

ОТЗЫВ

**официального оппонента Ильина Александра Александровича 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**

Нанодисперсный диоксид церия и материалы на его основе нашли широкое применение в различных отраслях промышленности. Наибольший интерес представляет использование церийсодержащих композиций в качестве катализаторов или их носителей для различных процессов: окисление СО, углеводородов и летучих органических веществ, получение синтез-газа, дегидрогенизация спиртов, синтез Фишера-Тропша, дожиг сажи, окислительная деструкция органических соединений, каталитическая нейтрализация автомобильных выбросов, что обусловлено их уникальными физико-химическими свойствами: легкий редокс-переход $\text{Ce}^{3+}/\text{Ce}^{4+}$, кислородонакопительная способность/емкость и термохимическая устойчивость.

Актуальным является синтез сложных, 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 на каталитическую активность многокомпонентных церийсодержащих твердых растворов. 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 сильного взаимодействия металл-носитель. Образующиеся соединения

обладают более высокой активностью и термической стабильностью, что способствует улучшению эксплуатационных свойств катализаторов. В связи с этим, тема диссертации Либерман Е.Ю., посвященной разработке физико-химических основ синтеза высокоэффективных церийсодержащих композиций для процессов каталитической очистки промышленных и автомобильных газовых выбросов от CO, метана, NO и дожига сажи является, несомненно, актуальной.

Анализ научной новизны и практической значимости диссертации

Автором выполнен комплекс исследований, направленный на разработку стратегии целенаправленного синтеза катализаторов, исследования структуры и каталитических свойств в реакциях окисления монооксида углерода, метана, восстановления оксида азота (II) и дожига сажи.

К научной новизне работы необходимо отнести:

Теоретически обоснованные 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.

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

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} .

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 Zr⁴⁺ композиции MnO_x – CeO₂ повышает её термическую устойчивость.

Установлена область формирования флюоритоподобных твердых растворов Sn_xCe_{1-x}O₂, 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 CH₄ проявляет твердый раствор Sn_{0,1}Ce_{0,9}O₂.

К практической ценности диссертации Либерман Е.Ю. относится разработка катализатора для процесса низкотемпературного окисления СО состава $0,05\% \text{ Au/Pr}_{0,1}\text{Zr}_{0,18}\text{Ce}_{0,72}\text{O}_{2-\delta}$, предшественником активного компонента которого является дисперсия наночастиц Au

Разработан способ получения высокопроницаемых блочных катализаторов ячеистого строения с нанесенным каталитически активным покрытием в виде твердого раствора $\text{Pr}_{0,1}\text{Zr}_{0,18}\text{Ce}_{0,72}\text{O}_{2-\delta}$.

Проведенные испытания активности нанесенного катализатора $0,5\%\text{Pd/CeO}_2/\text{ВПЯМ}$ в реакции окисления СО показали, что полная конверсия СО происходит при температуре 145°C , а в присутствии промышленного катализатора РК-505 ($0,5\% \text{ Pd}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$) производства Редкинского катализаторного завода при температуре 200°C , что свидетельствует о преимуществе разработанного катализатора.

Обоснованность научных положений, выводов и рекомендаций подтверждается результатами комплексного исследования, выполненного с использованием современных физико-химических методов исследований. Достоверность результатов обеспечивалась применением современных сертифицированных физико-химических методов исследования, согласованностью с результатами аналогичных исследований, публикацией основных положений диссертации в ведущих рецензируемых научных изданиях. Обоснованность экспериментальных данных подтверждена воспроизводимостью результатов в пределах точности применяемых методов.

Основное содержание работы

Диссертация состоит из введения, восьми глав, выводов, списка литературы, состоящей из 484 наименований и приложения, в котором приведен акт о проведении испытаний разработанного катализатора $\text{Pd/CeO}_2/\text{ВПЯМ}$, содержит 153 рисунка и 26 таблиц. Материал изложен на 370 страницах.

Во введении обоснованы актуальность темы, сформулированы цель и задачи исследования, отражена научная новизна и практическая значимость работы.

В **первой главе** диссертации представлен обзор литературы. Автор изложил данные о физико-химических и каталитических свойствах диоксида церия в реакциях окисления СО, селективного окисления СО в токе водорода, окисления летучих органических соединений, жидкофазного окисления и др., представлены данные о кристаллической структуре диоксида церия и методиках синтеза нанодисперсного диоксида церия и его твердых растворов. Автором приведены факторы, определяющие каталитическую активность

церийоксидных композиций: природа промотора, дефектность, кислородонакопительная способность, дисперсные и текстурные характеристики. В литературном обзоре рассмотрены особенности кристаллической структуры, дисперсные, текстурные характеристики и каталитические свойства CeO_2 , $\text{M}_x\text{Zr}_y\text{Ce}_{1-x-y}\text{O}_2$, где М – La, Y, Ti и др., MnO_x – CeO_2 , SnO_2 – CeO_2 в процессах очистки газовых смесей от CO, CH_x , NO_x и сажи. Приведены результаты исследований возможности применения церийсодержащих систем в качестве носителей. Анализ литературы (автором процитировано 435 источников) дал возможность наметить основные пути решения существующих проблем и обосновать теоретические предпосылки проводимого исследования.

Вторая глава посвящена методической части работы («Синтез нанодисперсных церийсодержащих материалов. Характеризация катализаторов») описаны сырьё, реактивы, средства и методики инструментальных исследований. Цель исследований, решаемые задачи и методы их решения автором аргументированы.

В третьей главе рассмотрено влияние химической предыстории диоксида церия на каталитические свойства церийсодержащих композиций в реакции окисления CO. Автором установлено, что химическая предыстория CeO_2 оказывает влияние на его активность в реакции окисления CO. Низкая активность материала, полученного гидроксидным методом, связана с образованием малодефектной структуры, формирующейся вследствие агломерации частиц в процессе синтеза. Проведение осаждения в водно-изопропанольной среде позволяет снизить агломерацию частиц и повысить каталитическую активность. При этом температура конверсии $T_{90\%}$ составляет 310°C , что на 53°C ниже, чем для CeO_2 , полученного гидроксидным методом. Материал, синтезированный карбонатным методом, демонстрирует высокую каталитическую активность, что обусловлено развитой пористой структурой.

Влияние химической предыстории носителя прослеживается и для каталитических композиций состава 1% Pd/ CeO_2 . Установлено, что конверсия CO протекает наиболее эффективно на катализаторах, синтез носителя которого проводился гидроксидным методом в водно-изопропанольной среде ($T_{50\%}$ – 56°C , $T_{90\%}$ – 84°C). Исходя из этого, данная композиция была выбрана в качестве модельного объекта для проведения дальнейших исследований.

В четвертой главе представлены результаты исследований закономерностей формирования многокомпонентных церийсодержащих твердых растворов с флюоритоподобной кристаллической структурой методом соосаждения с применением в качестве осадителей гидроксида и

карбоната аммония. Результаты исследования влияния параметров синтеза (рН и температуры) на коэффициент фильтрации суспензии и удельную поверхность, образующегося твердого раствора $Zr_{0,2}Ce_{0,8}O_2$ показали, что осаждение целесообразно осуществлять в интервале температур 40-60°C и при рН 10,5-11,0. Удельная поверхность синтезированного материала составляет 78 м²/г. При добавлении к суспензии добавляли раствора полиакриламида (ПАА), формируется структура, состоящая из однородных сферических частиц, по данным СЭМ, размером 0,1 мкм. Установлено наличие экстремальной зависимости между количеством вводимого ПАА и удельной поверхностью $Zr_{0,2}Ce_{0,8}O_2$. Максимальная величина удельной поверхности наблюдается при добавлении к суспензии 1 мас. % раствора ПАА в количестве 3 об.%, удельная поверхность материала увеличивается до 150 м²/г. Материалы $Zr_{0,2}Ce_{0,8}O_2$ обладают большей термической устойчивостью по сравнению с образцами чистого диоксида церия. Удельная поверхность $Zr_{0,2}Ce_{0,8}O_2$, полученного карбонатным методом после прокаливания при 800°C составляет 21 м²/г, а для синтезированного по гидроксидной технологии – 18 м²/г. В то время как удельная поверхность чистого диоксида церия уменьшается до 11 и 9 м²/г соответственно.

С целью повышения дефектности твердого раствора $Zr_{0,2}Ce_{0,8}O_2$ автором проведено гетеровалентное допирование ионами РЗМ, введение которых в кристаллическую решетку приводит к генерированию анионных вакансий, повышению мобильности решеточного кислорода и образованию ионов Ce^{3+} , что сопровождается увеличением каталитической активности. Установлено, что активность твердых растворов зависит от природы: наиболее активным является катализатор $Pr_{0,1}Zr_{0,18}Ce_{0,72}O_{2-\delta}$: Т50% - 205°C, Т90% - 251°C, наименее - $Lu_{0,1}Zr_{0,18}Ce_{0,72}O_{2-\delta}$: Т50% - 338°C, Т90% - 386°C.

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 дожиг сажи.

Автором проведены исследования валентного состояния активного компонента и каталитической активности синтезированных катализаторов в реакциях окисления CO, метана, восстановления NO и дожиг сажи. При исследовании каталитической активности в реакциях окисления газовых смесей CO и CH₄ + CO, а также, восстановления NO установлено, что наиболее активными являются платиновые образцы, наименее активными - рутениевые. В реакции дожиг сажи наибольшую активность проявляют рутениевые 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. Тестирование катализаторов в реакции восстановления NO выявило достаточно высокую активность. Наблюдается увеличение активности в ряду $Ru \rightarrow Pd \rightarrow Pt$. На платиновых катализаторах в зависимости от содержания активного компонента 90%-ная конверсия наблюдается в интервале температур 135-170°C.

Шестая глава посвящена исследованиям синтеза, структуры и активности каталитических композиций MnO_x-CeO_2 и $MnO_x-ZrO_2-CeO_2$, полученных методом соосаждения пероксоединений в реакции окисления CO. Согласно проведенным ПЭМ-исследованиям, частицы имеют форму, близкую к сферической, размер которых составляет 8-10 нм. Удельная поверхность и объем пор синтезированных материалов увеличиваются с ростом содержания Mn, что обусловлено формированием высокодефектных структур $Mn_xCe_{1-x}O_2$. Синтезированные материалы проявляют высокую активность в реакции окисления CO. Так, для образцов MnO_x-CeO_2 50%-ная конверсия наблюдается при температуре 70°C, 90%-ная конверсия – при 89°C. Добавка циркония приводит к повышению температуры окисления: T50% - 105°C, T90% - 128°C. Наблюдаемое снижение активности обусловлено снижением содержания каталитически активных компонентов катализатора, в данном случае марганца и церия. На основании проведенных исследований автор сделал вывод о целесообразности проведения допирования бикомпонентных систем MnO_x-CeO_2 ионами Zr^{4+} . Данный материал обладает большей термической устойчивостью по сравнению с MnO_x-CeO_2 , что позволяет улучшить эксплуатационные свойства катализатора в условиях воздействия высоких температур.

В **седьмой главе** рассмотрены результаты исследований синтеза и активности нанодисперсных катализаторов SnO_2-CeO_2 в реакции окисления CO и CH_4 . 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 реакциях окисления CO и глубокой конверсии метана.

В **восьмой главе** представлены сведения о применении 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.

Заключение и выводы, сделанные диссертантом, соответствуют содержанию работы. Основные идеи, положения, результаты, выводы и содержание диссертации отражены в автореферате в полной мере.

Диссертация имеет как теоретический, так и прикладной характер.

Диссертация апробирована на российских и международных конференциях, результаты опубликованы в 31 научной статье, все в журналах, входящих в перечень рецензируемых научных изданий, 18 из которых входят в международные базы Scopus и Web of Science, получено 2 патента РФ.

Личный вклад автора 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.

Замечания и вопросы по диссертационной 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. Стоит отметить, что результаты приведенных исследований представляют большой интерес для специалистов, работающих в области катализа и 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 Либерман Елены Юрьевны на тему «Синтез, структура и каталитические свойства нанодисперсных церийсодержащих композиций» является законченной научно-квалификационной работой, в которой 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 очистки промышленных газовых смесей и автомобильных выбросов.

Диссертация соответствует требованиям, установленным Положением о присуждении ученых степеней в федеральном государственном бюджетном образовательном учреждении высшего образования «Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева», утвержденное приказом ректора № 1523ст от 17.09.2021 г., предъявляемым к

