

О Т З Ы В

официального оппонента на диссертационную работу
Грабченко Марии Владимировны
«Влияние метода приготовления Ag/CeO_2 и $\text{Ag-CeO}_2/\text{SiO}_2$
катализаторов на межфазное взаимодействие Ag-CeO_2 и
каталитические свойства в окислении этанола, СО и сажи»,
представленную на соискание ученой степени кандидата
химических наук по специальности 02.00.04 – Физическая химия

1. Актуальность избранной темы.

Диссертационная работа посвящена исследованию катализаторов на основе оксида церия, который играет ключевую роль как носитель и промотор катализаторов. Применение оксида церия позволяет существенно улучшить характеристики катализаторов для многих процессов окисления. Как правило, для эффективного окисления оксид церия используется в комбинации с золотом и металлами платиновой группы, однако использование металлов группы Ib (Cu, Ag) имеет преимущество, связанное с тем, что эти компоненты являются относительно недорогими и перспективными для последующего практического применения. В связи с этим выбор для исследования системы на основе комбинации серебро-оксид церия является полностью актуальным и обоснованным, а результаты будут представлять интерес для выявления общих закономерностей действия метал-оксидных катализаторов.

2. Степень обоснованности научных положений и выводов.

Обоснованность научных положений и выводов диссертации не вызывает сомнений и основывается на применении разработанного с участием диссертанта плана исследований, методических разработок синтеза, детального обсуждения полученных результатов и сопоставления с предыдущими исследованиями, опубликованными в литературе.

3. Оценка достоверности и новизны исследования.

Достоверность результатов плотно связана с комплексным характером выполненного исследования. Во-первых, автор использовал достаточно большой набор катализаторов, синтезированных по разным методикам, что дало возможность сопоставления каталитических характеристик. Во-вторых, в работе был применен комплекс методов структурной и спектральной диагностики поверхности и объема катализаторов, которые дополняли друг друга и позволили вместе сделать достаточно надёжные и определенные выводы. В-третьих, автор диссертации имеет хорошие знания литературы в

своей области и активно применял их при обсуждении результатов, что также способствовало достижению достоверности результатов. Наконец, степень достоверности результатов является высокой также вследствие обширного представления и обсуждения результатов на научных конференциях, включая международные.

Новизна работы заключается в том, что впервые проведены детальные исследования Ag/CeO_2 и $\text{Ag-CeO}_2/\text{SiO}_2$ катализаторов, приготовленных различными методами с комплексным физико-химическим охарактеризованием и проведением различных каталитических реакций, включая селективное и полное окисление, а также процессы сжигания сажи.

4. Значимость для науки и практики полученных автором результатов.

Полученные в диссертационной работе результаты имеют большую фундаментальную значимость для окислительного гетерогенного катализа и физической химии. В представленной диссертационной работе были развиты представления о специфике химических взаимодействий между компонентами на поверхности катализаторов, образовании новых каталитических центров и управления активностью катализаторов на основе оксида церия. Результаты работы могут быть использованы в дальнейшем для создания катализаторов селективного окисления этанола, низкотемпературного окисления СО и горения сажи, что имеет большое значение для эффективной очистки газовых и твердых выбросов двигателей внутреннего сгорания.

5. Конкретные рекомендации по использованию результатов и выводов диссертации.

Результаты и выводы диссертации являются детальными и конкретными. Для каждого типа катализатора были приведены конкретные экспериментальные данные, определены структуры и проведена четкая их идентификация. В диссертации также содержится детальная информация по физико-химическим и каталитическим характеристикам Ag/CeO_2 катализаторов, исследованным в литературе. Приведенные в диссертации как литературные, так и оригинальные данные могут быть использованы для дальнейших исследований.

6. Оценка содержания диссертации, ее завершенность, достоинства и недостатки.

Диссертационная работа выполнена и оформлена по классическому образцу. Диссертация состоит из Введения, четырех глав, Заключения, списка условных обозначений и сокращений, списка литературы из 248 наименований. Диссертация изложена на 124 страницах, содержит 11 таблиц и 26 рисунков.

Во введении описаны актуальность и степень разработанности темы исследований, сформулированы цели и задачи диссертационной работы, представлены научная новизна, значимость и практическая ценность. Также подробно изложена методология и применение методов исследования, приведены положения, выносимые на защиту, а также достоверность полученных результатов. Апробация работы проведена на многих международных и всероссийских научных конференциях

В обзоре литературы подробно рассмотрены результаты предыдущих исследований реакций окисления СО и органических соединений и горения сажи на серебросодержащих катализаторах и сделаны заключения о состоянии исследований в этих областях катализа.

В Главах 2-4 представлены методики синтеза катализаторов и методы их морфологического и структурного описания, детально структурированы и подробно описаны экспериментальные данные спектральных, структурных и каталитических исследований, рассмотрены и обсуждены все наблюдаемые состояния компонентов катализаторов и описаны кинетические особенности процессов. В конце каждой главы приведены краткие выводы и в конце диссертации сформулировано Заключение, которое содержит 7 выводов и перспективы дальнейшей разработки темы. Такое построение в описании результатов следует признать удачным. В результате прочтения диссертации по ходу изложения материала для читателя снимаются практически все возможные вопросы, и диссертация дает ответы в рамках поставленных целей и задач.

Таким образом, представленная диссертационная работа является завершенным научным исследованием, в котором получены результаты, имеющее общенаучное значение для реакций окисления на металл-оксидных системах и множество конкретных результатов, которыми могут руководствоваться экспериментаторы в своей дальнейшей работе.

Несмотря на четкое и грамотное изложение диссертационной работы, следует отметить некоторые недостатки работы:

1. Для ясности и удобства работы с текстом диссертации список сокращений и условных обозначений следовало бы привести в начале изложения диссертации, а не в конце.
2. Работа демонстрирует важность влияния слабого и сильного взаимодействия металл-носитель. В целом, с общей точки зрения это, безусловно, правильный подход, но, к сожалению, в работе не сформулированы критерии степени взаимодействия металл-носитель и из

диссертации не следует возможность количественного измерения степени взаимодействия. Указание авторов, что степень взаимодействия зависит от методики синтеза образцов и может быть определена по данным ТПВ-Н2 не представляется ясным и четким критерием. В связи с этим вызывает некоторые сомнения сделанные в диссертации заявления о контролируемости межфазных взаимодействий.

3. В диссертации показывается влияние дефектов носителя на взаимодействие с активным компонентом, используя спектры КР. Однако следует указать, что спектры КР не описаны полностью корректно. Так, интенсивная полоса на 275 см^{-1} связывается с кислородными дефектами флюоритной решетки, однако не ясно, почему в образце Ag/CeO_2 (red-imp) эта полоса интенсивная, в то время как в образце Ag/CeO_2 (co-DP) эта полоса не выражена. Также широкая полоса в этом же образце с частотным сдвигом 950 см^{-1} и обозначенная как D2 (рис. 3.8) никак не может относиться к пероксидам, положение которых надежно установлено ($800\text{--}850\text{ см}^{-1}$). Также вызывают сомнения в использовании интенсивности этой полосы в качестве меры дефектности поверхности катализаторов и доказательством внедрения ионов Ag^{1+} в решетку CeO_2 . Скорее, анализ смещения и уширения полосы F_{2g} мог бы быть использован для этих целей. В этой связи осталось также неясным неиспользование параметра флюоритной решетки изучаемых катализаторов как меры дефектности, поскольку параметр решетки является чувствительной характеристикой дисперсности и концентрации кислородных вакансий CeO_2 .

4. При изложении результатов, полученных методом РФЭС (п. 3.1.3) допущены неточности, связанные с определением Оже-параметра (АП). Так, в табл. 3.2 приведены значения 721.7, 710.8 и 721.4 эВ, которые не вписываются в диапазон возможных величин АП (см. Handbook of X-ray Photoelectron Spectroscopy, PHI, 1992, Minnesota, USA). Судя по первичным спектрам на рис. 3.7, величины АП находятся в интервале 727–725 эВ.

5. При исследовании низкотемпературного окисления CO, описанного в диссертации в главе 3 (п. 3.2.2.) представлены данные изменения конверсии CO от температуры. Из рис. 3.12 (а, б) следует, что кривые конверсии практически совпадают и есть некоторое температурное смещение для кривой конверсии образца Ag/CeO_2 (imp). Эти данные указывают на практически одинаковую активность всех Ag/CeO_2 катализаторов. Расчет скорости в координатах Аррениуса также дает практическое совпадение для катализаторов Ag/CeO_2 (co-DP) и Ag/CeO_2 (red-imp) и некоторое отличие для

катализатора $\text{Ag/CeO}_2(\text{imp})$. Количественные данные этих расчетов приведены в Табл. 3.4 и показывают, что активность катализаторов действительно варьируется в пределах 2-2,5 раза, что не является значимым изменением в катализе, и, скорее, подчеркивает универсальность химического взаимодействия серебра с CeO_2 независимо от метода приготовления. Возможно, что каталитически активные центры присутствуют на поверхности всех катализаторов, а структурные различия, наблюдаемые экспериментально, несущественны для катализа.

6. Несмотря на логичное построение диссертации и ясное изложение, тем не менее, содержатся некоторые методические недочеты. Так, например, в экспериментальной части содержится раздел 2.2.7. «Синхронный термический анализ», в котором изложено описание исследований кислородной емкости (OSC). Данное описание является лишним для диссертации, так как эффекты OSC нужны для исследования переменного состава реакционной среды и в диссертационной работе не применяются. Также непонятными остались причины использования различных составов реакционной среды для исследования массивных Ag/CeO_2 и композитных $\text{Ag/CeO}_2/\text{SiO}_2$ катализаторов в реакции окисления CO. Сравнение катализа в этом случае становится затруднительным.

Отмеченные недостатки мало снижают качество исследования, не влияют на главные теоретические и практические результаты диссертации.

7. Заключение о соответствии диссертации критериям, установленным Положением о порядке присуждения ученых степеней.

Диссертация представляет собой завершенную научно-квалификационную работу, выполненную автором самостоятельно на высоком научно-методическом уровне, в которой на основании выполненных автором исследований решена задача по установлению влияния способа приготовления Ag-CeO_2 на формирование активной поверхности катализаторов, имеющая существенное значение для физической химии.

В диссертации получены новые научные результаты, которые могут быть использованы в практических целях для синтеза экономичных и эффективных катализаторов на основе недорогих материалов. Автореферат и опубликованные работы полностью и точно отражают содержание диссертации.

Степень достоверности результатов работы, сделанных выводов и рекомендаций высокая, поскольку работа выполнена на современном оборудовании с применением ряда информативных физических методов,

результаты которых согласуются между собой. Непосредственно диссертация написана грамотным, лаконичным и профессиональным языком и аккуратно оформлена. Научные положения, выводы и рекомендации, сформулированные в диссертации обоснованы.

Считаю, что содержание диссертационной работы полностью соответствует требованиям п. 9-14 «Положения о присуждении ученых степеней» ВАК РФ, утвержденного постановлением Правительства РФ № 842 от 24 сентября 2013 г. (в редакции от 01 октября 2018 г.), предъявляемым к диссертациям на соискание ученой степени кандидата наук, а ее автор – Грабченко Мария Владимировна – заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.04 – Физическая химия.

Официальный оппонент

Руководитель группы исследования нанесенных
металл-оксидных катализаторов
д.х.н., профессор

Боронин Андрей Иванович

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

Адрес Центра: пр. Академика Лаврентьева 5, Новосибирск, Россия, 630090
e-mail : bic@catalysis.ru

Подпись А.И. Боронина заверяю

Ученый секретарь Института

Ученый секретарь: д.х.н. Козлов Денис Владимирович: +7 (383) 330-87-67,
science@catalysis.ru

Козлов Д. В.



20.01.2020