

«УТВЕРЖДАЮ»

Проректор по научной работе

Российского университета дружбы народов

проф. Н.С. Кирабаев



« 13 » января 2015 г.

ОТЗЫВ ведущей организации

на диссертацию Савельевой Анны Сергеевны

«Структура и каталитические свойства двухкомпонентных Ag-Fe катализаторов, нанесенных на кремнийсодержащие носители»,

представленной на соискание ученой степени кандидата химических наук
(специальность 02.00.04 – физическая химия)

Диссертация продолжает тематику работ сотрудников и аспирантов кафедры физической и коллоидной химии Томского государственного университета в области катализа на серебросодержащих материалах. Она посвящена *актуальной проблеме* регулирования свойств серебросодержащих нанесенных катализаторов на примере окисления этанола путем изменения природы носителя, состава и способа введения серебра. Поиск новых каталитических систем с детальным анализом свойств поверхности представляется *важным и актуальным*. Такими объектами стали Ag-Fe-катализаторы с керамическим носителем в виде нитрида кремния Si_3N_4 и с аморфным оксидом кремния (силикагелем).

В диссертационной работе были приготовлены и исследованы десять катализаторов – 5 образцов с традиционным SiO_2 -носителем и 5 образцов с Si_3N_4 , полученным методом самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС) из ферросилиция FeSi_2 , который и является источником остаточного железа. Это совершенно разные носители – гидрофильной SiO_2 с высокой удельной поверхностью ($300 \text{ м}^2/\text{г}$) и гидрофобный теплопроводный Si_3N_4 (керамика, $2\text{-}4 \text{ м}^2/\text{г}$), поэтому сопоставление активности нанесенного серебра и преимущества нитрида кремния весьма ценны для разработки промышленных катализаторов.

Практическая ценность результатов состоит в приготовлении Ag-Fe-нанесенных катализаторов с разными Si-содержащими носителями, активных в образовании ацетальдегида из этанола как в присутствии, так и в отсутствии

кислорода. Можно еще отметить следующие важные в прикладном отношении результатами работы. Введение ZrO_2 в состав Si_3N_4 существенно повышает конверсию этанола без снижения высокой селективности по альдегиду, а нанесение серебра на Si_3N_4 -носители с использованием органической соли (трифторацетат серебра в толуоле) повышает устойчивость катализатора к дезактивации.

Научна новизна диссертации не вызывает сомнений. Автор анализирует связь морфологии, элементного состава, фазового состава с активностью и селективностью рассмотренных моно- и бикомпонентных катализаторов. На Ag-Fe/ SiO_2 ацетальдегид образуется со 100% селективностью при пониженных температурах. «Кооперативный эффект» серебра и железа, рассматривающийся в литературе для систем «благородный металл–оксид», автор связывает с влиянием оксида железа на состояние серебра, а именно, на размер частиц, их распределение по поверхности, прочность связи с носителем, устойчивость к дезактивации и т.д. . Формирование в условиях катализа активной фазы феррита серебра на образцах Ag-Fe/ SiO_2 было проверено исследованием активности индивидуального монофазного $AgFeO_2$ в селективном образовании ацетальдегида из этанола.

Структура диссертации. Работа компактна по своему объему – менее 100 страниц, включая список литературы и иллюстративный материал. В литературном обзоре (25 стр., 97 наименований) автор кратко приводит сведения о катализаторах и механизмах превращения этанола, преимуществах бикомпонентных систем, свойствах феррита серебра. В главе 2 (7 стр.) описываются методики приготовления образцов и физико-химические методы исследования – рентгенофазовый анализ (РФА), определение удельной поверхности, температурно-программированное окисление/восстановление (ТПО/ТПВ), просвечивающая электронная микроскопия (ПЭМ), растровая электронная микроскопия (РЭМ), атомно-эмиссионная спектроскопия (АЭС), каталитические опыты в проточных условиях с температурно-программируемом режимом и хроматографическим анализом продуктов реакции. Глава 3 посвящена структуре и свойствам катализаторов Ag-Fe- Si_3N_4 , а глава 4 – свойствам Fe-, Ag-Fe-катализаторов, нанесенных на силикагель, и свойствам феррита серебра $AgFeO_2$.

Работа хорошо оформлена, не содержит опечаток и стилистических ошибок, список литературы соответствует требованиям.

В работе А.С.Савельевой удачно сочетается детализация микроструктуры поверхности по ПЭМ-изображениям высокого разрешения и элементного состава различных участков с анализом реакционной способности предполагаемых центров катализа на основании ТПВ-профилей и их активности в дегидрировании этанола в кислородной и безкислородной средах. Следует отметить высокий уровень диагностики форм железа (раздел 4.2) в моно- и бинарных системах по результатам ТПВ и визуализации нанесенных фаз методами электронной микроскопии.

Вопросы и критические замечания.

- 1) Стр.36. Является ли α - Si_3N_4 (94% α -фазы) образцом сравнения, если в исследуемых образцах преобладает β -фаза Si_3N_4 (85% и 60%)?
- 2) Стабильность активного компонента систем с Si_3N_4 -носителем проверяли в реакции окисления этиленгликоля при 600-700 °С, а исследуемая в работе реакция – окисление этанола. Почему другая реакция? Здесь же имеется еще вопрос по уносу серебра (стр.41 диссертации и с.8, табл.2 автореферата). Сравниваются катализаторы с Si_3N_4 -носителем для прекурсоров AgNO_3 и CF_3COOAg , но количество серебра в них отличается на порядок (0,45% масс. и 4,9%), поэтому такое сравнение образцов не вполне корректно.
- 3) Мало уделено внимания роли ZrO_2 в увеличении активности $\text{Fe-Si}_3\text{N}_4$ в дегидрировании этанола. Результаты описаны очень кратко, на 20 строчках. Не объяснено, с чем связан максимум суммарной конверсии на рис.3.14 ?

Сделанные замечания не влияют на высокую оценку работы, которая является законченным научным исследованием очень высокого уровня.

Содержание диссертации соответствует указанной специальности.

Содержание автореферата соответствует содержанию диссертации.

Публикации автора отражают содержание диссертации и включают 7 статей из списка ВАК и 11 тезисов международных и всероссийских конференций.

Выводы диссертации обоснованы и представляют несомненный интерес для специалистов в области теории и практики каталитических окислительных процессов с участием спиртов и серебросодержащих катализаторов, занимающихся усовершенствованием технологий приготовления нанесенных серебросодержащих катализаторов для систем переработки органических соединений.

Результаты работы Савельевой А.С. могут быть использованы в ВУЗах, научно-исследовательских и отраслевых организациях – Институте катализа СО РАН (г. Новосибирск), Институте химической физики РАН (г. Москва), Институте органической химии РАН (г. Москва), Институте органического синтеза УрО РАН (г. Екатеринбург), ООО «Новохим» (г. Томск), «Казаньоргсинтез» (г. Казань), на Томском нефтехимическом заводе, АО СКТБ «Катализатор» (г. Новосибирск), ОАО АЗК и ОС Ангарском заводе катализаторов и органического синтеза.

Заключение.

Диссертационная работа А.С.Савельевой по своему содержанию, объему, новизне, научной и практической значимости результатов соответствует Пункту 9 «Положения ВАК о порядке присуждения учёных степеней и учёных званий», являясь законченной научно-квалификационной работой, выполненной под руководством доктора химических наук профессора О.В.Водянкиной, и содержащей решение актуальной задачи определения взаимного влияния активных компонентов в виде наночастиц серебра и оксидов железа на кремнийсодержащих носителях и его роли в дегидрировании этанола, а её автор – Савельева Анна Сергеевна – заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.04 – физическая химия.

Отзыв составлен доктором химических наук, профессором И.И.Михаленко и обсуждён на научном семинаре и заседании кафедры физической и коллоидной химии факультета физико-математических и естественных наук (протокол № 216-04/05 от 15 декабря 2014 г).

Профессор, д.х.н.



/И.И.Михаленко/

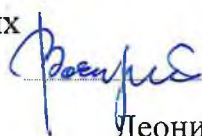
Заведующий кафедрой, профессор, д.х.н.



Ирина Ивановна Михаленко

/ Ю.М.Серов/

Декан факультета физико-математических и естественных наук, профессор, д.х.н.



Юрий Михайлович Серов

/ Л.Г.Воскресенский/

Леонид Геннадьевич Воскресенский

Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Российский университет дружбы народов», Москва, 117198, ул. Миклухо-Маклая, д.6, тел.: +7(495) 434-53-00, e-mail: rector@rudn.ru, адрес сайта: <http://www.rudn.ru>