

### Отзыв официального оппонента

на диссертацию 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», представленную на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.04 – Физическая химия

Развитие отраслей химической промышленности и энергетики тесно связано с прогрессом в области технологии катализаторов. Во всем мире, включая и Россию, непрерывно проводятся фундаментальные и прикладные исследования по разработке эффективных каталитических систем и новых технологий на их основе для обезвреживания токсичных соединений, а также по созданию экологически чистых безотходных процессов, включая, комплексную переработку растительного сырья (биомассы). В связи с этим, диссертационная работа Грабченко М. В., направленная на разработку серебросодержащих катализаторов с контролируемым межфазным взаимодействием между  $\text{Ag}$  и  $\text{CeO}_2$  и исследование влияния данного взаимодействия на каталитическую активность в реакциях селективного и глубокого окисления этанола, сажи и  $\text{CO}$ , несомненно, является **актуальной**, представляющей научный и практический интерес.

**Научная новизна** диссертационного исследования, в первую очередь, заключается в предложенном автором подходе к пониманию и регулированию каталитического поведения серебросодержащих систем в окислительных процессах, основанном на идентификации типа межфазного взаимодействия между  $\text{Ag}$  и  $\text{CeO}_2$  в системах  $\text{Ag}/\text{CeO}_2$  и  $\text{Ag-CeO}_2/\text{SiO}_2$ , определяющегося условиями синтеза катализаторов, и оценке его роли в изменении каталитических свойств  $\text{Ag}$ -содержащих систем. Проведенное автором комплексное сравнительное исследование позволило установить, что сильное взаимодействие в системе  $\text{Ag-CeO}_2$ , реализуемое посредством окислительно-восстановительной реакции между ионами  $\text{Ce(III)}$  и  $\text{Ag(I)}$  на стадии приготовления, приводит к увеличению активности серебросодержащих катализаторов в реакциях селективного окисления этанола в ацетальдегид, окисления  $\text{CO}$  и сажи.

**С практической точки зрения** важным достоинством работы является разработанный в диссертационном исследовании методический подход к синтезу  $\text{Ag}/\text{CeO}_2$  и  $\text{Ag-CeO}_2/\text{SiO}_2$  катализаторов с заданным межфазным взаимодействием, позволяющий целенаправленно влиять на каталитическое поведение  $\text{Ag}$ -содержащих систем в таких экономически и экологически важных процессах как селективное окисление этанола в ацетальдегид, глубокое окисление  $\text{CO}$  и сажи. Вышесказанное обуславливает **практическую значимость** диссертационной работы.

**Структура работы.** Диссертационная работа состоит из введения, четырех глав, заключения, списка условных обозначений и сокращений, списка литературы из 248 наименований. Каждая глава сопровождается заключением. Диссертация изложена на 124 страницах, содержит 11 таблиц и 26 рисунков.

**Во введении** обоснована актуальность и степень разработанности темы диссертационного исследования, перечислены объекты исследования и процессы, сформулированы основная цель и задачи исследования, подробно отражен уровень новизны, теоретическая и практическая значимость полученных результатов.

**Первая глава** посвящена анализу опубликованных литературных данных. Автором проведен обстоятельный и критический анализ текущего состояния проблемы в области исследований роли взаимодействия металл-носитель в катализаторах типа «благородный металл –  $\text{CeO}_2$ /носитель» в изменении каталитических свойств в реакции низкотемпературного окисления  $\text{CO}$ , окисления сажи, окисления летучих органических соединений (ЛОС), а также селективного окисления этанола (биоэтанола). Отражена перспективность и преимущества использования серебра в качестве активного компонента и оксида церия в качестве носителя и модифицирующей добавки в составе нанесенных катализаторов, тем самым, обоснован выбор объектов исследования -  $\text{Ag}/\text{CeO}_2$  и  $\text{Ag}-\text{CeO}_2/\text{SiO}_2$  системы. Рассмотрены особенности межфазного взаимодействия  $\text{Ag}-\text{CeO}_2$  (морфологические и размерные эффекты частиц  $\text{Ag}$  и  $\text{CeO}_2$ , химическое состояние серебра, перенос электронной плотности между серебром и оксидом церием, тип и концентрацией кислородных вакансий в структуре  $\text{CeO}_2$  и т.д.) и факторы определяющие характер этого взаимодействия. На основании анализа литературного обзора можно заключить, что задачи поставленные автором в диссертационной работе действительно являются актуальными и на данный момент являются не решенными.

**Вторая глава** диссертации содержит научно-методическую часть работы. В этой главе содержатся характеристики материалов, прекурсоров и оборудования, описание методик синтеза каталитических систем  $\text{Ag}/\text{CeO}_2$  и  $\text{Ag}-\text{CeO}_2/\text{SiO}_2$ , а также описание физико-химических методов исследования носителей и катализаторов: рентгенофлуоресцентный анализ (РФА), метод низкотемпературной адсорбции азота, рентгенофазовый анализ (РФА), метод просвечивающей электронной микроскопии высокого разрешения (ПЭМ ВР), рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия (РФЭС), спектроскопия комбинационного рассеяния (КР-спектроскопия), синхронный термический анализ, метод температурно-программированного восстановления в водороде (ТПВ  $\text{H}_2$ ). Приводятся условия проведения каталитических исследований изучаемых систем в процессах селективного окисления этанола, глубокого окисления  $\text{CO}$  и сажи. Представленная совокупность методик обеспечивает высокую информативность исследования и **достоверность полученных результатов.**

**Третья глава** диссертации посвящена исследованию влияния метода приготовления (пропитка по влагоемкости, совместное осаждение, пропитка предварительно восстановленного  $\text{CeO}_2$ ) на характер взаимодействия компонентов в системах  $\text{Ag}/\text{CeO}_2$  и их каталитическое поведение в селективном окислении этанола, глубоком окислении  $\text{CO}$  и сажи. Сравнение результатов физико-химических и каталитических исследований позволило установить, что катализаторы, характеризующиеся сильным межфазным взаимодействием между



Ag и CeO<sub>2</sub>, обладают наилучшими каталитическими свойствами во всех изучаемых процессах. Данный тип взаимодействия реализуется посредством окислительно-восстановительной реакции между катионами Ce(III) и Ag(I) на стадии приготовления катализатора, и приводит к эпитаксиальному росту частиц серебра на поверхности CeO<sub>2</sub> и увеличению концентрации кислородных вакансий, и как следствие, к увеличению каталитической активности. Обнаруженная автором зависимость каталитической активности систем Ag/CeO<sub>2</sub> от силы межфазного взаимодействия между компонентами системы, которую можно регулировать на стадии приготовления катализаторов, а соответственно, прогнозировать каталитическое поведение систем Ag/CeO<sub>2</sub> является мощным инструментом на пути повышения эффективности Ag-содержащих катализаторов в окислительных процессах.

**В первой части четвертой главы** диссертации приводятся результаты исследования влияния модифицирующей добавки CeO<sub>2</sub> на физико-химические и каталитические свойства систем Ag/SiO<sub>2</sub> в реакции дегидрирования (в анаэробных и аэробных условиях) этанола в ацетальдегид. Было продемонстрировано, что каталитическая активность систем Ag/SiO<sub>2</sub> может быть существенно увеличена путем модифицирования мезопористого силикагеля оксидом церия за счет формирования межфазной границы Ag-CeO<sub>2</sub>, обеспечивающей реализацию кооперативного действия основного центра CeO<sub>2</sub> и кислотного центра на поверхности частиц серебра, необходимого для более лёгкого отрыва молекулы водорода от спирта. Логичным продолжением исследования, изложенного в первой части четвертой главы, явилось изучение влияния условий синтеза на характер взаимодействия между Ag и CeO<sub>2</sub> в системах Ag-CeO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub>, и оценка роли этого взаимодействия в изменении каталитических свойств систем Ag-CeO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub> в реакциях окислительного дегидрирования этанола и глубокого окисления CO. Результаты этих исследований подробно рассмотрены **во второй части четвертой главы**. Также как и в случае систем Ag/CeO<sub>2</sub>, наилучшими каталитическими свойствами обладают материалы Ag-CeO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub>, характеризующиеся сильным межфазным взаимодействием между Ag и CeO<sub>2</sub>, которое в данном случае реализуется путем селективного осаждения серебра при пропитке в результате окислительно-восстановительной реакции между ионами Ce(III), находящимися на поверхности предварительно восстановленных наночастиц оксида церия, с ионами Ag(I), присутствующими в пропиточном растворе, способствуя, тем самым, образованию металлических наночастиц Ag на поверхности частиц CeO<sub>2</sub> или на границе раздела фаз CeO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub>, что обеспечивает, в конечном счете, реализацию кооперативного эффекта между Ag и CeO<sub>2</sub>, и увеличение каталитической активности.

Согласование результатов проведенных автором исследований подтверждает ключевую роль межфазного взаимодействия между Ag и CeO<sub>2</sub> в системах Ag/CeO<sub>2</sub> и Ag-CeO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub> в проявлении того или иного каталитического поведения, а возможность регулирования силы данного взаимодействия на стадии приготовления катализаторов открывает возможность создания катализаторов с заданными свойствами. Таким образом, поставленные в работе цель и задачи

успешно решены. **Достоверность и обоснованность научных положений и выводов работы** следует из согласованности основных результатов, полученных с использованием широкого набора современных физико-химических методов исследования, квалифицированного анализа литературных данных и собственных экспериментальных результатов. Следует также отдельно отметить, **обоснованность** сделанных автором **рекомендаций** по дальнейшему развитию темы диссертационного исследования (стабилизация отдельных атомов (single atom) благородного металла, посредством управления межфазным взаимодействием; исследование эффектов электронного взаимодействия металл-носитель и т.д.) и использованию полученных результатов для создания катализаторов процессов селективного окисления этанола (биоэтанола), низкотемпературного окисления CO и сгорания сажи. По материалам диссертационной работы опубликовано 20 работ, из них 4 статьи в журналах, включенных в Перечень рецензируемых научных изданий (в том числе 3 статьи в зарубежных журналах, индексируемых Web of Science, и 1 статья в российском научном журнале, переводная версия которого индексируется Scopus), 16 публикаций в сборниках материалов зарубежных симпозиумов, международных и всероссийских научных и научно-практических конференций. Автореферат и публикации в полной мере отражают содержание диссертации.

Отмечая в целом высокий уровень работы, следует сделать следующие **замечания**:

1. Во введении и литературном обзоре автор неоднократно говорит о том, что понимание и контроль межфазного взаимодействия между Ag и CeO<sub>2</sub> позволит получать каталитические системы, характеризующиеся высокой активностью и стабильностью, при этом, автор ограничивается оценкой только активности полученных катализаторов, за исключением окисления CO на Ag/CeO<sub>2</sub>, и то только 2 цикла (при этом, нет никакого объяснения почему во втором цикле скорость реакции увеличивается, а энергия активации уменьшается). В тоже время, стабильность катализаторов играет не меньшую роль, а иногда и большую, чем их активность. Особенно было бы интересно посмотреть на стабильность исследуемых каталитических систем в высокотемпературном окислении сажи.

2. Во введение автор упоминает, что «Несмотря на уникальные физико-химические свойства, часто невозможно использовать кристаллический CeO<sub>2</sub> как самостоятельный катализатор ввиду его термического спекания в ходе протекания процесса, дезактивации окислительно-восстановительной пары, снижения OSC, что в результате приводит к уменьшению каталитической активности. Даже небольшое спекание образца оказывает большое влияние на размеры кристаллитов и наличие кислородных вакансий в структуре CeO<sub>2</sub>, что значительно снижает каталитическую активность. Авторами [115, 116] показано, что наличие ионов металла в решетке CeO<sub>2</sub> позволяет снизить эффекты спекания и потери каталитической активности при значительном увеличении OSC». В силу таких особенностей оксида церия автору следовало бы оценить, что же происходит с разработанными катализаторами после их использования в каталитических процессах, как изменяется межфазное взаимодействие между Ag и CeO<sub>2</sub>,



химическое состояние серебра и оксида церия, количество кислородных вакансий и т.д.

3. Литературный обзор, по большей части, направлен на выявление особенностей взаимодействия между Ag и CeO<sub>2</sub> в зависимости от разных факторов и оценки влияния этого взаимодействия на каталитические свойства в реакциях окисления CO, сажи и ЛОС, за исключением, окисления этанола. В разделе 1.1.3, в основном, приводится анализ каталитических систем, в состав которых не входит ни серебро, ни оксид церия. В чем причина изменения характера изложения материала? В литературе отсутствуют исследования, посвященные окислению этанола на Ag/CeO<sub>2</sub> и Ag-CeO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub>?

4. В своем исследовании автор позиционирует системы Ag/CeO<sub>2</sub> как эффективные катализаторы окисления сажи, в тоже время, не рассматривает возможность закоксования этих систем в процессах окисления CO и этанола.

5. В диссертации отсутствует какое-либо обоснование, касающееся выбранного содержания серебра и оксида церия в исследуемых катализаторах и методики предобработки образцов перед каталитическими исследованиями. Более того, почему в случае Ag-CeO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub> (imp) содержание CeO<sub>2</sub> 5 масс. %, а в случае Ag-CeO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub> (red-imp) 10 масс. %? Учитывалось ли это различие при интерпретации результатов физико-химических и каталитических исследований? Также отсутствует информация, поясняющая, например, разницу в методике проведения окисления CO на Ag/CeO<sub>2</sub> и Ag-CeO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub>. Почему автор ограничился оценкой скорости реакции и энергии активации только для Ag/CeO<sub>2</sub> катализаторов? Сравнивая полученные значения с литературными данными (что тоже важно), а не со значениями этих величин для Ag-CeO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub>.

6. Стр. 96 «Это говорит о том, что при окислении этанола на Ag/CeO<sub>2</sub> катализаторах, реакция идет преимущественно в направлении глубокого окисления спирта (при T > 130 °C), в то время как для катализаторов на основе SiO<sub>2</sub> и CeO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub> в данном процессе характерна большая селективность при высоких температурах, что обеспечивает высокий выход ацетальдегида», почему, какие центры ответственны за такое каталитическое поведение?

7. Некорректные выражения:

Стр. 13 «наиболее подходящими являются носители на основе оксидов переходных металлов: SiO<sub>2</sub>, CeO<sub>2</sub>, MnO<sub>x</sub>, TiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, ZrO<sub>2</sub>, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, TiO<sub>2</sub> и др.», алюминий и кремний не являются переходными металлами;

Стр. 48 «Усиление взаимодействия металл-носитель приводит к увеличению каталитической активности материалов в окислении вышеперечисленных органических соединений.» Из вышеперечисленных (CO, сажа и этанол) только этанол относится к органическим соединениям;

Стр. 72 «Подводя итог, можно сказать, что все эти результаты свидетельствуют о включении серебра в структуру церия», вероятнее всего, автор имел в виду в структуру оксида церия.

Приведенные выше замечания не затрагивают принципиальных моментов работы и не влияют на ее общую положительную оценку. Поставленная цель

достигнута, а задачи исследования – выполнены. Полученные автором результаты о характере взаимодействия металл-носитель в катализаторах типа «благородный металл –  $\text{CeO}_2/\text{носитель}$ », его роли в каталитических превращения и способах управления этим взаимодействием, а соответственно, и каталитическими свойствами этих систем, можно рассматривать как существенный вклад в теорию и практику гетерогенного катализа на нанесенных металлических катализаторах. Представленная диссертационная работа «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, СО и сажи» является завершенной научно-квалификационной работой, которая по своей актуальности, научной новизне, объему и практической значимости результатов соответствует требованиям пп. 9–11, 13, 14, Положения о присуждении ученых степеней (утвержденного постановлением Правительства РФ от 24.09.2013 г. № 842 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:

старший научный сотрудник Исследовательской школы химических и биомедицинских технологий ФГАОУВО «Национальный исследовательский Томский политехнический университет», кандидат химических наук по специальности 02.00.04 – Физическая химия

  
Колобова Екатерина Николаевна

Сведения об организации:


федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Национальный исследовательский Томский политехнический университет»

Почтовый адрес: 634050, г. Томск, пр. Ленина, 30;

тел.: +7 (3822) 70-17-79; e-mail: rector@tpu.ru; сайт: <http://www.tpu.ru>;

Подпись Колобовой Е. Н. заверяю:

Ученый секретарь Ученого совета НИ ТПУ

  
Ананьева Ольга Афанасьевна  
«20» января 2020 г.

