

Директор Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института общей и неорганической химии имени Н.С. Курнакова Российской Академии Наук

 академик В.М. Новоторцев

«15» мая 2015г

ОТЗЫВ

ведущей организации - Института общей и неорганической химии имени Н.С. Курнакова РАН на диссертационную работу и автореферат диссертации **Малютина Александра Владимировича** на тему «Наноструктуры взаимодействия металл-носитель в нанесенных катализаторах $\text{Me}/\text{Ce}_{0.72}\text{Zr}_{0.18}\text{Pr}_{0.1}\text{O}_2$ (где $\text{Me}=\text{Pt}, \text{Pd}, \text{Ru}$)», представленную на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 05.16.08 – Нанотехнологии и наноматериалы (химия и химическая технология).

Актуальность темы исследования определяется тем, что в настоящее время активно разрабатываются наноструктурированные катализаторы и развиваются методы повышения их каталитического действия, за счет формирования новых типов активных центров, образуемых при взаимодействии носителя с компонентами нанесенного катализатора. Повышенный интерес к таким системам вызван уникальными физическими, химическими и каталитическими свойствами, обусловленными проявлением наноразмерных эффектов.

К системам такого рода относятся и наноструктурированные каталитические системы на основе диоксида церия и нанесенных металлов платиновой группы. Этот тип нанесенных катализаторов имеет широкое практическое применение в процессах очистки выбросов двигателей внутреннего сгорания бензинового типа (трехмаршрутные катализаторы - TWC), а также большие перспективы для использования в системах очистки дизельных выбросов и в ряде промышленных каталитических процессов. Диоксид церия, являющийся основной частью материала носителя обладает собственным каталитическим действием и имеет склонность к взаимодействию с нанесенными компонентами катализатора. Исследования, проведенные рядом отечественных и зарубежных ученых показали, что такие взаимодействия крайне чувствительны к дисперсным характеристикам нанесенной фазы и методу приготовления катализатора и проявляются наиболее ярко в ультрадисперсных и

наноструктурированных системах. Преимуществами материалов, демонстрирующих данный эффект, являются стабилизация нанесенной фазы в процессе спекания при длительной термической обработке, выраженный синергический эффект каталитического действия в системе металл-носитель, приводящий к значительному повышению величины удельной активности и появлению каталитических свойств, не характерных для отдельных компонентов нанесенных систем. Эффект взаимодействия металл-носитель имеет большое практическое применение при разработке новых, высокоактивных, обладающих повышенными эксплуатационными характеристиками, катализаторов, и может существенно снизить затраты на дорогостоящие наносимые металлы платиновой группы.

Значительный научный интерес к исследованию процессов взаимодействия металл-носитель находит отражение в довольно большом количестве новых, в основном зарубежных, публикаций по этому вопросу, однако, из-за ряда экспериментальных трудностей, на настоящий момент, механизмы этих взаимодействий мало изучены. Таким образом, представленное автором исследование процессов взаимодействия металл-носитель в нанесенных катализаторах $\text{Me/Ce}_{0.72}\text{Zr}_{0.18}\text{Pr}_{0.1}\text{O}_2$ ($\text{Me}=\text{Pt}, \text{Pd}, \text{Ru}$), является актуальным. Поставленные в диссертации цели и задачи имеют не только важное практическое значение, для улучшения свойств нанесенных катализаторов этого типа, но и представляют фундаментальный интерес для формирования новых теоретических представлений в области гетерогенного катализа.

Научная новизна диссертационной работы определяется следующими, впервые установленными, фактами и положениями:

- Автором предложен и реализован оригинальный метод синтеза наноструктурированных нанесенных катализаторов $\text{Me/Ce}_{0.72}\text{Zr}_{0.18}\text{Pr}_{0.1}\text{O}_2$ ($\text{Me}=\text{Pt}, \text{Pd}, \text{Ru}$), проявляющих ярко выраженный эффект взаимодействия металл-носитель, определяющий высокую активность данных систем в отношении окисления метана, сажи, CO и процессов восстановления NO_x . Установлена связь каталитического действия с состоянием нанесенных платиновых металлов.

- Впервые исследованы процессы взаимодействия ацетилацетонатов Pt(II), Pd(II) и Ru (III) с поверхностью носителя на основе CeO_2 , изучен генезис ацетилацетонатных прекурсоров в процессе синтеза нанесенных систем $\text{Me/Ce}_{0.72}\text{Zr}_{0.18}\text{Pr}_{0.1}\text{O}_2$ ($\text{Me}=\text{Pt}, \text{Pd}, \text{Ru}$) и установлена его связь с формированием поверхностных фаз взаимодействия (ПФВ), определяющих проявление эффекта взаимодействия металл-носитель.

- С применением ряда современных методов исследования - EXAFS, РФЭС, просвечивающей электронной микроскопии высокого разрешения и др., автор доказал образование наноразмерных структур взаимодействия металл-носитель во

всех изученных системах, показал присутствие окисленных форм платиновых металлов после высокотемпературного восстановления в токе водорода, сделал ряд выводов о строении ПФВ и в системе Pt/Ce_{0.72}Zr_{0.18}Pr_{0.1}O₂ провел их непосредственное наблюдение.

Теоретическая и практическая значимость. Теоретическая значимость диссертации состоит в установлении влияния взаимодействия металл-носитель на каталитические свойства нанесенных катализаторов типа Me/CeO₂ (Me = Pt, Pd, Ru) и в определении первопричины наблюдавшихся эффектов - формировании особых смешанных поверхностных оксидныхnanoструктур (поверхностных фаз взаимодействия - ПФВ), а также в разработке общего подхода к исследованию эффектов взаимодействия металл-носитель в других nanostructuredированных системах.

Практическая значимость исследований, проведенных автором диссертации, состоит в получении новых нанесенных катализаторов, показавших высокую каталитическую активность по отношению ко всем вредным компонентам выбросов двигателей внутреннего сгорания бензинового и дизельного типа. Это позволяет предложить их практическое использование в трехфункциональных (TWC) катализаторах, дизельных окисляющих катализаторах (DOC), а также в каталитических сажевых фильтрах (CSF). Разработанные катализаторы имеют перспективы использования и в ряде других промышленных каталитических процессах (конверсия CO водяным паром; сухой реформинг метана в синтез газ; влажное окисление органических веществ; процесс Дайкона; гидрирование, дегидрирование и др.). Повышенная удельная активность металлов платиновой группы, достигнутая за счет эффекта взаимодействия металл-носитель, позволяет снизить содержание дорогостоящих платиновых металлов и стоимость нанесенных катализаторов при сохранении их высокой активности.

Диссертационная работа состоит из введения, 3-х глав (обзор литературы, экспериментальная часть, результаты и их обсуждение), выводов и списка литературы. Общий объем диссертации составляет 195 страниц, включает 56 рисунков и 21 таблицу. Список литературы включает 220 наименований.

Во введении обоснована актуальность, цель, практическая значимость и научная новизна диссертационной работы.

Первая глава посвящена обзору литературных данных. Подробно рассмотрены физико-химические и каталитические свойства систем на основе диоксида церия, и способы модификации его свойств за счет введения допиравящих добавок оксидов Zr и Pr. Приведены имеющиеся сведения об эффекте взаимодействия металл-носитель и его проявлениях в системах типа Me/CeO₂ (где Me = Pt, Pd, Ru). Особое внимание автором уделено рассмотрению методологии синтеза nanostructuredированных катализаторов с применением

ацетилацетонатов платиновых металлов и их взаимодействию с поверхностью оксидных материалов, применяемых в качестве носителей. Обзор достаточно полно отражает состояние научных исследований, проведенных в этой области, что позволило автору, на основе критического анализа, выделить важные нерешенные проблемы и сформулировать основные задачи исследования. К сожалению, большинство работ, в этой важной области, выполнено зарубежными учеными.

Во второй главе – экспериментальной части достаточно полно представлены характеристики исходных материалов, методики синтеза и анализа экспериментальных образцов. Даётся описание комплекса современных физико-химических методов исследования, которые А.В. Малютин применил для диагностики синтезированных им образцов и определения состава газов при катализитических испытаниях: просвечивающей электронной микроскопии (в том числе с высоким разрешением), дифракции электронов и дифракции рентгеновских лучей, рентгеновской абсорбционной спектроскопии на основе синхротронного излучения, рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии, синхронного термического анализа, газовой хроматографии и ряда других методов исследования структуры и состава наноматериалов.

В третьей главе, состоящей из 5 разделов, представлены результаты диссертационной работы и их подробное обсуждение.

Первый раздел посвящен исследованию состава, структуры и химического состояния компонентов сложного оксидного материала $\text{Ce}_{0.72}\text{Zr}_{0.18}\text{Pr}_{0.1}\text{O}_2$, выбранного автором в качестве носителя для платиновых металлов. Автор доказал, что указанный материал представляет собой твердый раствор замещения флюоритовой (ГЦК) структуры и содержит значительное число структурных дефектов (трехзарядных ионов Pr^{3+} и Ce^{3+} и соответствующее число кислородных вакансий), отвечающих за такие характеристики материала как кислородная накопительная способность (OSC) и быстрая диффузия кислорода внутри решетки, играющих важную роль в катализе на церийсодержащих материалах. Диссидентом показано, что удельная поверхность синтезированных нанокристалических материалов составляет $80 \text{ м}^2/\text{г}$. Установлено распределение частиц по размеру и идентифицированы основные кристаллографические грани, формирующие поверхность материала.

Второй раздел посвящен исследованию превращений нанесенных ацетилацетонатных прекурсоров платиновых металлов в процессе синтеза нанесенных катализаторов. Контроль состояния локального окружения атомов платиновых металлов проводился не только на всех стадиях процесса, но и в готовых к испытаниям катализаторах. Автором обнаружено что взаимодействие нанесенных ацетилацетонатных комплексов с материалом носителя отвечающее за

закрепление группировок прекурсора на поверхности, формирование дисперсности нанесенной фазы и дальнейшее образованию наноструктур взаимодействия металл-носитель (ПФВ) начинается на стадии прокаливания на воздухе при 140, а выше 200 и до 300°С протекает окислительный термолиз. Дальнейшее нагревание нанесенных комплексов приводит к их полному термическому разложению с образованием оксидных производных платиновых металлов и закрепленных структур, содержащих связь металл-кислород-церий. Доказано существование двух механизмов взаимодействия ацетилацетонов платиновых металлов с поверхностью – механизм “диссоциативной адсорбции” и механизм “термолиза с переносом протона”. Полученные результаты привели автора к выводу о наличии выраженного эффекта взаимодействия металл-носитель и позволили сформулировать ряд предположений о структуре и природе ПФВ.

Диссертантом, с помощью дифракционных методов и просвечивающей электронной микроскопии, проведено исследование активной фазы готовых катализаторов после восстановления в токе водорода. Однако, полученные с применением этих методов результаты позволили обнаружить присутствие высокодисперсных частиц металлических частиц (1-2 нм.) только для Ru-системы.

Третий раздел посвящен исследованию химического состояния платиновых металлов в составе активных центров синтезированных катализаторов с помощью методов рентгеновской абсорбционной спектроскопии и метода РФЭС. Автором обнаружено, что, несмотря на высокотемпературное восстановление в токе водорода, большая часть нанесенных металлов находится в окисленном состоянии. Это объяснено стабилизацией последнего за счет взаимодействия с материалом носителя и подтверждается результатами РФЭС, обнаруживших состояния с необычными энергиями связи.

На основании полученных данных автор не только делает вывод о том, что большая часть нанесенного металла входит в состав наноструктур взаимодействия с носителем (ПФВ), но и проводит количественную оценку содержания различных валентных форм платиновых металлов в составе готовых катализаторов. На основании моделирования РФЭС и XANES спектров установлено усиление взаимодействий металла с носителем в ряду Ru < Pd < Pt.

Четвертый раздел посвящен исследованию локального окружения атомов платиновых металлов в составе наноструктур взаимодействия металл-носитель (ПФВ) методом EXAFS и их морфологии методом просвечивающей электронной микроскопии высокого разрешения. Результаты моделирования EXAFS согласуются с данными других методов исследования и однозначно показали

оксидное окружение платиновых металлов при выраженном структурном беспорядке на дальних дистанциях. На основании совокупности полученных данных, автором сделан вывод о том, что ПВФ представляют собой смешанные оксидные нанокластеры на поверхности материала носителя. Исследование ВРЭМ поверхности Pt-катализатора, позволило обнаружить существование ПФВ, по меньшей мере, трех различных структурных типов.

Пятый раздел посвящен исследованию каталитического действия синтезированных нанесенных катализаторов $\text{Me/Ce}_{0.72}\text{Zr}_{0.18}\text{Pr}_{0.1}\text{O}_2$ ($\text{Me}=\text{Pt, Pd, Ru}$) в процессах окисления CO , CH_4 , сажи и процессе восстановления NO_x (реакция $\text{CO} + \text{NO}$). Каталитические испытания показали весьма высокую активность катализаторов во всех исследованных процессах. Сравнение удельной активности синтезированных систем с литературными данными по нанесенным катализаторам на основе Al_2O_3 и системам на основе CeO_2 , полученным другими методами, показало существенные преимущества наноструктурированных катализаторов, содержащих фазы ПФВ. Установление прямых корреляций между содержанием ПФВ и наблюдаемым каталитическим действием, привело автора к выводу о том, что поверхностные наноструктуры взаимодействия металл-носитель (ПФВ) являются основным типом активных центров катализаторов $\text{Me/Ce}_{0.72}\text{Zr}_{0.18}\text{Pr}_{0.1}\text{O}_2$ ($\text{Me}=\text{Pt, Pd, Ru}$). Автором высказаны предположения о возможном механизме каталитического акта, объясняющие наблюдаемую каталитическую активность и явление синергизма каталитических свойств системы металл-носитель. В заключительной части раздела сформулированы предложения по применению синтезированных катализаторов в процессах очистки выбросов двигателей внутреннего сгорания.

Выводы диссертационной работы включают 6 пунктов и достаточно полно отражают теоретическое и прикладное значение полученных результатов.

Библиографический список работы представлен 220 источниками, что свидетельствует о широком информационном охвате и глубокой проработке выполненных ранее исследований в этой области. В библиографическом списке представлены работы, проведенные отечественными исследователями Института катализа имени Г.К. Борескова СО РАН, однако, не представлены современные работы сотрудников ИОНХ им. Н.С Курнакова РАН (В.К. Иванов, Н.В. Ярошинская, О.С. Полежаева и др.).

В качестве достоинств диссертации следует отметить тщательность проведения исследований, удачный выбор методов исследования, корректную интерпретацию полученных экспериментальных данных и адекватность сформулированных выводов. Использование широкого спектра современных физико-химических методов исследования демонстрирует высокий научный уровень диссертанта и обеспечивает надежность полученных результатов на

современном уровне исследования наноструктур.

Вопросы и замечания, которые возникли при анализе диссертации и автореферата:

1. Несмотря на то, что диссидентом получены значимые результаты о структурах взаимодействия во всех исследованных системах, тем не менее, непосредственное наблюдение последних при помощи метода просвечивающей электронной микроскопии высокого разрешения (ВРЭМ) было проведено лишь для системы Pt/Ce_{0.72}Zr_{0.18}Pr_{0.1}O₂. Почему данный метод исследования не был использован для Pd- и Ru-систем? Связано ли это с какими-то экспериментальными трудностями, или же обусловлено иными причинами?
2. Для объяснения каталитического действия диссидентом высказывается предположение о постадийном механизме каталитического акта (механизм Марса Ван-Кревелена), однако, в работе отсутствуют непосредственные исследования, подтверждающие эти предположения.
3. Автором диссертации получены весьма интересные и важные результаты по катализаторам, содержащим нанесенный рутений. Рутениевые катализаторы выгодно отличаются от Pt- и Pd- катализаторов значительно меньшей стоимостью, однако, имеют серьезные ограничения, связанные с летучестью высшего оксида рутения (RuO₄) в окисляющих средах выше 500°C. Несмотря на то, что диссидент указывает на стабилизацию нанесенных производных рутения за счет сильного взаимодействия с материалом носителя, остается не ясным, насколько эффективно подавляется летучесть рутениевых производных. Почему не проведены экспериментальные исследования по данному вопросу?

Высказанные замечания не снижают высокий уровень представленной диссертационной работы, полученных результатов и сделанных на их основании выводов и могут скорее рассматриваться как рекомендации для продолжения диссидентом исследований в этой практически важной и интересной в научном плане области химии.

Достоверность научных положений и выводов в диссертации Малютина Александра Владимировича определяется применением комплекса самых современных методов исследования структуры и свойств наноразмерных систем, а также использованием соответствующих программных средств обработки полученных результатов. Выводы, сформулированные диссидентом, базируются на воспроизводимости полученных автором характеристик систем, с применением различных аналитических методов, что обеспечивает достаточно высокую степень достоверности полученных результатов.

Работа прошла апробацию на международных и отечественных конференциях. По материалам работы были представлены доклады на IV Всероссийской конференции по химической технологии с международным участием (ХТ 12, Москва, 2012), IX Международном конгрессе молодых учёных по химии и химической технологии (МКХТ-2013, Москва, 2013), Международной научно-практической конференции "Пути решения экологических проблем газовых выбросов и сточных вод в производстве минеральных удобрений" (НИИУИФ, Москва, 2013), опубликованы тезисы в сборнике трудов "Успехи в химии и химической технологии" (2012, том XXVI, № 8, с.33-37).

По результатам диссертации опубликовано 8 печатных работ, из них 4 статьи в журналах, рекомендованных ВАК. Научные публикации достаточно полно отражают основное содержание диссертации. Общие выводы по результатам работы обоснованы и полностью соответствуют ее целям и положениям, выносимым на защиту.

Диссертационная работа хорошо структурирована и иллюстрирована, а ее оформление соответствует требованиям ВАК Минобрнауки России.

Автореферат достаточно полно и адекватно отражает основное содержание диссертации, научную новизну, практическую значимость, выводы и другие ключевые моменты. Сочетание актуальной тематики диссертации, формулировок ее целей, научной новизны, применяемых методов исследования, областей использования результатов и общей направленности на исследование наноструктур взаимодействия металл-носитель в нанесенных катализаторах $\text{Me/Ce}_{0.72}\text{Zr}_{0.18}\text{Pr}_{0.1}\text{O}_2$ ($\text{Me}=\text{Pt}, \text{Pd}, \text{Ru}$) подтверждают соответствие диссертации формуле и области исследования паспорта специальности, по которой работа представлена к защите - 05.16.08 – Нанотехнологии и наноматериалы (химия и химическая технология).

Полученный в настоящей диссертационной работе теоретический и экспериментальный материал может быть использован в учебном процессе высших учебных заведений и в практической работе предприятий и учреждений, занимающихся работами в области производства и использования церийдиоксидсодержащих катализаторов.

Результаты работы могут быть рекомендованы для использования в фундаментальных проектах и прикладных работах таких организаций как Московский государственный университет имени М. В. Ломоносова; Московский государственный университет тонких химических технологий имени М. В. Ломоносова; Санкт-Петербургский государственный технологический институт (технический университет); Санкт-Петербургский государственный университет; Российский государственный университет нефти и газа имени И. М. Губкина; Институт физической химии и электрохимии имени А. Н. Фрумкина РАН;

Институт нефтехимического синтеза имени А. В. Топчиева РАН; Институт общей и неорганической химии имени Н. С. Курнакова РАН; Институт катализа имени К.Г. Борескова РАН; Научно-исследовательский физико-химический институт имени Л.Я. Карпова.

Считаем, что представленная диссертация А.В. Малютина «Наноструктуры взаимодействия металл-носитель в нанесенных катализаторах $\text{Me/Ce}_{0.72}\text{Zr}_{0.18}\text{Pr}_{0.1}\text{O}_2$ (где Me=Pt,Pd,Ru)» представляет собой законченную научно-квалификационную работу. По своей актуальности, научной новизне, достоверности и практическому значению работа соответствует требованиям 9-14 «Положения о порядке присуждения ученых степеней» (утверждено Постановлением Правительства РФ от 24.09.2013 № 842), а ее автор - Александр Владимирович Малютин - заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 05.16.08 – Нанотехнологии и наноматериалы (химия и химическая технология).

Отзыв ведущей организации подготовлен доктором химических наук, профессором, Ильиным Евгением Григорьевичем, рассмотрен и утвержден на заседании Секции химического строения и реакционной способности координационных соединений Института общей и неорганической химии имени Н.С. Курнакова Российской академии наук 14 мая 2015г., протокол №3.

Зав. лаборатории координационной
химии переходных элементов ИОНХ РАН
д.х.н., проф.

Е.Г.Ильин

119991, Москва, Ленинский проспект, 31
тел., факс. (495)952-21-12. E-mail: eg_ilin@mail.ru

