

УТВЕРЖДАЮ:

Директор Института катализа СО РАН

Фамилия, имя, отчество

" _____ " _____ 2013 г.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института катализа им. Г.К. Борескова Сибирского отделения Российской академии наук (Институт катализа СО РАН).

Диссертация «Влияние носителя и условий разложения предшественника металла на свойства катализаторов $\text{Ag}/\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ и Ag/SiO_2 » выполнена в лаборатории металлокомплексного катализа Института катализа СО РАН.

В период подготовки диссертации соискатель Афанасьев Дмитрий Сергеевич работал в Федеральном государственном бюджетном учреждении науки Институте катализа им. Г.К. Борескова Сибирского отделения Российской академии наук, лаборатории металлокомплексного катализа в должности младшего научного сотрудника. В 2007 г. окончил Новосибирский государственный университет по специальности «химия».

Соискатель проходил обучение в очной аспирантуре Института катализа СО РАН с 2007 по 2010 год.

Удостоверение о сдаче кандидатских экзаменов выдано в 2013 г. Федеральным государственным бюджетным учреждением науки Институтом катализа им. Г.К. Борескова Сибирского отделения Российской академии наук.

Научный руководитель – доктор химических наук, Кузнецова Нина Ивановна, работает заведующей лабораторией металлокомплексного катализа в Федеральном государственном бюджетном учреждении науки Институте катализа им. Г.К. Борескова Сибирского отделения Российской академии наук.

По итогам обсуждения диссертации на семинаре отдела нетрадиционных каталитических процессов принято следующее заключение:

Актуальность работы

Серебро находит многочисленные области применения в катализе. На основе катализаторов $\text{Ag}(\text{Cs})/\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ давно налажено и успешно работает промышленное производство

этиленоксида. Интерес к исследованию серебряных катализаторов эпоксидирования не уменьшается, поскольку при масштабном производстве даже небольшое улучшение свойств катализаторов является чрезвычайно выгодным. Внимание к серебряным катализаторам обусловлено еще и необходимостью синтеза других эпоксидов, в частности, 3,4-эпокси-1-бутена (БДО). Последний в небольших количествах производится из 1,3-бутадиена (БД), однако недостаточно высокая активность серебряного катализатора в этой реакции делает производство БДО проблемным. Приготовление данных катализаторов освещено слабо, и информация представлена, в основном, в патентах. Это приводит к необходимости фундаментальных исследований серебряных катализаторов в данной реакции.

Актуальным представляется и изучение *высокодисперсных* серебряных катализаторов, которые синтезируются на носителях с развитой поверхностью. Это подтверждается интенсивностью исследования данных систем. По числу публикации серебряные катализаторы сейчас уступают только катализаторам на основе золота. К многообещающим системам можно отнести Ag/SiO_2 , которые уже нашли применение в биологии, оптике, катализе и других областях. Исследование этих катализаторов начато относительно недавно и находится на этапе накопления первичных результатов. В литературе не представлена информация о влиянии носителя, предшественника металла и других условий приготовления на свойства получаемых катализаторов.

Данная работа направлена на выявление факторов, действующих при формировании наночастиц серебра на носителях с низкой и высокой поверхностью и определяющих их каталитические свойства в эпоксидировании 1,3-бутадиена и окислении CO.

Научная новизна

Научной новизной данной работы является комплексное исследование состояния и каталитических свойств нанесенных наночастиц серебра в катализаторах Ag/SiO_2 низкотемпературного окисления CO и $\text{Ag}(\text{Cs})/\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ эпоксидирования 1,3-бутадиена.

В ходе работы были получены следующие оригинальные результаты.

1. Установлено определяющие влияние природы предшественника и скорости его разложения на дисперсность серебра в образцах $\text{Ag}(\text{Cs})/\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$. Показано увеличение термической стабильности доменной структуры частиц серебра при увеличении содержания промотора (Cs).
2. Впервые для исследования распределения промотора на поверхности $\text{Ag}(\text{Cs})/\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$

применен «прямой» метод энергодисперсионной спектроскопии характеристического рентгеновского излучения.

3. Обнаружено, что производительность катализаторов эпоксидирования 1,3 - бутадиена пропорциональна дисперсности нанесенного серебра при условии оптимального промотирования цезием.
4. При исследовании образцов Ag/SiO_2 установлено, что носитель не является инертной матрицей при формировании наночастиц серебра; метод получения и предварительная обработка силикагеля способны оказать столь же сильное влияние на дисперсность серебра, как и условия термической обработки предшественника металла.
5. Определены условия стабилизации ультрадисперсных частиц серебра. Впервые показано сильное изменение положения поверхностного плазмонного резонанса при их частичном окислении.
6. Установлено, что активность катализаторов Ag/SiO_2 в окислении CO определяется как дисперсностью металла, так и степенью его взаимодействия с носителем. Синтезированы образцы, которые по активности превосходят все известные монометаллические серебряные катализаторы.
7. Впервые продемонстрировано промотирующее влияние паров H_2O (при концентрациях до 400 м.д.) на активность Ag/SiO_2 в низкотемпературном окислении CO .

Практическая ценность

1. Полученные результаты могут служить основой для приготовления нанесенных серебряных катализаторов и серебросодержащих материалов на основе силикагеля и аналогичных носителей.
2. Обнаруженное сильное влияние диэлектрической проницаемости окружения наночастиц серебра на их оптические свойства может быть использовано для конструирования сенсоров, фильтров и других оптических устройств на их основе.
3. Данные по влиянию условий приготовления и распределения промотора в $\text{Ag}(\text{Cs})/\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ могут быть использованы для усовершенствования методов синтеза катализаторов эпоксидирования 1,3 - бутадиена.
4. Высокая активность Ag/SiO_2 подтверждает перспективность серебряных катализаторов для низкотемпературного окисления CO и создает базис для их дальнейшего улучшения за счет промотирования.

Достоверность результатов проведенных исследований

Результаты диссертационной работы Афанасьева Д.С., ее научные положения и выводы являются достоверными и обоснованными. Достоверность представленных результатов основывается на высоком методическом уровне проведения работы, согласованности экспериментальных данных с данными других исследователей. Основные результаты работы опубликованы в рецензируемых журналах и представлялись на российских и международных конференциях.

Соответствие специальности 02.00.15 «Кинетика и катализ»

Диссертационная работа соответствует п. 3 «Поиск и разработка новых катализаторов и каталитических композиций, усовершенствование существующих катализаторов для проведения новых химических реакций, ускорения известных реакций и повышения их селективности» паспорта специальности 02.00.15 - «Кинетика и катализ». Соответствие содержания диссертационной работы специальности 02.00.15 - «Кинетика и катализ», по которой она представляется к защите, подтверждается публикациями в соответствующих журналах и участием в конференциях по каталитической тематике.

Личный вклад соискателя

Афанасьев Д.С. участвовал в постановке задач, решаемых в рамках диссертационной работы, самостоятельно проводил основные эксперименты и обрабатывал результаты, принимал участие в интерпретации полученных данных, осуществлял подготовку к публикации статей.

Полнота опубликования результатов

Основные материалы диссертации опубликованы в рецензируемых научных журналах и в материалах российских и международных конференций. По материалам диссертации опубликованы 5 статей в рецензируемых журналах и 9 тезисов докладов.

1. Afanasev D.S., Yakovina O.A., Kuznetsova N.I., Lisitsyn, A.S. High activity in CO oxidation of Ag nanoparticles supported on fumed silica // Catalysis Communications. - 2012. - V. 22. - P. 43–47.
2. Afanasev D.S., Kuznetsova N.I., Zaikovskii V.I. On the promotion effect of cesium on butadiene epoxidation with Ag/ α -Al₂O₃ catalysts // Reaction Kinetics, Mechanisms and Catalysis. - 2012. - V. 106, - №1. - P. 193–202.
3. Афанасьев, Д.С., Ануфриенко В.Ф., Рузанкин С. Ф., Ларина Т. В., Кузнецова Н. И., Бухтияров В. И. Влияние адсорбции кислорода на поверхностный плазмонный резонанс наночастиц серебра, стабилизированных на оксидных носителях // Доклады Ака-

- демии Наук. - 2011. - Т. 436. - № 5. - С. 644-646.
4. Афанасьев Д.С., Лисицын А.С., Кузнецова Н.И. Высокоактивный серебряный катализатор низкотемпературного окисления СО // Известия высших учебных заведений. Физика. - 2011. - Т. 54. - № 12/2. - С. 3-8.
 5. Афанасьев Д.С., Ларина Т.В., Кузнецова Н.И. Газофазное эпоксидирование бутадиена: влияние содержания и распределения цезия на свойства катализатора Ag/ α -Al₂O₃ // Катализ в промышленности. - 2011. - Т. 6. - С. 21-27.
 6. Яковина О.А., Афанасьев Д.С., Каприелова К.М., Лисицын А.С. "Применение и развитие хемосорбционных методов для исследования нанесенных каталитических систем: Pt/ γ -Al₂O₃, Pt/C, Ag/SiO₂" // II Всероссийская научная школа-конференция молодых учёных "Катализ: от науки к промышленности", Томск, 2012. - С. 82.
 7. Афанасьев Д.С. Разработка серебряного катализатора низкотемпературного и селективного окисления СО // Тезисы проектов участников отборочного тура программы "У.М.Н.И.К.", II Всероссийская научная школа-конференция молодых учёных "Катализ: от науки к промышленности", Томск, 2012. - С. 5.
 8. Афанасьев Д.С., Яковина О.А., Лисицын А.С. Влияние свойств силикагелей на процесс формирования наночастиц серебра, их физико-химические и каталитические свойства в реакции низкотемпературного окисления СО // II Всероссийская научная школа-конференция молодых учёных "Катализ: от науки к промышленности", Томск, 2012. - С. 32.
 9. Afanasev D.S., Kuznetsova N.I., Lisitsyn A.S., Anufrienko V.F. Study of optical and catalytic properties of Ag dispensed on oxide supports // International conference "Nanostructured catalysts and catalytic processes for the innovative energetics and sustainable development", Novosibirsk, 2011. - P. 40.
 10. Афанасьев Д.С., Кузнецова Н.И., Лисицын А.С. Высокоактивный серебряный катализатор низкотемпературного окисления СО // I Всероссийская научная школа-конференция молодых учёных "Катализ: от науки к промышленности", Томск, 2011. - С. 70.
 11. Афанасьев Д.С., Кузнецова Н.И., Лисицын А.С. Серебряные наночастицы: спектральные и каталитические свойства в низкотемпературном и селективном окислении СО // XIII International scientific conference "High-tech in chemical engineering-2010", Suzdal, 2010. - P. 26.

12. Afanasev D.S. Kuznetsova N.I., Lisitsyn A.S., Larina T.V. Study of spectral and catalytic properties of Ag dispensed on oxide supports // VIII International Conference “Mechanisms of Catalytic Reactions”, Novosibirsk, 2009. - P. 7.
13. Афанасьев Д.С. Синтез Pd и Ag катализаторов, нанесенных на низкопористые SiO₂ // XLV Международная Научная Студенческая Конференция, Новосибирск, 2008. - С. 3.
14. Афанасьев Д.С., Ларина Т.В., Сукнев А.П. Исследование катализаторов Ag/SiO₂ Методом ЭСДО // Всероссийская научная молодежная школа-конференция “Химия под знаком СИГМА: исследования, инновации, технологии”, Омск, 2008. - С. 40.

В приведенных работах основные результаты и выводы диссертации изложены с достаточной полнотой.

Диссертация «Влияние носителя и условий разложения предшественника металла на свойства катализаторов Ag/ α -Al₂O₃ и Ag/SiO₂» Афанасьева Дмитрия Сергеевича **рекомендуется к защите** на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.15 - «Кинетика и катализ».

Заключение принято на заседании отдела нетрадиционных каталитических процессов Института катализа СО РАН.

Присутствовало на семинаре - 37 чел., в том числе 10 докторов наук, 18 кандидатов наук. Результаты голосования: «за» - единогласно., протокол № 51 от «3» июля 2012 г.

Председатель семинара

Макаршин Л.Л., д.х.н., в.н.с.

лаборатории каталитических методов
преобразования солнечной энергии

Секретарь семинара

Таран О.П., к.х.н., с.н.с. лаборатории
каталитических методов преобразования
солнечной энергии