

**ОТЗЫВ официального оппонента**  
**на диссертацию на соискание ученой степени**  
**кандидата химических наук Иванина Игоря Андреевича**  
**на тему: «Металл-модифицированные цеолиты в полном и**  
**селективном окислении монооксида углерода»**  
**по специальности 1.4.14 – Кинетика и катализ**

Несмотря на то, что реакция окисления монооксида углерода является одной из наиболее детально изученных и широко используется в качестве модельной реакции для тестирования различных классов каталитических систем, она остается актуальной и весьма востребованной для решения практических задач. В частности, в перечень приоритетов научно-технологического развития Российской Федерации, утвержденных Указом Президента Российской Федерации от 1 декабря 2016 г. № 642, входит переход к экологически чистой и ресурсосберегающей энергетике. В случае использования традиционных технологий, экологическую чистоту можно достичь за счет нейтрализации образующихся загрязняющих веществ. Альтернативный подход заключается в переходе на принципиально новые технологии, например, на водородную энергетику. Данная диссертационная работа имеет отношение к обоим приведенным примерам. Совершенствование составов и способов приготовления катализаторов полного окисления СО позволяет снизить уровень антропогенного воздействия на окружающую среду, а разработка эффективных катализаторов для селективного окисления СО кислородом в присутствии водорода необходима для более масштабного практического внедрения водородных топливных элементов. В связи с этим, тема диссертационного исследования Иванина И.А., посвященного разработке катализаторов полного и селективного в присутствии  $H_2$  окисления СО на основе цеолитов, модифицированных переходными металлами, является **актуальной**.

**Научная новизна** диссертационной работы обусловлена использованием цеолитов двух структурных типов в качестве носителей катализаторов полного и селективного окисления CO. В частности, автором впервые показано, что катализаторы на основе цеолита ZSM-5, модифицированные церием и кобальтом, проявляют высокую активность в данных реакциях. Определено оптимальное атомное соотношение Co/Ce = 3, при котором происходит формирование в каналах цеолита смешанных структур оксокатионной природы, характеризующихся максимальной каталитической активностью. В отличие от традиционно используемых носителей, в состав цеолитов входят ионы кремния и алюминия. В работе показано, что силикатный модуль (отношение  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  в каркасе цеолита) может оказывать как позитивный, так и негативный эффект на каталитические характеристики катализаторов. Для медно-цериевых катализаторов установлено, что их активность определяется не только взаимодействием ионов меди и оксида церия, но и формированием совместных структур в каналах цеолита. При этом, существенными факторами являются структурный тип цеолита и его силикатный модуль.

Диссертационная работа, прежде всего, имеет **практическую значимость**, поскольку направлена на разработку новых каталитических систем для практически важных процессов. С другой стороны, в работе сделаны выводы о природе активных центров и закономерностях их формирования, что указывает на высокую **теоретическую значимость** работы.

Полученные результаты могут быть использованы в научных и образовательных организациях, выполняющих разработку катализаторов на основе цеолитов (ИНХС РАН, ИК СО РАН, ИНК УФИЦ РАН, КФУ, ТГУ и др.).

Структура диссертационной работы включает введение, четыре главы (литературный обзор, экспериментальная часть и две главы, посвященные обсуждению результатов), заключение, благодарности и список

литературы. Работа изложена на 137 страницах машинописного текста, содержит 49 рисунков и 18 таблиц. Список литературы включает 193 оригинальных наименования.

Во *введении* обоснована актуальность работы по разработке катализаторов на основе цеолитов для процессов полного окисления CO и селективного окисления CO кислородом в присутствии водорода, сформулированы цель и задачи исследования, представлена научная новизна, описаны объекты и предмет исследования, теоретическая и практическая значимость результатов, методология и методы исследования, обозначены личный вклад автора, степень достоверности и апробация результатов, а также приведены научные положения, выносимые на защиту.

*Первая глава* представляет собой обзор литературы по тематике диссертационного исследования. Автор приводит детальное рассмотрение существующих представлений о механизмах окисления монооксида углерода. Отдельный раздел главы посвящен селективному окислению CO в присутствии водорода, в котором также описан принцип работы топливного элемента. Далее рассмотрены катализаторы полного и селективного окисления CO и сделан вывод, что системы на основе переходных металлов, в частности, оксидные системы  $\text{Co}_3\text{O}_4\text{-CeO}_2$  и  $\text{CuO-CeO}_2$ , являются привлекательной альтернативой благородным металлам. Интерес к использованию цеолитов в качестве носителей катализаторов обусловлен тем, что структура каркаса цеолита и содержание в нем алюминия влияют на состояние нанесенного металла и позволяют управлять процессом формирования активных центров. Далее автор анализирует возможные химические состояния переходных металлов и церия в металл-модифицированных цеолитах и их роль в окислительно-восстановительных каталитических реакциях, а в конце главы приводит общее заключение.

Во *второй главе* (экспериментальная часть) приведены методики синтеза Co-Ce и Cu-Ce катализаторов на основе цеолитов ZSM-5 и Бета,

описаны физико-химические методы их исследования и условия проведения каталитических тестов.

В *третьей главе* описаны физико-химические свойства кобальт-церий-модифицированных цеолитов, а также их каталитические свойства в полном и селективном окислении СО. Глава состоит из трех разделов. В первом разделе представлены данные сканирующей и просвечивающей электронной микроскопии, низкотемпературной адсорбции азота, рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии, электронной спектроскопии диффузного отражения и ИК спектроскопии диффузного отражения адсорбированного СО. Показано, что кобальт и церий распределены однородно и локализованы в одних и тех же местах гранул катализаторов. Введение 1.7–2 масс.% кобальта приводит к заметному уменьшению внутренней поверхности и объема микропор образцов. Автор связывает данный эффект с тем, что катионы и оксокатионы кобальта локализуются в обменных позициях внутри каналов цеолита. По данным метода РФЭС, присутствие церия приводит к увеличению доли  $\text{Co}^{3+}$ . Также установлено, что формирование совместных Co-Ce структур в каналах цеолита способствуют стабилизации церия в степени окисления +3. С другой стороны, показано, что количество кобальта, занимающего позиции в каналах цеолита и формирующего там катионы или оксокатионы, включая совместные структуры, возрастает с уменьшением содержания церия в катализаторе. Во втором разделе главы описаны каталитические свойства синтезированных образцов. Показано, что соотношение компонентов сильно влияет на каталитическую активность. В полном окислении СО зависимость активности от отношения  $\text{Ce}/(\text{Co}+\text{Ce})$  проходит через экстремум при значении равном 0.25. Аналогичный результат получен для селективного окисления СО в присутствии водорода. В последнем разделе главы представлено обобщение полученных результатов и высказано предположение относительно природы активных центров Co-Ce-модифицированного ZSM-5. По мнению автора, активные центры

представлены катионными комплексами типа  $[\text{Co}_x\text{CeO}_y]^{n+}$ . При исследовании влияния силикатного модуля цеолита на каталитические свойства автором установлено, что более высокое содержание алюминия в каркасе цеолита увеличивает активность в окислении  $\text{CO}$ , но снижает селективность и способствует большей дезактивации в присутствии водорода. Показано, что достаточно высокая активность при приемлемой селективности может быть достигнута в случае использования цеолита с промежуточным значением модуля ( $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 55$ ).

*Четвертая глава* посвящена исследованию медь-церий-модифицированных цеолитов. Глава также состоит из трех разделов. В первом разделе сопоставлены каталитические свойства Cu-Ce образцов на основе цеолитов ZSM-5 и Бета в полном и селективном окислении  $\text{CO}$ . Цеолит ZSM-5 был использован с тремя силикатными модулями. Помимо этого, автор варьировал порядок нанесения меди и церия. Полученные результаты обсуждены в сравнении с предыдущей серией катализаторов Co/Ce/ZSM-5. Для медьсодержащих катализаторов получена иная зависимость активности от содержания церия в образце, что свидетельствует в пользу разной природы ключевых активных центров в исследуемых системах. Во втором разделе приведены результаты детального исследования Cu-Ce катализаторов физико-химическими методами. Полученные закономерности изменения свойств катализаторов от соотношения меди и церия разделены на две группы:  $\text{Cu}/\text{Ce} < 1$  и  $\text{Cu}/\text{Ce} \geq 1$ . Эти различия, по мнению автора, связаны с разным составом формирующихся в системах активных центров. Такими центрами могут быть частицы оксидов  $\text{CuO}$  и  $\text{CeO}_2$ , локализованные на внешней поверхности цеолита, а также изолированные катионы и оксо/гидроксокатионы меди и церия, стабилизированные в каналах цеолита. Представления о природе активных центров и их формировании автор приводит в третьем разделе главы. Анализ полученных экспериментальных данных позволил заключить, что каталитические характеристики медь-

церий-модифицированных цеолитов в полном и селективном окислении СО во многом определяются соотношением Cu/Ce и распределением металлов на внешней поверхности и внутри каналов цеолита, что, в свою очередь, зависит от структурного типа цеолита, содержания алюминия в каркасе, концентрации металлов и порядка их введения. Присутствие фазы CuO инициирует протекание побочных реакций, что приводит к снижению селективности и отрицательно влияет на стабильность катализаторов в реакции селективного окисления СО кислородом в присутствии водорода. В случае цеолита ZSM-5 с относительно низким силикатным модулем ( $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 30$ ) и оптимальным содержанием металла (2.6 масс.% Cu, 10 масс.% Ce,  $\text{Cu/Ce} < 1$ ) удается избежать образования CuO, а количество формирующихся активных центров является достаточным для обеспечения высокой активности. Для соотношения  $\text{Cu/Ce} \geq 1$ , увеличение силикатного модуля способствует увеличению каталитической активности образцов в реакциях полного и селективного окисления СО. При этом, ключевую роль играют ионы  $\text{Cu}^+$ , связанные с частицами  $\text{CeO}_2$  на поверхности.

В *заключении* автор подводит итоги проведенного диссертационного исследования и формулирует выводы.

**Достоверность** полученных автором экспериментальных результатов и обоснованность выносимых на защиту положений и выводов подтверждается применением комплекса современных физико-химических методов исследования, а также сравнением полученных результатов с литературными данными. Основные результаты работы опубликованы в профильных журналах и представлены в виде докладов на российских и международных научных конференциях.

Автореферат и опубликованные работы в полной мере отражают содержание и основные выводы диссертации.

К работе имеется ряд вопросов и замечаний:

1. В экспериментальной части автор пишет, что катализаторы на основе цеолита ZSM-5 вначале пропитывали раствором нитрата церия, а после

- сушки выполняли пропитку раствором ацетата кобальта. Однако в Главе 3 (Таблица 3.1) встречаются образцы с обратным порядком нанесения.
2. В Таблице 3.1 приведен состав приготовленных образцов. Не ясно, являются ли представленные значения расчетными или измеренными.
  3. На стр. 63 автор пишет, что на образце 4Ce/Z-55 100% конверсия не достигается даже при 100 °С. Не ясно, в связи с чем сделан данный акцент, учитывая тот факт, что 100% конверсия не достигается при 100 °С ни на одном из образцов, включая кобальтсодержащие катализаторы.
  4. На стр. 65 автор пишет, что для наиболее активного катализатора отношение  $Ce/(Co+Ce) = 0.5$ . Не ясно, почему выбрано именно это значение и как оно соответствует оптимальному соотношению  $Co/Ce$ , близкому к 3.
  5. На стр. 79 упомянут катализатор 2.6Cu/3Ce/B-19, однако цеолит Бета с модулем 19 в экспериментальной части не описан.
  6. С чем связаны различия в текстурных характеристиках исходного цеолита HZ-55 (Таблицы 3.2 и 4.5)?
  7. В работе показано, что образец 10Ce/2.6Cu/Z-30, приготовленный с обратным порядком введения металлов, начинает взаимодействовать с водородом при значительно более низкой температуре. В частности, в его профиле появляется острый пик при 220 °С. Как можно это объяснить? Не связано ли это с преимущественной локализацией меди в ионообменных позициях в отсутствие нанесенного оксида церия?
  8. Список литературы содержит дублирующие ссылки. В частности, ссылка 60 дублирует ссылку 30, ссылка 153 дублирует ссылку 89, а ссылка 161 дублирует ссылку 90. Таким образом, список литературы включает не 196, а 193 оригинальных источника. Ссылки 49 и 188 оформлены с ошибками.
  9. В тексте диссертации встречаются пунктуационные ошибки и опечатки.

Указанные замечания не умаляют значимости диссертационного исследования. По объему и качеству выполненных исследований, актуальности поставленной цели, новизне, достоверности и научной обоснованности полученных результатов и выводов диссертационная работа Иванина Игоря Андреевича на тему: «Металл-модифицированные цеолиты в полном и селективном окислении монооксида углерода» является завершенной квалификационной научной работой.

В диссертационной работе решена научная задача установления взаимосвязи между составом и строением катализаторов на основе цеолитов ZSM-5 и Бета, природой активных центров и их каталитическими характеристиками в реакциях полного окисления СО и селективного окисления СО кислородом в присутствии водорода.

Диссертация отвечает требованиям, установленным Московским государственным университетом имени М.В. Ломоносова к работам подобного рода. Содержание диссертации соответствует специальности 1.4.14 – Кинетика и катализ (по химическим наукам) по направлениям исследований «Поиск и разработка новых катализаторов и каталитических композиций, усовершенствование существующих катализаторов для проведения новых химических реакций, ускорения известных реакций и повышения их селективности» и «Научные основы приготовления катализаторов. Строение и физико-химические свойства катализаторов. Разработка и усовершенствование промышленных катализаторов, методов их производства и оптимального использования в каталитических процессах», а также критериям, определенным пп. 2.1-2.5 Положения о присуждении ученых степеней в Московском государственном университете имени М.В. Ломоносова, а также оформлена согласно требованиям Положения о совете по защите диссертаций на соискание ученой степени кандидата наук Московского государственного университета имени М.В. Ломоносова.



Таким образом, соискатель Иванов Игорь Андреевич заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.14 – Кинетика и катализ.

Официальный оппонент:

доктор химических наук, доцент

директор по развитию, администрация

Закрытое акционерное общество «Нижегородские сорбенты»

ВЕДЯГИН Алексей Анатольевич

25.04.2024

Контактные данные:

тел.: +7 (831) 411-54-37, e-mail: vedyagin@nsorbent.ru

Специальность, по которой официальным оппонентом защищена диссертация:

02.00.15 – Кинетика и катализ

Адрес места работы:

603074, г. Нижний Новгород, ул. Народная, д. 2а,

Закрытое акционерное общество «Нижегородские сорбенты»

(ЗАО «Нижегородские сорбенты»), администрация

тел.: +7 (831) 411-54-37, e-mail: vedyagin@nsorbent.ru

Подпись сотрудника ЗАО «Нижегородские сорбенты»

**А.А. Ведягина** удостоверяю:

И.о. начальника отдела кадров

Т.В. Когтина