

ЗАКЛЮЧЕНИЕ ДИССЕРТАЦИОННОГО СОВЕТА

РХТУ.05.01 РХТУ им. Д.И. Менделеева

по диссертации на соискание ученой степени доктора наук

аттестационное дело № 17/21

решение диссертационного совета

от 27 января 2022 г. № 1

О присуждении ученой степени доктора химических наук Либерман Елене Юрьевне, представившей диссертационную работу на тему «Синтез, структура и каталитические свойства нанодисперсных церийсодержащих композиций» по научной специальности 05.17.01 Технология неорганических веществ (химические науки).

Принята к защите 18 ноября 2021 г., протокол № 12 диссертационным советом РХТУ.05.01. РХТУ им. Д.И. Менделеева.

Состав диссертационного совета утвержден в количестве 22 человек приказами ректора РХТУ им. Д.И. Менделеева № 94 ОД от «23» декабря 2019 г., № 776 А от «22» декабря 2020 г., № 1497ст от «16» сентября 2021 г.

Соискатель Либерман Елена Юрьевна 1970 года рождения, в 1993 году окончила Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, диплом серия ШВ номер 024172, регистрационный номер 460, выдан 25 февраля 1993 года.

В 1996 году окончила аспирантуру РХТУ им. Д.И. Менделеева. Диссертацию на соискание ученой степени кандидата химических наук на тему «Получение высокодисперсного железа игольчатой формы» по научной специальности 05.17.01 Технология неорганических веществ защитила в 1998 году, в диссертационном совете, созданном на базе Российского химико-технологического университета им. Д.И. Менделеева, диплом серия КТ номер 059419, выдан 14 мая 1999 года.

Соискатель работает в должности доцента в ФГБОУ ВО «Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева».

Диссертация выполнена на кафедре технологии неорганических веществ и электрохимических процессов ФГБОУ ВО «Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева».

Научный консультант заведующий кафедрой общей химической технологии, профессор, доктор технических наук Грунский Владимир Николаевич.

Официальные оппоненты:

д.х.н., член-корреспондент РАН Иванов Владимир Константинович, ФГБУН Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова Российской академии наук, директор.

д.т.н., доцент Ильин Александр Александрович, ФГБОУ ВО «Ивановский государственный химико-технологический университет», профессор кафедры технологии неорганических веществ.

Ведущая организация федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Казанский национальный исследовательский технологический университет».

Основные положения и выводы диссертационного исследования в полной мере изложены в 31 научной работе, опубликованных соискателем, в том числе в 18 публикациях в изданиях, индексируемых в международных базах данных Web of Science и Scopus, и в 13 публикациях в рецензируемых изданиях. Получены 2 патента РФ.

Основное содержание диссертации изложено в следующих работах:

1. Liberman E.Y. Synthesis and catalytic properties of nanostructured Me/Mn_{0.5}Ce_{0.5}O₂ in the oxidation of carbon monoxide / E.Y. Liberman, B.S. Kleusov, A.I. Mikhailichenko, T.V. Kon'kova, A.V. Khoroshilov // Catalysis in Industry. – 2012. – Is. 3. – P.186-190.

В статье представлены результаты исследования активности наноструктурированного катализатора $\text{Me}/\text{Mn}_{0.5}\text{Ce}_{0.5}\text{O}_2$ в реакции окисления монооксида углерода. Проведены исследования кристаллической структуры, изучены текстурные характеристики. Показана высокая активность нанесенных катализаторов $\text{Cu}/\text{Mn}_{0.5}\text{Ce}_{0.5}\text{O}_2$ и $\text{Ag}/\text{Mn}_{0.5}\text{Ce}_{0.5}\text{O}_2$. Объем статьи 5 страниц.

2. Malyutin A.V. Catalytic oxidation of carbon black under the conditions of a weak contact in the presence of $\text{M}/\text{Ce}_{0.72}\text{Zr}_{0.18}\text{Pr}_{0.1}\text{O}_2$, where M is platinum, palladium, and ruthenium / A.V. Malyutin, E. Y. Liberman, A.I. Mikhailichenko, Y.V. Zubavichus, V.Y. Murzin, A.G. Koshkin, V.A. D'yakonov, E.N. Filatov, T.V. Kon'kova // *Catalysis in Industry*. – 2014. – Is. 6. – P. 114-121.

Статья посвящена исследованию каталитической активности $\text{M}/\text{Ce}_{0.72}\text{Zr}_{0.18}\text{Pr}_{0.1}\text{O}_2$, где M – Pt, Pd и Ru в процессе дожига сажи. Предшественником активного компонента являются ацетилацетонаты соответствующих металлов. Проведены исследования синтезированных катализаторов методами рентгеновской дифракции с применением синхротронного излучения, XANES и EXAFS. Установлено, что наиболее высокой каталитической активностью обладают рутенийсодержащие образцы. Объем статьи 8 страниц.

3. Liberman E.Y. $\text{Au}/\text{Ce}_{0.72}\text{Zr}_{0.18}\text{Pr}_{0.1}\text{O}_2$ nanodisperse catalyst for oxidation of carbon monoxide / E.Y. Liberman, A.V. Naumkin, A.I. Mikhailichenko, M.K. Batrakova, K.I. Maslakov, A.A. Revina, M.V. Papkova, T.V. Kon'kova, V.N. Grunskii, M.D. Gasparyan, A.L. Karpovich, A.A. Lizunova // *Russian Journal of Physical Chemistry A*. – 2016. – V. 90. – Is. 1. – P. 166-172.

В статье рассмотрен процесс низкотемпературного окисления монооксида углерода в присутствии катализатора $\text{Au}/\text{Ce}_{0.72}\text{Zr}_{0.18}\text{Pr}_{0.1}\text{O}_2$. Нанесение активного компонента проводили методом нанесения осаждением (DP-метод) и импрегнированием дисперсии наночастиц золота, полученных методом радиационно-химического восстановления в обратно-мицеллярном растворе. Идентификацию катализаторов проводили методами РФА, ПЭМ, низкотемпературной адсорбции азота, РФЭС и газовой хроматографии. Для образцов, синтезированных методом DP, показано наличие размерного эффекта. Наибольшей каталитической активностью обладают образцы, полученные методом пропитки с использованием дисперсии наночастиц золота. Объем статьи 7 страниц.

4. Liberman E.Y. Synthesis, structure, and properties of a $\text{Au}/\text{MnO}_x\text{--CeO}_2$ nanocatalyst for low-temperature oxidation of carbon monoxide / E.Y. Liberman, A.V. Naumkin, M.V. Tsodikov, A.I. Mikhailichenko, T.V. Kon'kova, V.N. Grunskii, V.A. Kolesnikov, A.Y. Pereyaslavtsev // *Inorganic Materials*. – 2017. – V. 53. – Is. 4. – P. 406-412.

В статье представлены результаты исследования реакции окисления монооксида углерода в присутствии катализатора $\text{Au}/\text{MnO}_x\text{--CeO}_2$. Нанесение активного компонента проводили методом нанесения осаждением (DP-метод). Характеризация синтезированных образцов проведена методами РФА, ПЭМ, низкотемпературной адсорбции азота, РФЭС и газовой хроматографии. Исследована зависимость каталитической активности синтезированных образцов от температуры прокаливания. Показано, что наибольшей активностью обладают непрокаленные материалы, что связано, согласно результатам исследований, проведенных методом РФЭС, с присутствием на поверхности гидроксильных групп. Объем статьи 7 страниц.

5. Liberman E.Y. $\text{M}/\text{Gd}_{0.1}\text{Ti}_{0.1}\text{Zr}_{0.1}\text{Ce}_{0.7}\text{O}_2$ catalysts where M is Pt, Pd, or Pt–Pd in CO oxidation / E.Y. Liberman, I.V. Zagaynov, E.A. Koneva // *Inorganic Materials: Applied Research*. – 2018. – V. 9. – Is. 2. – P. 239-242.

Статья посвящена изучению каталитических свойств нанесенных катализаторов $\text{M}/\text{Gd}_{0.1}\text{Ti}_{0.1}\text{Zr}_{0.1}\text{Ce}_{0.7}\text{O}_2$, где M – Pt, Pd и Pt-Pd в реакции окисления CO. Нанесение активных компонентов проводили из ацетилацетонатов платины и палладия. Были проведены исследования методами РФА, ПЭМ, низкотемпературной адсорбции азота и газовой хроматографии. Установлено, что максимальной активностью обладает катализатор $\text{Pd}/\text{Gd}_{0.1}\text{Ti}_{0.1}\text{Zr}_{0.1}\text{Ce}_{0.7}\text{O}_2$. Объем статьи 4 страницы.

6. Liberman E.Y. Influence of ionizing radiation on the properties of a nanodispersed PdO/CeO_2 catalyst in the reaction of low-temperature carbon monoxide oxidation / E.Y. Liberman, A.V. Naumkin, A.A. Revina, A.I. Mikhailichenko, M.V. Tsodikov, S.A. Medvedeva, T.V. Kon'kova // *High Energy Chemistry*. – 2018. – V. 52. – Is. 4. – P. 307-311.

В статье приведены результаты исследования влияния ионизирующего излучения на каталитическую активность PdO/CeO_2 в реакции окисления CO . Установлено, что проведение облучения приводит к увеличению активности, причиной повышения которой является увеличение содержания слабосвязанных форм поверхностного кислорода, что подтверждено проведенными исследованиями методом РФЭС. Объем статьи 5 страниц.

7. Liberman E.Y. 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 / E.Y. Liberman, S.A. Nikolaev, A.V. Naumkin, M.V. Tsodikov, D.I. Ezzhelenko, T.V. Kon'kova, A.I. Mikhailichenko // *Kinetics and Catalysis*. – 2018. – V. 59. – Is. 6. – P. 766-775.

В статье рассмотрен процесс формирования биметаллических частиц Pd-Ag на поверхности диоксида церия. В качестве предшественника использовали гетероядерный карбоксилатный комплекс $\text{PdAg}_2(\text{OAc})_4(\text{HOAc})_4$. Проведены исследования синтезированных образцов методами рентгеновской дифракции, ПЭМ, низкотемпературной адсорбции азота, газовой хроматографии, РФЭС. Показано, что природа газовой среды термоллиза позволяет контролировать соотношение активных компонентов на поверхности носителя. Установлено, что максимальное содержание биметаллических частиц Pd-Ag наблюдается при проведении разложения в восстановительной среде. Объем статьи 10 страниц.

8. Egorysheva A.V. 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 / A.V. Egorysheva, O.G. Ellert, E.Y. Liberman, D.I. Kiryankin, S.V. Golodukhina, O.M. Gajtko, R.D. Svetogorov // *Journal of Alloys and Compounds*. – 2019. – V. 777. – P. 655-662.

В статье приведены результаты исследования каталитической активности образцов $\text{LnFe}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{O}_6$ ($\text{Ln} = \text{La-Sm}$) в реакции окисления CO . Установлено наличие слоистой структуры, в которой ионы лантаноидов располагаются в межслоевом пространстве. Показана корреляция активности от ионного радиуса лантаноида. Наибольшей активностью обладает лантансодержащий образец, имеющий больший ионный радиус по сравнению с другими лантаноидами, что обусловлено его расположением в межслоевом пространстве. Объем статьи 8 страниц.

9. Ellert O.G. Comparative study on redox properties in CO oxidation of layered oxides $\text{LnFe}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{O}_6$ ($\text{Ln} = \text{La, Ce, Pr}$) synthesized by different methods / O.G. Ellert, A.V. Egorysheva, E.Y. Liberman, S.V. Golodukhina, O.V. Arapova, G.N. Bondarenko // *Ceramics International*. – 2020. – V. 46. – Is. 17. – P. 27725-27733.

Проведены исследования влияния метода синтеза и морфологии образцов $\text{LaFe}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{O}_6$ на их каталитическую активность в окислении CO . Образцы, полученные твердофазной реакцией и соосаждением, показали наиболее высокую каталитическую активность. Выявлено, что в ходе реакции образуются промежуточные комплексы на поверхности образуются карбонилы металлов. В то же время были обнаружены неактивные карбонилы, которые существуют на поверхности Ce- и Pr- содержащих образцов до подачи реакционной смеси. Эта особенность приводит к уменьшению их каталитическую активность. Объем статьи 9 страниц.

10. Liberman E.Y. 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. – № 62. – Is. 1. – P. 155-159.

Синтезированы высокодисперсные нанодисперсные катализаторы $\text{SnO}_2\text{-CeO}_2$ для процессов окисления CO и CH_4 путем соосаждения в водно-изопропанольной среде с последующей термической обработкой. Показано, что твердые растворы $\text{Sn}_x\text{Ce}_{1-x}\text{O}_2$ на основе кристаллической решетки диоксида церия формируются при $x \leq 0,15$. Образцы охарактеризованы методами ЭДС, РФА, ПЭМ, адсорбции-десорбции азота, газовой хроматографии. Синтезированные твердые растворы проявляют высокую активность в реакции окисления CO и метана и могут быть использованы в качестве катализаторов и носителей. Объем статьи 5 страниц.

11. Liberman E.Y. Thermal stability and catalytic activity of the $\text{MnO}_x\text{-CeO}_2$ and the $\text{MnO}_x\text{-ZrO}_2\text{-CeO}_2$ highly dispersed materials in the carbon monoxide oxidation reaction / E.Y. Liberman, B.S. Kleusov, A.V. Naumkin, I.V. Zagainov, E.A. Simakina, A.O. Izotova // *Inorganic Materials: Applied Research*. – 2021. – V. 12. – Is. 2. – P. 468-476.

Синтезированы высокодисперсные катализаторы $\text{MnO}_x\text{-CeO}_2$ и $\text{MnO}_x\text{-ZrO}_2\text{-CeO}_2$ для реакции окисления монооксида углерода. Проведена деконволюция спектров РФЭС, определено относительное содержание ионных форм Mn, решеточного кислорода O_a и высокоэнергетических форм O_b . При исследовании термической стабильности катализаторов установлено, что бикомпонентные системы обладают низкой термической устойчивостью. В то время как для $\text{MnO}_x\text{-ZrO}_2\text{-CeO}_2$ наблюдаются менее значительные изменения. Исследование состояния компонентов приповерхностного слоя катализаторов после проведения изотермической выдержки позволило констатировать изменения содержания ионных форм Mn, O_a и O_b . Объем статьи 9 страниц.

Результаты работы апробированы на 8 международных и всероссийских научных конференциях.

Патенты^

1. Пат. 2564672 Российская Федерация, МПК B01J 37/02, B01J 37/08, B01J 32/00, B01J 35/10, B01J 21/04, B01J 21/16, B01J 31/06. Способ получения высокопористого носителя катализатора / Михайличенко А.И., Грунский В.Н., Беспалов А.В., Либман 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.

2. Пат. 2688945 Российская Федерация, МПК B01J 37/03, B01J 37/08, B01J 23/10, B01J 23/14. Способ получения высокодисперсного каталитически активного материала для очистки газовых выбросов от монооксида углерода / Либман 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

Все работы опубликованы в соавторстве. Личный вклад автора составляет 85%, заключается в научном обосновании, формулировании цели и задач исследования, анализе, систематизации и интерпретации экспериментальных данных, полученных автором лично или при его непосредственном руководстве аспирантами и студентами.

На диссертацию и автореферат поступили отзывы:

1. **Ведущей организации** ФГБОУ ВО «Казанский национальный исследовательский технологический университет». Отзыв составлен заведующим кафедрой технологии неорганических веществ и материалов, доктором технических наук, профессором Хацриновым Алексеем Ильичем и профессором кафедры технологии неорганических веществ и материалов, доктором технических наук Корниловым Анатолием Васильевичем. Отзыв рассмотрен на расширенном заседании кафедры технологии неорганических веществ и материалов Казанского национального исследовательского технологического университета (Протокол № 5 от 29.11.2021 г.). В отзыве отражены актуальность темы, сформулированные и решенные задачи, научная новизна, практическая значимость и выводы работы.

Замечания по работе:

1. Автор утверждает, что им «Разработаны теоретические положения направленного синтеза многокомпонентных церийсодержащих композиций». Однако, эти положения в работе не сформулированы.

2. В предпоследней строке таблицы 3.1 на стр. 128 непонятно резкое увеличение удельной поверхности при сохранении на прежнем уровне объема пор и их диаметра?

3. Из рисунка 3.18 на стр. 134 видно, что чем выше доза облучения, тем ближе кривая приближается к необлученному образцу. Чем это объяснить? Может быть доза облучения должна быть ниже 15 кГр?

4. При анализе данных таблицы 6.3 стр.239 непонятно, почему остановились на 50 мол. % содержания Mn? Вроде бы получается, что при содержании Mn более 50мол.% должна увеличиться удельная поверхность?

5. В представленных методах синтеза не указаны возможные отходы и варианты их утилизации.

6. Необходимо пояснить появления максимума по величине удельной поверхности и объема пор при соотношении Sn:Ce= 10:90 (таблица 7.1 стр. 291).

7. В работе не приведены результаты испытаний на механическую прочность. Это особенно важно для носителей катализаторов.

Соискатель Либерман Елена Юрьевна заслуживает присуждения ученой степени доктора химических наук по специальности 05.17.01 – Технология неорганических веществ за разработку физико-химических основ синтеза высокоэффективных церийсодержащих катализаторов для процессов каталитической очистки промышленных и автомобильных выбросов от CO, CH₄, восстановления NO и окисления сажи.

Отзыв положительный.

2. **Официального оппонента** доктора химических наук, члена-корреспондента РАН, директора ФГБУН Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова Российской академии наук **Иванова Владимира Константиновича**. В отзыве отражены актуальность, научная новизна, практическая значимость, рекомендации по использованию результатов и выводов работы.

Замечания по работе.

1. Система на основе спектрофотометра Ocean Optics QE65000 (в тексте диссертации ошибочно указан как Ocean Optics QE6500) обладает недостаточно высокими рабочими характеристиками для детального исследования особенностей дефектной структуры твердых растворов на основе диоксида церия.

2. Исследования пористой структуры полученных материалов следовало бы дополнить результатами, полученными методом гелиевой пикнометрии.

3. При регистрации и расшифровке спектров РФЭС катализаторов PdAg/CeO₂ диссертантом было установлено, что зарядовое состояние церия соответствует +4. Вместе с тем, известно, что при исследовании нанодисперсного диоксида церия методом РФЭС церий способен частично восстанавливаться непосредственно в камере спектрометра. Такое расхождение собственных и литературных данных требует пояснения.

4. Более высокая (по сравнению с индивидуальным диоксидом церия) термическая устойчивость твердых растворов Zr_{0.2}Ce_{0.8}O₂ известна из литературных данных и не требует дополнительного подтверждения.

5. Значительный интерес представляют исследования состава и структуры образцов церийсодержащих катализаторов после проведения каталитических экспериментов. К сожалению, такие исследования диссертантом не проводились.

6. Несмотря на высокую новизну и актуальность проведенных исследований, результаты диссертационной работы были представлены только на конференциях, проводившихся в Российской Федерации.

7. В тексте диссертации встречаются опечатки и неудачные формулировки.

Приведенные замечания не снижают ценности выполненных исследований, не влияют на общую положительную оценку диссертационной работы. Следует отметить, что результаты приведенных исследований представляют большой интерес для специалистов, работающих в области неорганического материаловедения.

Содержание диссертации соответствует паспорту специальности 05.17.01 Технология неорганических веществ: пункты 1, 2, 3 формулы специальности, пункты 1, 4, 5, 6 областей исследования.

Диссертация соответствует требованиям, установленным Положением о порядке присуждения ученых степеней в Федеральном государственном бюджетном образовательном учреждении высшего образования «Российский химико-технологический университет им. Д.И.

Менделеева», утвержденным приказом ректора № 1523ст от 17.09.2021 г., предъявляемым к диссертационным работам на соискание ученой степени доктора наук, а ее автор – Либерман Елена Юрьевна – заслуживает присуждения ученой степени доктора химических наук по специальности 05.17.01 Технология неорганических веществ.

Отзыв положительный.

3. **Официального оппонента** доцента, доктора технических наук, профессора кафедры технологии неорганических веществ ФГБОУ «Ивановский государственный химико-технологический университет» **Ильина Александра Александровича**. В отзыве отражены актуальность, научная новизна, практическая значимость, рекомендации по использованию результатов и выводов.

Замечания по работе:

1. Диссертация имеет очень значительную технологическую составляющую и практическую ценность. Приведены данные по испытаниям катализаторов в лабораторных условиях. Однако, в работе не приводятся данные о работе промышленных аналогов, хотя бы в виде сводных таблиц. Без материального баланса сложно оценить экономическую эффективность предлагаемых технологий.

2. Промышленные образцы катализаторов обычно формируются в соответствующие каталитические формы – шарики, пеллеты, кольца, блоки и т.п. Возникает вопрос, проводилось ли формование синтезированных образцов катализатора в готовые каталитические формы? В разделе «Задачи, решаемые для достижения поставленных целей» обозначен синтез блочного катализатора восстановления NO, однако в диссертации не приведены исследования по экструзионному формованию или таблетированию катализаторов.

3. В работе приводится достаточно большой перечень физико-химических исследований, проведенных для определения фазового состава, структурных характеристик синтезируемых катализаторов. Однако при определении элементного состава методом энергодисперсионного анализа необходимо также учитывать глубину проникновения электронного пучка.

4. При исследовании образцов методом низкотемпературной адсорбции азота автор приводит лишь изотермы адсорбции-десорбции азота и интерпретирует их. Однако кривых распределения пор по размерам не приведено. Результаты определения каталитической активности соотнесены с величиной удельной поверхности, но для работы катализатора в промышленных условиях нужны не только микропоры, но и транспортные макропоры.

5. В работе не приведены кислотно-основные характеристики систем, которые предлагается использовать в процессах очистки промышленных и автомобильных газовых выбросов. Как эти характеристики влияют на активность катализатора в процессах окисления метана и монооксида углерода? Были ли определены окислительно-восстановительные свойства катализаторов?

6. Насколько стабильны полученные катализаторы в окружающей атмосфере, не происходит ли рост карбонатных или гидроксильных групп при их длительной выдержке, например в течение 1-2 месяцев? Каким образом оценивался возможный срок эксплуатации катализаторов?

7. При оценке каталитических свойств рассматриваемых систем указаны лишь степени конверсии при этом автор не приводит уравнения химических реакций, продукты взаимодействия и селективность процессов.

8. Замечание редакционного характера: отсутствует список сокращений и условных обозначений.

Приведенные замечания не снижают ценности выполненных исследований и не влияют на общую положительную оценку диссертационной работы.

Диссертация соответствует требованиям, установленным Положением о порядке присуждения ученых степеней в федеральном государственном бюджетном образовательном учреждении высшего образования «Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева», утвержденного приказом ректора № 1523ст от 17.09.2021 г., предъявляемым к диссертационным работам на соискание ученой степени доктора наук, а ее автор – Либерман

Елена Юрьевна – заслуживает присуждения ученой степени доктора химических наук по специальности 05.17.01 Технология неорганических веществ.

Отзыв положительный.

4. Доктора химических наук, члена-корреспондента РАН, заведующего лабораторией металлокомплексного катализа ФГБУН ИОНХ им. Н.С. Курнакова РАН **Гехмана Александра Ефимовича**.

В отзыве отмечены актуальность работы, научная новизна и практическая значимость. В качестве замечаний можно отметить следующее:

1. На взгляд рецензента выбор допантов не достаточно обоснован
2. Высказанная гипотеза об образовании на поверхности катализатора твердого раствора $Pd_xCe_{1-x}O_{2-\delta}$ не подкреплена литературными данными или экспериментальными данными автора
3. В плане фундаментальных исследований, на взгляд рецензента, было бы важно исследовать твердые растворы в качестве носителей $Sn_xCe_{1-x}O_2$, а также термическую стабильность.

Высказанные замечания носят частный характер и не ставят под сомнение достоверность экспериментальных, а также корректность выводов.

Рассмотренная диссертация соответствует требованиям, установленным Положением о порядке присуждения ученых степеней в федеральном государственном бюджетном образовательном учреждении высшего образования «Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева», утвержденного приказом ректора № 1523ст от 17.09.2021 г., предъявляемым к диссертационным работам на соискание ученой степени доктора наук, а ее автор – Либерман Елена Юрьевна – заслуживает присуждения ученой степени доктора химических наук по специальности 05.17.01 Технология неорганических веществ.

Отзыв положительный.

5. Доктора химических наук, профессора, заведующей отделом химии и технологии синтетических лекарственных средств и аналитического контроля АО «Всесоюзный научный центр по безопасности биологически активных веществ» **Скачиловой Софьи Яковлевны** на автореферат диссертации.

В отзыве на автореферат выделены актуальность работы, научная новизна и практическая значимость. Отмечена важность проведенных исследований для создания высокоэффективных катализаторов.

При рассмотрении работы возникли следующие замечания:

1. Не обсуждается влияние добавки ПАА на каталитическую активность синтезированного твердого раствора $Zr_{0,2}Ce_{0,8}O_2$;
2. Отсутствует количественная оценка спектров КРС.

В целом, рецензируемая работа представляет собой законченное исследование, имеющее важное научное и практическое значение, соответствует требованиям, предъявляемым к докторским диссертациям, а ее автор – Либерман Е.Ю. – заслуживает присуждения ученой степени доктора химических наук по специальности 05.17.01 Технология неорганических веществ.

Отзыв положительный.

6. Доктора химических наук, профессора, главного научного сотрудника Федерального исследовательского центра химической физики им. Н.Н. Семенова Российской академии наук **Корчака Владимира Николаевича**.

В отзыве рассмотрена актуальность темы диссертации, перечислены методы физико-химического анализа, использованные в работе для идентификации каталитических композиций, рассмотрены научная новизна и практическая значимость.

В ходе ознакомления с текстом реферата возникли следующие вопросы:

1. При исследовании воздействия γ -излучения на каталитические свойства Pd/CeO_2 установлен эффект увеличения активности. Можно ли провести облучение катализатора без проведения предварительной термической обработки образца?

2. Почему не были проведены XANES- и EXAFS-исследования непрокаленных образцов?
3. Чем обусловлена высокая каталитическая активность 0,05% Au/Pr_{0,1}Zr_{0,18}Ce_{0,72}O_{2-δ}?

Диссертационная работа представляет собой законченное научное исследование и соответствует требованиям, предъявляемым к докторским диссертациям, а ее автор – Либерман Е.Ю. – заслуживает присуждения ученой степени доктора химических наук по специальности 05.17.01 Технология неорганических веществ.

Отзыв положительный.

7. Доктора химических наук, профессора, главного научного сотрудника НИЛ биогеохимии техногенных ландшафтов Естественного научного института Пермского государственного национального исследовательского университета **Кудряшовой Ольги Станиславовны**.

В отзыве представлен анализ научной новизны и практической значимости диссертационной работы, приведен перечень методов физико-химического анализа, использованных при проведении исследования.

Замечания и вопросы по тексту реферата:

1. Не приведено сравнение синтезированных образцов с промышленными аналогами.
2. Почему не проводились исследования ресурса работы катализаторов?
3. Как определяли содержание золота в катализаторе 0,05% Au/Pr_{0,1}Zr_{0,18}Ce_{0,72}O_{2-δ}?

Рассмотренная диссертация представляет собой законченное исследование, которое по актуальности, научной новизне и практической значимости соответствует требованиям Положения о порядке присуждения ученых степеней в федеральном государственном бюджетном образовательном учреждении высшего образования «Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева», утвержденного приказом ректора № 1523ст от 17.09.2021 г., предъявляемым к диссертационным работам на соискание ученой степени доктора наук, а ее автор – Либерман Елена Юрьевна – заслуживает присуждения ученой степени доктора химических наук по специальности 05.17.01 Технология неорганических веществ.

Отзыв положительный.

8. Доктора химических наук, доцента, ведущего научного сотрудника кафедры химической кинетики химического факультета ФГБОУ ВО «Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова» **Ростовщиковой Татьяны Николаевны**.

В отзыве отмечено, что результаты представленной работы существенно расширяют фундаментальные знания о механизме формирования и функционирования гетерогенных церийсодержащих катализаторов.

Отмечены некоторые недостатки работы и изложения материала:

1. Прежде всего, было бы весьма полезно каждый раздел реферата с обсуждением результатов по данному типу каталитических систем завершить кратким перечислением их основных достоинств и недостатков и, таким образом, убедительнее обосновать необходимость перехода к более сложным многокомпонентным композициям.

2. Сравнение каталитических характеристик разных систем несколько затрудняют разные условия проведения тестовых испытаний, например, данные табл.3 и рис. 3, табл. 5 и 9 получены при разных составах реакционной смеси. Также характеристики золотосодержащих катализаторов (табл. 5 и 9) трудно сравнить, поскольку содержание золота и метод его нанесения на смешанный оксид MnO_x-CeO₂ в автореферате не указаны.

3. Из материала автореферата не всегда оказывается ясным, чем обусловлено соотношение компонентов в сложных каталитических композициях.

4. В главе 5 изложены результаты анализа физико-химических и каталитических свойств катализаторов на основе Ru, Pt, Pd, с содержанием металла 0,5; 1 и 2 мас.%. Изменение содержания металла должно приводить к разной дисперсности активного компонента и, соответственно, разной силе металл-оксидного взаимодействия, что вероятно должно отражаться на электронном состоянии металла. Однако эти вопросы в автореферате не обсуждены. Здесь же отмечен весьма интересный факт появления в составе катализатора высокоокисленных форм Ru и Pt, в отличие от Pd, их роль в катализе также следовало бы обсудить детальнее.

5. Автор неоднократно, например, на стр. 18, 19, 24 и 26, отмечает «достаточно высокую активность» разработанных им катализаторов, основываясь на температурах достижения определенной конверсии. Однако на основании данных табл. 4, например, не представляется возможным заключить, с чем связано снижение температуры реакции при увеличении содержания металла: просто с увеличением числа активных центров или с изменением их состава, как отмечено в предыдущем замечании. Выводы о каталитической активности выглядели бы убедительнее при отнесении к содержанию металла в катализаторе (Табл. 5) и в сравнении с результатами, достигаемыми на известных катализаторах. Кроме того, следовало бы отразить возможность многократного использования предлагаемых каталитических систем или пути их регенерации.

Вышесказанные замечания не ставят под сомнение основные научные и практические результаты диссертационной работы. По своей актуальности, научной новизне, объему и практической значимости представленная диссертация соответствует требованиям, установленным Положением о порядке присуждения ученых степеней в федеральном государственном бюджетном образовательном учреждении высшего образования «Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева», утвержденным приказом ректора № 1523ст от 17.09.2021 г., предъявляемым к диссертационным работам на соискание ученой степени доктора наук, а ее автор – Либерман Елена Юрьевна – заслуживает присуждения ученой степени доктора химических наук по специальности 05.17.01 Технология неорганических веществ.

Отзыв положительный.

9. Доктора технических наук, профессора, вице-президента ГБНУ «Академия наук Республики Башкортостан» **Даминева Рустема Рифовича.**

В отзыве рассмотрена актуальность работы, научная новизна и практическая значимость. Приведен перечень методов физико-химического анализа, использованных при проведении исследования.

Ряд вопросов по автореферату:

1. Проводились ли исследования возможности применения твердых растворов $\text{SnO}_2\text{-CeO}_2$ в качестве носителей платиновых металлов?

2. Почему в качестве предшественников были использованы ацетилацетонаты платиновых металлов?

Данные замечания не снижают общее положительное впечатление и высокую оценку качества работы.

Диссертационная работа соответствует требованиям, предъявляемым к диссертационным работам на соискание ученой степени доктора наук, а ее автор – Либерман Елена Юрьевна – заслуживает присуждения ученой степени доктора химических наук по специальности 05.17.01 Технология неорганических веществ.

Отзыв положительный.

10. Доктора технических наук, профессора, заведующего кафедрой «Химии и технологии материалов и изделий сорбционной техники» ФГБОУ ВО «Санкт-Петербургский государственный технологический университет (технический университет)» **Самонина Вячеслава Викторовича.**

В отзыве представлен анализ научной новизны и практической значимости диссертационной работы.

По тексту автореферата имеются следующие вопросы и замечания:

1. Почему в качестве предшественника были выбраны ацетилацетонаты платиновых металлов?

2. В каких процессах планируется применение биметаллического катализатора Pd-Ag/CeO_2 ? Отсутствует сравнение с промышленным катализатором $\text{Pd}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$.

Высказанные замечания не влияют на положительное впечатление от работы.

По своей актуальности, научной и практической значимости работа соответствует требованиям, предъявляемым к докторским диссертациям, а ее автор, Либерман Елена Юрьевна,

заслуживает присуждения ученой степени доктора химических наук по специальности 05.17.01 Технология неорганических веществ.

Отзыв положительный.

11. Доктора технических наук, профессора, профессор кафедры «Химия и химические технологии» ФГБОУ ВО «Тамбовский государственный технический университет» **Брянкина Константина Вячеславовича**.

В отзыве отмечены актуальность работы, научная новизна и практическая значимость. В качестве замечаний можно отнести следующее:

1. Не очень понятно, чем обусловлен выбор флюоритоподобных твердых растворов для синтеза катализаторов?

2. Для синтеза катализаторов апробирован ряд РЗЭ, при этом широко используемые в каталитической химии элементы, например, La и Y проигнорированы? Чем это можно объяснить?

3. Имеются замечания по оформлению работы. Представляется избыточным количество глав – их восемь. Несколько смещены акценты в выводах к работе. Например, очень важный вывод о том, что: разработаны теоретические положения направленного синтеза многокомпонентных церийсодержащих композиций, требует своего раскрытия. В то время как остальные выводы, например, №4, изложены слишком подробно.

Несмотря на имеющиеся замечания, несомненно, что теоретическая и экспериментальная проработка диссертантом выбранной темы вносит существенный вклад в научные основы управляемого синтеза многокомпонентных церийсодержащих композиций активных в процессах обезвреживания промышленных газовых смесей и автомобильных выбросов. не снижают общее положительное впечатление и высокую оценку качества работы.

Диссертационная работа соответствует требованиям п. 9 «Положения о порядке присуждения научных степеней», а ее автор, Либерман Елена Юрьевна, заслуживает присуждения ученой степени доктора химических наук по специальности 05.17.01 Технология неорганических веществ.

Отзыв положительный.

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.

Диссертационный совет отмечает, что на основании выполненных соискателем исследований:

разработаны теоретические положения направленного синтеза многокомпонентных церийсодержащих композиций, проявляющих высокую каталитическую активность в реакциях конверсии CO, глубокого окисления CH₄, восстановления NO, окисления сажи, имеющих важное практическое значение для детоксикации промышленных газовых смесей и автомобильных выбросов.

Теоретическая значимость исследования обоснована тем, что:

доказано, 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.

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.

установлено, что каталитическая активность 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, в реакции окисления CO зависит от ионного радиуса допанта (М-катиона), и наиболее активной является каталитическая композиция $\text{Pr}_{0,1}\text{Zr}_{0,2}\text{Ce}_{0,8}\text{O}_{2-\delta}$.

доказан эффект сильного взаимодействия металл-носитель для катализаторов $\text{M}/\text{Pr}_{0,1}\text{Zr}_{0,18}\text{Ce}_{0,72}\text{O}_{2-\delta}$, где М – Pt, Pd, Ru, который является следствием электронного и химического взаимодействия металла, полученного восстановлением прекурсоров – ацетилацетонатов Pt, Pd, Ru, импрегнированных на носитель, и поверхности $\text{Pr}_{0,1}\text{Zr}_{0,18}\text{Ce}_{0,72}\text{O}_{2-\delta}$.

установлена область формирования флюоритоподобных твердых растворов $\text{Mn}_x\text{Ce}_{1-x}\text{O}_2$ в бикомпонентной системе $\text{MnO}_x\text{-CeO}_2$, синтезированной методом соосаждения пероксосоединений церия и марганца.

установлена область формирования флюоритоподобных твердых растворов $\text{Sn}_x\text{Ce}_{1-x}\text{O}_2$, где $x < 0 - 0,15$, при соосаждении ионов Sn^{2+} и Ce^{3+} в водно-изопропанольной среде.

установлено, что наиболее высокую каталитическую активность в реакциях окисления CO и глубокой конверсии CH_4 проявляет твердый раствор $\text{Sn}_{0,1}\text{Ce}_{0,9}\text{O}_2$.

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

определены параметры синтеза твердого раствора $\text{Zr}_{0,2}\text{Ce}_{0,8}\text{O}_2$ 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 $\text{Zr}_{0,2}\text{Ce}_{0,8}\text{O}_2$.

разработаны высокоактивные каталитические композиции $\text{M}/\text{Pr}_{0,1}\text{Zr}_{0,18}\text{Ce}_{0,72}\text{O}_{2-\delta}$, где М – 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.

разработан катализатор 0,05 мас.% $\text{Au}/\text{Pr}_{0,1}\text{Zr}_{0,18}\text{Ce}_{0,72}\text{O}_{2-\delta}$ низкотемпературного окисления CO, предшественником активного компонента которого является дисперсия наночастиц Au, полученных методом радиационно-химического восстановления в системе $\text{HAuCl}_4/\text{H}_2\text{O}/\text{AOT}/\text{изооктан}$, где AOT – бис (2-этилгексил)сульфосукцинат натрия.

показано, что допирование ионами Zr^{4+} композиции $\text{MnO}_x\text{-CeO}_2$ повышает её термическую устойчивость.

разработан способ синтеза твердых растворов $\text{Sn}_x\text{Ce}_{1-x}\text{O}_2$ с флюоритоподобной кристаллической структурой, проявляющих высокую каталитическую активность в реакции окисления CO и CH_4 (патент РФ № 2688945).

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).

Оценка достоверности результатов исследования выявила, что:

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

идея о возможности применения синтезированных нанодисперсных церийсодержащих композиций в качестве компонентов катализаторов очистки газовых смесей от CO, метана и дожига сажи базируется на обобщении полученных экспериментальных данных и данных литературных источников.

использованы многочисленные литературные источники по тематике каталитического окисления в присутствии катализаторов на основе нанодисперсных церийсодержащих композиций, подтверждающие правильность сделанных в работе выводов.

Личный вклад соискателя состоит в научном обосновании, формулировании цели и задач исследования, анализе, систематизации и интерпретации экспериментальных данных, полученных автором лично или при его непосредственном руководстве аспирантами и студентами.

На заседании диссертационного совета РХТУ.05.01 27 января 2022 г. принято решение о присуждении ученой степени доктора химических наук Либерман Елене Юрьевне.

Присутствовало на заседании 17 членов диссертационного совета, в том числе в режиме видеоконференции 7. 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» - 8,

«против» - нет,

недействительные бюллетени - 2.

Проголосовало 7 членов диссертационного совета, присутствовавшие на заседании в режиме видеоконференции:

«за» - 7,

«против» - нет,

не проголосовало - нет.

Итоги голосования:

«за» -15,

«против» - нет,

недействительные бюллетени – 2,

не проголосовало - нет.

Председатель диссертационного совета



д.т.н, проф. Ваграмян Т.А.

Ученый секретарь
диссертационного совета



к.т.н. Стоянова А.Д.

Дата «27» января 2022 г.

