

## **ОТЗЫВ**

**официального оппонента**

на диссертационную работу

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 по специальности 02.00.04 – физическая химия

### **Актуальность темы**

В реальных системах каталитические свойства композитов на основе наночастиц металлов определяются не только составом, размером частиц, природой специфического взаимодействия со стабилизирующей их матрицей, но и особенностями формирования структуры нанокompозита, которая в значительной мере предопределяется методом получения материала. Все это стимулирует широкий круг исследований, посвященных не только поиску новых методов синтеза катализаторов, но и анализу структуры поверхности и электронных свойств получаемых металлических наночастиц. Это обусловлено тем, что эти характеристики, в основном, определяют особенности взаимодействия реагентов с поверхностью активного компонента, природу и реакционную способность адсорбированных частиц и, в итоге, активность и селективность в катализе.

Поиск новых эффективных каталитических систем для процессов жидкофазного окисления спиртов и газофазного окисления СО обусловлен практической важностью этих процессов.

Селективное жидкофазное окисление жирных спиртов является перспективным путем получения альдегидов, кетонов, эфиров и жирных кислот с длинной цепью или нечетным числом атомов углерода, которые являются ценными промежуточными продуктами для тонкой химической, фармацевтической и агрохимической промышленности.

Низкотемпературное окисление СО имеет большое промышленное и экологическое значение. Кроме того, эта реакция весьма эффективна в качестве модели для изучения общих закономерностей процессов окисления и свойств катализаторов.

В настоящее время гетерогенные катализаторы, как для процессов жидкофазного, так и для газофазного окисления, на основе частиц золота и серебра являются одними из наиболее перспективных и активно исследуемых. Однако, не смотря на значительное количество публикаций по

данной теме, вопрос о природе активных центров и условиях их формирования до настоящего времени остается открытым.

В этой связи работа Колобовой Е.Н., посвященная исследованию механизма формирования и стабилизации активных центров золотых и серебряных катализаторов процессов низкотемпературного окисления СО и жидкофазного окисления 1-октанола, является актуальной как в фундаментальном, так и прикладном отношении.

### **Структура работы и основные результаты**

Диссертация состоит из введения, четырех глав, заключения, выводов и списка используемой литературы. Объем диссертации составляет 142 страницы, включая 28 рисунков, 12 таблиц и библиографии из 331 наименования.

**Во введении** обоснована актуальность темы исследования, определены цели и задачи исследований, сформулирована научная новизна, практическая значимость работы и положения, выносимые на защиту.

**Первая глава** посвящена анализу опубликованных литературных данных. Особое внимание уделено обстоятельному и критическому анализу существующих на данный момент каталитических систем на основе серебра и золота для процессов низкотемпературного окисления монооксида углерода и жидкофазного окисления спиртов, в том числе окисления 1-октанола. Определен круг вопросов, которые на сегодняшний момент являются наиболее дискуссионными: природа активного центра золотых и серебряных катализаторов; влияние природы носителя, модифицирующей добавки, атмосферы предварительной обработки, условий синтеза на формирование и стабилизацию активных центров. Рассмотрены вопросы, связанные с особенностями жидкофазного окисления спиртов, в том числе алифатических. Показано, что основное внимание при изучении процессов жидкофазного окисления спиртов уделяется влиянию и учету следующих факторов: природа окислителя, растворителя, состав катализатора, концентрация активного компонента, время реакции и температуры. Отмечено, что практически не затронут вопрос о природе активного центра. Показано, что, несмотря на небольшое количество работ, посвященных исследованию процессов жидкофазного селективного окисления спиртов с использованием серебросодержащих катализаторов, данные системы имеют значительный потенциал в процессах такого рода.

На основании литературного анализа сформулированы основная цель и задачи диссертационной работы.

**Во второй главе** представлена методическая часть работы. Подробно описаны методики синтеза каталитических систем Ag/ZSM-5 и Ag(Au)/M<sub>x</sub>O<sub>y</sub>/TiO<sub>2</sub>. Описаны физико-химические методы исследования, использованные в работе: адсорбция-десорбция N<sub>2</sub>; сканирующая и просвечивающая электронная микроскопия высокого разрешения; рентгенофазовый анализ (РФА); спектроскопия диффузного отражения в УФ-видимой области спектра; рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия (РФЭС); температурно-программированное окисление и восстановление (ТПО и ТПВ H<sub>2</sub>); инфракрасная спектроскопия адсорбированного СО; температурно-программированная десорбция аммиака (ТПД NH<sub>3</sub>). Представлены условия проведения каталитических исследований изучаемых систем в процессах низкотемпературного окисления СО и жидкофазного окисления 1-октанола.

**Третья глава** посвящена исследованию особенностей формирования и стабилизации различных состояний серебра (ионы, заряженные кластеры, нейтральные наночастицы) на поверхности носителей (цеолит с различным соотношением Si/Al, немодифицированный и модифицированный оксид титана) и влияния на них различных факторов, таких как: природа носителя, модифицирующей добавки, условий синтеза и предварительных обработок. Выявлена взаимосвязь между каталитической активностью образцов Ag/ZSM-5 и Ag/M<sub>x</sub>O<sub>y</sub>/TiO<sub>2</sub> и электронным состоянием серебра. Установлено, что в качестве активных центров в обоих изучаемых процессах, независимо от природы носителя, выступают однозарядные ионы серебра. Показано, что в зависимости от природы носителя, необходимо подбирать условия синтеза и предварительных обработок, позволяющие эффективно стабилизировать серебро в состоянии Ag<sup>+</sup>. Наличие такого состояния серебра и его корреляция с каталитической активностью были установлены различными физико-химическими исследованиями. Показана перспективность использования серебросодержащих систем в процессе жидкофазного окисления спиртов.

**Четвертая глава** посвящена исследованию особенностей формирования и стабилизации различных состояний золота (ионы, заряженные кластеры, нейтральные наночастицы) на поверхности носителей (немодифицированный и модифицированный оксид титана) и влияния на них таких факторов, как: природа носителя, модифицирующей добавки, условий предварительных обработок и процесса хранения. Выявлена взаимосвязь между каталитической активностью образцов Au/M<sub>x</sub>O<sub>y</sub>/TiO<sub>2</sub> и электронным состоянием золота. Сделано заключение, что основной причиной изменения каталитических свойств образцов при окислительно-восстановительных обработках и последующего хранения является изменение электронного

состояния золота, и, прежде всего, доли  $Au^+$ . На основе полученных данных установлено, что в качестве активных центров в процессах окисления CO и 1-октанола выступают ионы  $Au^+$ , тогда как ионы  $Au^{3+}$  каталитически неактивны. Наличие и стабильность данных состояний золота, так же, как и их корреляция с каталитической активностью, были установлены различными физико-химическими методами.

### **Научная новизна и достоверность полученных результатов**

С использованием различных современных физико-химических методов проведено комплексное исследование структурных, электронных и каталитических свойств серебро- и золотосодержащих систем. Изучена динамика изменения этих свойств в зависимости от природы носителя, модифицирующей добавки и условий предварительных обработок.

Установлено, что природа носителя, модифицирующей добавки и условий предварительных обработок, существенным образом влияют на электронное состояние нанесенных металлов. Факторы, преимущественно стабилизирующие состояния  $Ag^+$  и  $Au^+$  улучшают каталитические характеристики исследованных систем.

Установлено, что независимо от изучаемого процесса (низкотемпературное окисление CO или жидкофазное окисление 1-октанола), в активных центрах катализаторов  $Ag/ZSM-5$  и  $Ag(Au)/M_xO_y/TiO_2$  регистрируется катионная природа металлов. Вместе с тем, несмотря на подобную природу активных центров золотых и серебряных катализаторов, механизм их формирования и стабилизации различен.

Определены условия, стабилизирующие активные состояния золота или серебра на поверхности носителей. Разработаны и испытаны эффективные каталитические системы для процессов низкотемпературного окисления CO и жидкофазного окисления 1-октанола. Показана перспективность использования серебросодержащих систем в процессе жидкофазного окисления спиртов.

Достоверность полученных результатов не вызывает сомнений. Работа выполнена на высоком экспериментальном уровне с использованием современных физико-химических методов исследования: адсорбция-десорбция  $N_2$ ; сканирующая и просвечивающая электронная микроскопия высокого разрешения; рентгенофазовый анализ (РФА); спектроскопия диффузного отражения в УФ-видимой области спектра; рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия (РФЭС); температурно-программированное окисление и восстановление (ТПО и ТПВ  $H_2$ ); инфракрасная спектроскопия адсорбированного CO; температурно-программированная десорбция аммиака

(ТПД  $\text{NH}_3$ ). Объем проведенных исследований соответствует поставленным целям и достаточен для обоснования выносимых на защиту положений.

### **Обоснованность положений, выносимых на защиту, и выводов по работе**

Положения, выносимые на защиту, не вызывают возражений, имеют научную новизну, теоретически обоснованы и экспериментально доказаны.

Выводы по каждой главе соответствуют ее содержанию, а общие выводы по работе соответствуют содержанию диссертации, базируются на большом экспериментальном материале и не противоречат имеющимся литературным данным.

### **Практическая значимость работы**

Полученные в диссертационной работе Колобовой Е.Н. данные о природе активных центров золотых и серебряных катализаторов в окислительных процессах имеют не только теоретическое, но и практическое значение для развития научных исследований в области создания и изучения высокоэффективных каталитических систем на основе золота и серебра для процессов нейтрализации веществ, загрязняющих окружающую среду и различных процессов тонкого органического синтеза.

Разработаны новые эффективные каталитические системы на основе  $\text{Au/La}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$  и  $\text{Ag/ZSM-5}$  для процесса низкотемпературного окисления  $\text{CO}$ , которые, помимо высокой активности при низкой температуре, также устойчивы к действию реакционной среды и стабильны при хранении.

Разработаны новые перспективные каталитические системы на основе  $\text{Ag(Au)/M}_x\text{O}_y/\text{TiO}_2$  для процессов жидкофазного окисления спиртов.

По материалам диссертации опубликовано 3 статьи, входящие в перечень ВАК РФ и в базы данных Scopus и Web of Science. Результаты работы доложены на конференциях различного уровня и опубликованы в 7 тезисах докладов.

Содержание автореферата соответствует содержанию диссертационной работы. Оформление диссертации и автореферата соответствует установленным требованиям; работа логично изложена и аккуратно оформлена.

В работе представлен значительный объем экспериментальных и теоретических данных, проведена их обстоятельная интерпретация, однако по материалу диссертации следует сделать некоторые замечания:

1. Представленные в диссертации микрофотографии ПЭМ следовало бы дополнить соответствующими электронограммами и их описанием, что позволило бы уточнить структуру полученных металлических наночастиц, так как использованный в работе метод РФА оказался малоинформативен.

2. На стр. 76 указано, что наибольшую активность при окислении 1-октанола показала система  $\text{Ag}/\text{CeO}_2/\text{TiO}_2$  с конверсией 12,3% за 6 часов испытаний. Отмечено, что конверсия не выходит на плато, то есть период «приработки» катализатора не завершен. В тексте не приведены данные о полном цикле этих испытаний.

3. Обработка фотоэлектронных спектров на качественном уровне выполнена хорошо, однако, с точки зрения получения количественных характеристик (энергии связи, число состояний, относительные концентрации химических состояний атомов металлов) следует отметить:

- в тексте диссертации отсутствуют данные по ширинам пиков, которые зависят как от химического состояния атомов металлов, так и от размера наночастиц. что в некоторых случаях не позволяет на основании фотоэлектронных спектров корректно утверждать о наличии наночастиц малого размера (стр. 87, рис. 23). Для более достоверной интерпретации спектров  $\text{Ag } 3d$ , как правило, используют оже-параметр. Это позволяет избежать неопределенности в учете поверхностной зарядки и более точно оценить проявление размерного эффекта.

- присутствие карбонила могло быть выявлено и в спектрах  $\text{C } 1s$ , которые в работе не приведены и не обсуждаются, а сопоставление с данными ИК-спектроскопии позволило бы оценить его поведение непосредственно в верхних слоях катализатора.

-отсутствуют данные о причинах различных относительных концентраций состояний атомов  $\text{Ag}$  в катализаторах  $\text{Ag}/\text{CeO}_2/\text{TiO}_2$  и  $\text{Ag}/\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$ . Эти причины могли быть выяснены с использованием соответствующих спектров  $\text{Fe } 2p$  и  $\text{Ce } 3d$ , которые чувствительны к зарядовому состоянию атомов металла. Приведение данных этого анализа было бы весьма полезным при интерпретации полученных в диссертации результатов.

Сделанные замечания не снижают научной и практической значимости диссертационной работы. Поставленная цель достигнута, а задачи исследования - выполнены. В работе представлен большой объем экспериментальных и теоретических данных, интерпретация которых подтверждает обоснованность выводов и свидетельствует о хорошем научном уровне представленной к защите работы.

#### **Рекомендации по использованию результатов диссертации:**

Диссертационная работа Колобовой Е.Н. представляет законченную научно-квалификационную работу на актуальную тему, содержащую большой экспериментальный и теоретический материал, в котором на основании выполненных автором исследований установлена природа активных центров серебра и золота в окислительных процессах, определены

условия их формирования и стабилизации. Полученные автором данные о природе активного центра, механизме его формирования и стабилизации позволят проводить направленный синтез высокоэффективных катализаторов для различных процессов органического синтеза.

По объему, актуальности, уровню научных и практических результатов представленная диссертационная работа «Формирование активных центров золотых и серебряных катализаторов низкотемпературного окисления СО и жидкофазного окисления 1-октанола» 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 г.), предъявляемым к диссертациям на соискание ученой степени кандидата химических наук, а ее автор - Колобова Екатерина Николаевна заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.04 - физическая химия.

Официальный оппонент

Кандидат химических наук (02.00.04 – Физическая химия, 02.00.08 – Химия элементоорганических соединений), старший научный сотрудник, заведующий лабораторией технологии федерального государственного бюджетного учреждения науки «Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова Российской академии наук»



Васильков Александр Юрьевич

Дата 05.10.2016

Почтовый адрес организации: 119991, ГСП-1, г. Москва, ул. Вавилова, д. 28  
Тел.: +7(499)135-92-02  
E-mail: [alexandervasilkov@yandex.ru](mailto:alexandervasilkov@yandex.ru)

Подпись А. Ю. Василькова подтверждаю.

Ученый секретарь ИНЭОС РАН,  
Доктор химических наук



С. Е. Любимов