

УТВЕРЖДАЮ
Исполняющий обязанности ректора
Национального исследовательского
Томского государственного университета,
д.б.н., профессор
С.П. Кулижский
«27» января 2016г.



ОТЗЫВ

ведущей организации на диссертационную работу Поваровой Елены Игоревны
«Каталитические превращения спиртов C₃-C₄ на твердых электролитах семейства
BIMEVOX и NZP с ионами-допантами Ni²⁺, Co²⁺, Zn²⁺, Cu²⁺, Fe³⁺, Zr⁴⁺», представленную
на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности
02.00.04 – Физическая химия

С развитием современной науки огромное внимание уделяется поиску новых материалов, которые будут удовлетворять современным потребностям и технологиям. К таким материалам можно отнести твердые электролиты (ТЭЛ) каркасно-слоистой структуры, и, в первую очередь, сложные оксиды и сложные фосфаты, химия которых в настоящее время активно исследуется. Среди достаточно разнообразного спектра подобных материалов ванадаты висмута (BIMEVOX) с анионной проводимостью и натрий-цирконий фосфаты с NZP структурой, обладающие катионной проводимостью, представляют определенный интерес для каталитической химии в связи с комплексом физико-химических свойств, в том числе, ионная проводимость, термическая и химическая стабильность; при этом имеется возможность варьирования состава твердого раствора путем замещения катионов на ионы большей активности с сохранением геометрии каркаса. Диссертационная работа Поваровой Е.И. посвящена исследованию модифицированных катионами переходных металлов материалов BIMEVOX каркасно-слоистой структуры, каталитические свойства которых не изучены, а также выяснению влияния химических и плазмохимических способов модификации поверхности BIMEVOX и NZP материалов на активность и направления основных превращений изопропанола и бутанолов в карбонильные соединения и олефины.

Таким образом, исследование каталитических свойств ТЭЛ различного типа проводимости и варьируемого состава, в котором выявляется взаимосвязь между природой и количеством модифицирующего катиона металла (М), проводящими свойствами материалов и активностью в превращениях спиртов, а также поиск способов управления составом поверхности таких материалов для изменения активности и селективности делает данную **диссертационную работу актуальной.**

Целью диссертационной работы является определить изменения каталитической активности при введении ионов 3d-металлов в состав ванадата висмута (М = Cu²⁺, Fe³⁺, Zr⁴⁺) и натрий-цирконий фосфатов (М = Ni²⁺, Co²⁺, Zn²⁺, Cu²⁺) на примере превращений изопропанола, изобутанола, бутанола-2, а также эффект химической и плазмохимической активации этих материалов в катализе.

Структура работы

Основные положения диссертационной работы изложены на 171 странице текста, включая 81 рисунок и 28 таблиц. Работа состоит из введения, четырех глав, выводов и библиографии из 169 наименований.

Научная новизна результатов, полученных Поваровой Е.И. в рамках выполнения диссертационной работы, не вызывает сомнения.

1. Впервые установлено, что в парофазных превращениях изобутанола активность BIMEVOX-катализаторов, в которых ионы ванадия частично замещены ионами меди, железа и циркония, зависит от кристаллической структуры (фазы Ауривиллиуса – α, β, γ), изменяющейся при увеличении содержания иона-допанта. Наиболее активной является высокопроводящая аниондефицитная γ -фаза. Выход продуктов реакций спирта линейно растет с количеством замещенных катионов металла-допанта.

2. Для перовскитов семейства BIMEVOX впервые обнаружено ступенчатое изменение каталитической активности с ростом температуры, которое обусловлено изменением состояния носителей тока – ионов O^{2-} , влияющих на активность катионов M^{n+} как центров катализа. Установлена связь между каталитической активностью в реакциях спиртов и проводящими свойствами BIMEVOX, зависящих не только от количества, но и от заряда вводимого иона.

3. Показано, что после ПХО в тлеющем разряде O_2 наиболее активного катализатора BICUVOX в случае α -фазы выход альдегида увеличивается в 2-3 раза при 100% селективности.

4. В работе получены и охарактеризованы образцы сложных фосфатов циркония M-NZP с различным содержанием ионов $M = Ni^{2+}, Co^{2+}, Cu^{2+}$, частично замещающими ионы Na^+ в каналах проводимости сложного фосфата. На основании результатов термодесорбции спиртов iC_3H_7OH и iC_4H_9OH установлено, что десорбция происходит с разных центров, отличающихся стехиометрией адсорбции (двухточечная у iC_3 и одноточечная у iC_4) и прочностью связи. Показано влияние природы введенного катиона M и его позиции в каналах проводимости на активность фосфатов $Na_{(1-2x)}M_xZr_2(PO_4)_3$ с $x = 0.125$ и 0.25 в реакции дегидрирования изопропанола.

5. Изучена каталитическая активность в превращениях бутанола-2 сложных фосфатов $Na_3ZrM(PO_4)_3$ с ионами $M = Co^{2+}, Zn^{2+}, Cu^{2+}$ частично замещающими Zr^{4+} , для которых получены линейные корреляции параметров реакции дегидрирования спирта со стандартным потенциалом восстановления M^{2+} , которые сохраняются после химических модификации образцов в кислороде.

Практическая значимость

В диссертационной работе получены экспериментальные результаты, которые могут быть использованы для разработки способов приготовления и предобработки каталитически активных материалов со структурой BIMEVOX и M-NZP для процессов превращения спиртов в карбонильные соединения со 100 %-ной селективностью.

Одним из важнейших практических результатов работы является предложенный подход к способу регулирования каталитической активности сложных висмут-ванадатов и натрий-цирконий фосфатов за счет введения гетеровалентных ионов 3d-металлов и варьирования их концентрации.

Достоверность полученных результатов

Достоверность материалов, представленных в диссертационной работе Поваровой Е.И., базируется на согласовании теоретических представлений и экспериментальных данных, для получения которых использован комплекс физических и физико-химических методов. Результаты исследований, научные положения и выводы теоретически обоснованы, базируются на полученном экспериментальном материале и находятся в согласии между собой.

Вместе с тем по работе можно сделать следующие замечания:

1. Несмотря на полученные в работе экспериментальные зависимости между кислородной проводимостью α, β, γ – фаз ванадатов висмута и скоростью образования

карбонильного соединения, автор не объясняет, в какой именно стадии сложного каталитического процесса дегидрирования спиртов принимают участие анионы кислорода. Заметим, что повышение общей концентрации носителей заряда в материале не обязательно сопровождается увеличением их концентрации на поверхности, где протекает гетерогенно-каталитический процесс.

2. В тексте диссертации иногда встречаются досадные опечатки. В разделе 2.4.1 в формуле расчета выхода продуктов (2.1) явная ошибка. Указанная автором размерность моль/(ч × г) не получается при расчете.

3. На схемах на с.72 и с.110 автор приводит стадии с участием катионов Cu^{2+} , которые вызывают сомнения. Подобные процессы возможны только с участием кислорода кристаллической решетки ванадата висмута или кислорода оксидномедных кластеров, образование которых в работе не рассмотрено.

4. Экспериментальная энергия активации химической реакции действительно может быть определена из величин, пропорциональных скорости и константе скорости реакции, однако в этом случае необходимо убедиться в том, что реакция протекает в кинетических условиях. Определял ли автор выполнимость этих условий (вопрос к методической части работы)? Низкие значения энергии активации – 8-18 кДж/моль (табл.1 на с.7 автореферата и табл. 3.2 на с. 67 диссертации) в дегидрировании изобутанола на γ -фазе BICUVOX возможно обусловлены тем, что реакция протекает в режиме внешней диффузии.

Сделанные замечания носят частный характер и не влияют на общую оценку диссертационной работы, а также не затрагивают ее основных выводов.

В целом, представленная работа является завершенным исследованием, а ее научная новизна и значимость не вызывают сомнений. Работа написана ясно и логично, практически не содержит опечаток. Задачи, поставленные в диссертационной работе, четко сформулированы, выбор объектов исследования аргументирован, выводы и основные научные положения обоснованы.

Основные результаты диссертационной работы опубликованы в 5-ти статьях, в том числе 5-ти статьях в журналах, входящих в Перечень журналов, рекомендованных для публикации результатов кандидатских и докторских диссертаций, и в 25 материалах и тезисах докладов конференций. Автореферат и опубликованные работы достаточно полно отражают содержание диссертации.

Предложения по расширенному использованию результатов работы

Полученный теоретический и экспериментальный материал может быть рекомендован для использования в решении научных и прикладных задач в вузах и научно-исследовательских организациях: Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Санкт-Петербургский государственный университет, Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева РАН, Институт катализа СО РАН, Российский государственный университет нефти и газа им. И.М. Губкина, Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского, Уральский федеральный университет им. первого Президента России Б.Н. Ельцина, Омский государственный университет им. Ф.М. Достоевского.

Диссертационная работа Поваровой Е.И. «Каталитические превращения спиртов $\text{C}_3\text{-C}_4$ на твердых электролитах семейства BIMEVOX и NZP с ионами-допантами Ni^{2+} , Co^{2+} , Zn^{2+} , Cu^{2+} , Fe^{3+} , Zr^{4+} » является законченной научно-квалификационной работой, содержащей решение важной задачи в области физической химии, направленной на установление связи между природой и количеством модифицирующего катиона металла, проводящими свойствами BIMEVOX и M-NZP материалов и их активностью в превращениях спиртов, а также определение способов управления составом поверхности таких материалов для целенаправленного изменения их активности и селективности, по

своей научной и практической значимости отвечает требованиям п.9 Положения о присуждении ученых степеней к кандидатским диссертациям, а ее автор – Поварова Елена Игоревна – заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.04 – Физическая химия.

Отзыв составлен ведущим научным сотрудником лаборатории каталитических исследований, д.х.н., профессором Водянкиной Ольгой Владимировной, заслушан и обсужден на семинаре кафедры физической и коллоидной химии химического факультета Национального исследовательского Томского государственного университета (протокол №8 от 26.01.2016г.).

Ведущий научный сотрудник лаборатории каталитических исследований, по совместительству – заведующая кафедрой физической и коллоидной химии, доктор химических наук, профессор, федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Национальный исследовательский Томский государственный университет», Российская Федерация, 634050, г.Томск, пр. Ленина, 36, тел.: (3822)200419, www.tsu.ru, e-mail: vodyankina_o@mail.ru

Водянкина Ольга Владимировна

Подпись О.В. Водянкиной заверяю,

Ученый секретарь ТГУ



Н.Ю. Бурова

Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Национальный исследовательский Томский государственный университет», Российская Федерация, 634050, г.Томск, пр. Ленина, 36, тел.: (3822)420780, www.tsu.ru, e-mail: rector@tsu.ru