

ОТЗЫВ

официального оппонента доктора химических наук Кузнецовой Нины Ивановны 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 по специальности 02.00.04 - физическая химия

Актуальность темы. В диссертации Савельевой Анны Сергеевны представлены результаты комплексного исследования многокомпонентных Ag-Fe-Si-содержащих материалов. Внимание акцентируется на свойствах материалов, позволяющих их использовать как носители для катализаторов или непосредственно как катализаторы. Отсюда вытекает актуальность работы, состоящая в поиске новых материалов с улучшенными свойствами для применения в области каталитической химии.

Структура работы. Диссертация состоит из введения, четырех глав, выводов и списка литературы. Общий объем диссертации составляет 96 страниц.

Основные результаты, полученные в работе.

Во Введении обосновывается цель и задачи работы. Проблемой многих каталитических процессов является ограниченная термическая устойчивость катализаторов. В данной работе для создания Ag катализаторов, сочетающих повышенную термическую устойчивость с хорошими каталитическими свойствами, в качестве носителя использовался нитрид кремния. В задачи автора входило исследование свойств самого материала, выбор метода и проведение синтеза Ag катализаторов на основе этого носителя, изучение физико-химических и каталитических свойств полученных образцов в сравнении с двумя модельными системами Ag-Fe/SiO₂ и AgFeO₂.

В 1-й главе представлен обзор литературной информации, который охватывает широкий круг вопросов. Вначале рассмотрены закономерности и механизм реакции окисления спиртов, для которой предназначены исследуемые катализаторы. Подобные катализаторы применялись ранее для окисления спирта, и результаты показывают перспективность применения комбинации серебра с нитридом кремния. В следующей части обзора описаны свойства нитрида кремния как относительно инертного носителя, содержащего, тем не менее, примеси железа, что может оказывать влияние на каталитические свойства нанесенного серебра. По аналогии с другими двухкомпонентными системами, содержащими благородный металл и оксид переходного металла, проявление “кооперативного” эффекта компонентов для Ag-Fe катализаторов можно ожидать при

условии регулярного строения поверхности и, возможно, при образовании на поверхности соединений типа феррита серебра.

Во 2-й главе описаны методики работы. Даются методики синтеза катализаторов $\text{Ag/Fe-Si}_3\text{N}_4$ и $\text{Ag/Si}_3\text{N}_4\text{-ZrO}_2$ из трифторацетата серебра, Ag-Fe/SiO_2 и AgFeO_2 и физико-химических исследований. Автором работы освоено несколько физических методов, таких как РФА, измерение адсорбции, температурно-программируемое окисление/восстановление. Другие методики применялись в работе с соавторами: электронная микроскопия, атомно-эмиссионная спектроскопия и каталитические измерения.

В 3-ей главе представлены результаты исследования кремнийнитридных материалов в исходном состоянии и после нанесения дисперсного серебра на их поверхность. Исходные носители содержат Fe в оксидной форме в количестве 0.07-1.07%, равномерно распределенном во всем объеме образца, и оксид Si на поверхности гранул. Метод нанесения серебра из раствора трифторацетата показал явные преимущества по сравнению с примененным ранее дробным восстановлением. Показано, что в процессе синтеза серебро взаимодействует с Si-оксидными группами, причем взаимодействие усиливается действием трифторацетат анионов. Далее следуют результаты каталитических экспериментов. В отсутствие серебра каталитическая активность в дегидрировании и окислительном дегидрировании в области низких температур была зафиксирована только для образца $\text{Fe-Si}_3\text{N}_4\text{-ZrO}_2$ с высоким содержанием железа на поверхности. Содержащие серебро образцы проявляют высокую активность в обеих реакциях. В условиях каталитических испытаний не было возможности достоверно зафиксировать влияние железа (при оптимальной температуре 100% селективность по ацетальдегиду при почти полной конверсии спирта независимо от содержания железа), хотя об эффекте можно судить по косвенным показателям.

Следующая 3-я глава посвящена исследованию модельных систем Ag-Fe/SiO_2 и AgFeO_2 . В этой части работы методами РФА и ТПВ доказано существование взаимодействия Ag-Fe , которое повышает устойчивость ионного состояния серебра. Изучение AgFeO_2 показало, что Ag-Fe композиция проявляет высокую активность в окислении этанола в отсутствие оксида кремния, который, согласно общепринятому механизму окисления спиртов, образует центры адсорбции спирта. В данной работе показано, что роль активаторов спирта могут выполнять Fe-оксидные группы.

По результатам работы сформулированы 6 выводов. Выводы сделаны автором корректно и соответствуют задачам.

Степень обоснованности научных положений, выводов и рекомендаций не вызывает сомнения. При постановке задачи, выборе методов исследования и обсуждении собственных

результатов автор опирается на большой объем литературных данных по тематике работы. Проведенные исследования описаны подробно и понятно, описание хорошо иллюстрировано. В интерпретации и обсуждении результатов автором проявлена должная компетентность и понимание химических процессов. Результаты работы опубликованы в виде 7 статей, представлялись на многих научных конференциях. Автореферат и публикации полностью отражают содержание диссертации.

Достоверность научных положений, выводов и рекомендаций основана на использовании в работе тщательно продуманных методик химических экспериментов и физико-химических методов исследования. Все без исключения использованные материалы подвергались тщательному анализу при помощи ряда физических методов, таких РФА, ТПВ, ЭМ и др. Результаты различных методов дополняют друг друга в характеристике свойств материалов и в понимании химии процессов синтеза образцов и механизма катализа.

Новизна научных положений, выводов и рекомендаций связана с приготовлением и исследованием свойств новых материалов на основе Fe-содержащего нитрида кремния и использованием этих материалов в катализе. Для данного носителя определены условия синтеза Ag содержащих образцов с высокой дисперсностью металла и хорошими каталитическими свойствами, продемонстрированными в окислении спирта.

Значимость для науки и практики полученных диссертантом результатов заключается в расширении круга катализаторов для важной в практическом плане реакции окисления спиртов. Катализаторы показали хорошие результаты в окислении и дегидрировании этанола. Высокая теплопроводность носителя является позитивным фактором, способствующим устойчивости катализаторов при высокой температуре каталитического процесса. Другим важным результатом является обнаруженная автором высокая каталитическая активность феррита серебра.

Замечания по диссертации. Несколько вопросов и замечаний по тексту диссертации.

- (1) Содержание железа на поверхности носителя рассчитано из данных ЭДС в вес%. Какова толщина поверхностного слоя вещества, которую принимали в расчет?
- (2) Высокий экзо-эффект при разложении трифторацетата серебра способствует формированию однородных по размеру частиц серебра. Какие процессы ответственны за диспергирование серебра?
- (3) Несколько замечаний по оформлению диссертации. Не описаны методики синтеза катализаторов при помощи дробного восстановления и ИК и ЭПР спектроскопии. В подписи к рис.3.3 не сказано, каким методом приготовлены образцы.

Заключение о соответствии диссертации установленным критериям. В целом, диссертационная работа является законченным научно-квалификационным исследованием,

выполненным автором на высоком уровне. По актуальности, научной новизне, достоверности результатов и выводов диссертационная работа А.С. Савельевой полностью отвечает требованиям «Положения о присуждении ученых степеней» (п.9), предъявляемым к кандидатским диссертациям, а ее автор – Савельева Анна Сергеевна – заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.04 – физическая химия.

Официальный оппонент

доктор химических наук, ведущий научный сотрудник лаборатории исследования и испытания новых материалов в катализе, федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт катализа им. Г.К. Борескова Сибирского отделения Российской академии наук

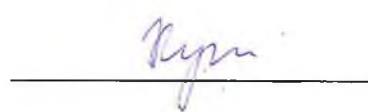
Кузнецова Нина Ивановна

«18» декабря 2014г.

Адрес: 634090, г. Новосибирск, пр. Академика Лаврентьева, 5.

Тел.: +73833269720

e-mail: kuznina@catalysis.ru



Подпись Кузнецовой Н.И. заверяю

Ученый секретарь ИК

К.х.н. Ведягин А.А.

«18» декабря 2014г.

