

Отзыв официального оппонента

на диссертацию Симакиной Екатерины Александровны «Церийсодержащие твердые растворы для экологического катализа», представленную на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 2.6.7 «Технология неорганических веществ».

Диссертационная работа Симакиной Екатерины Александровны представляет собой объемное экспериментальное исследование, направленное на разработку синтеза, исследование структуры и каталитических свойств церийсодержащих материалов в реакциях полного окисления CO и CH₄.

Актуальность темы исследования не вызывает сомнений. Разработка материалов, предотвращающих вредное воздействие органических соединений и CO на окружающую среду и здоровье человека в результате добычи, переработки и потребления ископаемых видов топлив, является важной исследовательской и технологической задачей. Многообещающими являются материалы на основе оксидов переходных металлов, среди которых особую нишу занимает CeO₂.

Научная новизна диссертационного исследования состоит в возможности применения синтезированных твердых растворов CeSn в качестве носителя – Ni для получения синтез-газа методом кислородной конверсии метана. Установлено, что введение в состав твердого раствора Ce_{0,90}Sn_{0,10}O₂ циркония в количестве 10 мол. % способствует повышению термической устойчивости образца. Катализатор 15%Ni/Ce_{0,80}Sn_{0,10}Zr_{0,10}O₂ проявляет высокую активность в процессе получения синтез-газа методом кислородной конверсии метана (температура 90% конверсии CH₄ 550 °C). 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.

С практической точки зрения полученные результаты представляют интерес для разработки катализаторов и их носителей в процессах очистки газовых смесей от CO, CH₄ и получения синтез-газа методом кислородной конверсии CH₄. У автора в составе коллектива имеется патент на способ синтеза флюоритоподобных твердых растворов Ce_xSn_{1-x}O₂.

Структура работы. Диссертационная работа изложена на 171 страницах состоит из введения, 6 глав, заключения, списка сокращений и условных обозначений, списка литературы из 217 наименований, 63 рисунка и 13 таблиц.

Во введении обоснована актуальность темы диссертационного исследования, перечислены объекты исследования и процессы, сформулированы основная цель и задачи исследования, отражен уровень новизны, теоретическая и практическая значимость полученных результатов.

Первая глава посвящена анализу литературных данных в данной области исследования. Автором приведены физико-химические и каталитические свойства диоксида церия и церийсодержащих твердых растворов. Приведено обоснование выбора допантов диоксида церия.

На основании анализа литературного обзора можно заключить, что задачи, поставленные автором в диссертационной работе, действительно являются актуальными, а разработка новых подходов к синтезу для получения материалов – важным технологическим аспектом.

Вторая глава диссертации содержит методическую часть работы. В этой главе описаны характеристики материалов, прекурсоров и оборудования, описание методик синтеза церийсодержащих твердых растворов и каталитических систем на их основе, а также описание физико-химических методов исследования: рентгенофазовый анализ (РФА), сканирующая электронная микроскопия (СЭМ), просвечивающая электронная микроскопия (ПЭМ), дифракция электронов (ДЭ), рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия (РФЭС), метод низкотемпературной адсорбции-десорбции азота, газовая хроматография. Представленная совокупность методик обеспечивает информативность исследования и **достоверность полученных результатов**.

Третья глава диссертации посвящена изучению влияния способа синтеза диоксида церия, а именно метода осаждения на дисперсность, текстурные характеристики и каталитические свойства в реакциях окисления СО и СН₄. Показано преимущество прямого метода осаждения для синтеза каталитически активных композиций на основе диоксида церия. Так, температура 90%-ного окисления СО и СН₄, составляет 328 °С и 535 °С соответственно, в то время как температура 90%-ного окисления СО и СН₄ для диоксида церия, полученного методом обратного осаждения, 360 °С и 580 °С соответственно. Данная тенденция сохраняется и после нанесения оксида палладия на поверхность диоксида церия.

Четвертая глава посвящена исследованию формирования и свойств твердых растворов Ce_xMn_{1-x}O_{2-δ}. Формирование кристаллических фаз наблюдается при температурах выше 600 °С при продолжительности прокаливания 2 ч. Образование флюоритоподобного твердого раствора наблюдается при содержании Mn ~ 20 мол. %. Каталитическая активность синтезированных материалов 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 демонстрирует целесообразность применения сложнооксидных композиций в качестве носителя.

Пятая глава посвящена синтезу и исследованию физико-химических и каталитических свойств бикомпонентных твердых растворов Ce_xSn_{1-x}O₂ и трехкомпонентных твердых растворов Ce_{0,80}Sn_{0,10}Zr_{0,10}O₂. Показано, что образование твердых растворов Ce_xSn_{1-x}O₂ происходит при содержании олова не более 15 мол. %. Образцы проявляют высокую активность в реакциях окисления СО и СН₄, которая изменяется в следующей последовательности: Ce_{0,70}Sn_{0,30}O₂ < Ce_{0,80}Sn_{0,20}O₂ < Ce_{0,85}Sn_{0,15}O₂ < Ce_{0,95}Sn_{0,05}O₂ < Ce_{0,90}Sn_{0,10}O₂. Исследована возможность применения твердых растворов Ce_{0,90}Sn_{0,10}O₂ и Ce_{0,80}Sn_{0,10}Zr_{0,10}O₂ в качестве носителя для никелевых катализаторов получения синтез-газа методом кислородной конверсии СН₄.

Шестая глава посвящена синтезу и исследованию физико-химических и каталитических свойств многокомпонентных флюоритоподобных твердых растворов 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 редкоземельного допанта: при уменьшении ионного радиуса в ряду Nd (0,99 Å) → Sm (0,97 Å) → Gd (0,94 Å) наблюдается увеличение каталитической активности. Наиболее активным является образец $\text{Ce}_{0,72}\text{Zr}_{0,18}\text{Bi}_{0,05}\text{Gd}_{0,05}\text{O}_{2-\delta}$, что обусловлено формированием более дефектной структуры, обеспечивающей высокую каталитическую активность.

По материалам диссертационной работы опубликовано 7 статей, индексируемых в международной базе данных Scopus и Web of Science. Результаты научного исследования подтверждены участием на научных мероприятиях: опубликовано 13 работ в материалах всероссийских и международных конференций. Автореферат и публикации в полной мере отражают содержание диссертации.

Отмечая в целом большой экспериментальный уровень работы, следует сделать следующие **замечания**:

1. Некоторые зависимости автор констатирует как факт без приведения доказательной базы. Так, объяснение каталитической активности всех синтезированных материалов диссертант связывает с большим количеством Ce^{3+} и анионных вакансий. Однако, исследование концентрации Ce^{3+} приведено лишь для CeO_2 , полученных с использованием различных осадителей и $\text{PdO}_x/\text{CeO}_2$ (глава 3) и отсутствует для смешанных оксидов различной природы. Если говорить о присутствии вакансий следует привлечь также метод КР.
2. Возникают вопросы к интерпретации результатов некоторых физико-химических методов.
 - Низкотемпературная сорбция азота. В распределении пор по размерам необходимо уточнять какую ветвь изотермы Вы используете. Исходя из Ваших зависимостей, это десорбционная ветвь. При приведении распределения (dV/dD по D) по десорбционной ветви практически всегда возникает вылетающая (артефактная) точка на 2,7 нм, которая связана с блокировкой устьев пор (ступенька на десорбционной ветви изотермы). В связи с чем в некоторых случаях лучше приводить распределение по адсорбционной ветви или данную точку удалять.
 - Дифракция медленных электронов. Стр. 67: «Стоит отметить, что картина имеет круговую симметрию, что говорит о наличии материала высокой степени симметрии, то есть кубической структурой диоксида церия флюоритового типа». Каким образом наличие концентрических колец на микродифракции связано с высокой степенью симметрии кристалла, тем более с кубической структурой? Наличие концентрических колец говорит о поликристалличности образца. ДМЭ-метод исследования поверхности (1-3 атомных слоя), с какой целью данный метод выбран для исследования твердых растворов оксидов? Почему не сделать РФА, который является объемным методом и более информативен в данном случае?
 - Рентгенофазовый анализ (РФА). Стр. 92: «Сопоставительный анализ дифрактограмм (Рисунок 4.3) позволяет констатировать, что образование

монофазного продукта – флюоритоподобного твердого раствора наблюдается при содержании Mn ~ 20 мол. %». Что такое сопоставительный анализ? Как на его основании вы сделали такой вывод о содержании Mn? Откуда появились 2 твердых раствора ($\text{Ce}_{0,9}\text{Mn}_{0,1}\text{O}_x$ и $\text{Ce}_{0,8}\text{Mn}_{0,2}\text{O}_x$) при синтезе бикомпонентной системы $\text{CeO}_2\text{-MnO}_x$ с соотношением Mn:Ce = 1:1? Состав твердых растворов определяется на основании эмпирических правил изоморфизма (правила Ретгерса, Вегарда, Гольшмидта). По правилу Вегарда с полученными Вами значениями параметров решетки (таблица 4.2) рассчитанный состав твердых растворов должен составлять: $\text{Ce}_{0,97}\text{Mn}_{0,025}\text{O}_x$ и $\text{Ce}_{0,98}\text{Mn}_{0,012}\text{O}_x$, а не $\text{Ce}_{0,9}\text{Mn}_{0,1}\text{O}_x$ и $\text{Ce}_{0,8}\text{Mn}_{0,2}\text{O}_x$. Что свидетельствует об очень ограниченной растворимости марганца в структуре диоксида церия, остальной марганец, очевидно, сегрегирован на поверхности в виде оксидов. Для исследования содержания фаз (таблица 4.1) какой метод используется: качественный или полнопрофильный анализ? Как проводилось моделирование, какие были оценочные величины R-факторов (R_{wp})?

- Глава 3.2. В тексте говорится о каталитических свойствах и стабильности оксидов CeO_2 . Однако, убедиться в этом, ввиду отсутствия каталитических данных, не представляется возможным.
- С какой целью производится сравнение каталитических свойств палладиевого катализатора, нанесенного на CeO_2 и смешанные оксидные материалы с $\text{Pd/Al}_2\text{O}_3$. Почему не сравнивается с аналогом схожим по природе, например $\text{Pd/Al}_2\text{O}_3/\text{CeZrO}_x$, носитель которого обладает собственной активностью, как и CeO_2 , а катализатор также является промышленным (коммерческий трехмаршрутный катализатор)?
- Стр 71: «Однако несмотря на одинаковый химический состав и близкие значения величины удельной поверхности, диоксид церия, полученный методом прямого осаждения, проявляет более высокую активность как в окислении CO, так и CH_4 ». Значения удельной поверхности ($56 \text{ м}^2/\text{г}$ и $72 \text{ м}^2/\text{г}$) и размер частиц (7 и 15 нм) не являются близкими. В связи с чем активность может быть связана и с текстурными и морфологическими особенностями поверхности образцов.
- В начале главы 5.1 автор подчеркивает, что на основании литературных данных область растворения олова в оксиде церия 15 мол%. В связи с чем было принято решение о выборе содержания Sn 30 мол%? В заключении, по результатам данного блока делается вывод о пределе растворимости Sn (не более 15 мол. %). Таким образом, в работе подтверждаются ранее полученные литературные данные о пределе существования твердого раствора CeSnO_x . Имело ли смысл исследование составов с большим содержанием Sn?
- Чем обусловлено разное содержание Ni в нанесенных катализаторах (7-15 мас.%)? Корректно ли сравнивать влияние носителя (CeO_2 , $\text{Ce}_{0,90}\text{Sn}_{0,10}\text{O}_2$, $\text{Ce}_{0,80}\text{Sn}_{0,10}\text{Zr}_{0,10}\text{O}_2$) на каталитическую активность при такой существенной разнице содержания активного металла (в 2 раза)? (Стр. 132 «Применение в качестве носителей твердых растворов способствует увеличению каталитической активности»). Представляется целесообразным добавить

15%Ni/CeO₂, чтобы можно было сравнивать. Увеличение содержание активного металла – высокий каталитический отклик – общеизвестный факт. После пропитки с последующим прокаливанием Вы получаете фазу металлического Ni, а не NiO (рис.5.14)? При фазовом анализе необходимо указывать номер соответствующих карточек.

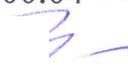
8. Стр 134: «Выбор допантов обусловлен способностью этих металлов накапливать активные формы кислорода». Каким образом Nd, Sm, Gd накапливает кислород? Так все-таки, чем обусловлен выбор представленных допантов?

Приведенные выше замечания не влияют на ее общую положительную оценку. Поставленная цель достигнута, а задачи исследования – выполнены.

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:

доцент кафедры физической и коллоидной химии Национального исследовательского Томского государственного университета, кандидат химических наук по специальности 02.00.04 – Физическая химия


Грабченко Мария Владимировна

Сведения об организации:

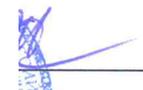
федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Национальный исследовательский Томский государственный университет»

Почтовый адрес: 634050, г. Томск, пр. Ленина, 36;

тел.: +7 (3822) 52-98-52; e-mail: rector@tsu.ru; сайт: http://www.tsu.ru;

Подпись Грабченко М. В. заверяю:

Ученый секретарь Ученого совета НИ ТГУ


Сазонтова Наталья Анатольевна

«3» 12 2024 г.

