

ЗАКЛЮЧЕНИЕ ДИССЕРТАЦИОННОГО СОВЕТА Д 002.082.02, СОЗДАННОГО НА БАЗЕ ФЕДЕРАЛЬНОГО ГОСУДАРСТВЕННОГО БЮДЖЕТНОГО УЧРЕЖДЕНИЯ НАУКИ ИНСТИТУТА ПРОБЛЕМ ХИМИЧЕСКОЙ ФИЗИКИ РОССИЙСКОЙ АКАДЕМИИ НАУК, ПО ДИССЕРТАЦИИ НА СОИСКАНИЕ УЧЕНОЙ СТЕПЕНИ ДОКТОРА НАУК

аттестационное дело №_____

решение диссертационного совета от «14» октября 2020 г. №14

О присуждении Ведягину Алексею Анатольевичу, гражданство РФ, ученой степени доктора химических наук.

Диссертация «Адсорбционно-катализитические системы нейтрализации отходящих газов бензиновых двигателей: Фундаментальные аспекты и практическое применение» по специальности 02.00.15 – «кинетика и катализ» принята к защите 20 марта 2020 года (протокол № 5) диссертационным советом Д 002.082.02, созданным на базе Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института проблем химической физики Российской академии наук (ИПХФ РАН): 142432, Московская область, г. Черноголовка, пр. Академика Семенова, д. 1 (адрес сайта: <http://www.icp.ac.ru>), диссертационный совет утвержден 11 апреля 2012 г. приказом Минобразования и науки РФ № 105/НК с внесением изменений в состав совета от 13.02.2013 г. № 73/НК, 29.10.2015 № 1339/НК, 14.07.2016 № 929/НК, 16.03.2017 № 208/НК, №127/НК от 13.02.2018, № 272/НК от 27.03.2019 и № 873/НК от 24.09.2019.

Соискатель Ведягин Алексей Анатольевич, 1975 года рождения, в 2005 году защитил диссертацию на соискание ученой степени кандидата химических наук «Катализическое дегидрирование метанола на нанесенных медных катализаторах» в диссертационном совете Д 003.012.01, созданном на базе Института катализа им. Г.К. Борескова Сибирского отделения Российской академии наук. Работает в должности заместителя директора по научной работе, по совместительству – в должности заведующего лабораторией в Федеральном государственном бюджетном учреждении науки «Федеральный исследовательский центр «Институт катализа им. Г.К. Борескова Сибирского отделения Российской академии наук», ведомственная принадлежность Минобрнауки России.

Диссертация выполнена в лаборатории исследования наноструктурированных катализаторов и сорбентов в Федеральном государственном бюджетном учреждении науки «Федеральный исследовательский центр «Институт катализа им. Г.К. Борескова Сибирского отделения Российской академии наук».

Официальные оппоненты:

1. Максимов Антон Львович, доктор химических наук (02.00.13 – Нефтехимия), профессор, член-корреспондент РАН, Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Ордена Трудового Красного Знамени Институт нефтехимического синтеза им. А. В. Топчиева РАН, г. Москва, директор;

2. Кутепов Борис Иванович, доктор химических наук (02.00.15 – Кинетика и катализ), профессор, Институт нефтехимии и катализа – обособленное структурное подразделение ФГБУН Уфимский федеральный исследовательский центр РАН, г. Уфа, заведующий лабораторией;

3. Ростовщикова Татьяна Николаевна, доктор химических наук (02.00.15 – Кинетика и катализ), старший научный сотрудник, Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Московский государственный университет имени М. В. Ломоносова», г. Москва, кафедра химической кинетики, ведущий научный сотрудник

дали положительные отзывы на диссертацию.

Ведущая организация – Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского Российской академии наук (ИОХ РАН), в своем положительном отзыве, утвержденном директором ИОХ РАН доктором химических наук, академиком Российской академии наук Егоровым Михаилом Петровичем, подготовленном и подписанным заместителем директора ИОХ РАН доктором химических наук, профессором Стажеевым Александром Юрьевичем, указала, что:

«Полученные А.А. Ведягиным научные результаты имеют существенное значение для экологического катализа и могут быть использованы в научно-исследовательских организациях и учебных заведениях, где проводятся работы по разработке и исследованию адсорбционных и/или кatalитических материалов для обезвреживания выхлопных газов бензиновых двигателей внутреннего сгорания <...>. Результаты диссертационного исследования могут служить основой для высокотехнологичного производства катализаторов нейтрализации отработавших газов.

<...> Диссертационная работа Ведягина Алексея Анатольевича «Адсорбционно-катализические системы нейтрализации отходящих газов бензиновых двигателей: Фундаментальные аспекты и практическое применение» соответствует требованиям пп. 9–11, 13, 14 «Положения о присуждении ученых степеней», утвержденного постановлением Правительства Российской Федерации №842 от 24 сентября 2013 года (в редакции от 01 октября 2018 г.), предъявляемым к диссертациям на соискание ученой степени доктора наук, а также положениям паспорта специальности 02.00.15 – Кинетика и катализ. Автор

диссертации Ведягин Алексей Анатольевич заслуживает присуждения ученой степени доктора химических наук по специальности 02.00.15 – Кинетика и катализ.»

Соискатель имеет 32 опубликованные работы по теме диссертации (общим объемом 285 стр.), включая 29 статей, изданных в журналах, индексируемых в базе данных Web of Science и Scopus, 3 статьи по материалам международных конференций, опубликованные в периодических изданиях, индексируемых в базе данных Scopus. Недостоверные сведения об опубликованных работах отсутствуют.

Наиболее значимые научные работы по теме диссертации:

1. Vedyagin A. A., Volodin A. M., Stoyanovskii V. O., Mishakov I. V., Medvedev D. A., Noskov A. S. Characterization of active sites of Pd/Al₂O₃ model catalysts with low Pd content by luminescence, EPR and ethane hydrogenolysis // Applied Catalysis B: Environmental. – 2011. – Т. 103, № 3-4. – С. 397-403 (DOI: 10.1016/j.apcatb.2011.02.002 [Q1]).
2. Vedyagin A. A., Volodin A. M., Stoyanovskii V. O., Kenzhin R. M., Slavinskaya E. M., Mishakov I. V., Plyusnin P. E., Shubin Y. V. Stabilization of active sites in alloyed Pd–Rh catalysts on γ-Al₂O₃ support // Catalysis Today. – 2014. – Т. 238. – С. 80-86 (DOI: 10.1016/j.cattod.2014.02.056 [Q1]).
3. Vedyagin A. A., Volodin A. M., Kenzhin R. M., Stoyanovskii V. O., Rogov V. A., Kriventsov V. V., Mishakov I. V. The role of chemisorbed water in formation and stabilization of active sites on Pd/Alumina oxidation catalysts // Catalysis Today. – 2018. – Т. 307. – С. 102-110 (DOI: 10.1016/j.cattod.2017.01.033 [Q1]).
4. Vedyagin A. A., Gavrilov M. S., Volodin A. M., Stoyanovskii V. O., Slavinskaya E. M., Mishakov I. V., Shubin Y. V. Catalytic Purification of Exhaust Gases Over Pd–Rh Alloy Catalysts // Topics in Catalysis. – 2013. – Т. 56, № 11. – С. 1008-1014 (DOI: 10.1007/s11244-013-0064-8 [Q2]).
5. Vedyagin A. A., Alikin E. A., Kenzhin R. M., Tashlanov M. Y., Stoyanovskii V. O., Plyusnin P. E., Shubin Y. V., Mishakov I. V. Interaction of Pd and Rh with ZrCeYLaO₂ support during thermal aging and its effect on the CO oxidation activity // Reaction Kinetics, Mechanisms and Catalysis. – 2020. – Т. 129, № 1. – С. 117-133 (DOI: 10.1007/s11144-019-01704-8 [Q4]).

В вышеперечисленных работах представлены результаты исследований физико-химических и каталитических свойств палладий- и родий-содержащих трехмаршрутных катализаторов на основе оксидных носителей, а также описаны физико-химические и адсорбционные свойства цеолитсодержащих материалов. Вклад соискателя при написании публикаций составляет не менее 70%.

На диссертацию и автореферат поступило 7 отзывов, все положительные. В отзыве в.н.с. Института химии ДО РАН д.х.н. **Васильевой М. С.** имеется 5 замечаний 1. <...> Работы по разработке трехмаршрутных катализаторов активно ведутся в мировой науке, однако автор не раскрывает, что уже сделано в этом направлении, а какие вопросы так и остались неизученными 2. <...> не приводится ошибка измерений. Также не показана воспроизводимость результатов каталитических исследований<...>. 3 Не приводится фазовая диаграмма родия и палладия. 4. Активность и стабильность Pd-Rh биметаллических катализаторов подробно изучена для нанесенных на γ -Al₂O₃ систем, в то время как при переходе к промышленным носителям наиболее активными и термостабильными оказались системы на основе ZrCeYLaO₂. 5. Замечание о технической ошибке. В отзыве директора Научно-образовательного центра химического инжиниринга и биотехнологий Университета ИТМО д.х.н. **Кривошапкина П. В.** имеется 3 замечания 1. <...> необходимо провести корреляцию между размерным эффектом и каталитическими свойствами <...>; и 2 замечания некорректного использования некоторых выражений. В отзыве доцента Тверского государственного технического университета д.х.н. **Долуда В. Ю.** имеется 3 замечания по представлению полученных результатов. В отзыве директора Института химии нефти СО РАН д.х.н., профессора **Восмерикова А. В.**, имеется 4 замечания, по существу являющимися вопросами по выбору объектов исследования и возможности использования альтернативных подходов и интерпретации полученных результатов. В отзыве заведующего лабораторией Института химии ДО РАН д.х.н., профессора, член-корр. РАН **Щипунова Ю. А.** имеется замечание 1. Не указана экспериментальная ошибка и разброс в полученных результатах, а также 2 замечания относительно некоторых формулировок. В отзыве начальника лаборатории катализаторов ООО «Экоальянс» к.х.н. **Денисова С. П.** указано, что: 1. Недостаточно описаны условия экспериментов, что несколько затрудняет восприятие материала, 2. <...> автор оперирует массовой концентрацией как нанесенных металлов, так и центров. Полагаю, что примененный комплекс исследовательских инструментов позволяет говорить о поверхностных концентрациях, что было бы значительно информативней, 3. <...> Представляется маловероятным, что последующая прокалка катализатора после ФТС при 1000 °C на воздухе при 700 °C могла привести к столь значительным изменениям спектра фотолюминесценции ионов Rh³⁺. В отзыве заведующего кафедрой Новосибирского государственного технического университета д.т.н., профессора **Ларичкина В.В.**, указывается «..., что из автореферата не ясно, какие ожидаются экономические

показатели изготовления биметаллических катализаторов в случае их применения в качестве коммерческих носителей?»

Диссертационный совет решил, что на все поступившие замечания Ведягин Алексей Анатольевич дал полные ответы.

Выбор официальных оппонентов и ведущей организации обосновывается их квалификацией в области кинетики и катализа. Оппонент д.х.н., профессор, член-корреспондент РАН Максимов Антон Львович является высококвалифицированным специалистом в области исследования палладий- и родий- содержащих нанокатализаторов, а также цеолитных катализаторов. Оппонент д.х.н., профессор Кутепов Борис Иванович является высококвалифицированным специалистом в области синтеза, исследования пористой структуры и адсорбционных свойств цеолитов различных типов. Оппонент д.х.н., с.н.с. Ростовщикова Татьяна Николаевна является высококвалифицированным специалистом в области исследования окислительных процессов на нанесенных металлических катализаторах. Выбор Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института органической химии им. Н.Д. Зелинского Российской академии наук в качестве ведущей организации обусловлен тем, что коллектизы лаборатории катализа нанесенными металлами и их оксидами (№35) и лаборатории катализа переходными металлами и их соединениями (№38) представлены широко известными и признанными в России и за рубежом высококвалифицированными специалистами в области экологического катализа, в том числе в вопросах нейтрализации выхлопных газов автотранспорта. Это подтверждается публикациями сотрудников перечисленных лабораторий в высокорейтинговых профильных журналах и участием в крупных международных конференциях и конгрессах.

Диссертационный совет отмечает, что на основании выполненных соискателем исследований:

- выявлены физико-химические закономерности высокотемпературного поведения нанесенных палладиевых и родиевых катализаторов на основе оксидных носителей с низким содержанием благородных металлов и установлены факторы, влияющие на их дезактивацию в различных экспериментальных условиях;

- показана роль поверхностных электрон-донорных центров оксидов алюминия и циркония, детектируемых при помощи метода ЭПР спиновых зондов, в стабилизации палладия в высокодисперсном состоянии;

- обнаружен стабилизирующий эффект гидроксильных групп, присутствующих на поверхности носителя и участвующих в процессе закрепления ионов Pd^{2+} ;
- показаны различия в локализации и характере распределения ионов родия в объеме носителей различной природы;
- обнаружен синергический эффект для нанесенных биметаллических наночастиц с соотношением $Pd:Rh = 3:2$, проявляющийся в существенном увеличении активности и термической стабильности катализаторов;
- установлена причина высокотемпературной реактивации катализаторов состава $0.5\%Rh/ZrCeYLaO_2$ в окислительной атмосфере;
- установлены факторы, определяющие адсорбционную емкость цеолитов по отношению к ненасыщенным углеводородам;
- показана эффективность зональной загрузки адсорбента и катализатора в реактор, в результате чего обеспечивается эффективное улавливание и последующее окисление углеводородов.

Теоретическая значимость исследования обоснована тем, что:

- разработан методологический подход к исследованию трехмаршрутных катализаторов с низким содержанием благородных металлов;
- выявлены основные причины высокотемпературной дезактивации;
- дополнены научные знания о влиянии пористой структуры и цеолитного модуля на адсорбционно-десорбционные свойства цеолитов, модифицированных серебром;
- расширены научные представления о закономерностях конкурентной адсорбции ненасыщенных углеводородов и паров воды, а также о факторах, влияющих на стабильность цеолитных материалов и перераспределение активных компонентов между цеолитом и оксидом алюминия.

Значение полученных соискателем результатов исследования для практики подтверждается тем, что:

- разработаны физико-химические основы приготовления высокоэффективных катализаторов с повышенной термической стабильностью;
- показана применимость разработанных подходов для приготовления опытных партий на основе коммерческих носителей;
- продемонстрирована эффективность двухкомпонентной адсорбционно-катализической системы на основе $Ag-ZSM-5$ и $Pd/\gamma-Al_2O_3$ в нейтрализации выхлопных газов автомобильных бензиновых двигателей.

Оценка достоверности результатов исследования выявила:

Достоверность результатов экспериментальных работ подтверждается высоким методическим уровнем проведения исследований, использованием комплексного подхода к изучению синтезированных катализаторов и сорбентов, грамотным выбором оптимальных физико-химических методов исследования, а также глубоким анализом литературных данных в изучаемой и смежных областях исследований. Сделанные заключения базируются на известных теоретических представлениях, согласуются с опубликованными экспериментальными данными по теме диссертации, использованы современные методики сбора и обработки исходной информации. Актуальность диссертационного исследования обоснована анализом современной российской и зарубежной практики.

Личный вклад соискателя состоит в постановке задач проводимых исследований, разработке и выборе экспериментальных методик, анализе и обобщении результатов каталитических тестов, проводимых в различных условиях, включая трехмаршутный катализ и форсированное термическое старение, обсуждении и обобщении результатов физико-химических исследований, полученных совместно с сотрудниками других подразделений Института катализа СО РАН, Института неорганической химии СО РАН и ООО «Экоальянс». Автор также принимал участие в постановке задач, обсуждении и обобщении результатов адсорбционно-десорбционных исследований различных типов цеолитов, проведенных в сотрудничестве с сотрудниками Центра новых химических технологий ИК СО РАН. Подготовка и публикация полученных результатов проводилась совместно с соавторами.

На заседании 14 октября 2020 года **диссертационный совет принял решение** присудить Ведягину Алексею Анатольевичу ученую степень доктора химических наук. При проведении тайного голосования диссертационный совет в количестве **21** человека, из них **5** докторов наук по специальности 02.00.15 – «кинетика и катализ», участвовавших в заседании, из **27** человек, входящих в состав совета, проголосовали: за присуждение ученой степени – **21**, против присуждения ученой степени – **0**, недействительных бюллетеней – **0**.

Председатель диссертационного совета
д.х.н., проф.

Шестаков Александр Федорович

Ученый секретарь диссертационного совета
д.х.н.

Джабиев Таймураз Савельевич

14.10.2020 г.

