

Отзыв официального оппонента

на диссертацию Савельевой Анны Сергеевны «Структура и каталитические свойства двухкомпонентных Ag-Fe катализаторов, нанесенных на кремнийсодержащие носители», представленную на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.04 – физическая химия

Актуальность, научная и практическая значимость работы. Актуальность диссертационной работы А.С. Савельевой, направленной на выяснение особенностей формирования и установление связи между структурой активной поверхности двухкомпонентных Ag-Fe нанесённых катализаторов с их каталитическими свойствами в реакциях дегидрирования этанола, обуславливают два аспекта работы. Во-первых, знание закономерностей действия катализаторов позволяет перейти к прогнозированию их свойств и направленному формированию катализаторов с заданными характеристиками. Молекулярный дизайн гетерогенных катализаторов и понимание принципов их функционирования как единой сложной системы являются ключевыми направлениями современных исследований в области катализа. В этой связи остро встают вопросы целенаправленного подбора носителя, промотирующих добавок, метода синтеза, обеспечивающего оптимальное распределение активных компонентов на поверхности носителя. Учет совокупности этих факторов является мощным рычагом на пути повышения эффективности каталитических систем. Во-вторых, работа весьма актуальна с точки зрения возможного использования результатов, полученных на модельных процессах дегидрирования этанола, для решения проблемы переработки растительной биомассы в ценные органические продукты.

Научная и практическая значимость работы обусловлены важностью получения новых фундаментальных знаний для бикомпонентных катализаторов на кремнийсодержащих носителях с целью их дальнейшего применения для повышения эффективности и селективности процесса.

Новизна предложенного автором подхода к решению проблемы основана также на использовании новых теплопроводных железосодержащих керамических носителей в сравнении с традиционным силикагелем и разработке способа повышения содержания железа на поверхности Si_3N_4 путем введения в систему ZrO_2 , что увеличивает эффективность катализа. Понятно, что функционирование всего катализатора в целом определяется структурой и составом его компонентов, природой поверхности носителя, расположением и распределением частиц активной фазы на поверхности. Все эти факторы сильно зависят от условий приготовления катализатора (выбора предшественников, режима подготовки

носителя, условий синтеза и т.д.). Проблема усложняется тем, что серебро и железо могут присутствовать в каталитической системе в нескольких степенях окисления в составе разных структурных фрагментов, а соотношение разных форм как раз является важнейшим фактором, контролирующим каталитические свойства. Размер частиц и взаимодействия нанесенных частиц с носителем определяют способность ионов металла к восстановлению и их каталитическую активность. Поэтому автор справедливо уделяет большое внимание анализу факторов, определяющих активность и селективность разрабатываемых каталитических систем, как на стадии приготовления катализаторов, так и непосредственно в каталитическом процессе. Изучение особенностей формирования активной поверхности нанесенных серебряных каталитических систем даёт понимание природы процессов, протекающих при взаимодействии всех компонентов системы, необходимое для разработки высокоэффективных катализаторов селективного окислительного дегидрирования этанола в ацетальдегид. Подход, предложенный автором, оказался весьма успешным и позволил найти условия синтеза и наиболее эффективного использования нанесенных Ag,Fe-содержащих катализаторов в важных процессах переработки спиртов в полезный продукт.

Можно уверенно заключить, что **научная новизна и значимость** работы не вызывают сомнения. В работе впервые найдены условия формирования Ag катализаторов на основе керамических носителей, устойчивых в жестких условиях катализа. Выявлено влияние количества введенного железа на каталитические свойства бикомпонентных Ag-Fe систем, обнаружены высокая активность и селективность в дегидрировании этанола феррита серебра. Важным достижением работы являются новые высокоактивные и селективные каталитические системы на основе серебра и железа с упорядоченной структурой активного слоя. Такие системы обеспечивают в относительно мягких условиях дегидрирования этанола высокий выход ацетальдегида, не требующего дополнительной очистки.

Структура работы, степень обоснованности научных положений, выводов и рекомендаций. Представленная работа включает литературный обзор (глава 1), экспериментальную часть (глава 2), результаты исследований структурных и каталитических характеристик образцов на керамических носителях (глава 3) и силикагеле (глава 4), выводы и список литературы из 97 наименований. Работа лаконично изложена на 96 страницах машинописного текста и содержит 4 таблицы и 31 рисунок.

Во введении показана актуальность проблемы разработки новых катализаторов переработки растительной биомассы и целенаправленного подбора носителей для закрепления активных компонентов. Обоснована научная новизна и практическая значимость

работы, проведен выбор объектов исследования и сформулированы цель и основные задачи работы.

В литературном обзоре автор проанализировал пути превращения этанола в полезные продукты, методы синтеза, особенности структуры и функциональных свойств моно- и бикомпонентных катализаторов на основе серебра и железа и справедливо сделал заключения о перспективности применения Ag,Fe катализаторов для процессов переработки этанола, а также о возможности использования нитридов кремния в качестве носителей для таких катализаторов. Отмечено отсутствие в литературе примеров создания упорядоченной структуры активного слоя. Критический анализ позволил автору сформулировать цель и основные задачи диссертационной работы.

В главе 2 описаны методы синтеза керамических носителей, нанесенных моно- и бикомпонентных катализаторов и феррита серебра. Приведено краткое описание физико-химических методов исследования, использованных в работе. В их числе температурно-программированное окисление/восстановление, измерение удельной поверхности, РФА, РЭС, ПЭМ, атомно-эмиссионная спектроскопия. Приведено подробное описание методики каталитических испытаний синтезированных образцов в процессах дегидрирования и окислительного дегидрирования этанола. Следует отметить, что всестороннее исследование катализаторов на всех этапах синтеза, предподготовки и катализа обеспечивает **достоверность** работы, поскольку зачастую полученные разными методами данные дополняют друг друга и только в совокупности позволяют делать надежные выводы о составе и структуре образцов.

В главе 3 приведены и обсуждены основные экспериментальные результаты исследований каталитических систем на основе керамических носителей. Следует особенно отметить обнаруженный автором факт корреляции каталитической активности бикомпонентных образцов с содержанием высокодисперсных центров FeO_x . Несомненной заслугой автора является обнаружение роста селективности дегидрирования этанола в присутствии кислорода. Высказанные в работе идеи о механизме закрепления серебра на носителе посредством образования промежуточного слоя представляют несомненный интерес.

Обнаружив важную роль наличия высокодисперсных центров FeO_x в составе керамических носителей, автор перешел к детальному анализу влияния содержания железа на структурные и каталитические свойства бикомпонентных Ag,Fe образцов на силикагеле. Эти результаты изложены и обсуждены в главе 4. Весьма интересными и неожиданными

представляются результаты по одновременному использованию двух прекурсоров $\text{Fe}(\text{NO}_3)_2$ и CF_3COOAg для формирования рентгеноаморфного смешанного металлооксидного слоя, обеспечивающего снижение температуры восстановления образцов и повышение эффективности катализаторов. На основе анализа совокупности полученных результатов предложена схема превращения этанола в ацетальдегид на поверхности Ag-Fe катализаторов.

Обоснованность научных положений работы следует из совпадения основных результатов и выводов, полученных с использованием совокупности методов исследования структуры и свойств (ТПВ, РФА, ПЭМ, ИКС, ЭПР спектроскопии и др) образцов разной природы на керамических носителях и силикагеле. Квалифицированный анализ данных широкого набора современных физико-химических методов позволил сформулировать обоснованные выводы работы. Основные результаты диссертационной работы опубликованы в 7 статьях в журналах, входящих в перечень ВАК, и в 11 материалах и тезисах докладов конференций. Автореферат и публикации полностью отражают содержание диссертации.

Однако следует отметить следующие недостатки работы и изложения материала:

1. Прежде всего, следует отметить, что в диссертации не достаточно показана связь между тремя частями работы по нанесенным катализаторам на керамическом носителе и силикагеле и массивному ферриту серебра, поскольку такая связь безусловно существует, следовало бы четче выделить общие закономерности и различия.
2. Каталитические превращения этанола интенсивно исследуются с точки зрения анализа природы каталитических центров и разработки новых катализаторов как модельный процесс, в котором участвуют окислительно-восстановительные и кислотные центры (дегидрирование и дегидратация) катализатора вместе или отдельно. Поэтому следовало бы уделить больше внимания 1) обсуждению кислотных свойств катализаторов, которые зависят от дисперсности, состава и структуры оксидов железа и присутствия серебра, и 2) сопоставлению собственных результатов анализа катализаторов разных типов между собой и с литературными данными, чтобы преимущества разрабатываемых катализаторов были бы видны ярче.
3. Из текста диссертации остается не совсем понятным, с чем связаны рост селективности (Рис. 3.15), а также 50% селективность и ее падение (рис. 3.16) по ацетальдегиду на начальных участках температурной зависимости, когда побочных продуктов мало?
4. Одновременная пропитка носителя предшественниками двух металлов меняет характеристики обоих компонентов активной фазы и сравнение бикомпонентной

системы с однокомпонентными аналогами становится невозможным. Представлялось бы чрезвычайно интересно провести сравнительный анализ катализаторов, полученных последовательным и одновременным отнесением компонентов. Кроме того, в диссертации следовало бы более четко связать размерно-структурные характеристики образцов на силикагеле с содержанием железа. Обнаруженный автором чрезвычайно интересный факт резкого различия структурных характеристик образцов с разным содержанием железа хорошо было бы обосновать дополнительными структурными исследованиями, в первую очередь с использованием мессбауэровской спектроскопии и др.

5. Незначительные замечания редакционного характера связаны с изложением выводов работы, этот материал правильнее было бы назвать «Основные результаты и выводы». В п.2 содержится утверждение, что на поверхности керамического носителя формируются частицы серебра размером 70 нм, хотя в тексте диссертации идет речь о частицах размером 83 нм (табл.3.2). Заключение об отсутствии агломерации серебра не может основываться «на изучении морфологии и содержания...», а только на конкретных данных по морфологии и содержанию. В п.4 утверждается, что повышение реакционной способности бикомпонентных катализаторов связано с образованием мелкокристаллических частиц феррита серебра. Это обосновано обнаруженной автором активностью массивного феррита серебра (п.5) и близким характером ТПВ зависимостей и каталитических свойств нанесенных и массивного бикомпонентного катализаторов. Во-первых, эти совпадения практически не обсуждаются в соответствующих разделах диссертации, и, в принципе, свойства массивных и высокодисперсных образцов могут различаться.

Сделанные замечания не влияют на высокую оценку полученных соискателем результатов и не снижают научной и практической значимости работы. В целом, работа является актуальной и представляет значительный интерес для решения проблемы повышения эффективности и стабильности катализаторов переработки биоэтанола. Многие результаты работы имеют значение, выходящее за круг исследованных в работе реакций, и могут оказаться полезными для разработки Ag-содержащих материалов различного назначения.

Заключение. Критический анализ рецензируемой диссертации как квалификационной работы показывает, что в ней успешно решены поставленные задачи. Представленная работа «Структура и каталитические свойства двухкомпонентных Ag-Fe катализаторов, нанесенных на кремнийсодержащие носители» является завершенным научным исследованием, которое

по своей актуальности, научной новизне, объему и практической значимости результатов соответствует требованиям п. 9 Положения о присуждении ученых степеней (утвержденного постановлением Правительства РФ от 24.09.2013 г. №842), предъявляемым к диссертациям на соискание ученой степени кандидата наук, а ее автор - Савельева Анна Сергеевна - достойна присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.0 0.04 – физическая химия.

Официальный оппонент

доктор химических наук, старший научный сотрудник, ведущий научный сотрудник кафедры химической кинетики химического факультета, федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего профессионального образования Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова

 Ростовщикова Татьяна Николаевна

«22» декабря 2014г.

Почтовый адрес: 119991, Москва, Ленинские горы, дом 1, строение 3, ГСП-1, МГУ, химический факультет.

Адрес электронной почты: rtn@kinet.chem.msu.ru

Телефон: 8(499)9393498

Подпись Ростовщиковой Т.Н. заверяю:

Декан химического факультета

МГУ имени М.В. Ломоносова

Академик РАН

«22» декабря 2014г.



 Лунин Валерий Васильевич