

«Утверждаю»

Проректор по науке и инновациям

ФГБОУ ВО «ИГХТУ»

д.х.н., доцент

Гущин А.А.

« 19 » сентября 2024 г.

## ОТЗЫВ

ведущей организации на диссертационную работу  
**Симакиной Екатерины Александровны «Церийсодержащие твердые  
растворы для экологического катализа», представленную на соискание  
степени кандидата химических наук по научной специальности  
2.6.7 Технология неорганических веществ**

Согласно данным Программы ООН по окружающей среде (UNEP) загрязнение воздуха является одной из наиболее опасных экологических угроз, приводящих к ухудшению качества жизни человека и возникновению патологий различного генеза, что обусловлено увеличением выбросов парниковых газов ( $\text{CO}_2$ ,  $\text{CH}_4$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{N}_2\text{O}$ ),  $\text{SO}_2$ ,  $\text{CO}$ , углеводородов ( $\text{C}_x\text{H}_y$ ), летучих органических соединений (ЛОС). Для решения этой проблемы целесообразно применение каталитической очистки газовых выбросов, суть которой заключается в конверсии токсичных компонентов в менее вредные. Несмотря на успехи, достигнутые в этом направлении, по-прежнему ведутся активные исследования, направленные на поиск новых и совершенствование существующих катализаторов очистки газовых выбросов. Представляет интерес применение церийсодержащих композиций, для которых характерно наличием легким редокс-перехода  $\text{Ce}^{+3}/\text{Ce}^{+4}$  и высокая кислородонакопительная емкость, что обуславливает высокую активность в реакциях окисления  $\text{CO}$ ,  $\text{C}_x\text{H}_y$ , ЛОС, дожиг сажи, конверсии метана в синтез-газ, получение водорода из этанола и других процессах. Синтез церийсодержащих материалов проводят путем допирования диоксида церия ионами d- и f- элементов, что сопровождается образованием твердых растворов замещения, которые благодаря наличию каталитической активности могут применяться в качестве катализаторов, а также благодаря способности к диспергированию активного компонента (Pt, Pd, Au, Ag) в качестве носителя. В настоящее время выполнен достаточно большой объем исследований, посвященный синтезу, изучению

физико-химических свойств церийсодержащих твердых растворов. Однако, по-прежнему, остаются открытыми вопросы о выборе природы и содержания допанта, условий синтеза и термической обработки твердых растворов.

В связи с вышесказанным, разработка катализаторов на основе флюоритоподобных твердых растворов для процессов экологического катализа, является **актуальной задачей**.

**Научная новизна** диссертационного исследования заключается в следующем:

1. Показано влияние предыстории получения диоксида церия, а именно – способа осаждения, природы осадителя ( $\text{NH}_4\text{OH}$ ,  $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ ,  $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ ) на дисперсность, морфологию и текстурные характеристики, электронное состояние компонентов и каталитическую активность в реакции окисления  $\text{CO}$  и  $\text{CH}_4$ . Наиболее высокая каталитическая активность характерна для диоксида церия, полученного с применением  $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ , что обусловлено совокупностью факторов: наличием пластинчатой морфологии, развитой пористой структурой, а также высоким содержанием  $\text{Ce}^{+3}$  и слабосвязанных форм кислорода.

2. Установлено, что флюоритоподобные твердые растворы  $\text{Ce}_{0,80}\text{Mn}_{0,20}\text{O}_{2-\delta}$  и  $\text{Ce}_{0,80}\text{Mn}_{0,15}\text{Cu}_{0,05}\text{O}_{2-\delta}$  проявляют высокую каталитическую активность в реакции полного окисления метана благодаря синергетическому эффекту редокс-переходов  $\text{Ce}^{+3}/\text{Ce}^{+4}$ ,  $\text{Mn}^{+2}/\text{Mn}^{+3}/\text{Mn}^{+4}$  и  $\text{Cu}^{+}/\text{Cu}^{+2}$ .

3. Показано, что введение циркония в количестве 10 мол. % в состав бикомпонентного твердого раствора  $\text{Ce}_{0,90}\text{Sn}_{0,10}\text{O}_2$  сопровождается не только увеличением термической стабильности, но и повышением каталитической активности при использовании их в качестве носителя активного компонента –  $\text{Ni}$  для получения синтез-газа методом кислородной конверсии  $\text{CH}_4$ .

4. Показано наличие корреляции между каталитической активностью многокомпонентного флюоритоподобного твердого раствора  $\text{Ce}_{0,72}\text{Zr}_{0,18}\text{Vi}_{0,05}\text{Me}_{0,05}\text{O}_{2-\delta}$ , где  $\text{Me}$  –  $\text{Nd}$ ,  $\text{Sm}$  и  $\text{Gd}$  и ионным радиусом редкоземельного допанта: каталитическая активность возрастает с уменьшением ионного радиуса в ряду  $\text{Nd}$  (0,99 Å) →  $\text{Sm}$  (0,97 Å) →  $\text{Gd}$  (0,94 Å). Наиболее активной композицией в реакции окисления  $\text{CO}$  является твердый раствор  $\text{Ce}_{0,72}\text{Zr}_{0,18}\text{Vi}_{0,05}\text{Gd}_{0,05}\text{O}_{2-\delta}$ .

**Теоретическая и практическая значимость** работы заключается в уточнение области формирования бикомпонентных твердых растворов  $\text{Ce}_x\text{Mn}_{1-x}\text{O}_{2-\delta}$  в зависимости от содержания марганца (0-50 мол. %), температуры (400-800°C) и продолжительности прокаливания (2-8 ч), синтезе высокоактивных каталитических систем  $\text{PdO}_x/\text{Ce}_{0,80}\text{Mn}_{0,20}\text{O}_{2-\delta}$  и  $\text{PdO}_x/\text{Ce}_{0,80}\text{Mn}_{0,15}\text{Cu}_{0,05}\text{O}_{2-\delta}$  для

реакции полного окисления  $\text{CH}_4$ , активность которых превосходит активность образца сравнения  $\text{PdO}_x/\text{Al}_2\text{O}_3$ , также предложен способ синтеза флюоритоподобных твердых растворов  $\text{Ce}_x\text{Sn}_{1-x}\text{O}_2$ , которые проявляют каталитическую активность в реакции окисления  $\text{CO}$  и  $\text{CH}_4$  (патент № 2688945). Полученные результаты представляют интерес для разработки катализаторов и их носителей в процессах очистки газовых смесей от  $\text{CO}$ ,  $\text{CH}_4$  и получения синтез-газа методом кислородной конверсии  $\text{CH}_4$ .

**Структура и объем работы.** Диссертационная работа состоит из введения, 6 глав, заключения, списка сокращений и условных обозначений. Материал диссертации изложен на 171 странице, включает 63 рисунка и 13 таблиц. Список цитируемой литературы насчитывает 217 наименований.

Во **введении** обусловлена актуальность работы, изложено основное направление исследования, обозначены цель и задачи работы, отражены научная новизна, теоретическая и практическая значимость.

**Первая глава** посвящена рассмотрению физико-химических и каталитических свойств диоксида церия и церийсодержащих твердых растворов. Следует отметить, что соискатель уделил особое внимание обоснованию выбора допантов диоксида церия, что свидетельствует о тщательном подходе к планированию исследования. В работе представлен анализ основных методов синтеза нанодисперсных церийсодержащих материалов. Первая глава завершается постановкой цели и формулировкой задач исследования.

Во **второй главе** приведен перечень исходных веществ, методики синтеза церийсодержащих материалов и катализаторов на их основе. Представлены условия проведения характеристики синтезированных образцов методами: рентгенофазового анализа, низкотемпературной адсорбции азота, просвечивающей электронной микроскопии, сканирующей электронной микроскопии, рентгеновской электронной спектроскопии, дифракции электронов, газовой хроматографии.

**Третья глава** посвящена исследованию влияния химической предыстории диоксида церия на его свойства. Рассмотрено влияние метода осаждения и природы осадителей ( $\text{NH}_4\text{OH}$ ,  $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ ,  $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ ) на дисперсность, текстурные характеристики и электронное состояние компонентов, а также на активность материала в реакциях окисления  $\text{CO}$  и  $\text{CH}_4$ . В результате проведенных исследований установлено, что для получения диоксида церия и материалов на его основе целесообразно применять метод прямого осаждения с применением в качестве осадителя гидроксида аммония.

В **четвертой главе** представлены результаты исследования образования твердых растворов Ce-Mn-O на основе кристаллической решетки диоксида церия и изучению их физико-химических свойств. Установлено, что формирование твердого раствора при температуре прокаливания 600 °С и продолжительности прокаливания 2 часа возможно при содержании Mn не более 20 мол. %. Совместное допирование диоксида церия ионами меди и марганца приводит к изменению свойств материала и повышению его каталитической активности. Показана целесообразность применения синтезированных сложнооксидных композиций в качестве носителя активного компонента – палладия, так как активность представленных материалов с нанесенными частицами оксида палладия в реакции окисления метана превосходит таковую для образца сравнения PdO<sub>γ</sub>/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

**Пятая глава** посвящена синтезу и исследованию свойств бикомпонентных твердых растворов Ce<sub>x</sub>Sn<sub>1-x</sub>O<sub>2</sub>, а также влиянию допирования данного типа материала ионами циркония на их свойства. Установлено, что образование флюоритоподобного твердого раствора Ce<sub>x</sub>Sn<sub>1-x</sub>O<sub>2</sub> наблюдается при содержании олова не более 15 мол. %. Показано, что введение циркония в количестве 10 мол. % в состав бикомпонентного твердого раствора Ce<sub>0,90</sub>Sn<sub>0,10</sub>O<sub>2</sub> 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 CH<sub>4</sub>. Данная глава демонстрирует потенциал изучаемых материалов в применении в различных каталитических процессах, что может иметь значительные практические применения в области получения синтез-газа путем кислородной конверсии метана.

В **шестой главе** приведены результаты синтеза и исследования физико-химических свойств многокомпонентных флюоритоподобных твердых растворов Ce<sub>0,72</sub>Zr<sub>0,18</sub>Bi<sub>0,05</sub>Me<sub>0,05</sub>O<sub>2-δ</sub>, где Me – Nd, Sm, Gd. Показано наличие корреляции между каталитической активностью твердого раствора 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).

В заключении представлены основные результаты и выводы, полностью соответствующими задачам диссертационной работы.

**Апробация работы.** Работа прошла необходимую апробацию на международных и всероссийских конференциях.

**Публикации.** Основные результаты работы опубликованы в 20 научных работах, в том числе в 7 публикациях в изданиях, индексируемых в

международных базах данных. По результатам работы получен патент РФ.

Автореферат диссертации полностью отражает основное содержание работы.

При чтении рукописи возникли следующие замечания:

1. Для всех исследованных композиций используется термин твёрдые растворы. Действительно ли всегда образовывались именно растворы? Происходило ли образование растворов во всей фазе образца или только на поверхности?

2. Образование каких типов твёрдых растворов предполагается?

3. В работе изучались области формирования твёрдых растворов. Что при этом являлось количественным критерием, чтобы определить, когда композиция ещё не является раствором и когда она им уже стала?

4. При получении оксида церия, после осаждения его прокаливали два часа при 550 °С. С какой целью была выбрана такая высокая температура, ведь все использованные осадители разлагаются при гораздо более низких температурах?

5. Согласно таблицам 1 и 2 могут получаться образцы, содержащие поры только одного диаметра. Каким образом это подтверждалось?

Однако, отмеченные замечания не снижают значимости полученных результатов и не влияют на общую положительную оценку диссертационной работы Симакиной Е.А.

**Достоверность** полученных результатов обеспечивалась применением комплекса современных методов физико-химического анализа, реализованных с использованием современного сертифицированного оборудования, воспроизводимостью и согласованностью с литературными данными.

#### **Рекомендации по использованию результатов.**

Диссертационное исследование Симакиной Е.А. представляет интерес для специалистов, работающих в области катализа и материаловедения, а также для научных и образовательных организаций таких, как РХТУ им. Д.И. Менделеева, Ивановский государственный химико-технологический университет, Химический факультет МГУ им. М.В. Ломоносова, Казанский национальный исследовательский технологический университет, ИНХС им. А.В. Топчиева.

**Заключение.** Диссертационная работа Симакиной Е.А. является завершённой научной работой, выполненной на высоком теоретическом и экспериментальном уровне. Работа по своей актуальности, научному уровню, объёму выполненных исследований, новизне полученных результатов и научной и практической значимости удовлетворяет требованиям, предъявляемым к диссертациям на соискание ученой степени кандидата химических наук и

соответствует паспорту научной специальности 2.6.7 Технология неорганических исследований в части пунктов: 1. Технологические процессы получения неорганических продуктов: соли, кислоты и щелочи, минеральные удобрения, изотопы и высокочистые неорганические продукты, катализаторы, сорбенты, неорганические препараты; 4. Способы и последовательность технологических операций и процессов переработки сырья, промежуточных и побочных продуктов, вторичных материальных ресурсов (отходов производства и потребления) в неорганические продукты; 5. Экологические проблемы создания неорганических материалов и изделий на их основе. Способы и последовательность технологических операций и процессов защиты окружающей среды от выбросов неорганических веществ.

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.

Настоящий отзыв рассмотрен и утвержден на заседании кафедры технологии неорганических веществ ФГБОУ ВО «ИГХТУ», протокол № 3 от 19.11.2024 г.

Отзыв подготовил  
д.т.н., доц., профессор кафедры  
технологии неорганических веществ

  
Н.Е.Гордина

Сведения о ведущей организации:

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Ивановский государственный химико-технологический университет»

Почтовый адрес: 153000, г. Иваново, пр. Шереметевский, д. 7

электронная почта: rector@isuct.ru

телефон: 7- (4932)-30-73-46;