

ОТЗЫВ

официального оппонента Локтева Алексея Сергеевича на диссертационную работу 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 в диссертационный совет Д 002.060.04 при Федеральном государственном бюджетном учреждении науки Институте металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова Российской академии наук.

Диссертационная работа Загайнова И.В. нацелена на решение важной и актуальной научной и практической задачи – созданию новых подходов к синтезу наноструктурированных материалов на основе диоксида церия и установлению механизма направленного формирования структуры указанных материалов. Диоксид церия является эффективным поставщиком активного кислорода и широко используется при создании новых катализаторов и топливных элементов. Известно, что активность и селективность каталитических систем в немалой степени связана с особенностями структуры катализатора, влияющими на процессы диффузии реагентов к активным центрам и продуктов реакции к внешней поверхности зерна катализатора. В связи с этим, в последнее время растет число публикаций, посвященных созданию материалов с заданной пористой структурой. Наиболее эффективным подходом здесь является использование различных вариантов золь-гель синтеза. Именно этот подход и использован автором в данной работе. В качестве основных факторов, позволяющих регулировать структурные свойства получаемых диоксида церия и медно-цериевых оксидных композитов, автор изучил влияние химической природы соединений церия и органических соединений, вводимых в реакционную среду на стадии золь-гель синтеза.

Цель работы автор определил как «Установление закономерностей формирования мезопористых наночастиц CeO_2 и CuO-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 СО». Для достижения поставленной цели автор решал следующие задачи:

1. Разработка способов синтеза и исследование физико-химических свойств мезопористых нанокристаллических материалов на основе диоксида церия.

2. Установление структуры промежуточных комплексов и механизма роста наночастиц CeO_2 в условиях золь-гель синтеза.

3. Выявление взаимосвязи дисперсность – пористая структура – каталитические свойства CeO_2 и CuO-CeO_2 в реакции окисления СО кислородом воздуха.

В результате выполнения представленной работы автором успешно решены две первых задачи и создан существенный задел для решения третьей.

Диссертационная работа изложена на 139 страницах и включает введение, литературный обзор, описание экспериментальной части, обсуждение полученных результатов, выводы, список литературы из 225 наименований. В работе содержится 10 таблиц и 58 рисунков.

Во введении сделана попытка обоснования актуальности выполненной работы, которая, по мнению автора связана с тем, что методы направленного золь-гель синтеза мезопористых катализаторов на основе CeO_2 с использованием смешаннолигандных β -дикетонатных промежуточных соединений с определенным координационным окружением развиты недостаточно. Автор формулирует направленность работы на установление закономерностей образования мезопористых наночастиц диоксида церия и медно-цериевых оксидных композитов в процессе золь-гель синтеза с участием β -дикетонов. Однако и актуальность, и цели работы явно выходят за указанные рамки и способствуют более широкому пониманию механизмов и закономерностей формирования материалов на основе диоксида церия с заданной микроструктурой, которые, несомненно, могут найти широкое практическое применение.

Это определяет практическую значимость работы, в первую очередь, связанную с разработкой оригинальных способов направленного синтеза мезопористых нанокристаллических порошков диоксида церия и медно-цериевых оксидных композитов с контролируемой структурой. Указанные способы основаны не только на использовании разнолигандных промежуточных соединений, содержащих β -дикетонатные группы и самих β -дикетонов, но и включают регулирование pH среды, проведение гидротермальной обработки и др. Всё это позволяет управлять размерами частиц и процессами формирования мезопористых материалов с узким распределением пор по размерам.

В первой части обзора литературы, содержащегося в диссертационной работе, кратко рассмотрены сведения о физико-химических свойствах нанокристаллического диоксида церия. Вторая часть литобзора посвящена рассмотрению способов получения нанокристаллического диоксида церия. В третьей части обсуждаются свойства и способы получения медно-цериевых оксидных композитов. Четвертая часть кратко освещает возможности практического применения диоксида церия. Пятая часть посвящена формулировке выводов по литературному обзору и постановке задачи работы.

Материал литературного обзора показывает, что автор в достаточной мере владеет литературными данными по теме диссертации и способен выбрать обоснованные методы решения поставленных задач.

В экспериментальной части содержится краткая характеристика материалов, использованных для синтеза и достаточно подробное описание процедуры приготовления зольей, гелей и их последующей обработки, описание методов исследования получаемых материалов и интермедиатов, описание методики каталитических экспериментов.

Использование современной аппаратуры и методов исследования – рентгенофазового анализа, термогравиметрического и дифференциального сканирующего калориметрического анализа, низкотемпературной адсорбции-

десорбции азота, сканирующей и просвечивающей электронной микроскопии, ИК-Фурье спектроскопии, ЯМР ^1H и ^{13}C , масс-спектрометрического анализа с помощью времяпролетного MALDI-TOF масс-спектрометра указывают на несомненную достоверность полученных результатов и их соответствие мировому уровню.

В разделе «Результаты и их обсуждение» анализируются полученные экспериментальные данные. Обсуждается влияние химического состава исходного соединения церия и особенностей процедуры синтеза на структуру и морфологию полученных образцов CeO_2 . Проанализирована зависимость размера получаемых частиц и их пористой структуры от количества и природы добавляемых структурообразующих веществ, названных автором «стабилизаторы»: диметилоктиламина, тетраэтиламмония гидроксида, моноэтаноламина, а также ацетилацетона. Рассмотрено влияние гидротермальной обработки зольей на структурные характеристики получаемого CeO_2 . Исследованы данные о структуре и морфологии мезопористых нанокристаллических медно-цериевых оксидных композитов переменного состава, полученных из нитратов меди и церия с добавлением диметилоктиламина и ацетилацетона. Обсуждены результаты экспериментов по окислению монооксида углерода кислородом при подаче в реактор разбавленной азотом смеси.

На основе проведенного обсуждения результатов автор сформулировал следующие выводы:

1. Разработан оригинальный способ направленного золь-гель синтеза мезопористых нанокристаллических CeO_2 и CuO-CeO_2 с использованием низкомолекулярных лигандов: N,N-диметилоктиламина (ДМОА), тетраэтиламмоний гидроксида (ТЭАГ) и моноэтаноламина (МЭА).
2. Показано, что наличие ацетилацетонатной группы в растворе позволяет получать мезопористые материалы на основе диоксида церия с узким распределением пор по размерам (2-4 нм).

3. Методом масс-спектрометрии MALDI-TOF установлены промежуточные разнолигандные комплексы β -дикетонатов церия в исходных растворах, золях и ксерогелях. На основании полученных данных предложен механизм роста наночастиц CeO_2 .

4. Определены значения энергии активации процесса окисления CO ($\text{CO} - 17,7$; $\text{O}_2 - 17,7$; $\text{N}_2 - 64,6$ об.%), составившие 30-100 кДж/моль, что соответствует кинетическому режиму. Мезопористый композит CuO-CeO_2 ($\text{Cu/Ce}=0,5$) с высокой удельной поверхностью и дисперсностью активного компонента показал высокую каталитическую активность. Полная конверсия CO достигалась при 60°C .

К данному перечню следует добавить ряд интересных и важных результатов, полученных в диссертационной работе, но не отраженных в выводах.

1. Показано, что добавление водного раствора аммиака к использованным автором золям позволяет увеличить размеры получаемых кристаллов, и обеспечивает более узкое распределение пор по размерам.

2. Добавление ацетилацетона в золи также является фактором, ведущим к увеличению размеров кристаллитов и способствующим формированию материалов с однородными мезопорами размером 3-4 нм.

3. Показано, что геометрическая форма образующихся мицелл влияет на размеры получаемых частиц.

4. Установлено, что в зависимости от химической природы цериевого прекурсора следует подбирать оптимальный структурирующий агент для получения материала с более крупными размерами кристаллитов и более однородной пористой структурой.

5. Показано, что процедура гидротермальной обработки позволяет получать материалы однородной структуры, не зависящей от состава использованного золя.

Совокупность перечисленных результатов, отраженных в 4-х статьях в периодических изданиях, входящих в перечень ВАК, 1 патенте, и

апробированных в виде 19 докладов на российских и зарубежных научных конференциях, указывает на несомненную новизну и практическую значимость выполненной диссертационной работы.

В то же время, по содержанию диссертационной работы и автореферата можно высказать ряд **замечаний**.

1. Не совсем удачно представлен иллюстративный материал. Идут повторяющиеся однотипные подписи к рисункам, не отражающие их специфику. В ряде таблиц представлены повторяющиеся данные.

2. Уместно было бы выражать благодарности в разделах, посвященных описанию методов исследования, чтобы можно было понять, кем конкретно выполнены исследования.

3. Хотелось бы видеть более конкретные рекомендации по способам получения материалов с определенными размерами кристаллитов и типами пористой структуры.

4. Следовало бы проанализировать влияние различных факторов на суммарный объем пор получаемых материалов, т.к. эта величина существенно отличается у различных образцов.

5. Расчет степени превращения CO по приведенной в работе формуле занижает ее оценку, поскольку суммарный объем газа во время реакции уменьшается, а это в приведенной формуле не учтено.

6. Для результатов каталитических экспериментов в таблицах 9 и 10 не указано время контакта. Возможно, оно постоянное. В противном случае сравнение активности катализаторов по температуре полного превращения необоснованно. Нет обоснования применения формул для кинетического уравнения именно 1 порядка.

7. Автором постулировано протекание реакции окисления CO в кинетическом режиме только по наблюдаемой величине энергий активации (значения которых следовало бы указать, не ограничиваясь интервалом 30-100 кДж/моль). Но при внутреннем диффузионном режиме протекания каталитической реакции видимая энергия активации также может быть

достаточно велика. Поэтому в данном случае неосторожно делать вывод о режиме протекания каталитической реакции, тем более что автор не обсуждает влияние структурных характеристик катализаторов на результаты каталитических экспериментов.

Тем не менее, даже с учетом высказанных замечаний, следует отметить, что рассматриваемая диссертация по своему объему, теоретическому и практическому уровню, новизне, достоверности и важности полученных результатов соответствует паспорту специальности ВАК «Неорганическая химия» и требованиям п. 9 «Положения о порядке присуждения ученых степеней», предъявляемым к кандидатским диссертациям, утвержденным постановлением Правительства Российской Федерации от 24 сентября 2013 г. № 842. Она, несомненно, может быть оценена как научно-квалификационная работа, в которой содержится решение задачи, имеющей существенное значение для неорганической химии, а также изложены научно обоснованные технические решения и разработки, имеющие существенное значение для развития страны. Автор работы, Загайнов Игорь Валерьевич, безусловно, заслуживает присвоения ему искомой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.01 – Неорганическая химия. Автореферат и опубликованные работы отражают содержание диссертации.

Профессор кафедры общей и неорганической химии
РГУ нефти и газа имени И.М. Губкина,
д.х.н., проф.

Локтев А.С.

Подпись д.х.н. Локтева А.С. заверяю,
начальник отдела кадров



Лопатина Н.С.