

ОТЗЫВ
официального оппонента на диссертацию Либерман Елены Юрьевны на тему:
«Синтез, структура и каталитические свойства нанодисперсных церийсодержащих
композиций», представленную на соискание ученой степени доктора химических наук по
специальности 05.17.01 Технология неорганических веществ

Церийсодержащие оксидные наноматериалы нашли широкое применение в передовых научноемких областях, таких как микро- и наноэлектроника, оптические, защитные противокоррозионные покрытия, твердооксидные топливные элементы, биомедицинские препараты, сенсорные устройства и т.д. Уникальные физико-химические свойства, в частности, наличие редокс-перехода $\text{Ce}^{3+}/\text{Ce}^{4+}$, высокая кислородная емкость (OSC), термическая и химическая устойчивость делают их привлекательными для использования в качестве катализаторов или их носителей для различных процессов химической технологии: окисление CO, углеводородов и летучих органических веществ (VOC), PROX-процесс, получение синтез-газа, дегидрогенизация спиртов, синтез Фишера-Тропша, дожиг сажи, окислительная деструкция органических соединений, каталитическая нейтрализация автомобильных выбросов. В связи с этим актуальным направлением исследований в этой области является синтез многокомпонентных каталитически активных церийсодержащих осидных твердофазных систем, содержащих d- и f-элементы, при формировании которых возникают кристаллографические искажения, что сопровождается генерацией кислородных вакансий, увеличением мобильности решеточного кислорода, образованием ионов Ce^{3+} и, как следствие, ростом каталитической активности. Несмотря на наличие большого количества исследований, представленных в отечественных и зарубежных литературных источниках, данные о синтезе, структуре и каталитических свойствах церийсодержащих композиций неоднозначны и нередко противоречивы, что обуславливает необходимость проведения систематических исследований в этой области. Не менее перспективным является применение многокомпонентных твердых растворов в качестве носителей каталитически активного компонента (Pt, Pd, Ru, Au), для которых характерно формирование поверхностныхnanoструктур, возникающих в результате проявления эффекта сильного взаимодействия «металл-носитель», что приводит к улучшению эксплуатационных свойств катализаторов. В связи с этим, тема диссертации Либерман Е.Ю., посвященной разработке физико-химических основ синтеза высокоэффективных церийсодержащих оксидных композиций для процессов каталитической очистки промышленных и автомобильных газовых выбросов от CO, метана, NO и дожига сажи является, несомненно, актуальной.

Научная новизна диссертационной работы Либерман Е.Ю. определяется как выбором и синтезом объектов исследования, так и достигнутыми результатами. При выполнении работы получен и обобщен значительный объем экспериментальных данных, касающихся получения, исследования структуры и каталитических свойств неорганических материалов в реакциях окисления CO, метана, восстановления NO и дожига сажи. В работе теоретически обоснованы положения направленного синтеза церийсодержащих оксидных композиций, позволяющие контролировать кристаллическую структуру, дефектность, дисперсность, текстурные характеристики и каталитические свойства в окислительно-восстановительных процессах в результате изо- и гетеровалентного допирования диоксида церия ионами d- и f- элементов. 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 состав газовой среды при проведении термолиза. Соискателем 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. 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 донанта (M-катиона) установлено, что наиболее активной в реакции окисления CO является каталитическая композиция Pr_{0,1}Zr_{0,18}Ce_{0,72}O_{2-δ}. Соискателем определена область формирования флюоритоподобных твердых растворов Mn_xCe_{1-x}O₂ в бикомпонентной системе MnO_x-CeO₂, синтезированной методом соосаждения пероксокоединений церия и марганца. Показано, что допирование ионами Zr⁴⁺ композиции MnO_x-CeO₂ повышает её термическую устойчивость. Автором исследована область формирования флюоритоподобных твердых растворов Sn_xCe_{1-x}O₂, где 0 < x ≤ 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 CH₄ проявляет твердый раствор Sn_{0,1}Ce_{0,9}O₂.

Несомненной является и **практическая значимость** работы Либерман Е.Ю. В результате выполненных ею исследований определены параметры синтеза твердого раствора Zr_{0,2}Ce_{0,8}O₂ 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 $Zr_{0,2}Ce_{0,8}O_2$. 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 CH₄, 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. Для процесса низкотемпературного окисления CO разработан катализатор 0,05% Au/Pr_{0,1}Zr_{0,18}Ce_{0,72}O_{2-δ}, предшественником активного компонента которого является дисперсия наночастиц Au, полученных методом радиационно-химического восстановления в системе HAuCl₄/H₂O/AOT/изооктан, где АОТ – бис(2-этилгексил)сульфосукцинат натрия. Разработана методика синтеза твердых растворов Sn_xCe_{1-x}O₂ с флюоритоподобной кристаллической структурой, проявляющих высокую каталитическую активность в реакции окисления CO и CH₄. Разработан способ получения высокопроницаемых блочных катализаторов ячеистого строения с нанесенным каталитически активным покрытием в виде твердого раствора Pr_{0,1}Zr_{0,18}Ce_{0,72}O_{2-δ}.

Диссертация состоит из введения, восьми глав, выводов, списка литературы, состоящей из 484 наименований и приложения, в котором приведен акт о проведении испытаний разработанного катализатора Pd/CeO₂/ВПЯМ, содержит 153 рисунка и 26 таблиц. Материал изложен на 370 страницах.

В **введении** приведено обоснование актуальности диссертационной работы, сформулированы основные положения, выносимые на защиту и цель исследований.

В **первой главе** диссертации представлен обзор литературных данных о кристаллической структуре диоксида церия, рассмотрены методики синтеза нанодисперсного диоксида церия и твердых растворов на основе диоксида церия. Автором выделены факторы, определяющие каталитическую активность композиций: природа иона-допанта, дефектность, кислородная емкость (OSC), дисперсные и текстурные характеристики. В литературном обзоре рассмотрены нанесенные катализаторы, в которых в качестве активного компонента используются Pt, Pd, Ru, Ag и Au, а в качестве носителей – диоксид церия или церийсодержащие оксидные твердые растворы. Подробно изложено получение биметаллических катализаторов, содержащих наночастицы Pd-Ag. Рассмотрено влияние воздействия ионизирующего излучения на структуру и активность различных каталитических систем. В литературном обзоре выделены в качестве перспективных носителей для церийсодержащих каталитически активных покрытий полифункциональные керамические высокопористые материалы (ВПЯМ), применяемые для комплексной очистки газовых и жидких сред от различных токсичных компонентов. В заключении данной главы обоснованы задачи диссертационного исследования.

Вторая глава посвящена методологии синтеза нанодисперсных церийсодержащих катализитических композиций. Автором приведены методы физико-химического анализа, которые применялись для идентификации катализаторов: рентгенофазовый анализ, растровая и просвечивающая электронная микроскопия, низкотемпературная адсорбция азота, рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия (РФЭС), спектроскопия комбинационного рассеяния, термический анализ (ТГ/ДСК), EXAFS, XANES, ELNES, масс-спектрометрия с индуктивно-связанной плазмой (ICP-MS), энергодисперсионный анализ (ЭДА), газовая хроматография

Третья глава посвящена проблемам синтеза нанодисперсных катализаторов на основе диоксида церия. Рассмотрено влияние химической предыстории диоксида церия на его катализитические свойства. На основании этого анализа выбраны методики синтеза, обеспечивающие наиболее высокую катализическую активность. Автором проведены исследование электронной структуры поверхности облученных катализаторов Pd/CeO₂ и, в результате, была выявлена роль слабосвязанной формы кислорода – O_v в катализической реакции окисления CO. Показана корреляция между содержанием O_v и активностью. Отдельным значимым направлением является синтез биметаллических катализаторов Pd-Ag/CeO₂ с применением гетероядерного карбоксилатного комплекса PdAg₂(OAc)₄(HOAc)₄. На основании проведенных исследований разработана методика синтеза биметаллического катализатора Pd-Ag/CeO₂ окисления CO с применением предшественника – гетероядерного карбоксилатного комплекса PdAg₂(OAc)₄(HOAc)₄, позволяющая контролировать соотношение катализитических 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.

В четвертой главе представлены результаты исследований по синтезу твердых растворов Zr_xCe_{1-x}O₂ по гидроксидной и карбонатной технологии. Автором рассмотрена зависимость удельной поверхности твердого раствора Zr_{0,2}Ce_{0,8}O₂, полученного гидроксидным методом, от основных параметров синтеза: pH и температуры среды. Оригинальным решением является применение для улучшения фильтрационных характеристик флокулянта – 1 мас.% раствора полиакриламида (ПАА), в результате чего достигается значительное увеличение удельной поверхности твердого раствора Zr_xCe_{1-x}O₂. С целью повышения дефектности твердого раствора Zr_{0,2}Ce_{0,8}O₂ проведено гетеровалентное допиривание ионами РЗМ, введение которых в кристаллическую решетку приводит к генерации анионных вакансий, повышению мобильности решеточного кислорода и образованию ионов Ce³⁺, что сопровождается увеличением каталитической активности в реакции окисления CO. Показана корреляция между параметром кристаллической решетки

синтезированного твердого раствора $M_{0.1}Zr_{0.18}Ce_{0.72}O_{2-\delta}$, где $M = Pr-Lu$, температурой 50%-ного окисления CO и природой иона-допанта. На основании проведенных исследований осуществлен выбор оптимальной каталитической композиции - $Pr_{0.1}Zr_{0.18}Ce_{0.72}O_{2-\delta}$.

В **пятой главе** изложены результаты исследования структурных особенностей катализаторов $M/Pr_{0.1}Zr_{0.18}Ce_{0.72}O_{2-\delta}$, где $M = Pd, Pt, Ru, Au$ и определение каталитической активности в реакциях окисления CO, CH₄, восстановления NO и дожига сажи.

Исследование валентного состояния активного компонента проводили линейной интерполяцией на основании дифференциальных кривых XANES спектров катализаторов 2 мас.% $M/Pr_{0.1}Zr_{0.18}Ce_{0.72}O_{2-\delta}$, где $M = Ru, Pt, Pd$. Для изучения геометрии ближнего окружения активного компонента применяли метод EXAFS. На основании результатов исследования сделан вывод о проявлении эффекта сильного взаимодействия металл-носитель, который выражается в наличии оксидов и твердых растворов платиновых металлов. Проведены исследования каталитической активности синтезированных катализаторов в реакциях окисления CO, метана, восстановления NO и дожига сажи. В реакциях окисления газовых смесей CO и CH₄ + CO, а также восстановления NO наиболее активными являются платиносодержащие образцы, наименее активными - рутенийсодержащие. В реакции дожига сажи наибольшую активность проявляют рутенийсодержащие образцы. Установлено, что для рассматриваемого процесса целесообразно применение катализаторов, содержащих не более 0,5 мас.% активного компонента. Полученный результат имеет важное практическое значение, поскольку использование в качестве активного компонента рутения позволит значительно снизить себестоимость сажевого фильтра. Несомненный интерес представляют исследования каталитической низкотемпературной конверсии CO, в котором в качестве предшественника использована дисперсия наночастиц Au в обратномицеллярном растворе. В результате был получен катализатор с крайне низким содержанием золота (0,05 %), что имеет важное практическое значение.

Шестая глава посвящена исследованиям синтеза, структуры и активности каталитических композиций MnO_x-CeO₂ и MnO_x-ZrO₂-CeO₂, полученных методом соосаждения пероксоединений, в реакции окисления CO. Данный метод является сравнительно малоизученным. Проведено детальное изучение термической устойчивости MnO_x-CeO₂, основанное на исследовании динамики изменений электронной структуры поверхности в результате термического старения, на основании которого рекомендовано проведение допирования ионами Zr⁺⁴. Показана возможность применения композиции MnO_x-CeO₂ в качестве носителя наночастиц Au. На основании проведенных исследований обоснован температурный режим прокаливания катализаторов Au/MnO_x-CeO₂ после импрегнирования наночастиц Au. Представляет интерес применение твердых растворов

$Mn_{0,2}Ce_{0,8}O_2$, $Cu_{0,05}Mn_{0,15}Ce_{0,8}O_{2-\delta}$, $Bi_{0,05}Mn_{0,15}Ce_{0,8}O_{2-\delta}$ в качестве катализаторов и носителей активного компонента - Pd в реакции окисления CO и CH₄. Синтез данных композиций проводился карбонатным методом, что сегодняшний день в литературных источниках мало освещено.

В **седьмой главе** рассмотрены результаты исследований синтеза и активности нанодисперсных катализаторов SnO_2-CeO_2 в реакции окисления CO и метана. Разработан метод синтеза бикомпонентных флюоритоподобных твердых растворов $Sn_xCe_{1-x}O_2$, где $0 < x \leq 0,15$. Установлено, что композиция $Sn_{0,1}Ce_{0,9}O_2$ обладает наиболее высокой каталитической активностью в указанных реакциях.

В **восьмой главе** представлены перспективные направления применения разработанных на основании проведенных исследований каталитически активных покрытий - $Pr_{0,1}Zr_{0,18}Ce_{0,72}O_{2-\delta}$ и MnO_x-CeO_2 для получения катализаторов на основе высокопористого ячеистого материала (ВПЯМ). Проведено тестирование в реакции CO + NO, которая протекает в каталитических нейтрализаторах (TWC).

Приведенные выводы по работе обоснованы и четко сформулированы.

Достоверность экспериментальных данных полученных подтверждается применением современного научного оборудования и широкого спектра методов исследования кристаллической структуры, дисперсных и текстурных характеристик и каталитических свойств синтезированных материалов в важнейших реакциях экологического катализа. Представленные результаты находятся в согласии с опубликованными результатами теоретических и экспериментальных исследований подобных композиций, полученными отечественными и зарубежными научными группами.

Диссертация апробирована на российских и международных конференциях, результаты опубликованы в 31 научной статье, из которых в журналах, индексируемых международными базами Scopus и Web of Science, – 18, в журналах из числа рекомендованных ВАК – 13, получено 2 патента.

Личный вклад автора состоял 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.

К работе имеются следующие замечания и комментарии:

- 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 на тему «Синтез, структура и каталитические свойства нанодисперсных церийсодержащих композиций» является законченной научно-квалификационной работой в области направленного синтеза многокомпонентных церийсодержащих материалов, проявляющих высокую каталитическую активность в реакциях конверсии CO, глубокого окисления CH₄, восстановления NO, окисления сажи, что имеет важное практическое значение для синтеза новых и совершенствования существующих катализаторов.

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.

Официальный оппонент

Директор Федерального государственного бюджетного учреждения науки Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова Российской академии наук,
член-корр. РАН, д.х.н.

Иванов Владимир Константинович



Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова Российской академии наук
119991, г. Москва, Ленинский проспект, д.31
Тел. +7 495 952 02 24
e-mail: van@igic.ras.ru

Подпись Иванова В.К. заверяю

Ученый секретарь ИОНХ им. Н.С. Курнакова РАН

Подпись руки	Иванова В.К.
удостоверяю	Смирнова И.Н.
Зав. протокольным	отд. ИОНХ РАН

