

**ОТЗЫВ официального оппонента**  
**на диссертацию на соискание ученой степени кандидата химических**  
**наук Каплина Игоря Юрьевича**  
**на тему: «Влияние метода приготовления на каталитические свойства**  
**смешанных оксидных систем на основе церия в реакции**  
**окисления монооксида углерода»**  
**по специальности 1.4.14 – «Кинетика и катализ»**

Каталитическое окисление является основой целого ряда технологических процессов производства ценных химических продуктов и материалов, а также используется для удаления нежелательных выбросов при эксплуатации транспортных средств и работе химических заводов. В связи с этим, разработка недорогих и эффективных катализаторов для окислительных реакций является чрезвычайно актуальной задачей.

Диссертационная работа И.Ю.Каплина посвящена созданию научных основ темплатного синтеза стабильных и активных оксидных катализаторов на основе церия, которые в перспективе могут быть успешно применены в широком температурном интервале для многих окислительных процессов. В качестве модельной реакции для оценки каталитических свойств соискатель выбрал процесс окисления СО, что является полностью обоснованным благодаря высокой практической значимости данного процесса, а также ввиду большого количества накопленных литературных данных о взаимодействии молекулы-зонда СО с различными металлическими и оксидными поверхностями. Все это определяет **актуальность избранной диссертантом темы.**

В работе И.Ю. Каплина продемонстрирована возможность оптимизации каталитических свойств бинарных (Ce-Zr и Ce-Sn) и тройных (модифицированных Cu или Mn) оксидных систем в реакции окисления СО путём варьирования структурных и текстурных характеристик в зависимости от природы используемого в синтезе темплатирующего материала или

соединения. **Научная новизна и ценность представленных результатов** связана с систематическим исследованием в катализе оксидных систем, приготовленных с использованием биологического материала – сосновых опилок в качестве темплата. Так, соискателем впервые определены близкие к оптимальным условия прокаливания прекурсоров сложнооксидных систем на основе церия с целью полного удаления биотемплата – опилок и достижения оптимальной кристаллической структуры, играющей важную роль в реакции окисления CO. В работе показано, что биоморфный церий-циркониевый оксидный образец с увеличенным содержанием церия (Ce:Zr = 4:1) обеспечивает более высокие значения конверсии CO в низкотемпературной области (от 100 до 250°C) по сравнению с катализатором с соотношением Ce:Zr = 1:1. Также установлено, что улучшенные каталитические свойства биоморфных оксидных систем по сравнению с их аналогом, синтезированным с применением органического темплата поверхностно-активного вещества бромида цетилтриметиламмония (СТАВ) или приготовленным классическим методом соосаждения водным аммиачным раствором, обусловлены высокой подвижностью кислорода решётки и воздействием ионов щелочных и щелочноземельных элементов, содержащихся в виде зольных примесей после удаления сосновых опилок. Автором впервые отмечено, что биоморфные Ce-Zr системы независимо от присутствия дополнительного модификатора и его природы (Cu или Mn) сохраняют значения удельной площади поверхности в интервале 80 – 90 м<sup>2</sup>/г. Известно, что сохранение текстурных характеристик конечных материалов при введении третьего и более металлов в оксидные системы на основе церия сложно добиться классическими методами соосаждения и пропитки.

**Научная новизна работы также определяется** глубоким изучением физико-химических свойств и каталитической эффективности в реакции окисления монооксида углерода Ce-Sn и Cu-Ce-Sn оксидных катализаторов с молярным соотношением Ce:Sn = 9:1, полученных с использованием СТАВ или Плуороника-123 в качестве темплата. Для этих систем показано

преимущество применения СТАВ в качестве темплата, т.к. системы на его основе обеспечивают значительно более высокие значения конверсии СО при 250 – 400°C по сравнению с аналогами, синтезированными в присутствии неионного ПАВ Плуороника-123. Подробная информация о физико-химических и каталитических характеристиках таких систем, приготовленных темплатными методами, в литературе отсутствует.

Отдельно стоит отметить, что в работе подробно обсуждается влияние способа введения металлов-модификаторов в Ce-Zr и Ce-Sn системы на силу взаимодействия между отдельными компонентами катализаторов и их каталитическую активность в реакции окисления СО. Так, соискателем показано, что двухстадийный метод, включающий пропитку ранее приготовленного бинарного Ce-Zr оксида, является более эффективным способом введения марганца по сравнению с одностадийным синтезом, т.к. позволяет сформировать на поверхности катализатора участки локализации мелких оксидных частиц марганца при сохранении доступа молекул реагентов к поверхности Ce-Zr оксида. В случае модификации Ce-Sn оксидов медью, напротив, установлено, что введение меди в процессе синтеза СТАВ-темплатированных прекурсоров является более предпочтительным способом. Причем полученный таким способом катализатор проявляет наилучшие каталитические свойства в окислении СО среди всех приготовленных в работе модифицированных образцов. В доступных литературных источниках имеется много информации о взаимодействии металл-носитель, но уделяется не столь сильное внимание факторам, влияющим на силу взаимодействия отдельных компонентов в сложных оксидных системах, особенно приготовленных темплатными методами. Для рецензируемой работы это является несомненным достоинством.

**Диссертационная работа состоит** из введения, литературного обзора (глава 1), экспериментальной части (глава 2), результатов и их обсуждения (глава 3), основных результатов и выводов, списка сокращений и условных обозначений, а также списка цитированной литературы и приложения.

Работа изложена на 183 страницах, она содержит 65 рисунков, 17 таблиц, 241 ссылку в списке литературы.

**В первой главе (обзор литературы)** И.Ю. Каплин критически проанализировал литературные данные о различных видах каталитических систем, используемых в реакциях окисления, об их достоинствах и недостатках. В этой части диссертационной работы описана важная роль окисления СО как модельной реакции при исследовании различных групп катализаторов. Проанализированы представления о механизме реакции на оксидных катализаторах, рассмотрены способы расширения температурного диапазона работы оксидных систем на основе церия в окислении СО, особенности влияния различных промоторов. Кроме того, диссертант приводит достаточно полный обзор известных методов приготовления оксидных катализаторов, их особенностей в зависимости от способа проведения процесса и состава. Отдельное внимание автор уделяет темплатным методикам синтеза, отмечая их основные преимущества перед классическими безтемплатными способами приготовления. Здесь же проанализированы возможности приготовления материалов на основе  $\text{CeO}_2$  с использованием биологических темплатов и отмечен недостаток данных о свойствах биоморфных систем, а также катализаторов, содержащих оксиды олова. Таким образом, литературный обзор имеет аналитический характер и адекватно описывает состояние исследований в данной области.

**Во второй главе диссертации (экспериментальная часть)** указаны характеристики использованных в работе реагентов и подробно описаны методики проведения синтеза всех оксидных катализаторов. Приведены условия проведения каталитических испытаний в импульсном режиме, а также исследования образцов физико-химическими методами (синхронный термический анализ, ААС, РФА, низкотемпературная адсорбция-десорбция азота, СЭМ-ЭДС, РФЭС, ТПВ водородом, спектроскопия КР и ПЭМ).

**Третья глава содержит результаты работы и их обсуждение.** Эта глава поделена на несколько разделов.

*Первый раздел* посвящен подробному исследованию влияния соотношения Ce:Zr в биоморфных системах на эффективность материалов в окислении CO. В этом разделе автор также сравнивает каталитические свойства лучшего биоморфного образца с идентичным по составу катализатором, полученным с использованием СТАВ. Показано, что биоморфный образец с увеличенным содержанием церия (Ce:Zr = 4:1) более активен, чем катализатор с соотношением Ce:Zr = 1:1. Синтез с использованием биотемплата – сосновых опилок позволяет повысить активность церий-циркониевых оксидных систем по сравнению с образцом аналогичного состава, приготовленным с использованием органического темплата, за счет значительной дефектности и повышенной концентрации активного кислорода на поверхности. Чтобы подтвердить промотирующий эффект зольных примесей в биоморфных системах, автор получил два сравнительных церий-циркониевых оксидных катализатора, один из которых содержал кальций и калий, а в другом они отсутствовали, методом соосаждения в отсутствие темплата. Испытания в реакции окисления CO показали преимущество допированного образца.

*Во втором разделе* И.Ю. Каплин проанализировал влияние модификации медью или марганцем, а также условий прокаливания на свойства оксидных церий-циркониевых систем, приготовленных темплатными методами с использованием сосновых опилок или СТАВ. Установлено, что модификация, независимо от природы темплата, улучшает каталитические характеристики полученных материалов. Наибольшей эффективностью в окислении CO при одинаковых содержаниях модификатора обладают тройные системы, прокаленные при 500°C и модифицированные оксидами меди.

Исследование воздействия способа введения модификатора при приготовлении тройных оксидных систем Mn-Ce-Zr на их каталитические свойства показало, что использование отдельной стадии пропитки является более эффективным методом модификации, чем одностадийная методика, за

счет локализации оксидных соединений марганца в некоторых областях поверхности.

*В третьем разделе* проведено исследование физико-химических и каталитических свойств церий-оловянных систем, приготовленных с использованием в качестве темплатов СТАВ и P123, и модифицированных добавлением меди разными способами. В данной части диссертационной работы наглядно показана высокая эффективность бинарных систем с малым содержанием допанта – олова и установлено, что способ введения меди очень существенно влияет на силу взаимодействия частиц оксида меди с церий-оловянной подложкой в конечном материале. Согласно представленным результатам, более сильное взаимодействие между компонентами проявляется в тройных системах, приготовленных одностадийным методом, что определяет их превосходные каталитические свойства в окислении СО.

Обсуждение результатов основано на квалифицированном использовании широкого спектра физико-химических методов исследования, что позволяет с высокой степенью достоверности обосновать выводы диссертационного исследования и положения, выносимые на защиту. Задачи, поставленные в диссертационной работе, четко сформулированы, выбор объектов, стратегические и тактические цели исследования достаточно подробно аргументированы.

**Практическая ценность** работы И.Ю. Каплина заключается в том, что полученные им результаты могут служить базой для направленного синтеза сложных оксидных катализаторов на основе церия, обладающих определенным составом, текстурными и структурными характеристиками, необходимыми для эффективной работы в конкретных окислительных процессах. Собранный в рамках работы фактический материал имеет большой **теоретический интерес** и может стать основой при подготовке специальных учебных курсов по физической химии.

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. Результаты диссертационной работы докладывались в рамках устных и стендовых сессий на международных и российских конференциях высокого уровня.

Автореферат диссертанта и все опубликованные в его соавторстве печатные материалы в полной мере соответствуют содержанию представленной диссертационной работы.

Работа в целом написана грамотным научным языком и содержит минимальное количество опечаток и неточных формулировок. Несмотря на это, по тексту диссертации можно сделать **ряд замечаний**:

1. В представленном исследовании для определения активности разрабатываемых катализаторов используется реакция окисления монооксида углерода. Выбор данного процесса полностью обоснован, поскольку реакция окисления CO широко применяется в таких природоохранных процессах, как удаление CO из выхлопных газов автотранспорта, а также из отходящих газов химических производств. При этом каталитические измерения автором проводились в импульсном микрокаталитическом режиме, а для проведения каталитического эксперимента использовали стехиометрическую газовую смесь, содержащую 2 об.% CO и 1 об.% O<sub>2</sub>. Следует отметить, что выбранная методология не полностью соответствует условиям проведения реакции окисления CO при ее практическом применении, т.е. в условиях, соответствующих условиям проточного реактора и, как правило, в избытке кислорода. В связи с этим, было бы целесообразно исследовать наиболее перспективные каталитические системы, полученные в работе, в условиях более близких к условиям протекания реальных каталитических процессов – в проточной каталитической системе и в условиях избытка кислорода. К сожалению, такие эксперименты в работе не были проведены.

2. Для целого ряда каталитических систем, изученных в работе,

наблюдается аномальная зависимость конверсии CO от температуры реакции, для которой характерны необычно медленный рост конверсии CO при повышении температуры, или даже полная независимость величины конверсии CO от температуры проведения процесса. Так, например, аномальные температурные зависимости характерны для Ce-Zr катализаторов прокаленных при 600°C, тогда как для катализаторов, прокаленных при 500°C они не свойственны. Следует также отметить, что даже модифицирование прокаленных при 600°C Ce-Zr оксидных систем медью в ряде случаев не устраняет этой аномалии. К сожалению, причина возникновения столь необычного и важного эффекта в работе остается невыясненной. Автор приводит ряд возможных объяснений этого необычного явления, однако эти объяснения не подкреплены в достаточной степени экспериментальными данными.

3. В работе получены весьма интересные результаты по повышенной каталитической активности оксидных систем с соотношением Ce:Zr = 4:1 по сравнению с системами с соотношением Ce:Zr = 1:1. Следует отметить, что состав этой высокоактивной оксидной системы близок к известному из научной литературы классическому составу  $Ce_{0.75}Zr_{0.25}O_2$  (Ce:Zr = 3:1), который, как правило, обеспечивает максимальную ёмкость по кислороду Ce-Zr оксида и его более высокую каталитическую активность в реакциях окисления различных субстратов. К сожалению, этот факт в работе не обсуждается.

4. Автором практически не изучена стабильность работы катализаторов при проведении повторных каталитических измерений. Проведение таких экспериментов позволило бы определить степень устойчивости каталитических характеристик, что необходимо для оценки возможности практического использования разработанных катализаторов. Особый интерес проведение таких экспериментов представляет также для изучения характеристик образцов Mn/CeO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub>. Для этих систем было установлено появление температурного гистерезиса конверсии CO при повышении и



снижении температуры реакции, причина которого осталась не до конца выясненной.

5. В работе получены весьма интересные результаты по высокой каталитической активности биоморфных Ce-Zr оксидных систем, как в исходной форме, так и модифицированных Cu и Mn. Остается неясным, почему подобное исследование не было проведено для систем на основе Ce-Sn.

Поднятые вопросы и сделанные замечания носят частный характер и не снижают общей высокой оценки работы И.Ю. Каплина.

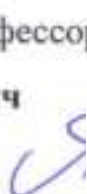
Можно заключить, что по объему выполненной работы, новизне, актуальности, научной и практической значимости полученных данных, надежности и достоверности выводов диссертация И.Ю. Каплина отвечает основным требованиям, установленным Московским государственным университетом имени М.В. Ломоносова к работам такого рода. Содержание диссертации соответствует паспорту специальности 1.4.14 – «Кинетика и катализ» (по химическим наукам) и критериям, определенным в п.п. 2.1-2.5 Положения о присуждении ученых степеней в Московском государственном университете имени М.В. Ломоносова, а также 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:**

Заведующий лабораторией катализа нанесенными металлами и их оксидами (№35), ФГБУН Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского РАН, доктор химических наук, профессор

**Стахеев Александр Юрьевич**



«26» сентября 2022 г.

**Контактные данные:**

тел.: +7 (499) 137 14 54, e-mail: [st@ioc.ac.ru](mailto:st@ioc.ac.ru)

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

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

**Адрес места работы:**

119991, Москва, Ленинский проспект, д. 47

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт  
органической химии им. Н.Д. Зелинского Российской академии наук

тел.: +7 (499) 137 14 54, e-mail: [st@ioc.ac.ru](mailto:st@ioc.ac.ru)

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

**Подпись Стахеева А.Ю. удостоверяю,**

Учёный секретарь ИОХ РАН

кандидат химических наук



**И.К. Коршевец**

«26» сентября 2022 г.