

ОТЗЫВ ОФИЦИАЛЬНОГО ОППОНЕНТА

на диссертацию **Симакиной Екатерины Александровны**

«Церийсодержащие твердые растворы для экологического катализа»,
представленной на соискание учёной степени кандидата химических наук
по специальности 2.6.7. Технология неорганических веществ

Актуальность выбранной темы. Значительный рост уровня загрязнения воздуха приводит как к снижению качества жизни граждан, так и к усилению парникового эффекта, разрушению озонового слоя и прочим глобальным проблемам человечества. В связи с этим научные разработки, направленные на защиту атмосферы от вредных выбросов, имеют большое значение. Экологический катализ играет ключевую роль в решении проблемы, позволяя преобразовывать токсичные газы в более безопасные вещества без угрозы возникновения новых загрязнений. Таким образом, разработка новых эффективных каталитических материалов для экологического катализа весьма актуальна.

Научная новизна диссертационной работы заключается в следующем:

1. Показано влияние предыстории получения диоксида церия, в том числе способа осаждения, природы осадителя на дисперсность, морфологию и текстурные характеристики, электронное состояние компонентов и каталитическую активность в реакции окисления CO и CH₄.

2. Установлены составы флюоритоподобных твердых растворов (Ce_{0,80}Mn_{0,20}O_{2-δ} и Ce_{0,80}Mn_{0,15}Cu_{0,05}O_{2-δ}), проявляющие высокую каталитическую активность в реакции полного окисления метана. Дано объяснение этому явлению на основе синергетического эффекта редокс-переходов Ce⁺³/Ce⁺⁴, Mn⁺²/Mn⁺³/Mn⁺⁴ и Cu⁺/Cu⁺².

3. Показано, что введение циркония в количестве 10 мол. % в состав бикомпонентного твердого раствора Ce_{0,90}Sn_{0,10}O₂ 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 CH₄.

4. Показано наличие корреляции между каталитической активностью многокомпонентного флюоритоподобного твердого раствора Ce_{0,72}Zr_{0,18}Bi_{0,05}Me_{0,05}O_{2-δ}, 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). Выбрана наиболее активная композицией в реакции окисления CO: Ce_{0,72}Zr_{0,18}Bi_{0,05}Gd_{0,05}O_{2-δ}.

Теоретическая и практическая значимость полученных результатов:

Проведено уточнение области формирования бикомпонентных твердых растворов Ce_xMn_{1-x}O_{2-δ} в зависимости от содержания марганца (0-50 мол. %), а также температуры (400-800 °C) и продолжительности термической обработки (2-8 ч).

Синтезированы высокоактивные каталитические системы PdO_x/Ce_{0,80}Mn_{0,20}O_{2-δ} и PdO_x/Ce_{0,80}Mn_{0,15}Cu_{0,05}O_{2-δ} для реакции полного окисления CH₄, активность которых превосходит активность образца сравнения PdO_x/Al₂O₃. Это представляет интерес для разработки катализаторов получения синтез-газа методом кислородной конверсии метана.

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).

Обоснованность и достоверность представленных данных, а также выводов и научных положений, сформулированных в диссертации, базируется на использовании современных методов исследования (РФА, РФЛА, СЭМ, ПЭМ, РФЭС и пр.) и оборудования, воспроизводимостью полученных данных, апробацией работы на научных конференциях различного уровня, согласованности полученных результатов с известными научными теориями.

По теме диссертации опубликовано 20 научных работ. Основные результаты работы отражены в 7 статьях в рецензируемых научных изданиях, включенных в базы данных Scopus, Web of Science. Получен патент РФ на изобретение.

Оценка содержания диссертации и автореферата

Структура и оформление диссертации традиционны и соответствует предъявляемым к диссертационным работам требованиям. Диссертация состоит из введения, 6 глав, заключения, списка сокращений и условных обозначений, списка литературы из 217 наименований, содержит 63 рисунка и 13 таблиц, изложена на 171 странице машинописного текста.

Во введении обоснована актуальности работы, степень разработанности проблемы, сформулированы цель и задачи работы, отмечена научная новизна, теоретическая и практическая значимость. Также приведены данные о финансовой поддержке работы, описана методология и методы исследования, сведения об апробации работы, представлены основные положения, выносимые на защиту.

Первая глава включает обзор литературы, на основании которого приведено обоснование выбора допантов диоксида церия. Также рассмотрены основные методы синтеза высокодисперсных каталитически активных церийсодержащих материалов, что позволило автору выбрать метод синтеза диоксида церия и твердых растворов на основе. Приведенный литературный обзор свидетельствует о том, что автор владеет тематикой, в которой работает, компетентна в выборе методов синтеза металлооксидных наноматериалов и способна проводить анализ по проблеме исследования.

Вторая глава содержит перечень исходных реактивов, описание методик получения катализаторов. В этой главе также содержится информация о методах исследования полученных материалов, условия проведения измерений и описание используемого оборудования. В качестве базового способа получения выбрано осаждение, проведено сравнение прямого и косвенного методов осаждения. Приведены методики с вариацией химической природы осадителя (NH_4OH , $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$, $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$), температуры синтеза и прочих условий. Для практического применения важно, что в работе предусмотрен синтез нанесенных катализаторов. Исследования проведены с использованием современного оборудования и методов, часто и успешно применяемого для анализа наноразмерных оксидных систем (СЭМ, ПЭМ, РФА, РФЭС и пр.).

Третья глава посвящена влиянию химической предыстории диоксида церия (условий его осаждения) на дисперсность, текстурные характеристики и каталитические

свойства в реакциях окисления CO и CH₄. На основании проведенных исследований автором дается рекомендация по выбору оптимальной вариации метода осаждения – прямое осаждение и типа осадителя. Эти данные были использованы далее для формирования материалов на основе диоксида церия.

В четвертой главе приведены результаты исследования свойств полученных твердых растворов Ce_xMn_{1-x}O_{2-δ} и материалов на их основе. Показано, что модифицирование ионами Mnⁿ⁺, Cu²⁺ и Bi³⁺ сопровождается увеличением удельной поверхности и объема пор, что является следствием перестройки кристаллической структуры. Выбраны системы, демонстрирующие наиболее высокую активность в реакциях окисления CO и CH₄ из изученных: Ce_{0,90}Mn_{0,10}O_{2-δ}, Ce_{0,80}Mn_{0,20}O_{2-δ}, Ce_{0,80}Mn_{0,15}Cu_{0,05}O_{2-δ} и Ce_{0,80}Mn_{0,15}Bi_{0,05}O_{2-δ}. Показано, что каталитическая активность PdO_x/Ce_{0,80}Mn_{0,20}O_{2-δ} и PdO_x/Ce_{0,80}Mn_{0,15}Cu_{0,05}O_{2-δ} превосходит активность образца сравнения PdO_x/γ-Al₂O₃, что подтверждает успешность проведенных соискателем исследований.

В пятой главе рассмотрен синтез, результаты исследования физико-химических и каталитических свойств твердых растворов состава Ce_xSn_{1-x}O₂ и Ce_{0,80}Sn_{0,10}Zr_{0,10}O₂. Выявлены материалы, показавшие наилучшие характеристики (Ce_{0,90}Sn_{0,10}O₂ и Ce_{0,80}Sn_{0,10}Zr_{0,10}O₂). На их основе изучена возможность применения твердых растворов в качестве носителя частиц никеля для получения синтез-газа методом кислородной конверсии метана.

В шестой главе рассмотрен синтез и результаты исследования свойств флюоритоподобных твердых растворов состава Ce_{0,80}Zr_{0,20}O₂, Ce_{0,72}Zr_{0,18}Gd_{0,10}O_{2-δ}, Ce_{0,72}Zr_{0,18}Bi_{0,05}Me_{0,05}O_{2-δ}, где Me — Nd, Sm, Gd. Установлено наличие корреляции между каталитической активностью синтезированных твердых растворов и ионным радиусом вводимого иона редкоземельного металла: при уменьшении ионного радиуса в ряду Nd → Sm → Gd наблюдается увеличение каталитической активности материалов. Наиболее активным является материал состава Ce_{0,72}Zr_{0,18}Bi_{0,05}Gd_{0,05}O_{2-δ}. Автор объясняет высокую каталитическую активность этого образца тем, что происходит формирование дефектной структуры.

В результате проведенных соискателем исследований достигнута поставленная в работе цель и решены все задачи. Это отражено в выводах.

Автореферат достоверно передает основное содержание работы.

При оценке работы возникли следующие **вопросы и замечания**:

1. С. 51, 52. «Осадок ... прокаливали в муфельной печи в атмосфере воздуха при температуре 550 °С в течение 2 часов». На основании каких исследований выбрана температура прокаливания?

2. Контролировали ли полноту осаждения гидроксидов металлов при получении многокомпонентных церийсодержащих твердых растворов (стр. 54)? Каким методом?

3. Определяли ли количественный состав полученных многокомпонентных твердых растворов? В главе 2 (стр. 57) указано, что «Элементный состав синтезированных катализаторов (масс. %) определяли методом рентгенофлуоресцентного анализа». Однако данные РФЛА в главах 3-6 в явной форме не представлены.

4. Интересно, что влияние метода синтеза (прямое или обратное осаждение) не однозначно сказывается на характеристиках материалов. Так, общий объем пор CeO_2 , синтезированного обратным осаждением, больше, чем у материала, полученного прямым осаждением. В случае синтеза $\text{PdO}_x/\text{CeO}_2$ обратная закономерность. Как автор это объясняет?

5. Стр. 83. В работе указано, что «Для катализатора $\text{CeO}_{2\text{щав}}$, ... характерна высокая стабильность. Активность образца не претерпевает изменений в течение 10 циклов работы». Это является хорошей характеристикой для катализатора. Было ли проведено аналогичное исследование для других материалов?

6. Было бы более наглядно, если бы автор привел сравнение синтезированных материалов с работами других исследователей по результатам каталитической активности, а также общее сравнение всех синтезированных материалов в данной работе.

7. Автору работы рекомендуется более тщательно относиться к форме записи соединений. Например, « NH_4OH » правильнее было бы записать как « $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ », для катализатора « $\text{PdO}_x/\text{CeO}_2$ » методом РФЭС доказано существование $\text{Ce}^{+3}/\text{Ce}^{+4}$, поэтому лучше было бы писать « $\text{PdO}_x/\text{CeO}_{2-\delta}$ », по аналогии с записью, которую автор использует для многокомпонентных систем.

8. Диссертация и автореферат изложены на русском языке последовательно и грамотно. Результаты и выводы работы логически выстроены. Однако в тексте встречаются технические ошибки, опечатки или несогласованные предложения. Например,

- стр. 8: «Достоверность результатов представленных результатов...»;

- стр. 36: в предложении «Гидротермальный синтез – получение кристаллических неорганических веществ, том числе перекристаллизация или выращивание монокристаллов в закрытой системе при высокой температуре и давлении», видимо, пропущен предлог «в»;

- стр. 52: в предложении «Для приготовления исходных растворов использовали $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{Mn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ в качестве источника соответствующих элементов», видимо, должно быть «...в качестве источника соответствующих атомов элементов»;

- стр. 71: «количество ионов Ce^{+3} ». Заряд указывается как « Ce^{3+} ».

- стр. 100, рис. 4.7: « CuO_2 » - это какое соединение? Почему автор его искала на РФА?

Приведенные вопросы и замечания не имеют принципиального характера и не снижают общей высокой оценки диссертации.

Заключение

Диссертация Симакиной Екатерины Александровны является завершенной научно-квалификационной работой, в которой изложены новые научно обоснованные решения по синтезу церийсодержащих твердых растворов ($\text{Ce}_x\text{Sn}_{1-x}\text{O}_2$, $\text{PdO}_x/\text{Ce}_{0,80}\text{Mn}_{0,20}\text{O}_{2-\delta}$ и $\text{PdO}_x/\text{Ce}_{0,80}\text{Mn}_{0,15}\text{Cu}_{0,05}\text{O}_{2-\delta}$ и пр.), проявляющих каталитическую активность в реакции окисления CO и CH_4 , имеющие значение для развития химической отрасли страны.

По представленным результатам и выводам, научной новизне, теоретической и практической значимости диссертационная работа «Церийсодержащие твердые растворы

для экологического катализа» соответствует требованиям, установленным Положением о порядке присуждения ученых степеней в федеральном государственном бюджетном образовательном учреждении высшего образования «Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева», утвержденного приказом ректора №103ОД от 14 сентября 2023 г., предъявляемым к диссертационным работам на соискание ученой степени кандидата наук, а ее автор – Симакина Екатерина Александровна – заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по научной специальности 2.6.7 Технология неорганических веществ.

Официальный оппонент:

доктор технических наук (2.6.7. Технология неорганических веществ),
доцент, доцент кафедры общей и неорганической химии
химического факультета
Южного федерального университета

Баян Екатерина Михайловна

25.11.2024

Подпись Баян Екатерины Михайловны
удостоверяю:

Декан химического факультета

Е.А. Распопова

Контактные данные: тел. +7(863)2199730, mail: ebayan@sfedu.ru,
адрес места работы: 344006, Россия, г. Ростов-на-Дону, ул. Большая Садовая, 105/42,
Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего
образования «Южный федеральный университет».