



ОТЗЫВ

ведущей организации Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева Российской академии наук на диссертацию Загайнова Игоря Валерьевича «Синтез и каталитические свойства мезопористых наноматериалов на основе CeO_2 », представленную на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.01 – неорганическая химия.

Диссертационная работа Загайнова И.В. посвящена получению мезопористых нанокристаллических материалов на основе CeO_2 методом направленного золь-гель синтеза с использованием смешаннолигандных β -дикетонатных промежуточных соединений с определенным координационным окружением и установлению закономерностей формирования мезопористых наночастиц диоксида церия. Интерес к данному классу функциональных материалов обусловлен возможностью их практического использования в качестве катализаторов в окислительных процессах, в частности, в реакции окисления оксида углерода (II) кислородом воздуха. Каталитическое окисление CO – известный и широко используемый в промышленности процесс: получение синтез-газа из метана или жидких углеводородов (конверсия CO водяным паром), очистка выхлопных газов двигателей внутреннего сгорания и газообразных отходов нефтехимических и металлургических производств, а также генерация чистых газов. Известно, что активность и селективность каталитических систем в немалой степени

связана с особенностями структуры катализатора, влияющей на процессы диффузии реагентов к активным центрам и продуктов реакции к внешней поверхности катализатора. В этой связи актуальность данной работы не вызывает сомнений.

Цель представленной работы автор определил как «установление закономерностей формирования мезопористых наночастиц на основе CeO_2 в процессе направленного золь-гель синтеза с участием низкомолекулярных лигандов, а также каталитической активности полученных на их основе дисперсных материалов в реакции окисления CO».

Успешное решение конкретных задач в рамках сформулированной цели обеспечено применением комплекса современных инструментальных методов исследования состава, структуры и морфологии наночастиц диоксида церия и медно-цериевых оксидных композитов, таких как рентгеноструктурный и рентгенофазовый анализ, инфракрасная спектроскопия, сканирующая и просвечивающая электронная микроскопия, термогравиметрия, низкотемпературная адсорбция азота, ядерный магнитный резонанс, масс-спектрометрия MALDI-TOF, рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия.

Диссертация состоит из введения, трёх глав (обзор литературы, синтез и методы исследования, результаты и их обсуждение), заключения, выводов, списка литературы. Работа изложена на 139 страницах, содержит 58 рисунков и 10 таблиц. Список цитируемой литературы включает 225 наименований.

Во **введении** обоснована актуальность темы диссертации. Сформулированы цель работы и конкретные задачи исследования. Отмечены научная новизна и практическая значимость диссертационной работы.

В **первой главе** представлен обзор литературы, который состоит из пяти основных разделов. В первом рассмотрены основные физико-химические свойства нанокристаллического диоксида церия, а во втором – описаны методы его получения. В третьей части обсуждены свойства и

способы получения медно-цериевых оксидных композитов. В четвертом и пятом разделах дан аналитический обзор работ по применению материалов на основе CeO_2 и сформулирована постановка задачи исследования.

Во **второй главе** описаны методы синтеза и исследования. Автором использованы оригинальные методики и подходы, а также применен комплекс современных физико-химических методов анализа. Проведена математическая обработка результатов. Научно-методическая часть выполнена весьма квалифицированно, содержит всю необходимую информацию и свидетельствует о хорошем владении диссертантом экспериментальными методами.

В **третьей главе** диссертации изложены и обсуждены основные результаты исследования, наиболее значимыми из которых являются выявление влияния условий синтеза (исходной соли, количества и типа лиганда, гидротермальной и быстрой высокотемпературной обработок золя и геля) на формирование нанокристаллических мезопористых материалов на основе диоксида церия. На основании анализа представленных экспериментальных результатов предложен механизм формирования наночастиц CeO_2 . Также приведены данные о каталитической активности полученных систем в реакции окисления монооксида углерода кислородом, определены кажущаяся энергия активации процесса, удельная каталитическая активность и частота оборотов катализаторов. Предпринята попытка выявления взаимосвязи «дисперсность – пористая структура – каталитические свойства».

Основные результаты работы являются новыми и представляют значительный интерес как с научной, так и с прикладной точки зрения.

Достоверность полученных экспериментальных результатов и сделанных на их основе выводов обеспечивается комплексным использованием набора современных физико-химических методов исследования, результаты которых согласуются как между собой, так и с литературными данными.

Основные результаты диссертационной работы опубликованы в 27 научных работах, среди которых 4 статьи в рецензируемых зарубежных и российских журналах из списка ВАК, 4 статьи в сборниках трудов научных мероприятий и 19 тезисов докладов на российских и международных конференциях. Автореферат и опубликованные работы полностью отражают содержание диссертации.

Практическая значимость диссертационной работы подтверждена положительным решением о выдаче патента «Способ получения мезопористого наноразмерного порошка диоксида церия». Полученные в работе результаты могут быть использованы в ИНХС РАН, ИХФ РАН, ИК СО РАН, ИОНХ РАН, ИНХ СО РАН, ИХТТ УрО РАН, НГУ, ТГУ, МГУ им. М.В. Ломоносова, РХТУ им. Д.И. Менделеева, МИТХТ им. М.В. Ломоносова, ИГХТУ, РГУ нефти и газа им. И.М. Губкина и других организациях.

В качестве **замечаний** по работе следует отметить:

1. Выбор реакции окисления оксида углерода (II) кислородом для изучения каталитической активности материалов на основе диоксида церия недостаточно обоснован.
2. Для получения мезопористого диоксида церия предложено использовать золь-гель метод, однако в диссертации не отмечены недостатки традиционного метода осаждения, применяемого для получения таких систем.
3. Вывод о кинетическом режиме каталитической реакции окисления СО, сделанный на основании полученных значений кажущейся энергии активации недостаточно убедителен, так как при значении энергии активации более 90 кДж/моль эта реакция может осуществляться и во внутридиффузионном режиме.

Указанные замечания не снижают общую положительную оценку диссертации. Диссертация представляет собой законченную научно-исследовательскую работу, в которой решена актуальная задача –

целенаправленный синтез мезопористых катализаторов CeO_2 и CuO-CeO_2 с заданными свойствами.

По уровню выполненных исследований, научной и практической значимости, новизне, достоверности и важности полученных результатов диссертационная работа удовлетворяет всем требованиям, предъявляемым к кандидатским диссертациям, и соответствует п.9 «Положения о порядке присуждения ученых степеней», утвержденным постановлением Правительства Российской Федерации от 24 сентября 2013 г. № 842, а её автор, Загайнов Игорь Валерьевич, заслуживает присуждения ему ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.01 – неорганическая химия.

Диссертационная работа Загайнова И.В. обсуждалась на расширенном коллоквиуме лаборатории Полимерных мембран ИНХС РАН с участием ведущих специалистов в области синтеза каталитических систем, протокол № 202 от «11» февраля 2014 г.

д.х.н., профессор

заведующий лабораторией

Каталитических нанотехнологий ИНХС РАН



(М.В.Цодиков)

д.х.н., профессор,

заведующий лабораторией

Полимерных мембран ИНХС РАН



(В.В. Волков)