

ОТЗЫВ официального оппонента

на диссертацию **Колобовой Екатерины Николаевны** «Формирование активных центров золотых и серебряных катализаторов низкотемпературного окисления СО и жидкофазного окисления 1-октанола», представленную на соискание ученой степени кандидата химических наук (специальность 02.00.04-физическая химия)

Диссертационная работа Е.Н.Колобовой посвящена выявлению связи между активностью нанесенных на цеолит ZSM-5 и модифицированный оксид титана P25 серебряных и золотых катализаторов и природой реакционно-способных центров реакций окисления СО и 1-октанола, протекающих при температурах 50-150 °С и 80 °С соответственно. Целесообразность исследования связана с сопоставлением влияния одинаковых факторов (состав катализатора, термообработки в водороде и кислороде) на каталитические, структурные и электронные свойства нанесенного серебра и золота. Особое место занимает реакция окисления октанола, которая мало изучена.

Актуальность темы, научная новизна и практическая значимость работы

Актуальность диссертации обусловлена необходимостью решения проблемы фундаментального характера, а это детализация механизма каталитической реакции на основании знаний о химической природе её активных центров в случае серебра и золота на носителях. Для прогнозирования и создания активных, селективных и стабильных катализаторов нужно знать, какая форма элемента активна в данной реакции, как её получить и стабилизировать с учетом влияния природы носителя, условий синтеза, термообработок, условий эксплуатации и экономичности. Дезактивация катализатора может быть снижена введением модификаторов. Автор предлагает для низкотемпературного окисления СО катализаторы $\text{Au}/\text{M}_x\text{O}_y/\text{TiO}_2$. Наилучший из них образец с оксидом лантана. Для получения высокой активности (100% конверсия при 30 °С) после дезактивации при длительном хранении нужна только термообработка в H_2 . Хорошим для окисления СО является катализатор $\text{Ag}/\text{ZSM-5}$ с силикатным модулем 80. Системы $\text{Ag}(\text{Au})/\text{M}_x\text{O}_y/\text{TiO}_2$ перспективны для жидкофазного окисления спиртов (входит в процесс переработки биомассы). Вышесказанное составляет **практическую значимость работы**.

Научная новизна работы не вызывает сомнения, поскольку тестирование активности на не сложных по составу катализаторов $\text{Ag}/\text{ZSM-5}$ и $\text{Ag}(\text{Au})/\text{M}_x\text{O}_y/\text{TiO}_2$ дополняется детальным комплексным анализом поверхностных и объемных свойств исходных и «работавших» катализаторов, что позволяет определить активную форму серебра и золота Ag^+ и Au^+ с различными условиями их образования и стабилизации на ZSM-5 и $\text{M}_x\text{O}_y/\text{TiO}_2$ с наночастицами $\text{Au}(\text{Ag})$ размером 1-10 нм. Перечислим методы исследования: 1) определение

общей поверхности порошков и пористости /БЭТ/, 2,3) сканирующая /СЭМ/ и просвечивающая ВР электронная микроскопия /ПЭМВР/, 4) рентгенофазовый анализ /РФА/, 5) электронная спектроскопия диффузного отражения /ЭСДО или УФ-вид-спектроскопия/, 6) методы температурно-программированной реакции /ТПР/(7) и температурно-программированной десорбции /ТПД/ (8), ИК-фурье-спектроскопия в варианте СО зонда (9) и рентгено-фотоэлектронная спектроскопия /РФЭС/ (10), а также хроматографический анализ продуктов реакций методом газовой хроматографии (11). Конечно, в работе диссертанту помогли сотрудники других институтов/центров, в которых имелась необходимая дорогостоящая приборная база, что автор отметила в благодарности. Однако организация такого разностороннего исследования, понимание особенностей и возможностей метода, квалифицированное обсуждение результатов, а главное их согласование с активностью катализаторов является бесспорным достоинством автора диссертации.

В качестве возможных центров реакций автор рассматривает ионы, заряженные кластеры и нейтральные наночастицы серебра и золота. Изучается влияние на состояния нанесенных серебра и золота трех типов термообработки – восстановительная (H_2 , 600 °С), окислительная (O_2 , 600 °С) и окислительно-восстановительная (O_2 , 600 °С, затем H_2 , 400 °С) а также введение на поверхность оксида титана оксидов железа, церия, лантана. Несмотря на большое число работ, посвященных получению высоко активных и стабильных состояний серебра и золота в похожих каталитических системах, рецензируемая работа имеет свою особенность. Её акцентом стало выявление роли ионов Ag^+ и Au^+ как каталитических центров данных реакций. Отметим, что это очень разные по механизму и условиям протекания реакции – газофазное окисление СО в проточном режиме (смесь 1%СО+1% O_2 +98%Ar) и жидкофазное окисление н-октанола в гептане с суспендированным катализатором в статическом реакторе периодического действия. Отличие реакций состоит в том, что окисление СО относится к реакции окислительно-восстановительного типа, а окисление октанола-1 протекает по кислотно-основному механизму.

Структура работы и основные результаты.

Здесь же проведем критику не принципиального характера и вопросы, требующие пояснений (выделено курсивом), а также наиболее ценные, на наш взгляд, результаты.

Диссертация состоит из введения, пяти глав, выводов и списка используемой литературы. Объем диссертации составляет 142 страниц, включая 28 рисунков, 12 таблиц и библиографии из 331 наименования. *Хочется с сожалением отметить, что в этом большом списке цитирования только одна статья из российского журнала.*

Структура рукописи диссертации традиционная – литературная часть (глава 1), методическая часть (глава 2) и результаты исследований (главы 3 и 4). В конце

литературного обзора и оригинальной части имеются заключения в стиле дискуссии, что облегчает понимание основных результатов работы.

Глава 1. Литературный обзор краткий и ясный, подготовленный по источникам последнего десятилетия. Для реакции окисления *n*-октанола на нанесенных катализаторах с Ag и Au автор отметил, что вопрос о природе активного центров литературе не обсуждался.

Глава 2. В ней приведены характеристики используемых коммерческих носителей, методики приготовления катализаторов. Образцы Ag(Au)/M_xO_y/TiO₂ получали методом осаждения по методикам, взятым из литературы. Содержание золота не варьировалось (4% масс. номинальное). Образцы Ag/ZSM-5 с разным соотношением Si/Al=30,50,80 были получены методом пропитки по влагоемкости (AgNO₃). Содержание серебра варьировалось – 1,3,5,7 масс.%. Далее излагаются методики проведения термических обработок образцов, физико-химических исследований и каталитических экспериментов.

В главе 3 обсуждаются результаты исследования серебросодержащих катализаторов. Отметим, практически важный, конкретный результат работы – наиболее низкая (40 °C) температура 90%-ной конверсии CO у образца Ag/ZSM-5 с высоким содержание серебра (7 масс.%, фактически 4,7 масс.%) и высоким силикатным модулем носителя Si/Al=80 (табл.2 и рис.5) получена после окислительно-восстановительной термообработки. *Но, остается вопрос, сохраняется ли этот результат при сниженном содержании серебра? Автор пишет, что 7 масс.% – это оптимальное количество, но подтверждающих данных не приводит, указывая на ссылку собственной статьи.*

В окислении 1-октанола все образцы Ag/ZSM-5 оказались неактивными, что достаточно странно. После изложения результатов каталитических тестов автор анализирует не только морфологию, пористость, размер частиц серебра, но и кислотно-основные центры ZSM-5 с разным силикатным модулем без серебра и с серебром. *Ценный результат – нанесение серебра практически не снижает удельную поверхность и объем пор ZSM-5 (табл.3), и создает два типа новых кислотных центров (данные ТПД NH₃), суммарная кислотность Ag/ZSM-5 уменьшается с увеличением Si/Al.*

Новые центры в Ag/ZSM-5 – это ионы Ag⁺ (льюисовские КЦ), содержание которых от общего количества КЦ составляет 8-18%, увеличиваясь с ростом Si/Al. С такими центрами автор логично связывает высокую активность Ag/ZSM-5 в окислении CO. Ионная форма восстанавливаются до неактивной формы Ag⁰ при высоких температурах прокалики 250, 350 и 450⁰, что снижает активность образца. После O₂+H₂ обработки содержание Ag⁺ повышается. Данные ИК-CO зонда наглядно демонстрируют образование разных форм Ag⁺. *Метод РФЭС подтверждает наличие Ag⁺, но основной сигнал всё же от Ag⁰. Насколько корректно сравнение результатов разных методов для образцов с разным модулем Si/Al?*

Во втором разделе главы 3 приводятся результаты изучения каталитических, структурных и электронных свойств образцов $\text{Ag}/\text{M}_x\text{O}_y/\text{TiO}_2$, где $\text{M}=\text{Fe}^{+3}$, La^{+3} , Ce^{+2} . Здесь обработки в H_2 и в O_2 (O_2+H_2 не было) оказались не эффективными как для реакции окисления CO , так и окисления октанола. Модифицирование оксида титана оксидами переходных металлов увеличивает активность Ag -катализаторов с рядом конверсии спирта за 6 ч реакции без M_xO_y (2,5%) $< \text{La}^{+3}$ (3,1) $< \text{Fe}^{+3}$ (7,6) $< \text{Ce}^{+2}$ (12.3). Основной продукт – альдегид (90-100%), но для $\text{Ag}/\text{La}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$ после обработки в H_2 есть эфир (24%). **Это значимый результат работы**, как и полученные физико-химические характеристики $\text{Ag}/\text{M}_x\text{O}_y/\text{TiO}_2$.

Глава 4 посвящена свойствам катализаторов $\text{Au}/\text{M}_x\text{O}_y/\text{TiO}_2$, $\text{M}=\text{Fe}^{+3}$, La^{+3} , Ce^{+2} . У всех свежеприготовленных образцов Au/TiO_2 и $\text{Au}/\text{M}_x\text{O}_y/\text{TiO}_2$ и образцов, подвергавшихся обработке в H_2 , уже при 30 °С 100% конверсия CO . Через год хранения активность снижается за исключением $\text{Au}/\text{La}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$, но возвращается после обработок в H_2 и O_2 (300 °С, 1 ч). В окислении октанола-1 катализаторы с золотом были также более активными после термообработок, особенно в H_2 . **Важный результат** – на катализаторе $\text{Au}/\text{La}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$ за 6 часов реакции глубина превращения ~40 мол.% и в реакционной смеси 64 мол.% эфира. Автор приводит механизм его гомогенного образования, ссылаясь на статью 1955 года(!), но не уточняет, реализуется ли схема в неводной среде и в присутствии катализатора? Результаты исследования структурных и электронных свойств $\text{Au}/\text{M}_x\text{O}_y/\text{TiO}_2$ завершают изложение результатов. Как и в главе 3, приводятся замечательные снимки ПЭМ и гистограммы распределения по размерам наночастиц образцов после термообработки в H_2 . Наименьший (2,8 нм) наиболее вероятный диаметр частиц у образца с La_2O_3 . **Ценный результат** – после H_2 в ИК спектрах CO наиболее интенсивное поглощение от Au^+-CO . Но в спектрах ЭСДО после H_2 обработки появляется интенсивный спектр наночастиц Au .

Работа хорошо оформлена в соответствии с требованиями ВАК, опечаток и стилистических ошибок нет.

Критическая часть.

1. Автор доказательно рассматривает участие в катализе только Ag^+ и Au^+ центров, но как можно игнорировать большое содержание наночастиц Ag (рис.11,14) и Au (рис.25,28)?
2. Хотелось более конкретизировать, где локализованы ионы Ag^+ и Au^+ (на носителях, наночастицах, межфазных границах). Активный центр может быть и сложного состава, например, $\text{M}-\text{O}-\text{Ag}(\text{Au})$, где $\text{M}-\text{Ti}, \text{La}, \text{Si}, \text{Al}$, или $\text{Ag}(\text{Au})-\text{OH}$ для ZSM-5.
3. Образование разных продуктов окисления 1-октанола определяется природой центра. Какие они для альдегида и эфира, одинаковые или разные? Связь заряда $\text{Ag}^{\delta+}$ с селективностью непонятна (с.89).

Рекомендации по использованию результатов диссертации.

Результаты могут быть использованы в магистерских программах ВУЗов, в научно-исследовательских и отраслевых организациях, специализирующихся в области гетерогенного катализа и нанотехнологий (Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН, Институт нефтехимии и катализа РАН, ИОНХ им. Н.С. Курнакова РАН, Институт новых технологий РАН), на фармацевтических предприятиях ("Фармсинтез", «Биокад»).

Диссертационная работа Колобовой Е.Н. «Формирование активных центров золотых и серебряных катализаторов низкотемпературного окисления СО и жидкофазного окисления 1-октанола» является завершённым научным исследованием, выполненным по актуальной тематике на высоком экспериментальном уровне. Достоверность результатов обеспечена использованием комплекса современных методов исследования наиболее важных характеристик катализаторов с наночастицами золота и серебра и квалифицированного обсуждения с привлечением литературных данных. Сделанные замечания не снижают высокой оценки работы. Полученные результаты можно рассматривать как существенный вклад в теорию и практику гетерогенного катализа на металлоксидных системах с высокодисперсным серебром и золотом. Автореферат и публикации в полной мере отражают содержание диссертации, выводы и заключения вполне обоснованы. Работа отвечает всем требованиям ВАК, включая п. 9 «Положения о порядке присуждения ученых степеней» (постановление Правительства Российской Федерации № 842 от 24.09.2013 в редакции от 21.04.2016 года), предъявляемым к диссертациям на соискание ученой степени кандидата химических наук, а ее автор – Колобова Екатерина Николаевна – заслуживает присуждения ей степени кандидата химических наук по специальности 02.00.04 – физическая химия.

Дата 28.09.2016

Доктор химических наук (специальность 02.00.04 – физическая химия),
Профессор кафедры физической и коллоидной химии
федерального государственного автономного
образовательного учреждения высшего образования
«Российский университет дружбы народов»

Михаленко Ирина Ивановна

Телефон и электронный адрес: +7(495)955-08-96, <http://www.rudn.ru>
Почтовый адрес организации: 117198 ГСП, г. Москва, ул. Миклухо-Гукская, дом 6.

Подпись профессора И.И. Михаленко подтверждает
Учёный секретарь Учёного Совета ФГАОУВО РУДН проф. В.М. Савчин

