

«Утверждаю»  
Проректор Казанского  
национального исследовательского  
технологического университета по  
научной работе и инновациям член-  
корреспондент АН РТ, д.т.н.

  
Копылов А.Ю.  
2021 г.

### ОТЗЫВ

ведущей организации по диссертационной работе Либерман Елены Юрьевны, выполненной на тему: «Синтез, структура и каталитические свойства нанодисперсных церийсодержащих композиций» на соискание ученой степени доктора химических наук по специальности 05.17.01 Технология неорганических веществ

Диссертационное исследование Либерман Е.Ю.. посвящено разработке физико-химических основ синтеза высокоэффективных церийсодержащих катализаторов для процессов каталитической очистки промышленных и автомобильных выбросов от CO, CH<sub>4</sub>, восстановления NO и окисления сажи. С этой целью были решены следующие задачи:

- исследовать влияния химической предыстории CeO<sub>2</sub> на каталитические свойства Pd/CeO<sub>2</sub> в реакции окисления CO;
- синтезировать биметаллические нанесенные катализаторы Pd-Ag/CeO<sub>2</sub> с использованием гетероядерного карбоксилатного комплекса PdAg<sub>2</sub>(OAc)<sub>4</sub>(HOAc)<sub>4</sub>. Изучить влияние природы реакционной среды на химический состав нанесенного компонента, зарядовое состояние компонентов и каталитическую активность в реакции окисления CO.
- разработать методику синтеза твердого раствора Zr<sub>0,2</sub>Ce<sub>0,8</sub>O<sub>2</sub> методом соосаждения малорастворимых соединений соответствующих металлов с последующей термической обработкой и изучить их термическую стабильность;
- изучить взаимосвязь «состав-структура-каталитическая активность» для изоструктурного ряда соединений M<sub>0,1</sub>Zr<sub>0,2</sub>Ce<sub>0,8</sub>O<sub>2-δ</sub>, где M = Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Dy, Ho, Tm, Er, Lu путем направленного изменения состава исследуемых соединений по M-катиону (допанту);
- исследовать наноструктуру при взаимодействии «металл-носитель» композиций M/Pr<sub>0,1</sub>Zr<sub>0,2</sub>Ce<sub>0,8</sub>O<sub>2-δ</sub>, где M = Pd, Pt, Ru, и их

каталитических свойств в реакции окисления CO, CH<sub>4</sub>, восстановления NO и дожига сажи;

- провести синтез нанокompозитов MnO<sub>x</sub>-CeO<sub>2</sub> и MnO<sub>x</sub>-ZrO<sub>2</sub>-CeO<sub>2</sub> методом соосаждения пероксосоединений соответствующих металлов, исследовать термическую стабильность, электронный профиль поверхности синтезированных материалов и каталитическую активность в реакции окисления CO.

- синтезировать золотосодержащие катализаторы, нанесенные на Pr<sub>0,1</sub>Zr<sub>0,18</sub>Ce<sub>0,72</sub>O<sub>2-δ</sub> и MnO<sub>x</sub>-CeO<sub>2</sub>. Выявление влияния природы носителя, предшественника и условий термообработки на каталитические свойства в реакции окисления CO;

- разработать методику синтеза твердых растворов Sn<sub>x</sub>Ce<sub>1-x</sub>O<sub>2</sub>, определить их каталитическую активность в реакциях окисления CO и глубокого окисления CH<sub>4</sub>;

- синтезировать блочный высокопористый катализатор ячеистой структуры с церийсодержащим каталитически активным покрытием и определить их активность в реакциях восстановления NO.

### **Связь работы с планами соответствующих отраслей науки и народного хозяйства**

Диссертационная работа соответствует утвержденному, согласно указу Президента РФ № 899 от 7 июля 2011 г., перечню Критических технологий Российской Федерации в пунктах: 17. Технология получения и обработки функциональных наноматериалов и 19. Технологии мониторинга и прогнозирования состояния окружающей среды, предотвращения и ликвидации ее загрязнения, а также соответствует «Стратегии развития промышленности по обработке, утилизации и обезвреживанию отходов производства и потребления на период до 2030 г.», утвержденной распоряжением Правительства РФ № 84-р от 25 января 2018 г. Диссертационная работа выполнена в рамках ФЦП «Исследования и разработки по приоритетным направлениям развития научно-технического комплекса России на 2007-2012 годы» (гос. контракт № 16.515.11.5044 «Проведение проблемно-ориентированных поисковых исследований и разработка новых технических решений в области технологий очистки отходящих газов металлургических и химических производств»), при поддержке РФФИ (проекты 13-08-01007, 18-03-00470), договору «Разработка технологий направленного синтеза блочных каталитических систем на основе высокопроницаемых ячеистых материалов (ВПЯМ) с использованием каталитически активных композиций на основе РЗМ для нейтрализации и детоксикации сбросных газов автомобильных дизельных двигателей» №121113 от 12.11.2013 г.

## Актуальность темы

Нанодисперсный диоксид церия и материалы на его основе широко применяется в самых разнообразных сферах человеческой деятельности: микро- и наноэлектроника, оптические, защитные противокоррозионные покрытия, твердооксидные топливные элементы, биомедицинские препараты, сенсорные устройства, керамика, полирующие смеси, абразивы и т.д. Наибольший интерес представляет использование церийсодержащих композиций в качестве катализаторов и их носителей для различных процессов: окисление CO, углеводородов и летучих органических веществ, PROX-процесс, получение синтез-газа, дегидрогенизация спиртов, синтез Фишера-Тропша, дожиг сажи, окислительная деструкция органических соединений, каталитическая нейтрализация автомобильных выбросов. Это обусловлено их уникальными свойствами: легкий редокс-переход  $Ce^{3+}/Ce^{4+}$ , высокая кислородонакопительная способность и термохимическая устойчивость.

Актуальным является синтез 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 с флюоритоподобной кристаллической решеткой.

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.

Все это в целом свидетельствует об актуальности диссертационного исследования Либерман Е.Ю. в области синтеза высокоэффективных церийсодержащих композиций для различных каталитических процессов.

### **Новизна исследований и полученных результатов, выводов и рекомендаций, сформулированных в диссертации**

В работе Либерман Е.Ю. теоретически обоснованы 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. Ею показано, что при синтезе биметаллического катализатора Pd-Ag/CeO<sub>2</sub> окисления СО с применением предшественника гетероядерного карбоксилатного комплекса PdAg<sub>2</sub>(OAc)<sub>4</sub>(HOAc)<sub>4</sub> определяющим фактором, позволяющим регулировать соотношение каталитических активных компонентов на поверхности CeO<sub>2</sub>: наночастиц биметаллического сплава Pd-Ag, кластеров Pd<sup>0</sup>, поверхностного твердого раствора Pd<sub>x</sub>Ce<sub>1-x</sub>O<sub>2-δ</sub>, PdO и Ag<sup>0</sup> - является химическая природа газовой среды проведения термолиза.

Соискатель установила, что воздействие γ-излучения на катализатор Pd/CeO<sub>2</sub> 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<sub>0,1</sub>Zr<sub>0,18</sub>Ce<sub>0,72</sub>O<sub>2-δ</sub>, где M = Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Dy, Ho, Tm, Er, Lu, от ионного радиуса допанта (M-катиона) установлено, что наиболее активной в реакции окисления СО является каталитическая композиция Pr<sub>0,1</sub>Zr<sub>0,2</sub>Ce<sub>0,8</sub>O<sub>2-δ</sub>.

Определена область формирования флюоритоподобных твердых растворов Mn<sub>x</sub>Ce<sub>1-x</sub>O<sub>2</sub> в бикомпонентной системе MnO<sub>x</sub>-CeO<sub>2</sub>, синтезированной методом соосаждения пероксосоединений церия и марганца. Показано, что допирование ионами Zr<sup>4+</sup> композиции MnO<sub>x</sub>-CeO<sub>2</sub> повышает её термическую устойчивость.

Установлена область формирования флюоритоподобных твердых растворов Sn<sub>x</sub>Ce<sub>1-x</sub>O<sub>2</sub>, где 0 < x ≤ 0,15, при соосаждении ионов Sn<sup>+2</sup> и Ce<sup>+3</sup> в водно-изопропанольной среде. Показано, что наиболее высокую каталитическую активность в реакциях окисления СО и глубокой конверсии CH<sub>4</sub> проявляет твердый раствор Sn<sub>0,1</sub>Ce<sub>0,9</sub>O<sub>2</sub>.

**Значимость результатов для науки и практики.** Определены параметры синтеза твердого раствора Zr<sub>0,2</sub>Ce<sub>0,8</sub>O<sub>2</sub> 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<sub>0,2</sub>Ce<sub>0,8</sub>O<sub>2</sub>.

Синтезированы высокоактивные каталитические композиции M/Pr<sub>0,1</sub>Zr<sub>0,18</sub>Ce<sub>0,72</sub>O<sub>2-δ</sub>, где M – Pd, Pt, Ru, для реакций окисления СО, глубокой конверсии CH<sub>4</sub>, 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 СО разработан катализатор 0,05% Au/Pr<sub>0,1</sub>Zr<sub>0,18</sub>Ce<sub>0,72</sub>O<sub>2-δ</sub>, предшественником активного

компонента которого является дисперсия наночастиц Au, полученных методом радиационно-химического восстановления в системе  $\text{HAuCl}_4/\text{H}_2\text{O}/\text{АОТ}/\text{изооктан}$ , где АОТ – бис(2-этилгексил)сульфосукцинат натрия.

Разработан способ синтеза твердых растворов  $\text{Sn}_x\text{Ce}_{1-x}\text{O}_2$  сфлюоритоподобной кристаллической структурой, проявляющих высокую каталитическую активность в реакции окисления CO и  $\text{CH}_4$ .

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

#### **Рекомендации по использованию результатов и выводов диссертации**

Результаты диссертационного исследования Либерман Е.Ю. могут быть использованы заводами по производству катализаторов (ООО «Новокуйбышевский завод катализаторов», предприятия холдинга ООО «Отечественный катализатор», а также вузами, готовящих специалистов по технологии катализаторов и адсорбентов: РХТУ им. Менделеева, КНИТУ г.Казань, СПГТИ(ТУ) г.Санкт-Петербург, ИГХТУ г.Иваново и др.)

#### **Обоснованность и достоверность научных положений и выводов**

Достоверность результатов и обоснованность выводов диссертационного исследования Либерман Е.Ю. подтверждены использованием комплекса стандартных современных инструментальных методов исследования, а также воспроизводимостью экспериментальных данных и проверкой их при практической реализации.

#### **Оценка содержания диссертации, ее завершенность в целом, замечания по оформлению**

Диссертационное исследование Либерман Е.Ю. представляет собой завершенную работу и оставляет благоприятное впечатление своей завершенностью, обоснованием и обсуждением результатов, возможностью использования этих результатов для разработки технологий, большим объемом проведенных исследований.

В работе представлены теоретические положения направленного синтеза многокомпонентных церийсодержащих композиций, проявляющих высокую каталитическую активность в реакциях конверсии CO, глубокого окисления  $\text{CH}_4$ , восстановления NO, окисления сажи, имеющих важное практическое значение для детоксикации промышленных газовых смесей и автомобильных выбросов, изучено воздействие  $\gamma$ -излучения на катализатор Pd/CeO<sub>2</sub>, синтезирован биметаллический катализатор Pd-Ag/CeO<sub>2</sub> с применением в качестве предшественника гетероядерного карбоксилатного комплекса PdAg<sub>2</sub>(OAc)<sub>4</sub>(HOAc)<sub>4</sub>, исследована термическая стабильность твердых растворов  $\text{Zr}_{0,2}\text{Ce}_{0,8}\text{O}_2$ , синтезированных гидроксидным и карбонатным методами, в интервале температур 500-800°C. Обоснованы

параметры синтеза флюоритоподобного твердого раствора  $Zr_{0,2}Ce_{0,8}O_2$  гидроксидным методом температура и pH среды, определены коэффициенты фильтрации суспензии гидроксидов церия и циркония в зависимости от параметров синтеза, рассмотрена взаимосвязь «состав-структура-каталитическая активность» для многокомпонентных флюоритоподобных твердых растворов с кристаллической структурой типа флюорита  $M_{0,1}Zr_{0,18}Ce_{0,72}O_{2-\delta}$ , где  $M = Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Dy, Ho, Tm, Er, Lu$ , на основании анализа которой осуществлен выбор наиболее активной композиции  $Pr_{0,1}Zr_{0,18}Ce_{0,72}O_{2-\delta}$  для дальнейшего применения в качестве носителя активного компонента синтезирован катализатор  $Au/Pr_{0,1}Zr_{0,18}Ce_{0,72}O_{2-\delta}$  низкотемпературного окисления CO, разработана методика синтеза высокоактивных бикомпонентных нанокомпозитов  $MnO_x-CeO_2$  методом соосаждения пероксосоединений Mn и Ce, разработан метод синтеза бикомпонентных флюоритоподобных твердых растворов  $Sn_xCe_{1-x}O_2$ , проведены сопоставительные испытания разработанного  $Pd/CeO_2/ВПЯМ$  и промышленного катализатора РК-505. Установлено, что полная конверсия CO на 0,5%  $Pd/CeO_2/ВПЯМ$  происходит при температуре 145°C, в то время как в присутствии РК-505) при температуре 200°C, что указывает на их преимущество и позволяет рекомендовать для дальнейшего использования в системах каталитической газоочистки. Разработаны способ получения высокопроницаемых блочных катализаторов ячеистого строения с нанесенным каталитически активным покрытием в виде твердого раствора  $Pr_{0,1}Zr_{0,18}Ce_{0,72}O_{2-\delta}$  и метод синтеза твердых растворов  $Sn_xCe_{1-x}O_2$ .

**При анализе работы были сделаны следующие замечания.**

1. Автор утверждает, что им «Разработаны теоретические положения направленного синтеза многокомпонентных церийсодержащих композиций». Однако, эти положения в работе не сформулированы.

2. В предпоследней строке таблицы 3.1 на стр. 128 непонятно резкое увеличение удельной поверхности при сохранении на прежнем уровне объема пор и их диаметра?

3. Из рисунка 3.18 на стр. 134 видно, что чем выше доза облучения, тем ближе кривая приближается к необлученному образцу. Чем это объяснить? Может быть доза облучения должна быть ниже 15 кГр?

4. При анализе данных таблицы 6.3 стр.239 непонятно, почему остановились на 50 мол. % содержания Mn? Вроде бы получается, что при содержании Mn более 50 мол.% должна увеличиться удельная поверхность?

5. В представленных методах синтеза не указаны возможные отходы и варианты их утилизации.

6. Необходимо пояснить появления максимума по величине удельной поверхности и объема пор при соотношении  $Sn:Ce = 10:90$  (таблица 7.1 стр. 291).

7. В работе не приведены результаты испытаний на механическую прочность. Это особенно важно для носителей катализаторов.

Основные результаты работы доложены и широко обсуждены на конференциях разного уровня, в том числе международных, опубликованы в 31 статье в рецензируемых научных журналах, входящих в перечень изданий, рекомендованных ВАК для защиты диссертаций, из них 18 публикаций входят в международные научные базы Scopus и Web of Science, включая такие журналы, как «Неорганические материалы», «Журнал физической химии», «Катализ в промышленности», «Стекло и керамика» и др. Это свидетельствует о высоком научном уровне полученных автором результатов. Содержание диссертационного исследования достаточно полно освещено в представленных автором публикациях.

Автореферат отражает содержание диссертации.

### **Заключение**

Диссертация Либерман Е.Ю. «Синтез, структура и каталитические свойства нанодисперсных церийсодержащих композиций», является законченной научно-квалификационной работой, в которой на основании выполненных автором исследований изложены новые научно обоснованные технические и технологические решения, внедрение которых вносит значительный вклад в развитие технологии неорганических веществ, соответствует требованиям п.п.2.1-2.9 Положения «О порядке присуждения ученых степеней в федеральном государственном бюджетном образовательном учреждении высшего образования «Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева»», утвержденного приказом ректора №1523ст от 17.09.2021 г.

Соискатель Либерман Елена Юрьевна заслуживает присуждения ученой степени доктора химических наук по специальности 05.17.01 Технология неорганических веществ за разработку физико-химических основ синтеза высокоэффективных церийсодержащих катализаторов для процессов каталитической очистки промышленных и автомобильных выбросов от CO, CH<sub>4</sub>, восстановления NO и окисления сажи.

Отзыв рассмотрен на расширенном заседании кафедры технологии неорганических веществ и материалов Казанского национального исследовательского технологического университета (Протокол № 5 от 29.11.2021 г.).

Отзыв составили:

Заведующий кафедрой  
ТНВМ КНИТУ,  
д.т.н., профессор

Хацринов Алексей Ильич

Профессор кафедры  
ТНВМ КНИТУ, д.т.н.

Корнилов Анатолий Васильевич

Адрес ФГБОУ ВО КНИТУ:

420015 г.Казань, ул. К.Маркса 68

[Office@kstu.ru](mailto:Office@kstu.ru), тел. 8 843 2314202

Подписи А.И. Хацринова,  
А.В. Корнилова

удостоверяю.

Ученый секретарь ученого совета  
ФГБОУ ВО «КНИТУ»

З.В. Кононова

« 2 » XII 2021