is Pt, Pd, or Pt–Pd in CO oxidation // Inorganic Materials: Applied Research. – 2018. – № 9 (2). – P. 239-242. DOI: 10.1134/S2075113318020181.

10. **Liberman E.Y.**, Naumkin A.V., Revina A.A., Mikhailichenko A.I., Tsodikov M.V., Medvedeva S.A., Kon'kova T.V. Influence of ionizing radiation on the properties of a nanodispersed PdO/CeO_2 catalyst in the reaction of low-temperature carbon monoxide oxidation // High Energy Chemistry. – 2018. – № 52 (4). – P. 307-311. DOI: 10.1134/S0018143918040112.

11. **Liberman E.Y.**, Nikolaev S.A., Naumkin A.V., Tsodikov M.V., Ezzhelenko D.I., Kon'kova T.V., Mikhailichenko A.I. Effect of the chemical atmosphere of the thermolysis of the complex $\text{PdAg}_2(\text{OAc})_4(\text{HOAc})_4$ on the formation of active centers in Pd--Ag/CeO_2 catalysts for the low-temperature oxidation of carbon monoxide// Kinetics and Catalysis. – 2018. – № 59 (6). – P. 766-775. DOI: 10.1134/S0023158418060095.

12. Egorysheva A.V., Ellert O.G., **Liberman E.Y.**, Kirdyankin D.I., Golodukhina S.V., Gajtko O.M., Svetogorov R.D. Synthesis and characterization of new isostructural series $\text{LnFe}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{O}_6$ ($\text{Ln} = \text{La--Sm}$) exhibiting high catalytic activity in CO oxidation // Journal of Alloys and Compounds. – 2019. – № 777. – P. 655-662. DOI: 10.1016/j.jallcom.2018.11.008.

13. **Liberman, E.Y.**, Pod'el'nikova, E.S., Simakina, E.A., Kon'kova, T.V., Kleusov, B.S. Catalytic activity of highly dispersed $\text{M}_2\text{O}_3\text{--Bi}_2\text{O}_3\text{--ZrO}_2$ -

CeO₂ solid solutions (M = Nd, Sm, Gd) in the reaction of carbon monoxide oxidation // Russian Journal of Applied Chemistry. – 2019. – № 92 (5). – P. 655-660. DOI: 10.1134/S1070427219050112.

14. Ellert O.G., Egorysheva A.V., **Liberman E.Y.**, Golodukhina S.V., Kirdyankin D.I., Gajtko O.M. (Ln_{1.8}Fe_{0.2})FeSbO₇ (Ln = Pr–Tb) mixed oxides with the pyrochlore structure in CO oxidation reaction// Inorganic Materials. – 2019. – № 55 (12). – P. 1257-1263. DOI: 10.1134/S0020168519120033.

15. **Liberman E.Y.**, Ellert O.G., Naumkin A.V., Golodukhina S.V., Egorysheva A.V. A mechanistic study of CO oxidation on new catalysts CeFe_{0.5}Sb_{1.5}O₆ and PrFe_{0.5}Sb_{1.5}O₆ using the X-ray photoelectron spectroscopy method // Russian Journal of Inorganic Chemistry. – 2020. – № 65 (4). – P. 592-596. DOI: 10.1134/S0036023620040117.

16. Ellert O.G., Egorysheva A.V., **Liberman E.Y.**, Golodukhina S.V., Arapova O.V., Bondarenko G.N. Comparative study on redox properties in CO oxidation of layered oxides LnFe_{0.5}Sb_{1.5}O₆ (Ln = La, Ce, Pr) synthesized by different methods // Ceramics International. – 2020. – № 46 (17). – P. 27725-27733. DOI: 10.1016/j.ceramint.2020.07.271.

17. **Liberman E.Yu.**, Simakina E.A., Moiseev I.A., Izotova A.O., Kon'kova T.V., Grunsky V.N. Synthesis and activity of nanodispersed SnO₂–CeO₂ catalyst in the oxidation reactions of carbon monoxide and methane // Kinetics and Catalysis. – 2021. – № 62. – P. 155–159. DOI: 10.1134/S0023158420060051.

18. **Либерман Е.Ю.**, Клеусов Б.С., Наумкин А.В., Загайнов И.В., Конькова Т.В., Симакина Е.А., Изотова А.О. Термическая стабильность и каталитическая активность высокодисперсных материалов MnO_x–CeO₂ и MnO_x–ZrO₂–CeO₂ в реакции окисления монооксида углерода// Перспективные материалы. – 2020. – № 9. – С. 75-87.

**Публикации в изданиях, входящих в перечень российских
рецензируемых журналов**

19. Проценко Т.В., Михайличенко А.И., Нефедова Н.В., **Каратеева (Либерман) Е.Ю.** Синтез оксида церия (IV) с развитой удельной поверхностью карбонатным методом // Химическая технология. – 2000. – № 5. – С. 7-10.
20. **Каратеева (Либерман) Е.Ю.**, Конькова Т.В., Михайличенко А.И., Нефедова Н.В. Сравнительная характеристика методов получения твердых растворов оксидов церия и циркония// Вестник Казанского университета. – 2001. – № 1. – С. 78-80.
21. **Либерман Е.Ю.**, Михайличенко А.И., Рязанцев А.А., Конькова Т.В., Нефедова Н.В. Особенности синтеза твердого раствора $Zr_{0,2}Ce_{0,8}O_2$ – компонента трехфункциональных катализаторов // Химическая технология. – 2003. – № 11. – С. 5-8.
22. Конькова Т.В., **Либерман Е.Ю.**, Михайличенко А.И., Нефедова Н.В. Синтез твердых растворов оксидов церия и циркония карбонатным методом и их термическая устойчивость // Химическая промышленность. – 2004. – № 11. – С. 8-11.
23. Конькова Т.В., Почиталкина И.А., **Либерман Е.Ю.** Каталитическое окисление щавелевой кислоты в водных растворах пероксидом водорода // Катализ в промышленности. – 2007. – № 3. – С. 14-18.
24. Конькова Т.В., Михайличенко А.И., **Либерман Е.Ю.**, Почиталкина И.А. Адсорбционно-каталитическая очистка водных растворов от щавелевой кислоты // Химическая промышленность сегодня. – 2007. – № 6. – С. 39-43.
25. Конькова Т.В., **Либерман Е.Ю.**, Алехина М.Б., Почиталкина И.А. Адсорбционные процессы // Энциклопедия инженера-химика. – 2007. – № 2. – С. 12-17.

26. Конькова Т.В., **Либерман Е.Ю.** Исследование оксидных каталитических систем для жидкофазного окисления уксусной кислоты // Химическая промышленность сегодня. – 2010. – № 9. – С. 34-38.
27. **Либерман Е.Ю.**, Клеусов Б.С., Михайличенко А.И., Конькова Т.В. Каталитическая активность наноструктурированного $\text{MnO}_x\text{-CeO}_2$ в реакции окисления моно-оксида углерода // Химическая промышленность сегодня. – 2011. – № 6. – С. 6-13.
28. Гаврилова Н.Н., **Либерман Е.Ю.**, Яровая О.В., Кошкин А.Г., Назаров В.В., Михайличенко А.И. Разработка способа синтеза нанесенных катализаторов для окисления монооксида углерода с использованием гидрозолей $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$ // Катализ в промышленности. – 2012. – № 2. – С. 48-55.
29. **Либерман Е.Ю.**, Малютин А.В., Клеусов Б.С., Михайличенко А.И., Конькова Т.В. Наноструктурированные катализаторы для очистки газовых сред от монооксида углерода // Экология и промышленность России. – 2012. – № 7. – С. 25-27.
30. Малютин А.В., **Либерман Е.Ю.**, Михайличенко А.И., Аветисов И.Х., Кошкин А.Г., Конькова Т.В. Каталитическая активность нанодисперсных твердых растворов $\text{M}_{0,1}\text{Zr}_{0,18}\text{Ce}_{0,72}\text{O}_2$, где М – редкоземельный металл, в реакции окисления монооксида углерода// Катализ в промышленности. – 2013. – № 3. – С. 54-59.
31. **Либерман Е.Ю.**, Конькова Т.В., Грунский В.Н., Малютин А.В., Кошкин А.Г., Михайличенко А.И., Румянцева О.В. Высокопористые ячеистые катализаторы (ВПЯК) для решения экологических проблем// Экология и промышленность России. – 2013. – № 4. – С. 16-19.

Патенты

32. Пат. 2564672 Российская Федерация, МПК В01J 37/02, В01J 37/08, В01J 32/00, В01J 35/10, В01J 21/04, В01J 21/16, В01J 31/06. Способ получения высокопористого носителя катализатора / Михайличенко А.И.,

Грунский В.Н., Беспалов А.В., **Либерман Е.Ю.**, Гаспарян М.Д., Кочнев А.М., Иванов В.В., Волков И.А., Карпович А.Л., Стопани О.И., Старцев С.А.; заявитель и патентообладатель Акционерное общество «Российская электроника» - № 201453508/04; заявл. 29.12.2014; опубл. 10.10.2015. Бюл. № 28. – 7 с.

33. Пат. 2688945 Российская Федерация, МПК В01J 37/03, В01J 37/08, В01J 23/10, В01J 23/14. Способ получения высокодисперсного каталитически активного материала для очистки газовых выбросов от монооксида углерода / **Либерман Е.Ю.**, Конькова Т.В., Малышева Т.Н., Симакина Е.А.; заявитель и патентообладатель РХТУ им. Д.И. Менделеева - №2019100596; заявл. 14.01.2019; опубл. 23.05.2019. Бюл. № 15. – 6 с.

По тематике, методам исследования, предложенным новым научным положениям диссертация соответствует паспорту специальности научных работников 05.17.01 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».

Аннотация отражает основное содержание диссертации.

Диссертация **Либерман Елены Юрьевны** 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 **Либерман Е.Ю.**; 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: «Синтез, структура и каталитические свойства нанодисперсных церийсодержащих композиций» рекомендуется к защите на соискание ученой степени доктора химических наук по специальности 05.17.01 Технология неорганических веществ.

Диссертация рассмотрена на заседании кафедры технологии неорганических веществ и электрохимических процессов состоявшемся «2» июля 2021 года, протокол № 17. В обсуждении приняли участие: проф. Алехина М.Б., проф. Петропавловский И.А., проф. Колесников В.А., проф. Грунский В.Н.

Принимало участие в голосовании 15 человек. Результаты голосования: «За» - 15 человек, «Против» - 0 человек, воздержались - 0 человек, протокол № 17 от «2» июля 2021 года.

Заведующий кафедрой
технологии неорганических веществ
и электрохимических процессов



В.А. Колесников

Секретарь заседания



Г.А. Щербакова