

## О Т З Ы В

на автореферат диссертации Дутова Валерия Владимировича «Закономерности формирования активной поверхности Ag/SiO<sub>2</sub> катализаторов для низкотемпературного окисления СО и этанола» на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.04 – физическая химия

Диссертация Дутова Валерия Владимировича посвящена исследованию закономерностей формирования активных центров в Ag/SiO<sub>2</sub> катализаторах процессов низкотемпературного окисления (НТО) СО и селективного окислительного превращения этанола в ацетальдегид. Разработка активных и селективных катализаторов для этих процессов, не содержащих благородных металлов и работающих в мягких условиях, без сомнений является актуальной задачей. В работе получены данные по оптимальным условиям всех стадий получения Ag/SiO<sub>2</sub> и модифицированных оксидом марганца (со структурой криptomелана (OMS-2)) эффективных катализаторов с формированием в них активных серебросодержащих центров для НТО СО и этанола. Автором установлено, что основным фактором, определяющим каталитические свойства Ag/SiO<sub>2</sub> систем окисления СО, является соотношение между количеством ОН-групп носителя и содержанием серебра в катализаторе. При значениях этого соотношения 0,89-1,77 в катализаторе формируются дефектные серебросодержащие наночастицы, способные адсорбировать кислород с высокой реакционной способностью в отношении СО, обеспечивая его конверсию на уровне 80-98 % при 50 °С. В процессе селективного окисления этанола активность Ag/SiO<sub>2</sub> катализаторов практически не зависит от концентрации ОН-групп носителя, реакция протекает на межфазной границе SiO<sub>2</sub>-серебросодержащие наночастицы. Модифицирование Ag/SiO<sub>2</sub> оксидом марганца со структурой OMS-2 приводит к увеличению активности катализаторов, более активными являются катализаторы, в которых образуются дефектные частицы OMS-2 при частичном замещении ионов калия на серебро. Полученные в диссертационной работе результаты несомненно представляют как научный интерес, так и практический интерес.

При ознакомлении с авторефератом диссертации возникает ряд вопросов и замечаний:

1. Почему в отношении структур образующихся наночастиц серебра в Ag/SiO<sub>2</sub> на основании данных ПЭМ ВР, (рис.6), автором используются термины - частицы с монодоменной структурой и дефектные частицы, состоящие из нескольких кристаллических доменов (стр.12, перед рис.6 – стр.13, первый

- абзац), а не используются термины - частицы с монокристаллической и поликристаллической структурой?
2. На стр.12 приведены значения областей когерентного рассеяния (ОКР), 7,0 и 11,3 нм, для  $\text{Ag}_2\text{O}$ , рассчитанные по уравнению Шеррера-Селякова. С какой точностью рассчитываются размеры ОКР по этому уравнению?
  3. На стр.17 приведены близкие значения для удельной скорости окисления этанола в присутствии двух образцов  $5\text{Ag}/\text{SiO}_2\text{-550-SG-1}$  и  $5\text{Ag}/\text{SiO}_2\text{-900-SG-1}$ ,  $7,7 \cdot 10^{-5}$  и  $7,3 \cdot 10^{-5}$  моль/ $(\text{м}^2 \cdot \text{ч})$ , значение какой удельной поверхности использовалось в расчете: образца или активного компонента?
  4. Не приведена информация по фазовому составу модифицированных оксидом марганца катализаторов, что затрудняет понимание приведенного материала. На основании каких данных утверждается, что в соосажденных образцах происходит частичное замещение ионов калия на серебро именно в структуре OMS-2 (стр.18, 20)?
  5. Из данных табл.2, стр.19, видно, что значения по содержанию Ag в модифицированных катализаторах отличаются от расчетных значений (5 %), стр.7. Чем это объясняется?

Сделанные замечания не снижают научную и практическую значимость работы. Результаты диссертационной работы Дутова В.В. получены с применением современных физико-химических методов, являются достоверными, выводы обоснованными. Материалы исследования опубликованы в 14 работах, включающие 4 статьи в рецензируемых журналах, рекомендованных перечнем ВАК, 1 патент и 9 материалов международных и российских конференций.

Диссертационная работа Дутова Валерия Владимировича «Закономерности формирования активной поверхности  $\text{Ag}/\text{SiO}_2$  катализаторов для низкотемпературного окисления СО и этанола» по объему, содержанию, научной и прикладной значимости отвечает критериям, предъявляемым к кандидатским диссертациям (пункт 9 Положения «О порядке присуждения ученых степеней», утверждено Постановлением правительства РФ № 842 от 24.09.2013 г.), а ее автор, Дутов Валерий Владимирович, заслуживает присуждения искомой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.04 – физическая химия.

Заведующий лабораторией каталитических превращений  
малых молекул, заместитель директора по науке  
Института химии и химической технологии Сибирского отделения

Российской академии наук - обособленного подразделения  
Федерального государственного бюджетного научного учреждения  
«Федеральный исследовательский центр «Красноярский научный  
центр Сибирского отделения Российской академии наук» (ИХХТ СО РАН)  
доктор химических наук (02.00.15 – химическая кинетика и катализ),  
профессор,  Аншиц Александр Георгиевич

Старший научный сотрудник ИХХТ СО РАН, лаборатория каталитических превращений  
кандидат химических наук, малых молекул  
(02.00.04 - физическая химия)  Кирик Надежда Павловна

660036, г. Красноярск, Академгородок, 50, стр.24,  
телефоны: (391)2051950, (391)2051943,  
e-mail: chem@icct.ru, anshits@icct.ru  
<http://www.icct.ru>

Дата: 20.03.2017 г.

Подписи д.х.н., профессора А.Г. Аншица  
и к.х.н. Н.П.Кирик заверяю:

Ученый секретарь ИХХТ СО РАН,  
кандидат химических наук



Е.А.Шор