

О Т З Ы В

официального оппонента о диссертационной работе

Платонова Евгения Александровича

**«Модифицирование каталитических и адсорбционных свойств
нанесённых на силикагель металлов Cu, Ni, Co и оксидов NiO, ZnO»,**

представленной на соискание ученой степени кандидата химических наук
по специальности 02.00.04 - Физическая химия

Актуальность темы диссертационной работы

Тенденции развития современной каталитической химии связаны с разработкой новых, эффективных и экологически безопасных способов получения химических веществ с использованием наноразмерных катализаторов. Помимо подходов, связанных с разработкой все более эффективных наноразмерных систем, могут быть использованы приемы, основанные на применении низкотемпературной плазмы для повышения энергоэффективности и создания более активных и селективных катализаторов. Эта область исследования представляется в последнее время исключительно актуальной.

Результаты исследования физико-химических основ разработки активных катализаторов и структурных характеристик частиц никелевого, кобальтового и медного катализаторов в реакции дегидрирования изопропанола, в зависимости от плазмохимических обработок (плазма тлеющего разряда или СВЧ-плазма, природа газовой фазы в процессе обработки) и введения различных активирующих добавок, а также определение влияния указанных модифицирующих факторов на адсорбционные свойства данных катализаторов могут способствовать повышению эффективности проведения процесса и создать предпосылки для создания усовершенствованных каталитических технологий. Важным моментом является использование в данном диссертационном исследовании катализаторов, не содержащих благородных металлов для реакции дегидрирования изопропанола.

В работе был решен ряд задач: исследованы каталитически активные центры и структурные характеристики частиц никелевого, кобальтового и медного катализаторов в реакции дегидрирования изопропанола, зависящие от плазмохимических обработок и введения церия; определено влияние указанных модифицирующих факторов на адсорбционные свойства данных катализаторов; установлена роль плазмохимических обработок в изменении адсорбционных, каталитических и кислотных характеристик NiO и ZnO; проведены физико-химические исследования катализаторов, в частности, методами адсорбции, РФЭС, РФА, ПЭМ и др. Выбранная область и цель исследования соответствует приоритетным направлениям развития науки, технологий и техники РФ и перечню критических технологий РФ.

Основное содержание работы

Диссертация изложена на 146 страницах, состоит из введения, 6 глав, выводов, списка литературы, содержит 75 рисунков и 55 таблиц. Список литературы содержит 116 источников.

Во введении обоснованы актуальность работы, научная новизна и практическая значимость.

В первой главе «Литературный обзор» описываются свойства плазмы и её влияние на состав поверхности катализаторов и адсорбентов, а также роль промотирующих добавок. Изложены литературные результаты изучения каталитического дегидрирования изопропанола и углекислотной конверсии метана на металлах. Приведены известные сведения об адсорбционных свойствах полупроводниковых оксидов ZnO и NiO. Даны примеры применения метода рентгенофотоэлектронной спектроскопии (РФЭС) для исследования катализа на выбранных для исследования металлах.

Вторая глава «Экспериментальная часть» содержит описание катализаторов, в том числе методов их приготовления, условий термических и плазменных обработок и методов характеристики, вспомогательных материалов и установки, использованные в работе. Отдельное внимание уделено методикам определения кислотности. Подробно изложены методики

хроматографического анализа, а также физико-химические методы исследования катализаторов (РФЭС, РФА, ПЭМ).

Четыре следующих главы составляют результаты и их обсуждение и являются основными. В них содержится информация по исследованию процесса каталитического дегидрирования изопропанола на катализаторах, содержащих частицы никели и меди. Особый интерес представляют данные о влиянии условий обработки катализаторов в СВЧ-плазме и тлеющего разряда в различных газовых атмосферах (кислород, водород, аргон) на каталитические и адсорбционные свойства изученных систем. Большое внимание уделено физико-химическим исследованиям этих катализаторов до и после плазменных обработок.

Наиболее существенные научные результаты, имеющие принципиальную новизну

Одним из основных результатов данной работы является получение экспериментальных данных по влиянию параметров СВЧ-плазмы и плазмы тлеющего разряда на каталитические и адсорбционные свойства никелевых, кобальтовых и медных катализаторов. В диссертационной работе *впервые установлено*, что предварительная обработка кобальтового, никелевого и медного катализаторов плазмой тлеющего разряда (в O_2 , H_2 и Ar) и высокочастотного разряда в водороде увеличивают активность в реакции дегидрирования изопропанола вследствие формирования новых активных центров, включающих активный углерод. Следует особо отметить, что эффект плазменной обработки не исчезает после отжига катализаторов при достаточно высоких температурах, т.е. эти эффекты устойчивы и в результате действия плазмы формируются новые структурные элементы и активные центры в катализаторах. *Обнаружено* диспергирование частиц Ni и Cu , нанесенных на силикагель, после добавления церия к катализаторам. Автором *впервые установлено*, что адсорбция изопропанола при малых заполнениях поверхности на Ni , Co , Cu , а также на полупроводниковых оксидах NiO и ZnO описывается уравнением индуцированной адсорбции. Еще один важный и принципиально

новый результат работы - *обнаружена* зависимость изостерической теплоты и энтропии адсорбции на металлах (Ni, Co, Cu) и оксидах (ZnO и NiO) от плазмохимических обработок, связанная с изменением состава поверхности и образованием дефектов в частицах металлов и оксидов.

Достоверность полученных в работе научных результатов и выводов представленных в диссертации

Достоверность полученных результатов обусловлена корректной постановкой решаемых задач, квалифицированным применением современных методов исследования, тщательностью проведения экспериментов и сопоставлением полученных данных и результатов исследований в мировой практике.

Основные результаты работы полностью опубликованы в четырнадцати печатных работах, в том числе в шести изданиях, рекомендованных ВАК, а также обсуждены на международных и всероссийских конференциях.

Практическая ценность работы

Полученные автором результаты, а именно предложенный способ активации катализаторов обработкой в плазме СВЧ-разряда и плазме тлеющего разряда, имеют серьезные практические перспективы. Это объясняется тем, что катализаторы изученного типа с металлами неплатиновой группы успешно используются во многих отраслях промышленности. Установлено многократное увеличение активности катализатора Co 5% масс./SiO₂ в реакции углекислотной конверсии метана до CO и H₂ после предварительной обработки катализатора плазмой тлеющего разряда в O₂, H₂, Ar и плазмой тлеющего разряда в H₂. Кроме того, обнаружено увеличение активности в реакции дегидрирования изопропанола на оксидах ZnO и NiO после предварительной обработки плазмой высокочастотного разряда в Ar и плазмой тлеющего разряда в O₂. Важным практическим аспектом является обнаружение стабильности обнаруженных эффектов после высокотемпературных обработок.

Замечания по содержанию работы:

1. Не совсем правильное употребление термина "промотор" в отношении добавок гафния, церия и калия, так как эти конкретные добавки, как правило, не повышают активности катализатора. Не обоснован выбор этих добавок и их концентраций, а также концентраций нанесенных основных металлов (2% Ni, 5% Cu, 5% Co).

2. Было бы целесообразно провести сравнение двух видов плазменной обработки: ВЧ-разряда и тлеющего разряда. В автореферате не указано рабочее давление, при котором создавалась плазма ВЧ-разряда и тлеющего разряда.

3. При обсуждении зависимостей Аррениуса для реакции дегидрирования изопропанола величина логарифма константы реакции неправильно называется "выходом ацетона". Не совсем правомерно сравнение каталитических данных, полученных в разных температурных диапазонах (390-460K для Ni/SiO₂ и 330-383 K для Ce-Ni/SiO₂).

4. Показано, что диаметр частиц никеля в присутствии добавки церия уменьшается в 1.5 раза в сравнении с немодифицированным образцом, откуда делается вывод о том, что поверхность частиц металла также увеличивается в 1.5 раза, тогда как на самом деле она должна увеличиваться пропорционально квадрату диаметра наночастиц, т.е. в 2.25 раз.

5. Имеются небольшие недостатки оформления: на рис. 3.21, 3.25, 6.11, 6.15 нет ссылки в тексте диссертации; отсутствуют Табл. 2.1, 6.12; на с. 92 обсуждается Табл. 4 без указания номера таблицы; на с. 130 неправильно указана Табл. 6.11 (нужно указать Табл. 6.14); имеются неудачные выражения ("подача высокой частоты"); в некоторых случаях константа скорости реакции приводится в единицах мин⁽⁻¹⁾/г, тогда как эта величина не должна зависеть от навески катализатора; следовало бы выяснить происхождение углерода в образцах, обработанных плазмой тлеющего разряда в инертном газе, тем более, что автор предполагает участие углерода в каталитическом процессе; на стр. 10 автореферата в предложении "Из Табл. 5 видно..." допущена ошибка (правильно - Табл. 4); в приведенных изотермах адсорбции изопропанола по

оси ординат ошибочно указано число молекул, тогда как должно быть число молекул на грамм катализатора.

Заключение

Представленные вопросы и замечания носят дискуссионный характер и не влияют на качество и обоснованность представленных результатов проведенной работы и полученных выводов.

Автореферат диссертационной работы и опубликованные автором статьи в полной мере отражают содержание диссертации.

Диссертационная работа Платонова Е.А. «Модифицирование каталитических и адсорбционных свойств нанесённых на силикагель металлов Cu, Ni, Coи оксидов NiO, ZnO» является законченной научно-квалификационной работой, в которой содержатся: решение поставленной задачи исследования, имеющей существенное значение для соответствующей области знаний – физической химии. По своему содержанию, уровню проведенных исследований, актуальности выбранной темы, степени обоснованности научных положений и выводов, достоверности полученных результатов, их научной и практической значимости диссертационная работа Платонова Е.А. в полной мере отвечает требованиям ВАК, предъявляемым к кандидатским диссертациям (п. 9 «Положения о присуждении ученых степеней», утвержденного постановлением Правительства РФ от 24 сентября 2013 г. № 842), а ее автор – Платонов Е.А. несомненно заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.04 – Физическая химия.

Официальный оппонент:

Кустов Леонид Модестович

В.н.с., д.х.н., профессор, заведующий лабораторией

разработки и исследования полифункциональных катализаторов

Федерального государственного бюджетного

учреждения науки Институт органической

химии им. Н.Д. Зелинского Российской академии наук

119991, г. Москва,
Ленинский проспект, 47
Тел.: (499) 137-2935
Email: lmk@ioc.ac.ru



Л.М. Кустов

Подпись руки в.н.с., д.х.н.Кустова Л.М. заверяю
Ученый секретарь, к.х.н.



И.К. Коршевец

28.04.2016