

ОТЗЫВ официального оппонента
на диссертационную работу Каплина Игоря Юрьевича
на тему «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 темы

Проблемы, связанные с ухудшением состояния окружающей среды, особенно качества воздуха в крупных городах и городских агломерациях, в настоящее время привлекает все большее внимание. Создание эффективных катализаторов для очистки воздуха является одной из наиболее важных проблем, связанных с улучшением качества жизни человека. Среди многочисленных вариантов каталитических композиций системы на основе оксида церия благодаря набору уникальных свойств пользуются заслуженным вниманием со стороны исследователей. Разработка подходов к управлению текстурными характеристиками, дефектной структурой, количеством и свойствами кислородсодержащих центров церий-содержащих композиций является актуальной задачей, имеющей как фундаментальное, так и прикладное значение. Диссертационная работа Каплина Игоря Юрьевича, посвященная созданию научных подходов к приготовлению церий-содержащих катализаторов путем варьирования природы вводимых добавок, оптимизации структуры за счет применения темплатных методов синтеза, а также введения нанесенных активных компонентов на основе марганец- и медьсодержащих систем, несомненно является актуальной.

Научная новизна полученных результатов и выводов

Впервые установлена роль катионов щелочных и щелочноземельных металлов на примере калия и кальция в составе Ce-Zr-O композиции, сохраняющихся после высокотемпературного выжигания биоморфного

темплата, связанная с повышением низкотемпературной конверсии монооксида углерода в диапазоне температур 100-200 °С.

Впервые установлено, что введение марганецсодержащего компонента путем пропитки поверхности Ce-Zr-O носителя (ЦС серия) обеспечивает более высокую конверсию монооксида углерода за счет преимущественного распределения малых наночастиц оксида марганца на внешней поверхности церий-циркониевого оксидного носителя.

Впервые показано, церий-оловянные оксиды, полученные с использованием темплата СТАВ, не модифицированные и модифицированные медью, более эффективны в окислении СО по сравнению с церий-циркониевыми аналогами и оксидами аналогичного состава, приготовленными с применением плюроники 123, за счет высокой концентрации кислородных вакансий, дефектности структуры и повышенной способности к восстановлению. Одностадийный метод модификации медью обеспечивает более сильное взаимодействие между медью и носителем, что значительно повышает конверсию СО.

Тройная оксидная система Cu-Ce-Sn, приготовленная одностадийным методом с использованием темплата СТАВ, проявляет наилучшие каталитические свойства в окислении СО среди всех приготовленных модифицированных образцов.

Все перечисленные результаты и выводы обладают новизной, получены лично автором либо при его непосредственном участии.

Объём работы и оценка её содержания

Диссертация И.Ю.Каплина изложена на 183 страницах, она включает введение, литературный обзор, экспериментальную часть, обсуждение результатов, основные результаты и выводы, список сокращений и условных обозначений, а также список цитированной литературы, содержащий 241 ссылку. Работа содержит 65 рисунков и 17 таблиц.

Во введении кратко и доходчиво изложена актуальность выбранной диссертантом темы, обсуждены новизна и оригинальность работы, описаны

объекты и предмет исследования, сформулированы цель и задачи работы, а также представлены основные положения, выносимые на защиту.

В первой главе диссертации автор провел детальный литературный обзор систем, используемых в каталитических процессах окисления. Значительное внимание уделено свойствам катализаторов на основе диоксида церия, особенностям темплатного метода приготовления таких образцов и влиянию способа введения промотирующих добавок на силу взаимодействия между отдельными оксидными компонентами в их составе, а также на каталитические свойства в реакциях окисления.

Вторая глава содержит подробное описание методик синтеза оксидных катализаторов и их условные обозначения. Выбор условий прокаливания систем автор подкрепил дополнительными исследованиями прекурсоров с помощью синхронного термического анализа, дающего полезную информацию о температурных интервалах разложения темплатов. В этой части работы также приведены условия проведения физико-химических исследований катализаторов и их тестирования в каталитической реакции окисления CO. Испытания проводили в реакторе с неподвижным слоем в режиме импульсной подачи реакционной смеси, содержащей стехиометрическое количество кислорода.

В третьей главе, поделенной на три раздела, представлены результаты исследований и их обсуждение.

Первый раздел содержит информацию о физико-химических и каталитических свойствах двойных $CeZrO_x$ систем, полученных с использованием бромиды цетилтриметиламмония (СТАВ) и древесных опилок в качестве темплатов. Особое внимание автор уделяет катализаторам, приготовленным на основе биологического материала – сосновых опилок, поскольку такие данные в литературе отсутствуют. Свойства полученных биоморфных систем автор сравнивает со свойствами аналогичных по составу образцов, синтезированных с использованием СТАВ. На этом этапе Каплин И.Ю. проанализировал влияние мольного соотношения Ce:Zr и температуры прокаливания на структурные и текстурные характеристики

биоморфных образцов, их каталитические свойства в окислении монооксида углерода. Повышенную активность биоморфных систем автор связывает с их развитой дефектностью и присутствием в них небольших количеств соединений калия и кальция, оставшихся после выжигания опилочного биоматериала на воздухе. Данное объяснение диссертант подтверждает отдельной серией экспериментов по синтезу и исследованию соосажденных в отсутствие темплата катализаторов, содержащих и не содержащих зольные добавки, что делает сформулированные выводы более обоснованными.

Следующий раздел данной главы посвящен свойствам модифицированных оксидных систем, содержащих кроме церия и циркония также медь или марганец. На примере тройных CuCeZrO_x систем Каплин И.Ю. подробно исследовал влияние температуры прокаливания и природы темплата (СТАВ или древесные опилки) на текстурные (использованы методы низкотемпературной адсорбции-десорбции азота, СЭМ-ЭДА) и структурные (методами КР спектроскопии и РФА) характеристики, восстановительную способность поверхностных и более глубоких оксидных слоёв катализаторов (методы РФЭС, ТПВ), а также на их свойства в реакции окисления СО. Для органоморфных систем MnCeZrO_x путем варьирования способа введения марганца (совместным соосаждением всех исходных катионов в присутствии темплата, или на отдельной стадии пропитки) автору удалось выявить влияние степени взаимодействия между MnO_x и CeZrO_x и дисперсности модификатора на каталитические свойства в окислении СО. Здесь автор также успешно применил современные физико-химические методы исследования катализаторов (РФА, ТПВ, ЭПР и КР спектроскопия). В данном разделе можно отметить следующий результат как наиболее интересный: в зависимости от природы металла-модификатора сильные (для оксидов меди) или более слабые (в случае оксидов марганца) взаимодействия между оксидом-модификатором и CeZrO_x способствуют заметному улучшению свойств тройных систем в окислении СО.

В третьем разделе представлены данные физико-химических исследований и каталитических испытаний оксидных систем Ce-Sn , приготовленных с

использованием органических темплатов различной природы: ионного ПАВ – СТАВ и неионного ПАВ – Плуороника-123. В литературе ранее не описаны свойства церий-оловянных оксидов, приготовленных темплатными методами, как не модифицированных, так и модифицированных добавлением других оксидов, т.е. этот раздел обладает существенной новизной. Автор впервые установил, что введение меди методом «one-pot» в процессе синтеза Ce-Sn прекурсоров в присутствии СТАВ позволяет получить более активные в окислении СО системы, чем ее добавление на стадии пропитки. Полученный таким методом катализатор оказался наиболее эффективным в окислении СО среди всех приготовленных в работе оксидных систем. Подробно обсуждаются различия в каталитическом действии образцов, полученных с использованием разных темплатов, в высокотемпературной и низкотемпературной областях, и причины наблюдаемых различий. Полученные каталитические результаты сопоставлены с литературными данными для аналогичных по составу образцов, приготовленных без применения темплатов. Возможность такого сравнения, несмотря на некоторые различия в условиях каталитических испытаний, повышает ценность представленных в диссертации экспериментальных данных.

В завершении работы соискатель приводит список основных результатов и выводов диссертационного исследования.

Достоверность результатов и обоснованность выводов, положений и рекомендаций обеспечивается применением современного исследовательского оборудования и обширным набором физико-химических методов исследования каталитических систем, включая рентгенофазовый анализ, КР-спектроскопию, электронный парамагнитный резонанс, растровую электронную микроскопию с EDX анализом, атомно адсорбционную спектроскопию, метод низкотемпературной адсорбции азота, метод температурно-программированного восстановления водородом и др., использовании калибровочных зависимостей, воспроизводимости основных результатов, согласованностью данных, полученных различными методами исследования и сопоставлении полученных диссертантом данных с опубликованными работами других авторов.

Использованный комплекс физико-химических методов и проведенные многочисленные каталитические эксперименты позволяют считать полученные в работе результаты достоверными, а сформулированные выводы в полной мере обоснованными.

Практическая значимость результатов и выводов

Работа, несомненно, представляет значительную практическую ценность, поскольку в ней разработаны способы приготовления каталитических систем на основе тройных оксидов церия-циркония/олова-меди/марганца с варьированием текстурных характеристик, а также различной организацией активной поверхности. Полученные результаты могут быть использованы при разработке новых каталитических композиций, используемых в процессах очистки газовых выбросов, в технологии сжигания угля и др.

Соответствие публикаций и автореферата содержанию диссертации

Основные результаты исследований приведены в 10 публикациях: из них 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.

Автореферат и опубликованные работы в полной мере отражают содержание диссертации.

Замечания

Работа базируется на достаточном количестве экспериментальных данных. В целом она написана доходчиво и грамотно, аккуратно оформлена.

Вместе с тем по диссертации возникают следующие вопросы и замечания:

1. В чем именно состоит роль примесей К и Са: участие в активации молекулярного кислорода через образование пероксидных кислородсодержащих центров или изменение дефектности CeZrO_x матрицы?

2. В таблице 3.6 диссертации (с. 98) представлены результаты исследований концентрации элементов на поверхности синтезированных образцов (ат. %), рассчитанные по РФЭС спектрам высокого разрешения. С чем,

по мнению автора, может быть связано такое низкое содержание Cu на поверхности CuCZ4-5ДС, CuCZ4-6ДС по сравнению с образцами серии ЦС? Почему для образцов CuCZ4-5ДС и CuCZ4-6ДС наблюдается снижение соотношения Ce/Zr? По результатам ААС анализа (табл. 2.1 на стр.64), содержание Cu составляет 8,4 и 8,0% мас. для указанных образцов.

3. На рис. 3.14 (с.105 диссертационной работы) представлена схема, отражающая структуру оксидных систем CZ и CuCZ в зависимости от условий приготовления. Анализ полученных в работе результатов показывает, что глубина проникновения катионов меди в структуру CeZr носителя выше для образцов ЦС серии, что подтверждается средним содержанием Cu на поверхности и в объеме этих образцов (РФЭС, табл. 3.6 и ААС в табл.2.1). Эти данные хорошо коррелируют с результатами H_2 -ТПВ для ЦС серии по сравнению с ДС (сдвиг профиля поглощения водорода в сторону низких температур). На поверхности ДС-серии следует ожидать формирования относительно крупных частиц CuO_x , слабо связанных с поверхностью носителя $CeZrO_x$ (это коррелирует со снижением содержания Cu на поверхности по данным РФЭС для этой серии), что не совсем соответствует схеме, представленной автором. Как автор объяснит эти расхождения?

4. Результаты исследования каталитических свойств (рис. 3.15 на с.106) для образцов ЦС и ДС серии автор объясняет повышенной подвижностью кислорода за счет высокого соотношения Ce^{3+}/Ce^{4+} и концентрации активного кислорода на поверхности. Однако для более активного образца CZ4-5Д удельная площадь поверхности практически в 2 раза ниже $S_{уд}$ для CZ4-5Ц, содержание форм активного кислорода также ниже (0,14) по сравнению с образцом CZ4-5Ц (табл.3.4). Как автор может объяснить эти данные?

5. В табл.3.8 (с.111) представлены результаты определения состава поверхности MnCZ образцов по данным РФЭС. Не объяснено, почему соотношение Ce/Zr для Mn-содержащих образцов сильно снижается по сравнению с номинальным значением? Неясно, это снижение наблюдается только для поверхностного слоя, или оно сохраняется для объемного состава

композиции (данные ААС)? Каким образом можно объяснить полученные результаты?

6. На рисунке 3.26 (с. 125) представлены результаты измерения каталитических свойств Мп-содержащих систем. Видно, что введение добавки Мп приводит к практически одинаковому улучшению свойств в случае ЦС и ДС носителя. Как автор может объяснить полученные результаты? Позволит ли использование большего количества Мп повысить активность катализаторов?

7. Наиболее высокие результаты для конверсии СО в выбранных условиях были получены автором для Sn-содержащих композиций (рис. 3.42 на с.152). Автор объясняет эти результаты в низкотемпературной области возможным снижением содержания адсорбированных карбонатных групп для этой серии образцов. Однако, как известно из литературных данных, большее влияние может оказывать скорость реокисления поверхности образцов, которая повышается для Sn-содержащих систем (скажем, в ТПО режиме).

8. Насколько воспроизводимы результаты измерения каталитических свойств для синтезированных образцов катализаторов? Исследовали ли каталитические свойства образцов после состаривания?

9. Диссертация хорошо написана, однако встречаются неудачные выражения, например «каталитическая эффективность» (с.118), «окислительное состояние марганца» (с.116).

Однако перечисленные вопросы и замечания не снижают общего положительного впечатления от работы.

Соответствие содержания и оформления диссертации установленным требованиям

Представленная работа является законченным научным исследованием. Диссертация отвечает требованиям, установленным 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:

Зав. кафедрой физической и коллоидной химии, химический факультет, ФГАОУ ВО «Национальный исследовательский Томский государственный университет», доктор химических наук, профессор

Водянкина Ольга Владимировна

«21» сентября 2022 г.

Контактные данные:

тел.: +7 (382) 242 07 80,

Специальность, по которой официальным оппонентом защищена диссертация:

02.00.04 (по новой номенклатуре 1.4.4) – «физическая химия»

Адрес места работы:

634050 Томск, проспект Ленина, 36

Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Национальный исследовательский Томский государственный университет», химический факультет

Тел./факс (382-2) 423944, e-mail: dekanat@chem.tsu.ru

Подпись Водянкиной О.В. удостоверяю,

Ученый секретарь ТГУ,

к.г.-м.н.



Сазонтова Наталья Анатольевна

«21» сентября 2022 г.