

«УТВЕРЖДАЮ»

Заместитель директора

ИПХФ РАН

Чл.-корр. РАН В.Б. Минцев



«10» октября 2016 г.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института проблем химической физики РАН
(ИПХФ РАН)

Сакардина Екатерина Александровна в 2012 году окончила магистратуру в Воронежском государственном университете по специальности 02.00.04 "Физическая химия" и прошла обучение в очной аспирантуре Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Воронежский государственный университет» на химическом факультете, кафедре физической химии с 2012 г. по 2016 г. Справка об обучении с результатами сдачи кандидатских экзаменов выдана в качестве подтверждающего документа.

Основная экспериментальная часть диссертации **«Каталитическая активность нанокompозитов серебро – ионообменник в реакции окисления метаналя кислородом»** выполнена в Федеральном государственном бюджетном учреждении науки Института проблем химической физики РАН в отделе функциональных неорганических материалов под руководством д.х.н. Золотухиной Екатерины Викторовны на основании официального прикомандирования.

По результатам рассмотрения диссертации Е.А. Сакардиной на заседании секции №6 Ученого совета ИПХФ РАН принято следующее заключение:

Актуальность работы

В диссертационной работе Сакардиной Е.А. предложены новые каталитические материалы металл-ионообменный полимер для осуществления низкотемпературного окисления метаналя, растворенного в воде, кислородом. Обнаружена также принципиальная возможность осуществления каталитического окисления этаналя в этаноле.

В работе Сакардиной Е.А. проанализировано влияние типа ионообменной матрицы, природы ионогенных групп и ионной формы на каталитическую активность синтезированных композитов.

Известные катализаторы не позволяют проводить полное окисление до конечных продуктов с высокой степенью конверсии при комнатной температуре и низкотемпературное окисление альдегидов возможно в присутствии дорогостоящих катализаторов на основе благородных металлов. Рассматриваемые альдегиды являются сильными канцерогенными веществами, источником которых в воде и спирте являются разные отрасли промышленности (деревообрабатывающая, пищевая, фармацевтическая). Поэтому задача их полного удаления является актуальной и с практической точки зрения.

В работе Сакардиной Е.А. сделан целенаправленный подбор металла и носителя, позволяющих осуществлять каталитическое окисление при комнатной температуре с высокой конверсией. В присутствии полученных катализаторов с частицами серебра, осажденными в матрице высокоосновного анионообменника, метаналь окисляется до моно- и диоксида углерода с 80-100% степенью конверсии при температуре 293 К за 1-5 ч.

Положения, выносимые на защиту:

1. Реакция окисления метанала (в воде) и этанала (в этаноле) кислородом может осуществляться при низких температурах (293-295 К) с высокими конверсиями (80-100%) при использовании в качестве катализатора композитов серебро-аминоанионообменник в ОН-форме.

2. Факторами, определяющими высокую каталитическую активность композитов металл-ионообменник являются ионная форма матрицы (ОН⁻), наличие хемосорбированного кислорода на металлических центрах (серебро), поддержание концентрации кислорода в растворе на постоянном уровне.

3. Реакция окисления метанала в присутствии композита серебро-аминоанионообменник имеет первый порядок по метаналу и в диапазоне температур 293-343 К протекает в смешанном диффузионно-кинетическом режиме (энергия активации составляет 30 кДж/моль), что отличает синтезированные катализаторы от известных высокотемпературных аналогов (373-573 К) с высокими значениями энергетического барьера реакции (70-100 кДж/моль).

Наиболее существенные результаты, полученные соискателем:

1. Нанокompозиты металл (серебро, медь) - ионообменник (аминоанионообменник, сульфокатионообменник), полученные методом химического осаждения металла в гранулированную ионообменную матрицу, впервые изучены в качестве катализаторов

реакции низкотемпературного (293-303 К) окисления молекулярным кислородом низших алифатических альдегидов: метаналь в воде и этаналь в этаноле.

2. Показано, что композиты медь-ионообменник в исследуемых условиях активно взаимодействуют с кислородом и не проявляют каталитической активности, тогда как композиты серебро-ионообменник довольно устойчивы к окислению, а наличие хемосорбированного кислорода на их поверхности обеспечивает каталитическую активность в отношении альдегидов. Установлено, что реакция каталитического окисления метаналь кислородом на нанокompозитах серебро-аминоанионообменник является размернозависимой.

3. Впервые доказано, что ионная форма матрицы композитов серебро-ионообменник (Na^+ , SO_4^{2-} , OH^-) оказывает определяющее влияние на их каталитическую активность: максимальная конверсия альдегидов (80-100%) достигается в присутствии композитов серебро-аминоанионообменник в OH^- -форме.

4. Показано, что для обеспечения высокой окислительной конверсии метаналь на разработанных композитах серебро-аминоанионообменник в течение длительного времени необходимыми условиями являются наличие хемосорбированного кислорода на поверхности серебряных частиц катализатора и поддержание концентрации кислорода в реакционной системе на постоянном уровне.

5. Определены кинетические параметры реакции окисления метаналь кислородом в присутствии композитов серебро-аминоанионообменник (в OH^- -форме): порядок реакции по метаналю составляет 1.0 ± 0.1 , эффективная константа скорости $(0.24 \pm 0.02) \cdot 10^{-4} \text{ см} \cdot \text{с}^{-1}$. Энергия активации, определенная в интервале температур 293...343 К, составляет 30 кДж/моль, что указывает на смешанный диффузионно-кинетический режим реакции и отличает разработанные катализаторы от их высокотемпературных аналогов, где реакция окисления метаналь протекает с большим активационным барьером.

6. Предложен механизм реакции низкотемпературного окисления метаналь кислородом на композитах серебро-аминоанионообменник в OH^- -форме, в основу которого положен известный электрохимический механизм окисления метаналь, с учетом влияния ионообменной матрицы катализатора: OH^- -противоионы матрицы взаимодействуют как с метаналем с образованием метиленгликолят-противоионов, так и с продуктом их окисления - диоксидом углерода с образованием карбонат-противоионов.

Степень достоверности результатов проведенных исследований обеспечивается использованием современных физико-химических и электрохимических методов исследования, полученные в работе данные не противоречат известным из литературы,

результаты работы опубликованы в ведущих международных и российских рецензируемых изданиях, включенных в системы цитирования Scopus, Web of science, РИНЦ и в перечень ВАК, основные результаты диссертации обсуждались на конференциях разного уровня.

Всего по материалам диссертации опубликовано 5 работ в журналах, рекомендуемых ВАК РФ для защиты кандидатских диссертаций, получено 2 патента на изобретение.

Степень новизны полученных результатов и отличие от результатов других авторов

- Подобраны условия химического осаждения металла в матрицы гелевого сильнокислотного сульфокатионообменника, гелевого и пористого высокоосновных аминокатионообменников для получения композитов металл-ионообменник с преимущественно поверхностным распределением металлических частиц (серебро, медь) разного размера по грануле ионообменника.

- Изучена каталитическая активность медь- и серебросодержащих композитов в реакции окисления метаналя кислородом.

- Доказано, что предварительное формирование слоя хемосорбированного кислорода на поверхности серебряных частиц и поддержание концентрации молекулярного кислорода в растворе на постоянном уровне являются необходимыми условиями для осуществления реакции окисления метаналя на нанокompозитах серебро-аминообменник при комнатной температуре.

- Впервые получены экспериментальные данные, показывающие, что ионная форма ионообменной матрицы влияет на каталитическую активность нанокompозитов серебро-ионообменник. Показана принципиальная возможность удаления ацетальдегида из этанола на композитах серебро-аминоанионообменник с той же эффективностью.

- Обнаружен размерный эффект в процессе каталитического окисления метаналя кислородом на нанокompозитах серебро-анионообменник. Каталитическая активность композитов с наночастицами серебра 14-16 нм выше, чем композитов с более крупными частицами серебра (80 нм). Установлено, что с увеличением добавляемого объема катализатора, а соответственно, и количества реакционных центров реакция ускоряется. Порядок реакции по метаналю равен 1.0 ± 0.1 , эффективная константа скорости $(0.24 \pm 0.02) \cdot 10^{-4} \text{ см} \cdot \text{с}^{-1}$.

- Впервые показано, что на поверхности композитов серебро-аминоанионообменник окисление метаналя кислородом протекает уже при комнатной температуре, энергия активации, определенная в интервале температур 293-343 К,

составляет 30 кДж/моль, что свидетельствует о смешанном диффузионно-кинетическом контроле и отличает полученные катализаторы от высокотемпературных аналогов. Так, в присутствии известных катализаторов (Au/CeO₂, Ag/TiO₂, TiO₂, Fe-Mo, V/TiO₂, CuO-ZnO/Al₂O₃, Al₂O₃) значения энергии активации 70-100 кДж/моль достигаются при более высоких температурах 373-673 К.

- Предложен механизм низкотемпературного окисления метанола, основанный на механизме электроокисления, отражающий роль ионообменной матрицы катализатора: ионообменная матрица является не только носителем каталитически активных частиц серебра, но и предоставляет дополнительные центры (ионогенные группы) для сорбции метанола в форме метиленгликолят-анионов. В воде при взаимодействии метанола с гидроксид-противоионами образуются метиленгликолят-анионы, которые фиксируются на положительно заряженных аминогруппах анионообменной матрицы и далее окисляются адсорбированным активным кислородом до моно- и диоксида углерода. Углекислый газ в форме карбонат-ионов, образующихся при взаимодействии с OH-противоионами матрицы, удаляется из раствора посредством сорбции на ионогенных центрах.

Практическая значимость результатов работы. Впервые разработан эффективный нанокompозитный катализатор для глубокого удаления метанола из воды (патент № 2548093 RU) и этанола из этилового спирта (патент № 2534363 RU) при температуре 293-295 К. Предложен фильтр для очистки воды от метанола в проточных условиях.

Апробация работы

Основные результаты работы были доложены и обсуждены на V, VI, VII Всероссийских конференциях "Физико-химические процессы в конденсированных средах и на межфазных границах (ФАГРАН)" (Воронеж, 2010, 2012, 2015); 61th Annual Meeting of the International Society of Electrochemistry (Nice, France, 2010), International conference "Ion Transport in Organic and Inorganic Membranes" (Krasnodar, 2010, 2012, 2013, 2014, 2015); VIII Всероссийской конференции с международным участием молодых ученых по химии Менделеев-2014 (Санкт-Петербург, 2014); 65th Annual Meeting of the International Society of Electrochemistry (Lausanne, Switzerland, 2014); XIV конференции "Физико-химические основы ионообменных и хроматографических процессов" ("ИОНИТЫ-2014") и 3-м Всероссийском симпозиуме "Кинетика и динамика обменных процессов" с международным участием (Воронеж, 2014).

Исследования по теме диссертации поддержаны грантами Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 10-08-00847, № 13-08-00935_а, № 14-38-50504

мол_нр) и Минобрнауки России в рамках Госзадания вузам в сфере научной деятельности на 2014-2016 годы (проект № 675).

Статьи в журналах, включенных в перечень ВАК

1. Silver/ion exchanger nanocomposites as low-temperature redox-catalysts for methanal oxidation / *E.A. Sakardina, T.A. Kravchenko, E.V. Zolotukhina, M.A. Vorotyntsev* // *Electrochimica Acta*. - 2015. - V. 179, P. 364-371.

2. Каталитическая активность нанокомпозигов серебро-ионообменник в реакции окисления метанала кислородом / *Е.А. Сакардина, Т.А. Кравченко, А.И. Калинин, Е.В. Золотухина* // Доклады Академии наук. - 2015. - Т. 464, № 1. - С. 61-64.

3. Стабилизация объемно и поверхностно распределенных наночастиц меди в ионообменной матрице / *Т.А. Кравченко, Е.А. Сакардина, А.И. Калинин, Е.В. Золотухина* // Журнал физической химии. - 2015. - Т. 89, №9. - С. 1648-1654.

4. Синтез и особенности кинетики ионного обмена на нанокомпозитах медь-ионообменник различной природы / *Е.А. Сакардина, Т.А. Кравченко, Е.В. Золотухина* // Сорбционные и хроматографические процессы. - 2012. - Т. 12, Вып. 1. - С. 149-152.

5. Низкотемпературное окисление метанала на наноструктурированных катализаторах серебро-аминоанионообменник / *Е.А. Сакардина, Т.А. Кравченко, Е.В. Золотухина* // Российские нанотехнологии. 2016. Т. 11, № 11-12. – С. 751-756.

Патенты

1. Пат. 2548093 Российская Федерация, МПК С 02 F 1/74, В 01 J 23/50, В 82 В 3/00, В 82 Y 30/00. Каталитический способ удаления формальдегида из воды / *Сакардина Е.А.*; заявитель и патентообладатель Воронеж. ФГБОУ ВПО «Воронежский государственный университет» - № 2012126563/05; заявл. 25.06.2012; опубл. 10.04.2015, Бюл. № 10. – 5 с.

2. Пат. 2534363 Российская Федерация, МПК С 07 С 29/74, С 07 С 31/08. Каталитический способ удаления ацетальдегида из этилового спирта / *Сакардина Е.А.*; заявитель и патентообладатель Воронеж. ФГБОУ ВПО «Воронежский государственный университет» - № 2012126565/04; заявл. 25.06.2012; опубл. 27.11.2014, Бюл. №33. – 6 с.

Доклады на конференциях

1. Kinetics of growth of metal nanoparticles inside on ion-exchange polymer membrane / *E.V. Zolotukhina, M.Yu.Chaika, T.A. Kravchenko, E.A. Sakardina* // the 61th Annual Meeting of the International Society of Electrochemistry, 26.09 – 1.10.2010, Nice: conference proceedings. Nice. 2010. P.

2. Электродный потенциал и каталитическая активность нанокомпозигов металл-ионообменник / *Е.А. Сакардина, Л.А. Тестова, Е.В. Золотухина, Т.А. Кравченко* // V Всероссийская конференция «Физико-химические процессы в конденсированных средах и

на межфазных границах» ФАГРАН-2010, 3-8 октября 2010, Воронеж: материалы конференции. Воронеж, 2010. - Т.2. - С. 807-811.

3. Kinetics of growth of metal particles inside ion-exchange polymers / E.V. Zolotukhina, T.A. Kravchenko, E.A. Sakardina, V.I. Fedyanin // International conference "Ion transport in organic and inorganic membranes", 7 - 12 June, Krasnodar: conference proceedings. Krasnodar, 2010. - P. 235-236.

4. Applications of ion exchangers with silver nanoparticles for oxidation of methanal in water and ethanal in ethanol: Effect of molecular oxygen / E.A. Sakardina, E.V. Zolotukhina, T.A. Kravchenko, S.Yu. Nikitina // International conference "Ion transport in organic and inorganic membranes", 28 May - 2 June 2012, Krasnodar: conference proceedings. Krasnodar, 2012 - P. 195-196.

5. Ионообменники с наночастицами серебра для окисления метанала в воде и этанала в этиловом спирте: эффект молекулярного кислорода / E.A. Сакардина, Е.В. Золотухина, С.Ю. Никитина, Т.А. Кравченко // VI Всероссийская конференция «Физико-химические процессы в конденсированных средах и на межфазных границах» ФАГРАН-2012, 15-18 октября 2012, Воронеж: материалы конференции. Воронеж, 2012. - Т.2. - С.456-457.

6. Morphology of chemical deposition of copper particles in ion exchangers / E.A. Sakardina, E.V. Zolotukhina, T.A. Kravchenko // International conference "Ion transport in organic and inorganic membranes", 2-7 June 2013, Krasnodar: conference proceedings. Krasnodar, 2013. - P. 223-224.

7. Наноконпозиты серебро-анионообменник в реакции каталитического окисления метанала кислородом / E.A. Сакардина, Т.А. Кравченко, Е.В. Золотухина // VIII Всероссийская конференция с международным участием молодых ученых по химии Менделеев-2014, 1-4 апреля 2014, Санкт-Петербург: материалы конференции. Санкт-Петербург, 2014. - Т. 2. - С. 312-313.

8. Mechanism of methanal catalytic oxidation by oxygen on silver-ion exchangers nanocomposites/ E.A. Sakardina, Yu.Yu. Kravchenko, T.A. Kravchenko, E.V. Zolotukhina // International Conference «Ion Transport in Organic and Inorganic Membranes», 2-7 June 2014, Krasnodar: conference proceedings. Krasnodar, 2014. – P. 192-194.

9. Кинетика сорбции и окисления метанала кислородом на наноконпозитах серебро – ионообменник / E.A. Сакардина, Ю.Ю. Кравченко, Т.А. Кравченко, Е.В. Золотухина // XIV конференция «Физико-химические основы ионообменных и хроматографических процессов» ИОНИТЫ-2014 и 3-й Всероссийский симпозиум "Кинетика и динамика

обменных процессов" с международным участием, 9-14 октября 2014, Воронеж: материалы конференции. Воронеж, 2014. - С. 272-274.

10. Catalytic activity of silver-ion exchanger nanocomposites in methanal (in water) and ethanal (in ethanol) low-temperature oxidation with molecular oxygen / E.V. Zolotukhina, E.A. Sakardina, T.A. Kravchenko // 65th Annual Meeting of the International Society of Electrochemistry in Lausanne, 30 August - 4 September 2014, Lausanne: conference proceedings. Lausanne, 2014. ise142182.

11. Silver/ion exchanger nanocomposites as low-temperature redox-catalysts for methanal oxidation / E.A. Sakardina, T.A. Kravchenko, E.V. Zolotukhina // International Conference «Ion Transport in Organic and Inorganic Membranes», 25-30 May 2015, Krasnodar: conference proceedings. Krasnodar, 2015. – P. 248-250/

12. Нанокompозиты серебро-ионообменник в реакции окисления метанала кислородом / E.A. Сакардина, Т.А. Кравченко, Е.В. Золотухина // VII Всероссийская конференция «Физико-химические процессы в конденсированных средах и на межфазных границах» ФАГРАН-2015. 10-13 ноября 2015, Воронеж: материалы конференции. Воронеж, 2015. - С. 546-548.

Личный вклад автора. Постановка задач и выбор методов исследования, а также интерпретация результатов и их опубликование в научных журналах выполнены автором совместно с научным руководителем. Основные экспериментальные работы, обработка полученных данных, формулировка выводов сделаны лично соискателем.

Анализ образцов методами сканирующей электронной микроскопии и рентгенофазового анализа выполнен сотрудниками ЦКП Воронежского госуниверситета и АЦКП ИПХФ РАН. Обработка результатов этих анализов выполнена соискателем.

Диссертация Сакардиной Е.А. «**Каталитическая активность нанокompозитов серебро – ионообменник в реакции окисления метанала кислородом**» является законченной научно-квалификационной работой, соответствующей пп. 7 и 10 паспорта специальности 02.00.04 – физическая химия и всем требованиям, устанавливаемым Положением о присуждении ученых степеней ВАК РФ, и рекомендуется к защите на соискание ученой степени кандидата химических наук.

Заключение принято на заседании Секции № 6 Ученого Совета ИПХФ РАН 30 сентября 2016 года.

Присутствовали:

Доктора наук: д.т.н., профессор Андриевский Р.А., д.х.н. Букун Н.Г., д.ф.-м.н., профессор Волков В.И, д.х.н., профессор Добровольский Ю.А., д.ф.-м.н. Кривенко А.Г.,

д.ф.-м.н. Смирнов В.А., д.х.н. Зюбин А.С., д.х.н. Золотухина Е.В., д.ф.-м.н. Колобов Ю.Р., д.ф.-м.н. Укше А.Е., д.х.н. Зюбина Т.М., д.ф.-м.н. Пуха В.Е.

Кандидаты наук: к.х.н. Куркин Е.Н., к.х.н. Левченко А.В., к.х.н. Лысков Н.В., к.х.н. Махаев В.Д., к.х.н. Тарасов Б.П., к.х.н. Фурсиков П.В., к.х.н. Шилкин С.П., к.х.н. Шульга Ю.М., к.х.н. Леонова Л.С., к.х.н. Герасимова Е.В., к.х.н. Конев Д.В., к.х.н. Шмыглева Л.В., к.х.н. Курмаз В.А., к.ф.-м.н. Васильев С.Г., к.х.н. Астафьев Е.А.

Специалисты без степени: Пешкова А.В., Горьков К.В., Евщик Е.Ю., Галин М.З.

Вопросы соискателю задавали:

Добровольский Ю.А.: Могли бы Вы уточнить актуальность удаления альдегидов из воды?

Шульга Ю.М.: Как выглядят гранулы ионообменника? Целесообразно в докладе привести фотографии.

Волков В.И.: Откуда известны размеры пор ионообменной матрицы?

Наблюдалось ли разрушение поверхности композитов, отрывались ли частицы металла с поверхности катализатора во время каталитических испытаний?

Объяснить механизм окисления метанала.

Как частицы металла добираются до метиленгликолят-противоионов? Как избежались от влияния диффузии реагентов во время проведения кинетических измерений?

Что принципиально нового сделано в работе для описания механизма. Как доказано существование метиленгликолят-анионов?

Колобов Ю.Р.: Было бы полезно привести гистограммы распределения частиц металла в матрице ионообменника. Анализировали ли их в работе? Как получали средний размер частиц?

Что подразумеваете под терминологией «частицы»? Методом РФА определены частицы или кристаллиты?

Кривенко А.Г.: Знаете ли Вы, что на поверхности серебра всегда есть кислород?

Не считаете ли, что при изменении рН среды с 6 до 13 недостаточно изменение конверсии метанала?

Смирнов В.А.: Считаю целесообразным изменить первый вывод работы: впервые такие системы были опробованы в качестве каталитически активных в этой реакции при этих температурах. Надо дать в докладе сравнение с аналогами.

На все вопросы соискатель дал убедительные и аргументированные ответы.

Присутствовало на заседании секции №6 Ученого совета ИПХФ РАН 15 чел. из 18 чел.

Результаты голосования: «за» - 15 чел., «против» - 0 чел., «воздержались» - 0 чел.,
протокол № 6 от 30 сентября 2016 года.

Председатель секции №6
Ученого совета ИПХФ РАН
доктор химических наук, профессор

Ю.А. Добровольский

Секретарь секции №6
Ученого совета ИПХФ РАН
кандидат химических наук

С.П. Шилкин