

Отзыв официального оппонента

на диссертацию Дутова Валерия Владимировича «Закономерности формирования активной поверхности Ag/SiO_2 катализаторов для низкотемпературного окисления CO и этанола», представленную на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.04 – физическая химия

Нанесенные серебросодержащие катализаторы находят широкое применение для реализации важных с практической точки зрения окислительных процессов, таких как: селективное окисление спиртов, эпоксидирование олефинов $\text{C}_2\text{-C}_4$, низкотемпературное окисление CO , глубокое окисление летучих органических соединений (ЛОС). В настоящее время процессы селективного и глубокого окисления органических веществ, а также низкотемпературного окисления CO на Ag -содержащих катализаторах являются одними из наиболее изучаемых процессов в области гетерогенного катализа, а интерес к серебросодержащим катализаторам продолжает расти. Реакция низкотемпературного окисления CO представляет большой научный интерес, т.к. она является одной из простейших реакций окисления, которая может быть использована как модельная система для изучения основных закономерностей окислительных процессов и реакционной способности поверхности катализаторов. С другой стороны, монооксид углерода является одним из самых распространенных и опасных загрязнителей воздуха. Поэтому каталитическая очистка атмосферного воздуха в замкнутых, производственных и жилых помещениях от примесей CO представляет важную практическую задачу. Другая область применения реакции каталитического окисления CO связана с изготовлением сенсоров на CO , очисткой газов в CO_2 лазерах и нейтрализацией выхлопных газов автомобилей во время «холодного старта». Наиболее активными в окислении CO являются катализаторы на основе металлов платиновой группы и золота, однако высокая стоимость этих катализаторов ограничивает их широкое применение. В последнее время в литературе уделяется особое внимание катализаторам Ag/SiO_2 . Вместе с тем существенные вопросы, связанные с влиянием свойств поверхности носителя на каталитическую активность Ag/SiO_2 в реакции окисления CO , до настоящего времени не вполне ясны, и необходимы дальнейшие исследования в этом направлении.

Другим практически важным процессом является селективное окисление этанола в ацетальдегид, имеющий большое значение для переработки биомассы (биоэтанола) в ценные продукты для органического синтеза. Широко представленные в литературе золотосодержащие катализаторы, как правило, характеризуются невысокой селективностью по ацетальдегиду из-за образования уксусной кислоты. Нанесенные серебросодержащие катализаторы в этом отношении являются уникальными, поскольку для них не происходит образование уксусной кислоты. Все это подтверждает высокую **актуальность** исследований, проведенных в рамках диссертационной работы Дутова В.В., которая направлена на установление факторов, определяющих формирование активной поверхности нанесенных на силикагель Ag -содержащих катализаторов без и в присутствии модификатора на основе оксида марганца со структурой криптомелана, проявляющих активность в низкотемпературном окислении CO и селективном окислении этанола.

Структура работы. Представленная работа включает введение, литературный обзор (глава 1), экспериментальную часть (глава 2), результаты анализа структурных и каталитических свойств образцов Ag/SiO_2 в низкотемпературном окислении CO (глава 3) и селективном окислении этанола в ацетальдегид (глава 4), заключение (выводы), список литературы из 246 наименований и 4 приложения с детальными характеристиками

катализаторов и используемого оборудования. Каждая глава сопровождается заключением. Работа изложена на 170 страницах машинописного текста, содержит 14 таблиц и 73 рисунка.

Во введении обоснована актуальность работы, сформулированы цели и задачи исследования, описана научная новизна и практическая значимость полученных результатов.

В первой главе представлен литературный обзор, в котором достаточно полно освещены вопросы низкотемпературного окисления СО и селективного окисления этанола на нанесенных Ag-содержащих катализаторах. Проведен сравнительный анализ известных каталитических систем. В первой части литобзора автором проведен критический анализ различных факторов, влияющих на каталитическую активность Ag/SiO₂ катализаторов в окислении СО. Отмечается, что, несмотря на огромный объем исследований катализаторов Ag/SiO₂, не установлен ключевой фактор, определяющий активность этих систем в окислении СО, основной акцент в литературных источниках сделан на размер НЧ серебра и наличие приповерхностного кислорода. Далее в литературном обзоре рассмотрены катализаторы окисления этанола и основные направления превращения этанола, а также влияние свойств поверхности катализаторов и условий проведения процесса на возможность реализации соответствующего направления. В заключительной части литературного обзора описаны катализаторы на основе оксида марганца в форме октаэдрических молекулярных сит со структурой криптомелана (OMS-2). Обсуждается возможность улучшения каталитических свойств Ag/SiO₂ катализаторов при введении добавок оксидов переходных металлов.

Вторая глава диссертации связана с методическими вопросами работы: приготовлением катализаторов, исследованием их структуры и свойств комплексом физико-химических методов, тестированием каталитических свойств в окислении СО и селективном окислении этанола.

В третьей главе диссертации изложены результаты исследования физико-химических и каталитических свойств Ag/SiO₂ катализаторов в окислении СО. Среди основных результатов, описанных в этой главе, следует отметить установление влияния соотношения ОН/Ag (соотношение между количеством поверхностных ОН-групп носителя и содержанием серебра в катализаторе) на дисперсность, структуру и реакционную способность наночастиц серебра в реакции окисления СО.

Четвертая глава диссертации посвящена исследованию физико-химических и каталитических свойств систем Ag/SiO₂ и Ag/OMS-2/SiO₂ в селективном окислении этанола, исследованию активных центров катализаторов методом ИКС in situ и ТПД-этанола. Среди основных результатов этой части диссертационного исследования следует отметить установление кооперативного эффекта ОН-групп носителя и активного компонента (серебра) в реакции окисления этанола, установление различной реакционной способности адсорбированных форм этанола, а также влияния метода приготовления модифицированных Ag/OMS-2/SiO₂ катализаторов на распределение серебра и каталитическую активность.

Научная новизна полученных результатов не оставляет сомнений.

Впервые было установлено, что молярное соотношение ОН/Ag определяет реакционную способность поверхности материалов Ag/SiO₂ по отношению к взаимодействию с O₂ газовой фазы и каталитические свойства в НТО СО. Определен оптимальный диапазон значений ОН/Ag и способов их достижения на стадии приготовления материалов, обеспечивающий высокую активность катализаторов в НТО СО. Отметим, что важность этого результата заключается в том, что он позволяет приготовить высокоактивные катализаторы Ag/SiO₂, используя любой доступный силикагель в качестве носителя.

Впервые экспериментально установлено, что в зависимости от концентрации ОН-групп на поверхности носителя предшественник НЧ серебра – AgNO_3 формирует аморфное и/или кристаллическое состояние, окислительное разложение которого определяет дисперсность частиц AgO_x . Реакционная способность НЧ Ag, образующихся при восстановлении AgO_x различной дисперсности, в реакции НТО СО, в свою очередь, определяется дефектной структурой, обеспечивающей взаимодействие с O_2 при комнатной температуре.

На основании *in situ* ИКС исследований впервые установлено совместное участие Si-ОН групп поверхности SiO_2 и кислородсодержащих центров НЧ Ag, локализованных на межфазной границе «носитель / НЧ Ag», в адсорбции этанола и его превращении в ацетальдегид. Показано принципиальное отличие в требованиях к организации активной поверхности катализаторов Ag/ SiO_2 для реакции низкотемпературного окисления СО и селективного окисления этанола.

Впервые установлено влияние способа приготовления катализаторов Ag/OMS-2/ SiO_2 на распределение серебра в составе активной поверхности, реакционную способность и каталитические свойства модифицированных Ag-содержащих систем в окислении этанола. Показано, что внедрение серебра в структуру оксида марганца при соосаждении компонентов является более предпочтительным для увеличения активности в окислении этанола, чем формирование межфазных границ «серебро/оксид марганца» при использовании метода последовательной пропитки.

Достоверность и обоснованность научных положений и выводов работы следуют из согласованности основных результатов, полученных с использованием широкого набора современных физико-химических методов и квалифицированного анализа полученных данных.

Основные результаты диссертационной работы опубликованы в 14 работах, из которых 4 статьи в журналах, включенных в Перечень рецензируемых научных изданий (в том числе 2 статьи в зарубежных журналах, индексируемых Web of Science, и 1 статья в российском научном журнале, переводная версия которого индексируется Scopus), 1 патент Российской Федерации, 9 публикаций в сборниках материалов конференций. Автореферат и публикации полностью отражают содержание диссертации.

Практическая значимость:

Полученные в работе результаты найдут широкое применение для разработки новых высокоэффективных катализаторов очистки атмосферного воздуха, а также в процессах основного органического синтеза альдегидов и кетонов.

Вместе с тем стоит сделать следующие замечания по работе:

1. Во Введении отмечено, что в литературе практически нет работ по влиянию модификаторов на процессы селективного окисления спиртов на металлических катализаторах. Это неверно. Я сам в течение многих лет изучал данные эффекты, и результаты опубликованы в ряде статей.
2. Традиционные высокотемпературные процессы окисления спиртов на металлических катализаторах проходят в автотермическом режиме без дополнительного энергозатрата на подогрев системы. В то же время высокие температуры позволяют обеспечить высокую производительность процесса. Необходимо четко показать, в чем преимущества низкотемпературного процесса селективного окисления спирта?
3. В промышленных процессах окисления спиртов по соображениям безопасности соотношение кислород/спирт поддерживается ниже нижнего предела взрываемости смеси (металлические катализаторы) либо выше верхнего предела (оксидные системы). В работе не затрагивается данный аспект, хотя он важен для практического применения.

4. На стр. 89 наличие низкотемпературного пика активности катализатора объясняется образованием и разложением карбонатов. Однако непонятно, как это доказано? Возможны и другие объяснения данного эффекта, например, наличие нескольких типов активных центров.
5. При обсуждении активных центров серебра упор делается на дефектные структуры наночастиц, но практически не обсуждаются электронные состояния, в т.ч. эффективный заряд ионов. В то же время литературе различные ионные состояния серебра часто рассматриваются как активные центры катализаторов данных процессов.
6. Одной из серьезных проблем нанесенных катализаторов окисления спиртов являются процессы закоксования, особенно на высокоповерхностных носителях. В работе данный аспект никак не отражен.

Отмеченные замечания не снижают научную и практическую ценность работы. Представленная диссертация Дутова Валерия Владимировича на тему: «Закономерности формирования активной поверхности Ag/SiO₂ катализаторов для низкотемпературного окисления СО и этанола» является завершенной научно-квалификационной работой, которая 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 в редакции от 21 апреля 2016 г.), предъявляемым к диссертациям на соискание ученой степени кандидата наук, а ее автор - Дутов Валерий Владимирович - заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.04 – физическая химия.

Официальный оппонент

доктор химических наук, профессор, заведующий кафедрой физической и аналитической химии, ФГАОУВО «Национальный исследовательский Томский политехнический университет»



Пестряков Алексей Николаевич

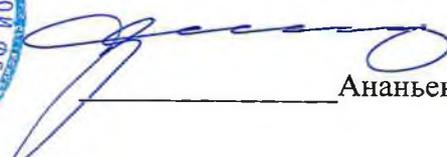
Почтовый адрес: 634050, г. Томск, пр. Ленина, дом 30, НИ ТПУ

тел.: +7-(3822)-70-17-79,

e-mail: rector@tpu.ru, <http://www.tpu.ru>

Подпись Пестрякова А.Н. заверяю:

Ученый секретарь Ученого совета ТПУ



Ананьева Ольга Афанасьевна

«16» 03 2017 г.

