



## ОТЗЫВ

на автореферат диссертации Грабченко Марии Владимировны «Влияние метода приготовления  $\text{Ag}/\text{CeO}_2$  и  $\text{Ag-CeO}_2/\text{SiO}_2$  катализаторов на межфазное взаимодействие  $\text{Ag-CeO}_2$  и каталитические свойства в окислении этанола,  $\text{CO}$  и сажи», представленной на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.04 – Физическая химия

В настоящее время, каталитические технологии играют определяющую роль в реализации крупнотоннажных химических производств. Ключевыми характеристиками катализаторов, при этом, являются каталитическая активность, селективность по целевому продукту и стабильность. В связи с этим, разработка методов синтеза высокоэффективных катализаторов с возможностью целенаправленного регулирования физико-химических и каталитических свойств представляется весьма актуальной. В последние десятилетия, особое внимание в гетерогенном катализе уделяется характеру и силе взаимодействия между нанесенным активным компонентом и носителем. Именно за счет управления данным взаимодействием становится возможным создание активных катализаторов, устойчивых к деактивации в условиях реакционной среды. Диссертационная работа Грабченко М. В. посвящена решению именно этой актуальной задачи.

В рамках диссертационной работы автором были синтезированы и детально изучены две серии катализаторов  $\text{Ag}/\text{CeO}_2$  и  $\text{Ag-CeO}_2/\text{SiO}_2$ . На комплексность работы указывает то, что катализаторы были испытаны в трех каталитических процессах: селективном окислении этанола в ацетальдегид, низкотемпературном окислении  $\text{CO}$  и окислении сажи. Для всех случаев автором было наглядно продемонстрировано, как характер взаимодействия серебра с оксидом церия сказывается на физико-химических свойствах и эффективности синтезированных катализаторов.

Результаты работы достаточно полно отражены в научных статьях. Грабченко М. В. является соавтором 4 статей в рецензируемых научных журналах, в 3 из которых она является первым автором. Апробацию диссертационная работа прошла на достаточно представительном количестве конференций как российского, так и международного уровня.

После прочтения автореферата возник ряд вопросов и замечаний:

1. Известно, что концентрация металла в катализаторе и дисперсность его частиц могут оказывать существенное влияние на силу и характер взаимодействия «металл-носитель». Исследованные в работе катализаторы содержат 10% серебра (в случае  $\text{Ag}/\text{CeO}_2$  образцов) и 5% серебра (в случае  $\text{Ag-CeO}_2/\text{SiO}_2$  образцов). Чем обусловлен выбор таких концентраций? Было ли исследовано влияние концентрации вводимого серебра на физико-химические и каталитические свойства?
2. Существует некая путаница с концентрацией оксида церия в  $\text{Ag-CeO}_2/\text{SiO}_2$  катализаторах. На стр. 8 указано значение 10%, а на стр. 14 – уже 5%. Какое из значений является верным?
3. В автореферате практически отсутствует описание методик проведения каталитических экспериментов, что затрудняет восприятие материала. Какой тип реактора был использован в каждом из исследуемых процессов? Каким был состав реакционной среды при тестировании образцов в реакции окисления  $\text{CO}$ ? Как были проведены кинетические исследования? В случае окисления сажи, как была реализована пробоподготовка? Как обеспечивали контакт сажи и частиц катализатора? Насколько воспроизводимы были полученные результаты?
4. На рисунке 3 представлены каталитические свойства для серии образцов  $\text{Ag}/\text{CeO}_2$ , однако отсутствуют данные для образца  $\text{Ag}/\text{CeO}_2$  (red-imp), хотя для него количество объемных кислородных вакансий является наибольшим. Интересно было бы сопоставить его каталитические свойства с остальными образцами данной серии.

5. На стр. 14 представлены данные о каталитической активности катализаторов  $\text{Ag/SiO}_2$ ,  $\text{CeO}_2/\text{SiO}_2$  и  $\text{Ag/CeO}_2/\text{SiO}_2$  в реакции дегидрирования этанола. Чем обосновано проведение данных экспериментов? К теме работы, цели и задач эта реакция не имеют прямого отношения. Результаты проведенных исследований также не нашли отражения и в выводах.

6. В качестве замечания следует отметить легкую небрежность в оформлении автореферата. При обсуждении наблюдаемого уширения решетки оксида церия (стр. 9) автор ссылается на Таблицу 1, в которой отсутствуют данные метода РФА. На стр. 10, вновь ссылаясь на Таблицу 1, автор перечисляет атомные отношения  $\text{Ag/Ce}$ ,  $\text{Ag/Si}$  и  $\text{Ce/Si}$ . Поскольку в образцах  $\text{CeO}_2$  и  $\text{Ag/CeO}_2$  кремний отсутствует, последние два отношения резонно не представлены в таблице. В тексте также имеются опечатки: «металл/оксидный носитель», стр. 5; «глубокого окисления  $\text{CO}$ », стр. 12; «окисление сажи ... наблюдалась», стр. 13.

Сделанные замечания не снижают значимости полученных результатов и общей ценности работы. Диссертационная работа выполнена на высоком научном и методическом уровне. В работе содержится решение ряда научных задач, связанных с предвидением каталитической активности, получением материалов с заданными функциональными свойствами, выявлением закономерностей протекания процессов на границах наноразмерных фаз металл/оксидный носитель, а также с изучением особенностей превращения органических веществ на поверхности катализаторов. Помимо этого, в работе изложены научно-обоснованные подходы к целенаправленному управлению каталитическими свойствами  $\text{Ag/CeO}_2$  и  $\text{Ag-CeO}_2/\text{SiO}_2$  катализаторов. Полученные результаты имеют существенное значение для химической и топливно-энергетической отраслей промышленности Российской Федерации.

Таким образом, диссертационная работа Грабченко М. В. соответствует критериям, установленным п.п. 9-14 Положения о присуждении ученых степеней, утвержденного постановлением Правительства Российской Федерации от 24 сентября 2013 г. № 842 (в ред. от 01.10.2018), а ее автор заслуживает присвоения ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.04 – Физическая химия.

Дата составления отзыва: «20» января 2020 года.

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки «Федеральный исследовательский центр «Институт катализа им. Г.К. Борескова Сибирского отделения Российской академии наук»

Адрес: 630090, Новосибирская обл., г. Новосибирск, просп. Академика Лаврентьева, д. 5

Тел.: +7 (383) 330-67-71; факс: +7 (383) 330-80-56; сайт: <http://catalysis.ru/>;

электронная почта: [bic@catalysis.ru](mailto:bic@catalysis.ru)

Заместитель директора по научной работе, заведующий лабораторией исследования наноструктурированных катализаторов и сорбентов, кандидат химических наук (02.00.15 - Кинетика и катализ), доцент

Ведягин  
Алексей Анатольевич

**Подпись к.х.н. Ведягина А.А. заверяю**  
Ученый секретарь ИК СО РАН,  
доктор химических наук, профессор РАН



Козлов  
Денис Владимирович