

### Отзыв официального оппонента

на диссертацию Дутова Валерия Владимировича «Закономерности формирования активной поверхности Ag/SiO<sub>2</sub> катализаторов для низкотемпературного окисления СО и этанола», представленную на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.04 – физическая химия

**Актуальность** диссертационной работы В.В. Дутова, направленной на выяснение особенностей формирования и установление связи между условиями синтеза, структурой активной поверхности нанесённых Ag/SiO<sub>2</sub> катализаторов с их каталитическими свойствами в низкотемпературном окислении монооксида углерода и этанола, обуславливают несколько аспектов. Во-первых, знание закономерностей действия катализаторов позволяет перейти к прогнозированию их свойств и направленному формированию катализаторов с заданными характеристиками, что является ключевым направлением современных исследований в области катализа. Молекулярный дизайн гетерогенных катализаторов требует тщательной проработки вопросов целенаправленного подбора носителя, промотирующих добавок, метода и условий синтеза. Учет совокупности этих факторов, обеспечивающих оптимальную структуру и распределение активных компонентов на поверхности носителя, является мощным рычагом на пути повышения эффективности каталитических систем. Во-вторых, в качестве объектов исследования выбраны два процесса окисления, имеющие огромное фундаментальное и прикладное значение. Окисление монооксида углерода является, по-видимому, одним из самых изучаемых процессов в гетерогенном катализе. Развитие современных методов синтеза и исследования катализаторов позволяет глубже понять многие тонкости этого, казалось бы, простого процесса, имеющие принципиальное значение для гетерогенного катализа. Наконец, работа весьма актуальна с точки зрения возможного практического использования результатов работы для решения важных экологических проблем, таких как очистка воздуха в замкнутых помещениях и переработка растительной биомассы в ценные органические продукты. Все это обуславливает **научную и практическую значимость** работы, направленную на получения новые фундаментальных знаний по строению поверхности широко используемых и достаточно дешевых Ag-катализаторов на кремнийсодержащих носителях, позволяющих добиться повышения эффективности и селективности окислительных процессов, имеющих значение с точки зрения защиты окружающей среды и «зеленой» химии.

**Новизна** предложенного автором подхода к решению проблемы основана на использовании такого фактора, как количество ОН-групп на поверхности носителя, для

регулирования строения активных центров на поверхности катализатора и улучшения характеристик катализатора. Понятно, что функционирование всего катализатора в целом определяется структурой и составом его компонентов, природой поверхности носителя, расположением и распределением частиц активной фазы на поверхности. Эти характеристики зависят от условий приготовления катализатора, в первую очередь, от состояния предшественника и режима подготовки носителя. Проблема усложняется тем, что серебро присутствует в каталитической системе в окисленной и металлической форме в составе разных структурных фрагментов, в том числе, с участием промоторов, а соотношение разных форм является ключевым моментом, 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 нанесённых серебряных каталитических систем даёт понимание природы процессов, протекающих при взаимодействии всех компонентов системы, необходимое для разработки высокоэффективных и селективных катализаторов низкотемпературного окисления СО и этанола. Подход, предложенный автором, оказался весьма успешным и позволил выявить ряд новых закономерностей формирования и механизма действия нанесенных Ag катализаторов в процессах низкотемпературного окисления СО и селективной переработки спирта в полезный продукт - ацетальдегид. Это обуславливает **научную новизну и значимость работы**. В работе впервые показана важность контроля количества ОН-групп на поверхности силикагеля на стадии предварительной подготовки носителя как фактора, определяющего особенности строения активных центров на поверхности и, соответственно, каталитические свойства системы в целом. Показана возможность образования на поверхности двух типов каталитических центров, ответственных за окисление СО в разных температурных режимах. Результаты работы убедительно демонстрируют тот факт, что даже такой, на первый взгляд, инертный носитель как силикагель является активным участником процесса. Важным достижением работы является разработка метода внедрения серебра в структуру оксида марганца для синтеза новых высокоактивных и селективных катализаторов Ag/OMS-2/SiO<sub>2</sub>, обеспечивающих в относительно мягких условиях (температура ниже 200°С) селективное окисление этанола в ацетальдегид. В предложенном автором способе отсутствуют обычные для этого процесса тяжелые побочные продукты, поэтому образующийся ацетальдегид не требует дополнительной очистки.

**Структура работы, степень обоснованности научных положений, выводов и рекомендаций.** Представленная работа включает введение, литературный обзор (глава 1), экспериментальную часть (глава 2), результаты анализа структурных и каталитических свойств образцов Ag/SiO<sub>2</sub> 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 и содержит 13 таблиц и 55 рисунков.

Во введении показана актуальность проблемы оптимизации условий синтеза и детального анализа механизма формирования и действия серебросодержащих катализаторов низкотемпературного окисления CO и этанола, способных конкурировать с более дорогостоящими материалами на основе металлов платиновой группы. Разработка новых каталитических систем, эффективных при пониженных температурах, позволяет решить весьма серьезную проблему повышения селективности окислительных процессов. Обоснована научная новизна и практическая значимость работы, проведен выбор объектов исследования и сформулированы цель и основные задачи работы.

Литературный обзор автор разумно начинает с анализа различных форм адсорбированного кислорода на серебре, характеризующихся разной реакционной способностью. Затем рассмотрены методы приготовления и сопоставлены активности известных серебросодержащих катализаторов в окислении монооксида углерода кислородом, особое внимание справедливо уделено влиянию условий предобработки катализатора на их строение и свойства. Сделан важный вывод о том, что характер взаимодействия серебра с силикагелем может оказаться ключевым фактором контроля каталитических свойств. Обширные данные, приведенные в литературном обзоре (246 ссылок!), свидетельствуют о растущем интересе к разработке новых серебросодержащих катализаторов окисления. Показаны преимущества использования Ag,Mn-содержащих катализаторов в селективном окислении этанола, однако реализация процесса сдерживается пока отсутствием необходимых знаний о механизме их формирования и взаимосвязи строения с каталитическими свойствами. Критический анализ литературных данных позволил автору сформулировать цель и основные задачи диссертационной работы.

В главе 2 описаны методы приготовления силикагелей и нанесенных моно- и двухкомпонентных (Ag и Ag/OMS-2) катализаторов на основе коммерческих и синтезированных в работе носителей. Приведено описание многочисленных современных

физико-химических методов исследования структуры и свойств катализаторов. Набор использованных методов вызывает восхищение! В их числе совокупность хемосорбционных методов для характеристики носителей и катализаторов, температурно-программированное восстановление и окисление, атомно-эмиссионная спектроскопия, рентгенофазовый анализ, просвечивающая и сканирующая электронная микроскопия, электронная и ИК-спектроскопия диффузного отражения, синхронный термический анализ и др. Дается подробное описание методики каталитических испытаний синтезированных образцов в окислении СО и 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 по строению и свойствам Ag/SiO<sub>2</sub> катализаторов в низкотемпературном окислении СО. Следует особенно отметить обнаруженное автором различие в степени взаимодействия металл - носитель при изменении концентрации силанольных групп на поверхности и соотношения ОН/Ag. Использование данного эффекта позволило разработать способ управления строением и дисперсностью наночастиц серебра и, соответственно, свойствами катализатора. Несомненной заслугой автора является установление взаимосвязи строения активной поверхности катализатора с реакционной способностью по отношению к кислороду и монооксиду углерода. Результаты тестирования образцов с использованием атмосферного воздуха без предварительной осушки убедительно демонстрируют успешность предложенного автором способа синтеза катализаторов окисления СО с заданными характеристиками.

Возможности использования разработанных катализаторов в окислении этанола и пути их улучшения путем модифицирования соединениями Mn рассмотрены в главе 4. Среди наиболее важных результатов здесь следует отметить обнаруженное автором совместное действие силанольных групп носителя и кислородсодержащих центров серебра, а также разную реакционную способность хемосорбированного и физически адсорбированного этанола. Весьма интересными представляются найденные различия в характере распределения серебра в модифицированных Mn катализаторах, приготовленных методами пропитки и соосаждения. На основании всестороннего анализа структурных характеристик и окислительно-восстановительных свойств образцов предложены оптимальные условия синтеза катализаторов с повышенным числом центров, восстанавливающихся при низких температурах. Такие катализаторы позволяют проводить окисление этанола в мягких условиях с высокой селективностью по ацетальдегиду.

В результате выполненной работы автору удалось обнаружить ряд новых особенностей поведения Ag-содержащих катализаторов окисления и установить взаимосвязь между условиями их приготовления, строением и свойствами. Таким образом, поставленная в работе задача успешно решена. **Достоверность и обоснованность** научных положений и выводов работы следует из совпадения основных результатов, полученных с использованием широкого набора современных методов анализа структуры и свойств образцов, и квалифицированного анализа полученных данных. Основные результаты диссертационной работы опубликованы в 3 статьях в журналах, входящих в перечень ВАК, и в 10 других публикациях, включающих тезисы докладов российских и международных конференций. По материалам работы получен патент РФ. Автореферат и публикации полностью отражают содержание диссертации.

Однако следует отметить следующие недостатки работы и изложения материала:

1. Прежде всего, следует отметить, что выбранные в работе катализаторы и процессы относятся к наиболее изучаемым объектам в области гетерогенного катализа, что хорошо видно из представленного литературного обзора и свидетельствует об актуальности работы. Но в этой связи было бы весьма полезно завершить работу сравнением разрабатываемых катализаторов не только между собой, но и с существующими аналогами.
2. В работе анализируется возможность применения разрабатываемого подхода к синтезу катализаторов двух процессов окисления кислородом монооксида углерода и этанола. Следовало бы четче показать общие закономерности и различия в требованиях в структуре активной поверхности для двух катализаторов. Если в окислении СО автор уделяет много внимания наличию разных центров активации кислорода на поверхности серебра, то в окислении этанола внимание сконцентрировано главным образом на реакционной способности разных форм адсорбированного этанола.
3. Автор связывает количество ОН-групп на поверхности подготовленного для синтеза силикагеля со степенью связывания Ag с поверхностью носителя и утверждает, что чем ниже степень взаимодействия, тем активнее образец. Но не будет ли это негативно влиять на стабильность катализаторов? Если по окислению СО в работе приведены данные по длительному использованию катализаторов без потери эффективности, то для окисления этанола таких данных не приводится.
4. На стр. 66 в диссертации сравниваются поведение образцов, различающихся по отношению ОН/Ag и, соответственно по строению, дисперсности и степени взаимодействия активного компонента с носителем в окислительно-восстановительных

условиях. Отмечается, что уменьшение этого соотношения, которое, как следует из работы, приводит к формированию более крупных и дефектных частиц, приводит «к более эффективному окислению серебра при разложении предшественника». Хотелось бы понять, что автор понимает под «эффективным окислением»? Как правило, чем меньше размер нанесенных частиц, тем сильнее их взаимодействие с оксидным носителем и тем труднее они восстанавливаются.

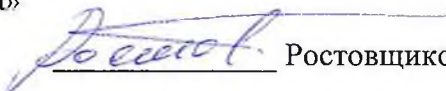
5. При обсуждении различных форм адсорбированного кислорода на поверхности катализаторов автор привлекает литературные данные, полученные методом РФЭС, правда, имеющие неоднозначную трактовку. Но, может быть, стоило использовать возможности этого метода для сравнения электронного состояния Ag в образцах, приготовленных в разных условиях. Кроме того, полезную информацию по строению каталитически активных центров поверхности получают методом ИК-спектроскопии адсорбированного СО, почему автор ограничил использование этого метода только для изучения адсорбции этанола?
6. Из текста диссертации не ясно, как автор рассчитывал количество активных центров на поверхности катализатора для оценки величин TOF, а также следовало бы указать точность их оценки.
7. Незначительные замечания редакционного характера связаны с формой перечисления ссылок в тексте в виде последовательности номеров, например, [1,2,...8], а не в общепринятой форме [1-8]. В целом работа написана хорошим языком, содержит минимальное количество опечаток, лишь изредка включает неудачные выражения типа «съемка» вместо регистрация. Следует лишь отметить сложность построения отдельных фраз, так на стр. 108 фразы «Однако, вероятно, за счет....» и «Таким образом, для достижения.....» занимают 6-8 строчек и трудно воспринимаются.

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 селективности катализаторов окисления СО и этанола. Полученные данные необходимы для разработки новых способов переработки биоэтанола в полезные продукты. Результаты работы имеют значение, выходящее за рамки данного исследования, и являются важным шагом на пути создания научных основ приготовления Ag-содержащих композитов различного назначения, в том числе, катализаторов широкого круга процессов, газовых сенсоров и антибактериальных материалов.

**Заключение.** Диссертация В.В. Дутова является научно-квалификационной работой, в которой содержится решение научной задачи, имеющей существенное значение для развития физической химии, связанной с установлением факторов, позволяющих управлять строением и свойствами Ag-содержащих катализаторов низкотемпературного окисления СО и этанола, приготовленных с использованием исходных и модифицированных диоксидом марганца силикагелей с разным количеством поверхностных ОН-групп. Представленная работа «Закономерности формирования активной поверхности Ag/SiO<sub>2</sub> катализаторов для низкотемпературного окисления СО и этанола» является завершённым научным исследованием, которое по своей актуальности, научной новизне, объёму 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 2016г.), предъявляемым к диссертациям на соискание ученой степени кандидата наук, а ее автор - Дутов Валерий Владимирович - достоин 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 ФГБОУВО «Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова»

 Ростовщикова Татьяна Николаевна

Почтовый адрес: 119991, Москва, Ленинские горы, дом 1, строение 3, ГСП-1, МГУ, химический факультет [www.chem.msu.ru](http://www.chem.msu.ru)

Адрес электронной почты: [rtn@kinet.chem.msu.ru](mailto:rtn@kinet.chem.msu.ru)

Телефон: 8(495)9393498

Подпись Ростовщиковой Т.Н. заверяю:


Декан химического факультета

МГУ имени М.В. Ломоносова

Академик РАН



 Лунин Валерий Васильевич

 февраля 2017 г.