

## ОТЗЫВ

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

Взаимодействия типа «активный компонент – носитель» интенсивно изучаются в последние годы и привлекаются для объяснения каталитических закономерностей, имеющих отклонения от аддитивного изменения каталитических свойств отдельных компонентов системы. Оксид церия в силу его специфических физико-химических свойств, в частности: способности к запасанию и выделению кислорода в обогащенных и обедненных кислородом реакционных смесях, соответственно, и к образованию твердых растворов с катионами благородных и некоторых переходных металлов, является наиболее часто используемым объектом исследований межфазных взаимодействий. Безусловно, что результаты диссертационной работы Грабченко М.В., посвященной выявлению роли межфазного взаимодействия  $\text{Ag}-\text{CeO}_2$  в каталитических свойствах в окислении этанола,  $\text{CO}$  и сажи, внесут вклад в упомянутые исследования.

Грабченко М.В. проведено систематическое исследование двух серий  $\text{Ag}$ -содержащих катализаторов на основе массивного и нанесенного на  $\text{SiO}_2$  оксида церия при варьировании способа введения в них серебра. Совокупность использованных физико-химических методов (ТПВ-Н $^2$ , РФЭС, КР, ПЭМ ВР и др.) и подходов позволила автору решить поставленные в работе задачи: изучение эффекта сильного межфазного взаимодействия  $\text{Ag}-\text{CeO}_2$  и выявление его роли в каталитическом окислении этанола в ацетальдегид и глубоком окислении монооксида углерода и сажи в присутствии массивных и нанесенных катализаторов на основе  $\text{CeO}_2$ . Наиболее важным практическим результатом исследований является разработка подходов к управлению каталитическими свойствами  $\text{Ag}-\text{CeO}_2$  в некоторых реакциях окисления путем варьирования силы взаимодействия «металл - носитель» при синтезе катализатора.

Выводы диссертационной работы соответствуют поставленной цели и задачам работы. Достоверность полученных автором результатов не вызывает сомнения и подтверждается апробацией работы на научных конференциях и уровнем подготовленных публикаций. Несмотря на это можно сделать ряд замечаний:

1. В автореферате отсутствует даже краткое описание методик проведения кинетических экспериментов по окислению этанола, монооксида углерода и сажи, а также ТПВ-Н<sub>2</sub> экспериментов. Чтобы оценить значимость низкотемпературных (0-130 °С) пиков в профилях ТПВ-Н<sub>2</sub> образцов Ag/CeO<sub>2</sub>, представленных на рис. 2, автору следовало хотя бы указать условия предварительной обработки образцов, при которых достигается удаление адсорбированной воды и карбонатов с поверхности катализатора. Для сопоставления каталитических свойств в окислении сажи (рис.5) на образцах Ag/CeO<sub>2</sub>, изучаемых автором, с результатами других исследователей, необходимо указывать соотношение сажа/катализатор, марку сажи, тип контакта между катализатором и частицами сажи, способ его создания.

2. Одна из методик приготовления катализаторов Ag/CeO<sub>2</sub> основана на соосаждении компонентов водного раствора азотнокислого серебра и азотнокислого церия водным раствором аммиака, но рН осаждения автором не указан. Каким образом автор контролировал во время синтеза катализатора осаждение серебра, ведь Ag(I) образует водорастворимые аммиачные комплексы [Ag(NH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]<sup>+</sup> при рН 12 и выше?

3. В практической значимости работы автор отмечает, что «использование сильного взаимодействия позволяет решить ряд...задач, а именно: снижение содержания благородного металла в катализаторе за счет его стабилизации в виде кластеров/наночастиц, прочно связанных с поверхностью CeO<sub>2</sub>». Сам автор использует (как мне кажется) достаточно высокие концентрации серебра – 10 мас.% для Ag/CeO<sub>2</sub> и 5 мас.% для Ag-CeO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub>. Предпринимал ли автор попытку снизить концентрацию серебра в катализаторе и к чему она привела?

4. Фраза «уменьшение количества, поглощенного Н<sub>2</sub> для Ag/CeO<sub>2</sub> катализаторов (54-105 мкмоль/г) в диапазоне 350-700 °С, по сравнению с количеством Н<sub>2</sub> для CeO<sub>2</sub> (145 мкмоль/г) может быть использовано как эквивалент измерения силы межфазного взаимодействия Ag-CeO<sub>2</sub>...» (с.12) мне кажется неудачной. Сила межфазного взаимодействия определяется энергией этого взаимодействия, измеряемой в кДж/моль. Косвенной характеристикой «силы взаимодействия Ag-CeO<sub>2</sub>» в ТПВ-Н<sub>2</sub> эксперименте является температура восстановления. Обсуждаемое автором уменьшение количества поглощенного Н<sub>2</sub> скорее указывает на долю CeO<sub>2</sub>, участвующего во взаимодействии с Ag.

5. В автореферате отсутствуют экспериментальные данные о низкотемпературной (от -5 до 30 °С) активности нанесенных катализаторов Ag-CeO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub> в окислении СО, хотя эти данные обсуждаются в тексте (с. 18).

Поскольку утверждение о низкотемпературной активности в окислении СО включено в выводы (п.7), то целесообразно было добавить эти данные на рисунок 4.

Приведенные замечания не снижают ценности полученных результатов и значимости проведенного исследования. Их следует рассматривать лишь как пожелания для дальнейших исследований автора. В целом, научный уровень исследований, объем и полученные результаты позволяют считать диссертационную работу Грабченко М.В. законченным научно-исследовательским трудом. Рассматриваемая работа отвечает требованиям п. 9 «Положения о присуждении ученых степеней», утвержденного постановлением Правительства РФ от 24.09.2013 г. № 842 (в редакции от 01 октября 2018 г.), а ее автор, Грабченко Мария Владимировна, заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.04 – Физическая химия.

Старший научный сотрудник  
Лаборатории Экологического катализа  
Федерального государственного бюджетного  
учреждения науки «Федеральный исследовательский  
центр «Институт катализа им. Г.К. Борескова  
Сибирского отделения Российской академии наук»,

кандидат химических наук (02.00.15 - Катализ)

С.А. Яшник

Почтовый адрес:

630090, Новосибирск, пр. Академика Лаврентьева, д.5

Телефон: 8(383)32-69-598, 8(383)3306681

E-mail: [bic@catalysis.ru](mailto:bic@catalysis.ru)

<http://www.catalysis.ru>

20 января 2020

Подпись к.х.н. Яшник С.А. заверяю

Ученый секретарь ФГБУН ИК СО РАН,

д.х.н.



Д.В. Козлов