

ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ
БЮДЖЕТНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ НАУКИ

**ИНСТИТУТ КАТАЛИЗА
им. Г.К. Борескова**

**Сибирского отделения
Российской академии наук**

(ИК СО РАН)

Россия, 630090, г. Новосибирск
просп. Академика Лаврентьева, д.5
Телефон: (383) 330-82-69; 330-87-67
Телефакс: (383) 330-80-56; 330-77-54

E-mail: VIC@catalysis.ru

<http://catalysis.ru>

ОКПО 03533913

ИНН 5408100177, КПП 540801001

9.09.2016 г. № 15324/1-9317/755

На № _____ от _____

Уважаемый Валерий Васильевич!

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт катализа им. Г.К. Борескова Сибирского отделения Российской академии науки направляет Вам отзыв Ведущей организации на диссертационную работу Колобовой Екатерины Николаевны на тему «Формирование активных центров золотых и серебряных катализаторов низкотемпературного окисления СО и жидкофазного окисления 1-октанола», представленной на соискание учёной степени кандидата химических наук по специальности 02.00.04 – физическая химия, химические науки.

Приложение: отзыв (2 экз.) — 6 л.

Директор Института, чл.-корр. РАН

исп: Ведягин А.А.
тел: +7 383 3269660
e-mail: vedyagin@catalysis.ru

В.И. Бухтияров

УТВЕРЖДАЮ

Директор Федерального государственного
бюджетного учреждения науки
Института катализа им. Г.К. Борескова
Сибирского отделения
Российской академии наук
член-корреспондент РАН, д.х.н.



В.И. Бухтияров
» сентября 2016 г.

ОТЗЫВ

ведущей организации Института катализа СО РАН
на диссертационную работу Колобовой Екатерины Николаевны
«Формирование активных центров золотых и серебряных катализаторов
низкотемпературного окисления СО и жидкофазного окисления 1-октанола»,
представленную на учёной степени кандидата химических наук
по специальности 02.00.04 – физическая химия

Актуальность работы

В последнее время гетерогенные каталитические системы на основе серебра и золота привлекают особое внимание благодаря их эффективности в решении современных проблем экологии и рационального природопользования. Уникальность катализаторов на основе наночастиц золота заключается, прежде всего, в их высокой активности в реакции окисления СО при температуре ниже температуры окружающей среды. Также известны удачные примеры их использования для очистки водорода в топливных элементах, в тонком органическом синтезе, электрокатализе и т.д. Не менее важными являются каталитические системы на основе серебра, зарекомендовавшие себя в таких процессах, как эпексидирование этилена, синтез формальдегида, обезвреживание NO_x , селективное окисление аммиака, окисление СО, полное и парциальное окисление углеводородов и спиртов.

С другой стороны, все большую популярность набирают исследования и разработки в области получения топлива и ценных органических соединений путем переработки возобновляемых ресурсов биологического происхождения. При этом возникает задача селективного окисления побочных продуктов (жирные спирты и др.) в карбонильные и карбоксильные соединения. В качестве перспективных каталитических систем для данного процесса рассматриваются золотосодержащие катализаторы. Однако практическое использование этих систем затруднено наличием так называемого размерного эффекта – высокой активностью обладают только частицы золота размером менее 2-5 нм. Другая проблема заключается в быстрой дезактивации катализаторов в процессе эксплуатации и при хранении.

В связи с вышесказанным, актуальность диссертационной работы Колобовой Е.Н., в которой серебро- и золотосодержащие катализаторы исследованы в модельных реакциях низкотемпературного окисления СО и жидкофазного окисления 1-октанола, не вызывает сомнений. Диссертационная работа направлена на изучение взаимосвязи структурных, электронных и каталитических свойств систем на основе золота и серебра, нанесенных на цеолит, а также немодифицированный и модифицированный оксид титана. Особое внимание Колобовой Е.Н. уделено влиянию таких факторов, как условия синтеза катализаторов, характер взаимодействия частиц активного компонента с носителем, природа носителя, атмосфера предварительной обработки и др. Следует отметить, что подобные комплексные подходы к исследованию этих систем практически отсутствуют в научной литературе.

Структура работы и основные результаты

Диссертационная работа Колобовой Е.Н. представлена на 142 страницах, содержит 12 таблиц, 28 рисунков и 331 наименование цитируемой литературы. Во введении приведено обоснование выбора исследуемых каталитических систем и модельных реакций, а также актуальности постановки работы в целом. Помимо этого, во введении представлены цель и задачи исследования, описан уровень новизны работы, практическая значимость результатов и личный вклад автора.

Первая глава диссертации посвящена обзору литературы и состоит из двух частей. В обзоре подробно описаны нанесенные золото- и серебросодержащие катализаторы, затронуты вопросы их приготовления. Особое внимание уделено мировой практике исследования этих систем в реакциях окисления монооксида углерода и жидкофазного окисления спиртов. Представлен анализ зависимости активности катализаторов в рассматриваемых реакциях от таких факторов, как размер частиц активного компонента (размерный эффект), природа носителя, сила взаимодействия металл-носитель, реакционные условия (температура, влажность). Также в главе описаны принятые в литературе представления о составе и строении активных центров катализаторов.

Во второй главе, состоящей из трех разделов, приведено описание методик приготовления катализаторов и подготовки носителя, описаны физико-химические методы исследования катализаторов, а также экспериментальные установки и методики определения каталитической активности в низкотемпературном окислении СО и жидкофазном окислении n-октанола.

Третья глава посвящена изучению структурных, электронных и каталитических свойств нанесенных серебросодержащих катализаторов. Отдельно рассмотрены системы на основе цеолитов и модифицированного оксида титана. Автором проведено сопоставление результатов физико-химических и каталитических измерений и показано, что активными центрами Ag-цеолитных катализаторов в низкотемпературном окислении СО являются ионы Ag^+ , а также заряженные кластеры $Ag_n^{\delta+}$, сильно взаимодействующие с носителем. Эффективная стабилизация состояний Ag^+ была достигнута посредством подбора оптимальной атмосферы предварительной обработки и химического состава цеолита. Для данных систем также характерно наличие размерного эффекта - размер кластеров в активных катализаторах не должен превышать 2 нм. Во втором разделе главы автор демонстрирует, что основной причиной изменения каталитического поведения $Ag/M_xO_y/TiO_2$ образцов под воздействием окислительно-восстановительных обработок

также является изменение электронного состояния серебра. В данном случае эффективная стабилизация состояний Ag^+ достигается за счет введения в систему модифицирующей добавки оксидов переходных металлов, при этом наилучшее стабилизирующее действие реализуется при введении оксида церия.

В четвертой главе представлены результаты исследования структурных, электронных и каталитических свойств нанесенных золотосодержащих катализаторов. Автором сопоставлены данные каталитических и физико-химических исследований и сделан вывод, что в активность образцов коррелирует с содержанием однозарядных ионов золота. Показано, что образцы с высоким содержанием трехвалентных ионов малоактивны в низкотемпературной области. Металлическая фаза присутствует во всех образцах, однако корреляция ее концентрации с каталитической активностью не обнаружена.

В заключении автором обобщены и сопоставлены все основные результаты, полученные для серебро- и золотосодержащих катализаторов. Обозначены схожие зависимости активности в реакциях низкотемпературного окисления CO и жидкофазного окисления 1-октанола от состояния активного компонента.

Практическая значимость

Среди материалов диссертационной работы следует выделить следующие результаты, представляющие наибольший практический интерес:

1. Разработаны новые каталитические системы на основе $\text{Au}/\text{La}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$ и $\text{Ag}/\text{ZSM-5}$ и показана их эффективность в процессе низкотемпературного окисления CO. Данный процесс имеет большое промышленное и экологическое значение.
2. Разработаны новые каталитические системы на основе $\text{Ag}(\text{Au})/\text{M}_x\text{O}_y/\text{TiO}_2$, перспективные в жидкофазном окислении спиртов. Высокая актуальность данных процессов связана с востребованностью переработки продуктов конверсии биомассы.
3. Получены данные о природе активных центров серебра и золота в окислительных процессах, об условиях их формирования и стабилизации. Результаты работы позволят создать высокоэффективные каталитические системы с заданными свойствами для различных процессов органического синтеза.

Замечания к работе

Несмотря на высокий уровень проведенных исследований, к работе имеется ряд вопросов и технических замечаний:

1. В списке цитируемой литературы имеются повторы. В частности, ссылка 300 дублирует ссылку 228, ссылка 298 идентична ссылке 28, а ссылка 295 повторяет ссылку 231. Таким образом, общее количество цитируемой литературы составляет 328, а не 331.
2. На стр. 96 представлены две схемы образования эфира в следующей последовательности: Схема 2 – Образование эфира через полуацеталь; Схема 1 – Образование эфира через стадию образования кислоты. Аналогичные схемы с указанием катализатора также приведены на стр. 31, но в обратной последовательности и с отличающимся названием. Если автор считает данные схемы идентичными, то следовало

бы просто сослаться на ранее описанные схемы. Если же схемы принципиально различны, то следовало бы присвоить им другие порядковые номера.

3. Следует отметить наличие опечаток и ошибок форматирования. Так, например, в работе имеется два рисунка под номером 20 и отсутствует рисунок 21. Вероятно, автором допущена опечатка на стр. 82. Подпись к рисунку 3 съехала со стр. 55 на начало стр. 56.

4. В литературном обзоре (глава 1) отсутствует единообразие в оформлении цитируемых работ. Часть фамилий цитируемых иностранных ученых приводится на английском языке, часть на русском. Также отсутствует заключение к первой главе, что несколько затрудняет восприятие постановки работы, цели и задач исследования.

5. В разделе «1.2.1. Низкотемпературное окисление СО на нанесенных серебросодержащих катализаторах» литературного обзора при описании цеолитсодержащих катализаторов автор анализирует каталитическое поведение систем Pd-Fe-O_x/NaZSM-5 и Pd-Ce/ZSM-5, не имеющих отношение к теме работы (стр. 39). В то же время, в литературном обзоре не приводится сопоставление серебряных и золотых катализаторов с другими каталитическими системами, активными в исследуемых процессах. Какое место занимают исследованные системы среди других, известных в литературе?

6. На стр. 4 автор приводит список принятых сокращений и обозначений. Список не является полным. Так, например, в него не включены сокращения ВМО и НВО, используемые в тексте диссертации.

7. Влияние паров воды на активность катализаторов в окислении СО обсуждается автором в литературном обзоре, но не рассматривается при тестировании синтезированных образцов. Были ли проведены эксперименты в присутствии паров воды? Как при этом менялась каталитическая активность?

8. В экспериментальной части работы отсутствует описание методики исследования стабильности катализаторов. При обсуждении результатов сказано, что образцы подвергали 4 циклам, а продолжительность цикла составляла 10 часов. Какие реакционные условия при этом были использованы? С какой скоростью повышали температуру реактора?

9. В третьей главе на стр. 54 автор заключает, что оптимальной температурой прокаливания свежеприготовленных образцов является 150 °С. Далее, в этой же главе, автор пишет, что температура прокаливания 300 °С является оптимальной, поскольку обеспечивает полное разложение предшественника. Остается вопрос, какая же температура необходима? Означает ли написанное, что в первых экспериментах были испытаны катализаторы с неразложившимся предшественником?

10. При описании рисунка 3 автор делает вывод, что оптимальной концентрацией является 7 масс.% серебра, хотя, судя по экспериментальным кривым, образцы 5%Ag/ZSM-5 (50) и 7%Ag/ZSM-5 (50) совпадают по активности в пределах погрешности эксперимента. На

чем основан данный выбор? Помимо этого, при обсуждении не высказано предположений полного отсутствия активности у образца 1%Ag/ZSM-5 (50).

11. В главе 4 на стр. 93 при описании активности золотосодержащих катализаторов не указано, что представляли собой свежеприготовленные образцы. При какой температуре было проведено разложение предшественника?

12. Общеизвестной проблемой при изучении катализаторов типа M/TiO₂ является явление дифференциальной подзарядки поверхности в ходе записи РФЭ спектров. Из текста диссертации не ясно, каким образом контролировалось наличие/отсутствие этого эффекта. Было бы правильно привести спектры района Ti2p, измеренные одновременно со спектрами Ag3d и Au4f. Кроме того отсутствует информация о том, какая линия использовалась в качестве внутреннего стандарта для определения энергий связи спектров Ag3d и Au4f.

13. На стр. 85 текста диссертации присутствует предположение о том, что при съёмке Ag катализаторов может происходить частичное восстановление ионных форм серебра под действием рентгеновского излучения. Однако такого плана рассуждения отсутствуют при описании РФЭС данных, полученных для золотых катализаторов, тогда как ионные формы золота также должны подвергаться восстановлению под действием рентгеновского излучения, т.е. в ходе записи РФЭС спектров. Таким образом, не понятно на сколько корректны рассуждения, связывающие электронные состояния Au на поверхности катализаторов с их каталитическими свойствами. Контролировался ли этот вопрос при записи РФЭ спектров Au4f для золотых катализаторов? Если контролировался, то каким образом?

Отметим, что сделанные замечания носят преимущественно рекомендательный характер и не влияют на основные результаты и выводы диссертации.

Рекомендации по использованию результатов диссертации

Ведущая организация рекомендует использование полученных в диссертации Колобовой Е.Н. результатов в дальнейших научных работах, связанных с разработкой высокоактивных катализаторов нейтрализации отходящих газов автотранспорта и промышленных предприятий, а также в работах касающихся переработки продуктов конверсии биомассы. Результаты работы Колобовой Е.Н. могут быть использованы в следующих научных учреждениях: Институт проблем переработки углеводов СО РАН (г. Омск), Институт химии нефти СО РАН (г. Томск), Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева РАН, а также в лекционных курсах вузов химической и экологической направленности.

Заключение

Диссертационная работа Е.Н. Колобовой в целом представляет собой законченное научное исследование. Результаты, выполненные в рамках диссертационного исследования, соответствуют поставленным задачам.

Автором проведено детальное исследование процессов формирования и стабилизации различных состояний серебра и золота в модельных нанесенных катализаторах при

варьировании природы носителя. Полученные результаты сопоставлены с каталитической активностью систем в реакциях низкотемпературного окисления СО и жидкофазного окисления 1-октанола. Успешно решена задача определения природы активных центров серебра и золота в данных реакциях. Предложены способы стабилизации активных состояний серебра и золота на поверхности носителей различной природы.

Достоверность результатов обеспечена использованием современных физико-химических методов исследования. Диссертация и автореферат написана строгим научно-техническим языком. Содержание автореферата и публикаций полностью соответствуют содержанию диссертации.

Представленная диссертационная работа отвечает всем требованиям ВАК, включая п. 9 «Положения о порядке присуждения ученых степеней» (постановление Правительства Российской Федерации № 842 от 24.09.2013, в редакции от 21.04.2016 г.), предъявляемым к диссертациям на соискание ученой степени кандидата химических наук, а ее автор - Колобова Екатерина Николаевна заслуживает присуждения учёной степени кандидата химических наук по специальности 02.00.04 - физическая химия.

Диссертационная работа обсуждена и одобрена на совместном семинаре отдела гетерогенного катализа и отдела материаловедения и функциональных материалов Института катализа СО РАН, который состоялся 31 мая 2016 года под председательством заведующего лабораторией каталитических процессов в топливных элементах д.х.н. В.А. Собянина с участием 11 докторов и 29 кандидатов наук (протокол № 1 от 31 мая 2016 года).

Ведущий научный сотрудник,
руководитель группы фотокатализа
д.х.н., профессор РАН
Козлов Денис Владимирович
Федеральное государственное бюджетное учреждение науки
Институт катализа им. Г.К. Борескова
Сибирского отделения Российской академии наук
630090, г. Новосибирск, пр-т Лаврентьева, 5
E-mail: kdv@catalysis.ru, тел.: +7 383 326-95-81

9 сентября 2016 г.



[Handwritten signature]
Д.В. Козлов