

ОТЗЫВ официального оппонента

на диссертационную работу Каплина Игоря Юрьевича
«Влияние метода приготовления на каталитические свойства смешанных
оксидных систем на основе церия в реакции
окисления монооксида углерода», представленную
на соискание ученой степени кандидата химических наук
по специальности 1.4.14 – «кинетика и катализ»

Актуальность выбранной диссертантом темы

Диссертационная работа И.Ю.Каплина направлена на разработку научных основ темплатного синтеза эффективных оксидных катализаторов на основе церия. В качестве тестовой реакции автор выбрал процесс окисления монооксида углерода, поскольку молекула CO обладает простой структурой и образует на поверхности модельных сорбентов формы с хорошо изученной геометрией. Данный процесс интересен с практической точки зрения. В экологической сфере катализаторы окисления CO используют в составе конверторов для дожигания выхлопных газов, образующихся при работе двигателей внутреннего сгорания, а также в стационарных системах очистки на промышленных предприятиях. В химической технологии каталитические системы на основе оксида церия применяют, в частности, для очистки водорода, полученного риформингом природного газа, путём предпочтительного окисления следовых количеств CO.

Оксидные системы на основе церия в принципе могут конкурировать с катализаторами на основе благородных металлов. В качестве основных преимуществ оксидных материалов можно отметить их высокую стабильность в широком температурном интервале. Однако применение таких катализаторов ограничивается отсутствием систематического исследования взаимосвязи их строения и свойств. Важное значение имеет разработка способов направленного синтеза сложных оксидных

катализаторов с заданными и воспроизводимыми свойствами. В рамках диссертационной работы И.Ю.Каплин сфокусировался на разработке новых подходов к направленному темплатному синтезу оксидных систем на основе церия, учитывая влияние ряда таких факторов, как состав катализатора, природа темплата, условия прокаливания, присутствие промоторов, модификаторов, и способов их введения в катализатор. Отличительной особенностью работы является использование в качестве темплата биологического материала – сосновых опилок, что в перспективе решает не только проблему дорогостоящего синтеза темплатирующего органического агента, но также имеет важное значение для «зелёной химии», одной из целей которой является поиск путей переработки биомассы как доступного и возобновляемого сырья. Таким образом, актуальность избранной соискателем темы не вызывает сомнений.

Научная новизна полученных результатов и выводов

В работе получены новые оригинальные научные результаты. Так, автором впервые определены близкие к оптимальным условия прокаливания прекурсоров сложнооксидных систем на основе церия с целью удаления биотемплата – древесных опилок и достижения оптимальной кристаллической структуры. Кроме того, автором установлено, что каталитические системы с соотношением Ce:Zr = 4:1 обладают улучшенными каталитическими свойствами по сравнению с образцами, где Ce:Zr = 1:1. Улучшенные каталитические свойства биоморфных оксидных систем Ce-Zr по сравнению с идентичными образцами, приготовленными с использованием органического поверхностно-активного вещества бромида цетилтриметиламмония (СТАВ), согласно результатам работы, обусловлены особенностями структуры и воздействием ионов щелочных и щелочноземельных элементов, содержащихся в виде зольных примесей.

Интересным и совершенно новым результатом является обнаружение высокой воспроизводимости текстурных параметров для биоморфных систем: значения удельной площади поверхности оксидных образцов,

приготовленных с использованием опилок, независимо от присутствия и природы введенной добавки (Mn или Cu) составляли 80 – 90 м²/г.

Соискателем впервые выявлена высокая каталитическая эффективность в реакции окисления монооксида углерода Ce-Sn оксидных катализаторов с низким содержанием олова (10 ат.%), полученных с использованием СТАВ в качестве темплата, не модифицированных и модифицированных медью. Они обеспечивают значительно более высокие значения конверсии CO при 250 – 400°С по сравнению с аналогами, приготовленными с использованием в качестве темплата полярного сополимера Плуороника-123 (P123).

Новизну работы также определяют выявление особенностей влияния способа введения металлов-модификаторов в Ce-Zr и Ce-Sn оксиды на силу взаимодействия между отдельными компонентами катализаторов и их каталитические свойства в реакции окисления CO. Причём автор уделил основное внимание именно малоизученным тройным системам состава Mn-Ce-Zr и Cu-Ce-Sn. Показано, что в первом случае более эффективным является двухстадийный метод введения марганца, включающий пропитку приготовленного темплатным методом бинарного оксида. В процессе такой модификации на поверхности катализатора формируются участки локализации мелких оксидных частиц MnO_x, при этом сохраняется доступ молекул реагентов к участкам поверхности немодифицированного Ce-Zr оксида. Напротив, введение меди в церий-оловянные оксидные системы более предпочтительно проводить одностадийным методом, в процессе темплатного синтеза (*one-pot*). Полученный таким способом катализатор оказался наиболее активным в окислении CO среди всех приготовленных оксидов.

Содержание и объем работы

Материал диссертации изложен на 183 страницах, включает 65 рисунков и 17 таблиц. Список цитируемой литературы содержит 241 наименований. Диссертация состоит из введения, литературного обзора, экспериментальной части, результатов и их обсуждения, основных

результатов и выводов, списка сокращений и условных обозначений, списка цитированной литературы и приложения.

Во введении обоснована актуальность выбранной темы, ее новизна и оригинальность, обозначены объекты исследования, сформулированы цель и задачи работы.

Литературный обзор (глава 1) разделен на две крупные части. В первой освещены достижения и проблемы в разработке эффективных катализаторов окисления, проведен анализ каталитического действия двух основных типов катализаторов – на основе частиц благородных металлов и оксидов, прежде всего модифицированного оксида церия. Во второй части литературного обзора приведены подробные сведения о способах получения и физико-химических свойствах оксидных материалов на основе церия. Особое внимание автор уделяет темплатным методикам синтеза, отмечая основные преимущества использования различных темплатирующих агентов: синтетических органических молекул ПАВ и биологических материалов. В целом литературный обзор дает полное представление о современном состоянии проблемы, весьма содержателен и свидетельствует о хорошей теоретической подготовке диссертанта.

Во второй главе «Экспериментальная часть» описаны методики получения оксидных катализаторов на основе церия, а также методики проведения физико-химических методов их исследования. Приведены условия тестирования катализаторов в неподвижном слое на импульсной установке и методика анализа продуктов реакции. Важно отметить, что автор применял впервые предложенные или модифицированные по сравнению с литературными прототипами методики темплатного синтеза катализаторов, причем выбор темплатов и модификация некоторых стадий синтеза убедительно обоснованы как за счёт глубокого обзора литературных источников, так и самостоятельных исследований, например, направленных на поиск оптимальной температуры прокаливания (по данным ТГ-ДСК прекурсоров).

Глава 3, в которой приведены результаты работы и их обсуждение, включает три раздела.

Первый раздел посвящен изучению физико-химических и каталитических свойств бинарных Ce-Zr оксидных систем, полученных с использованием в качестве темплата сосновых опилок. Прежде всего Каплин И.Ю. концентрирует внимание на влиянии соотношения Ce:Zr (4:1 или 1:1) на каталитическую эффективность в окислении CO. Он приводит сравнение свойств биоморфной системы, проявившей наилучшие каталитические характеристики, и образца аналогичного состава, но приготовленного с использованием темплата СТАВ. В рамках данного раздела автор также приводит результаты эксперимента, позволившего подтвердить промотирующий эффект кальция и калия на каталитические свойства двойных церий-циркониевых систем в окислении CO.

Во втором разделе этой главы изложены результаты исследований влияния модификации медью или марганцем, а также температуры прокаливания прекурсоров на свойства оксидных церий-циркониевых систем, приготовленных темплатными методами с использованием сосновых опилок или СТАВ. Представленные результаты явно показывают, что высокую эффективность в окислении CO при одинаковых содержаниях добавки-модификатора проявляют содержащие оксиды меди системы, прокаленные при 500°C. Установлено, что использование отдельной стадии пропитки является более эффективным методом синтеза оксидных систем Mn-Ce-Zr, чем одностадийная методика, за счет локализации оксидных соединений марганца в некоторых областях поверхности.

В третьем разделе изучены физико-химические и каталитические свойства церий-оловянных систем, приготовленных с использованием в качестве темплатов СТАВ и P123. В данной части диссертации также приведено подробное исследование влияния различных способов модификации на свойства содержащих медь тройных оксидных систем. Установлено, что способ введения меди очень существенно влияет на силу

взаимодействия частиц оксида меди с церий-оловянной подложкой в конечном катализаторе: более сильное взаимодействие между компонентами проявляется в тройных системах, приготовленных одностадийным методом, что определяет их превосходные каталитические свойства в окислении СО.

Достоверность результатов и обоснованность научных положений и выводов

Работа представляет собой законченное и логичное исследование, проведенное на нескольких сериях катализаторов. Достоверность представленных в работе результатов и выводов не вызывает сомнений, так как базируется на использовании комплекса современных научно-технических методов исследования катализаторов, что позволило провести надежное сопоставление физико-химических данных оксидных систем и их каталитических свойств в модельной реакции окисления СО. Выводы работы обоснованы, логично вытекают из полученных экспериментальных данных и соответствуют содержанию работы.

Практическая значимость полученных соискателем результатов

Работа обладает высоким прикладным потенциалом, так как позволяет усовершенствовать и оптимизировать известные на сегодняшний момент методики приготовления оксидных систем с целью получения катализаторов с желаемыми свойствами для различных окислительных процессов. Представляет интерес проанализированный в рамках работы теоретический материал; литературный обзор и полученные в работе результаты могут послужить базой при подготовке методических пособий и отдельных учебных курсов по синтезу оксидных катализаторов и их физико-химическому исследованию.

Публикации автора

По материалам диссертационной работы И.Ю.Каплина опубликованы 6 статей в журналах, рецензируемых в базах данных Web of Science, Scopus, RSCI и рекомендованных для защиты в диссертационном совете МГУ имени М.В. Ломоносова по специальности 1.4.14 – «кинетика и катализ», а также 4

тезиса докладов на российских и международных конференциях.

Замечания по диссертации

Несмотря на высокий уровень работы, по диссертации можно сделать следующее замечание:

Каталитические свойства образцов исследовались только в импульсном режиме. В то же время, при работе в реальных условиях в потоке реакционной смеси ее воздействие на катализатор приводит к изменению его кислородной стехиометрии, реальной/дефектной структуры, включая степень взаимодействия нанесенного активного компонента с носителем, что протекает достаточно медленно. Поэтому имело бы смысл хотя бы для наиболее перспективных катализаторов исследовать их активность при испытаниях в потоке реакционной смеси.

Данное замечание не снижает общей положительной оценки работы И.Ю.Каплина.

Соответствие автореферата и диссертации требованиям, предъявляемым к работам подобного рода

Автореферат и опубликованные статьи правильно и полно отражают основное содержание диссертации. Сама работа по своей новизне, актуальности, научной и практической значимости отвечает требованиям, которые установлены Московским государственным университетом имени М.В.Ломоносова к работам подобного рода. Содержание диссертации соответствует паспорту специальности 1.4.14 – «кинетика и катализ» (по химическим наукам), а также критериям, определенным в п.п. 2.1-2.5 Положения о присуждении ученых степеней в Московском государственном университете имени М.В.Ломоносова. Работа оформлена согласно приложениям № 5, 6 Положения о диссертационном совете Московского государственного университета имени М.В.Ломоносова.

Таким образом, соискатель Каплин Игорь Юрьевич заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.14 – «кинетика и катализ».

Официальный оппонент:

Главный научный сотрудник
отдела гетерогенного катализа
ФБГУН ФИЦ Институт катализа
им. Г.К. Борескова СО РАН,

доктор химических наук, профессор

Садыков Владислав Александрович

«20» сентября 2022 г.

Контактные данные:

тел.: +7 (383) 330 87 63, e-mail: sadykov@catalysis.ru

**Специальность, по которой официальным оппонентом
защищена диссертация:**

02.00.15 (по новой номенклатуре 1.4.14) – «кинетика и катализ»

Адрес места работы:

630090 Новосибирск, просп. Акад. Лаврентьева, 5

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки «Федеральный
исследовательский центр «Институт катализа им. Г.К. Борескова Сибирского
отделения Российской академии наук»

тел.: +7 (383) 330 87 63, e-mail: sadykov@catalysis.ru

Интернет-страница организации: <https://catalysis.ru/>

Подпись Садыкова В.А. удостоверяю,

Учёный секретарь

ФБГУН ФИЦ Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН

кандидат химических наук



Казаков Максим Олегович

«20» сентября 2022 г.