

ОТЗЫВ

официального оппонента на диссертацию Бакшеева Евгения Олеговича на тему: «Разработка технологии производства трехмаршрутных катализаторов с высокой каталитической активностью и устойчивостью к термической дезактивации» по специальности 2.6.8. Технология редких, рассеянных и радиоактивных элементов.

Актуальность выбранной диссертантом темы

Диссертационная работа Е.О. Бакшеева направлена на разработку технологии получения трехмаршрутных катализаторов, и способствует повышению экологичности автотранспорта. Работа нацелена на повышение устойчивости трехмаршрутных катализаторов к термической дезактивации во время эксплуатации. Исследования и разработки в этом направлении в перспективе позволят уменьшить содержание дорогих платиновых металлов в составе каталитических систем.

В рамках работы автор провел подробные исследования влияния одной из стадий технологии получения трехмаршрутных катализаторов, измельчения в водной среде, на структурные и текстурные свойства и их изменение в процессах термической деградации. Кроме того, автор провел комплексное исследование эффекта промотирования солью бария и определил его воздействие на физико-химические свойства носителей на основе оксида алюминия или сложных оксидов, содержащих церий и другие РЗЭ. Полученные в работе результаты имеют большую практическую ценность и могут быть использованы для разработки не только трехмаршрутных катализаторов, но и систем, которые ускоряют другие важные промышленные процессы, протекающие при высоких температурах и требующие повышенной кислородной емкости катализаторов. Таким образом, актуальность избранной соискателем темы не вызывает сомнений.

Цель диссертационного исследования заключалась в разработке технологии получения трехмаршрутных катализаторов на основе оксидов редких металлов с высокой каталитической активностью и устойчивостью к термической дезактивации.

Научная новизна диссертационной работы

В работе получены новые оригинальные научные результаты и предложены актуальные технологические решения в области разработки трехмаршрутных катализаторов для двигателей внутреннего сгорания (ДВС).

Автор впервые исследовал влияние стадии измельчения в воде и водном растворе нитрата бария на структурные и текстурные свойства оксидных носителей различной природы. Обнаружено, что обработка водой систем на основе оксида алюминия, как чистого, так и стабилизированного добавками циркония или лантана, сопровождается гидратацией и гидроксильрованием поверхности, что приводит к ускорению процессов спекания частиц носителя и снижению его термической стабильности. Присутствие в водном растворе на стадии измельчения нитрата бария способствует снижению степени гидроксильрования, прежде всего за счет конкурентной адсорбции ионов соли $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ на поверхности оксидного носителя, что приводит к снижению степени спекания частиц в процессе высокотемпературного прокаливания. Это способствует повышению наблюдаемой температуры перехода $\theta\text{-Al}_2\text{O}_3$ в α -форму, которая характеризуется низкой пористостью и малой величиной удельной площади поверхности, что оказывает положительный эффект на термическую стабильность. Стабилизирующее действие оксида бария также наблюдается для оксида алюминия, модифицированного диоксидом

циркония. Напротив, в случае носителя $Al_2O_3-La_2O_3$ впервые установлен факт снижения стабилизирующего действия оксида лантана в результате формирования и агломерации фаз алюмината лантана и бария. В случае носителя, представляющего собой твердый раствор сложного состава $Zr_{0.5}Ce_{0.4}Y_{0.05}La_{0.05}La_{0.05}O_{2-\delta}$, обработка водным раствором нитрата бария с последующим прокаливанием привела к фазовой сегрегации и образованию фазы цирконата бария, что способствовало резкому снижению удельной площади поверхности и деградации пористой системы носителя.

Весьма интересным результатом является обнаружение и интерпретация эффекта снижения активности в модельной реакции окисления CO биметаллических Pd-Rh катализаторов на основе оксида алюминия, стабилизированного диоксидом циркония, в присутствии оксида бария. Для аналогичных монометаллических систем введение бария приводит к улучшению каталитических свойств. Соискатель связывает наблюдаемые явления с уменьшением дисперсности активных частиц металлов и сильным взаимодействием палладия и родия в присутствии BaO в биметаллической системе. Для систем на основе церий-содержащего носителя показано, что введение палладия приводит к повышению кислородной емкости, однако добавка оксида бария вызывает резкое снижение этого показателя и уменьшение конверсии CO как в свежеприготовленном катализаторе, так и в системе после стадии гидротермального состаривания при высокой температуре (1050°C).

Несомненно, новым и значимым результатом работы является предложенная автором технологическая схема получения двухслойного активного трехмаршрутного катализатора с высокой термической стабильностью. Важно отметить, что автомобильные конвертеры отходящих газов ДВС, изготовленные в качестве опытной партии в рамках диссертации, обеспечили значимо более низкие значения массы выделяемых CO, CH_x и NO_x на один километр пробега в свежеприготовленном состоянии и после ресурсных испытаний, чем это установлено стандартом Евро-6.

Общая характеристика диссертационной работы

На отзыв представлены автореферат и диссертация объемом 145 страниц машинописного текста, содержащая 57 рисунков, 10 таблиц и 3 приложения, список литературы, включающий 124 наименования. Работа состоит из введения, 5 глав, заключения, списка сокращений и условных обозначений, списка литературы и трех приложений. Автореферат отражает содержание диссертации. Основные положения диссертационной работы опубликованы в 12 печатных работах, в том числе в 5 статьях в рецензируемых научных изданиях, доложены на научных конференциях высокого уровня.

Во *введении* обоснована актуальность выбранной темы, ее новизна и оригинальность, обозначены объекты исследования, сформулированы цель и задачи работы, отражены положения, выносимые на защиту.

Литературный обзор разделен на две главы. В первой главе перечислены экологические проблемы, вызванные работой ДВС, а также проанализирована информация о составе и свойствах современных трехмаршрутных катализаторов. Во второй главе представлены подробные сведения о предложенных в литературе механизмах дезактивации трехмаршрутных катализаторов и основных этапах их синтеза. В частности, отмечена важная роль стадии измельчения в водной среде, которая необходима для формирования тонкослойного покрытия с высокой адгезией к стенкам ячеек кордиеритового несущего блока. В данной главе также проанализированы литературные данные о способах регенерации трехмаршрутных катализаторов и методах

улучшения их термической стабильности. В целом литературный обзор дает полное представление о современном состоянии рассматриваемой проблемы, весьма содержателен и свидетельствует о хорошей теоретической подготовке диссертанта.

В последующих главах приведены результаты собственных исследований автора.

В главе 3 представлены результаты исследования влияния измельчения в водной среде на свойства оксидных носителей. Показано, что добавление стабилизаторов ZrO_2 и La_2O_3 способствует повышению термостабильности, а также улучшает текстурные характеристики оксида алюминия, особенно после высокотемпературной обработки ($>1000^\circ C$), где он претерпевает структурные переходы между γ , θ и α модификациями. В данном разделе подтверждена важность присутствия в трехмаршрутном катализаторе оксидных систем на основе церия в качестве эффективного «кислородного буфера». Кроме того, подробно и полно раскрыты эффекты воздействия стадии измельчения носителей в дистиллированной воде или в водном растворе нитрата бария на свойства оксидных носителей, в частности на фазовый состав после термической обработки при высоких температурах. На основе полученных данных автор делает выводы о термической стабильности оксидных носителей (Al_2O_3 , $Al_2O_3-ZrO_2$, $Al_2O_3-La_2O_3$, $Zr_{0.5}Ce_{0.4}Y_{0.05}La_{0.05}O_{2-\delta}$).

Глава 4 посвящена взаимному влиянию активных металлов (Pd, Rh и Pd-Rh), оксидных носителей и промотора – оксида бария – на устойчивость трехмаршрутных катализаторов к термической дезактивации. На основе представленных в данной главе результатов выявлены предпочтительные сочетания активных компонентов, носителей и промотора, обеспечивающие высокую термическую устойчивость, а также повышенную активность в модельной реакции окисления монооксида углерода: в присутствии BaO повышается эффективность окисления CO на монометаллических Pd и Rh содержащих катализаторах на основе оксида алюминия, однако в случае биметаллической системы в присутствии BaO активность окисления CO в условиях форсированного термического старения снижалась; использование Pd наиболее эффективно для повышения кислородной емкости твердого раствора $Zr_{0.5}Ce_{0.4}Y_{0.05}La_{0.05}O_{2-\delta}$, а введение BaO приводит к существенному снижению кислородной емкости и т.д.

В главе 5 представлены основные результаты опытно-промышленных испытаний модельных блоков, приготовленных на базе классической монослойной технологии покрытия катализатором керамической основы конвертора, модифицированной путем применения предложенной автором оригинальной методики двухслойного покрытия. Состав слоев активного компонента автор выбрал на основе результатов физико-химических исследований, подробно обсужденных в главах 3 и 4.

В заключении автор подводит итоги проведенных исследований и делает основные выводы из обсуждаемых закономерностей. Также в данной части диссертационной работы соискатель формулирует рекомендации по внедрению разработанной технологии и описывает перспективы дальнейших исследований в рамках рассматриваемой проблемы.

Достоверность результатов и обоснованность научных положений и выводов

Работа представляет собой законченное и логичное исследование, проведенное на нескольких сериях катализаторов, полученных на основе различных по составу подложек. Достоверность представленных в работе результатов и выводов не вызывает сомнений, так как базируется на использовании комплекса современных научно-технических методов исследования, что позволило провести надежное сопоставление физико-химических данных оксидных носителей и металл-нанесенных систем на их основе на

каталитические свойства и термическую стабильность полученных материалов в модельной реакции окисления СО. Кроме того, каталитические свойства образцов проанализированы в рамках опытно-промышленных испытаний на моторном стенде в потоке выхлопных газов ДВС. Выводы работы обоснованы, логично вытекают из полученных экспериментальных данных и соответствуют содержанию текста диссертационной работы и опубликованных автором печатных материалов.

Практическая значимость полученных соискателем результатов

Работа обладает высоким прикладным потенциалом, так как позволяет усовершенствовать и оптимизировать известные на сегодняшний момент методики приготовления трехмаршрутных катализаторов.

Среди наиболее значимого практического результата можно выделить разработку оригинального двухслойного каталитического покрытия трехмаршрутного катализатора, включающего отдельно слой, содержащий Rh, BaO и Al₂O₃, стабилизированный 3 масс.% ZrO₂, а также слой, содержащий Pd, Al₂O₃, стабилизированный 4 масс.% La₂O₃, и Zr_{0,5}Se_{0,4}Ln_{0,1}O_{2-δ}. Реализация данного метода нанесения активного компонента позволяет предотвратить ускоренную термическую деградацию церий-содержащего компонента Zr_{0,5}Se_{0,4}Ln_{0,1}O_{2-δ}, а также оксида алюминия, стабилизированного оксидом лантана, за счет отсутствия во втором слое оксида бария, а также позволяет повысить каталитическую активность за счет пространственной изоляции Rh с BaO от Pd. Новый дизайн обеспечивает снижение значения температуры 50%-ой конверсии (T₅₀) СО на катализаторе после гидротермального состаривания более чем на 20 °С. Значимое повышение активности и устойчивости к термической дезактивации позволит в будущем снизить содержание платиновых металлов в катализаторах, производимых ООО «Экоальянс» (г. Новоуральск).

Теоретическая значимость диссертационного исследования

Проанализированный в рамках работы теоретический материал и полученные в работе результаты могут послужить базой при подготовке методических пособий по процессам дезактивации катализаторов на базе оксида алюминия и сложных церий-содержащих оксидов, а также отдельных учебных курсов по основам классических и новых подходов к тестированию трехмаршрутных катализаторов и методам их получения. Полученные в работе результаты способствуют лучшему пониманию механизмов дезактивации катализаторов, работающих продолжительное время в условиях реакций окисления СО и углеводородов кислородом, а также восстановления оксидов азота с помощью СО.

Замечания и вопросы по работе

Несмотря на высокий уровень работы, по тексту диссертации можно сформулировать ряд вопросов и сделать несколько замечаний:

1. В литературном обзоре не хватает информации об отдельных окислительных и восстановительных реакциях, протекающих на трехмаршрутных катализаторах, а также анализа литературных данных о природе возможных активных центров, их эволюции во время работы каталитического конвертора при высоких температурах.

2. Из текста работы не совсем ясно, как были получены рассматриваемые оксидные носители (указано только, что системы предоставлены фирмой ООО «Экоальянс»). В работе представлены только результаты рентгеноспектрального анализа оксидных носителей. Неясно, определяли ли состав оксидов с помощью более точных аналитических методов, позволяющих установить общее содержание металлов, например

методами атомно-абсорбционной или атомно-эмиссионной спектроскопии. Также непонятно, на основе каких соображений выбраны указанные составы носителей, массовое содержание допирующих добавок оксидов иттрия и циркония, природа и концентрация используемого промотора (в различных разделах диссертации указаны разные содержания BaO , 3 и 8 масс.% на стр. 45 и 88), содержания Pd и Rh (в частности, совпадают ли выбранные содержания этих металлов с их содержанием в современных трехмаршрутных катализаторах), а также мольное соотношение РЗЭ в сложном оксиде на основе церия.

3. В работе нет подробного описания прибора, на котором выполняли люминесценцию примесных ионов Cr^{3+} , используемую для оценки количества α - и θ - фаз в образцах Al_2O_3 .

4. На стр. 45 главы 3 указано, что процедуру измельчения в водной среде проводили до достижения размера частиц D_{90} (показатель, указывающий, что 90% частиц имеют диаметр ниже приведенного) = 10 мкм. Подробные описания методики измерения размера частиц в работе отсутствуют.

5. Есть ряд замечаний, связанных с точностью полученных данных.

Из работы неясно, какой метод соискатель использовал для расчета на основе дифрактограмм и спектров люминесценции-процентного содержания той или иной фазы (например, θ и α модификаций Al_2O_3) в сложной оксидной системе. Не указана ошибка такого расчета. Неясно, являются ли статистически значимым различия между значениями 11 и 9% одной из форм (стр. 64)? На рис. 3.14 указаны доли или процентное содержание фаз оксида алюминия?

В табл. 3.2 представлены значения удельной площади поверхности с точностью до десятого знака. Такая точность измерения вызывает сомнения. В среднем считается, что из результатов низкотемпературной адсорбции-десорбции азота можно получить величины $S_{\text{ВЕТ}}$ с точностью в 10%.

Неясно, с какой погрешностью рассчитаны средние размеры кристаллитов фаз, входящих в состав оксидных носителей, по методу Вильямсона-Холла (табл. 3.2 и 3.3). Вероятно, в силу большого количества полученных результатов, автор не включил зависимости Вильямсона-Холла в текст диссертации. Поэтому возникает вопрос, учитывал ли автор при расчетах все рефлексы, либо брал для оценки размера кристаллитов только наиболее интенсивные сигналы?

6. В табл. 3.3 приведены параметры кристаллической решетки (ПКР). Для образцов с высоким содержанием церия характерна кубическая решетка, структура которой описывается одним ПКР, однако для иных фаз, например, цирконата бария, обладающего, вероятно, перовскитной структурой, таких параметров может быть несколько.

7. В некоторых случаях обсуждение проведено без опоры на собственные результаты или литературные данные. Например, это относится к утверждению на с. 95–96, что присутствие оксида бария «усиливает степень взаимодействия Pd и Rh». Такие выводы можно подтвердить, например, методами температурно-программированного восстановления водородом и рентгеновской фотоэлектронной микроскопии.

8. Представленные в работе описания каталитических испытаний не содержат информации об используемых хроматографических колонках с указанием активных фаз, и о методах расчета конверсии реагентов из хроматографических данных.

9. Работа написана грамотным научным языком. Однако текст содержит небольшое количество опечаток («гидрогенолиза этилена» стр. 9, « Al_2O » стр. 84, «Содержание» стр.

115, «пористости носителя» стр. 121 и др.). Также в работе можно найти использование английских слов, у которых есть русские аналоги («Zr-rich» – обогащенные цирконием).

Приведённые выше замечания не относятся к сути работы, и нисколько не умаляют её высокого научно-технического уровня.

Заключение по работе

Представленное диссертационное исследование является полноценной научно-квалификационной работой, в которой содержится решение важной и актуальной для развития страны научно-технической задачи по разработке высокоактивных и термически устойчивых трехмаршрутных катализаторов. Автореферат и опубликованные статьи в полной мере отражают основное содержание диссертации. Сама работа по оформлению, новизне, актуальности, научной и практической значимости отвечает требованиям п. 9 Положения о присуждении учёных степеней в ФГАОУ ВО «Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина».

По мнению оппонента, соискатель Бакшеев Евгений Олегович заслуживает присуждения учёной степени кандидата технических наук по специальности 2.6.8. — Технология редких, рассеянных и радиоактивных элементов.

Официальный оппонент:

кандидат химических наук, научный сотрудник научно-исследовательской лаборатории катализа и газовой электрохимии кафедры физической химии, Химический факультет, ФГБОУ ВО «Московский государственный университет имени М.В.Ломоносова»



/ Каплин Игорь Юрьевич

«06» декабря 2023 г.

Контактные данные:

тел. +7 (495) 939 33 37, igor.kaplin@chemistry.msu.ru

Специальность, по которой официальным оппонентом защищена диссертация:
1.4.14 — кинетика и катализ (диплом МК №001786)

Адрес места работы:

119991, г. Москва, Ленинские горы, д. 1, стр. 3

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Московский государственный университет имени М.В.Ломоносова», Химический факультет

Деканат химического факультета:

тел. +7(495) 939 35 71, dekanat@chem.msu.ru

Отдел делопроизводства химического факультета:

тел. +7 (495) 939 35 71, факс: +7 (495) 932 88 46.

Подпись к.х.н. Каплина И.Ю. заверяю
и.о. декана Химического факультета
МГУ имени М.В. Ломоносова
доктор химических наук, профессор



Карлов Сергей Сергеевич

«06» декабря 2023 г.