

ОТЗЫВ

официального оппонента на диссертацию Поваровой Елены Игоревны «КАТАЛИТИЧЕСКИЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ СПИРТОВ C₃-C₄ НА ТВЕРДЫХ ЭЛЕКТРОЛИТАХ СЕМЕЙСТВ 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.

В последнее время заметное внимание исследователей в области катализитического дегидрирования/дегидратации спиртов привлекают твердые электролиты каркасного строения с катионной (NZP) и кислородной проводимостью (BIMEVOX). С каталитической точки зрения важной особенностью NZP и BIMEVOX является возможность замещения структурообразующих катионов на ионы различного заряда и радиуса с сохранением геометрии каркаса, что важно при направленной оптимизации катализатора. Направление превращения спирта (альдегид/кетон или олефин) зависит от соотношения кислотно-основных и окислительно-восстановительных свойств поверхности, которое варьируется введением активных ионов металлов на стадии приготовления тройных перовскитных оксидов BIMEVOX и тройных фосфатов M-NZP. Модифицирование активной поверхности катализаторов с помощью химической и плазмохимической обработки позволяет дополнительно варьировать каталитические свойства изучаемых систем. Несмотря на растущее число работ в этой области, мы еще далеки от понимания на молекулярном уровне особенностей каталитического поведения твердых электролитов каркасного строения. Таким образом, речь идет о перспективных исследованиях катализаторов следующего поколения. Поэтому не вызывает сомнения теоретическая и практическая актуальность работы, представленной к защите Е.И. Поваровой.

Диссертация состоит из введения, 4 глав, выводов и списка цитируемой литературы.

В кратком введении обосновывается цель работы, а также подбор линейки объектов исследования (твердые электролиты семейств BIMEVOX и NZP с введенными ионами Ni²⁺, Co²⁺, Zn²⁺, Cu²⁺, Fe³⁺, Zr⁴⁺), методов дополнительной активации (химическая и плазмохимическая обработка) и модельных реакций каталитических превращений изопропанола, изобутанола и бутанола-2.

В первой главе дан весьма детальный литературный обзор (151 ссылка) современных представлений о каталитических превращениях спиртов C₃-C₄, о строении и свойствах сложных оксидов висмута и ванадия (BIMEVOX) и

сложных натрий-цирконий фосфатов (NZP). Рассмотрены также особенности модификации поверхности катализаторов с помощью химической (кислотной) и плазмохимической обработок. Из литературного обзора видно, что данная работа является логическим продолжением и развитием проводимых ранее в РУДН исследований.

Во второй главе детально описаны методики получения BIMEVOX (твердофазный синтез) и NZP (золь-гель метод), а также условия их модификации. В работе удачно использован набор двух исходных серий образцов, что дало ценный материал для сравнительного анализа структуры и свойств формирующихся катализаторов. Вкратце перечислены физико-химические методы, использованные для получения объемных и поверхностных характеристик приготовленных образцов. Приведены детальные экспериментальные методики каталитических и десорбционных опытов. Описаны методы тестирования кислотно-основных свойств по адсорбции пиридина и реакции образования красителя.

В целом, набор примененных современных методов весьма впечатляет (РФА, растровый ионно-электронный анализ, сканирующая зондовая микроскопия, БЭТ, РФЭС, ИКС, рентгено-флуоресцентный анализ). Основные методы исследования избраны вполне адекватно, причем данные разных методов удачно дополняют друг друга.

Выбранные для тестирования образцов газофазные каталитические процессы превращений спиртов C₃-C₄ представляются важными для получения сравнительных характеристик двух серий твердых электролитов разной природы. В широкой каталитической серии экспериментов получены важные и интересные результаты, изложенные в главах 3 и 4.

Третья глава посвящена обсуждению результатов, полученных при детальном исследовании каталитической активности перовскитов BIMEVOX (21 образец) в превращениях изобутанола.

Интересной является особенность BIMEVOX, для которых обнаружен ступенчатый вид аррениусовых зависимостей выхода продуктов дегидрирования и дегидратации. Здесь эмпирически прослеживается зависимость активности (поверхностной характеристики) от проводимости ТЭЛ (объемной). Данный вопрос является, безусловно, интересным, хотя и не очень понятным физически.

Убедительно показано, что каталитическая активность BIMEVOX в реакциях дегидратации и дегидрирования изобутанола зависит от кристаллической структуры (фазы Ауривиллиуса α,β,γ), изменяющейся при увеличении содержания иона-допанта. Выход продуктов превращений спирта

линейно повышается с его ростом. Более активной из всех BIMEVOX является высокопроводящая γ -фаза. В ряду $M^{n+} = Cu^{2+}, Fe^{3+}, Zr^{4+}$ наибольшая катализическая активность установлена для образцов BICUVOX.

Безусловно представляется интересным обнаружение активирующего влияния плазмохимической обработки BICUVOX в тлеющем разряде кислорода на каталитическую активность альфа-фазы. Предположение об изменении формы поверхности кислорода кажется вполне логичным. В качестве дискуссионного замечания можно отметить отсутствие данных о стабильности индуцированного плазмой эффекта.

Легирование поверхности BIZRVOX фосфатными группами продемонстрировало заметный рост селективности образования олефина.

Последняя глава посвящена обсуждению результатов, полученных при детальном исследовании каталитической активности Na-Zr-фосфатов приготовленных золь-гель методом (15 образцов) в превращениях изобутанола и изопропанола.

Натрий-цирконий фосфаты (NZP) общей формулой $Na_{1-2x}M_xZr_2(PO_4)_3$, в которых катионы натрия частично замещаются ионами никеля, кобальта и меди, охарактеризованы комплексом физико-химических методов. Получены характеристики адсорбированных изопропилового и изобутилового спиртов и их реакционной способности из данных термодесорбционных опытов. Интересно отметить, что десорбция спиртов протекает с разных центров: для изопропанола – с двухточечного, для изобутанола – с одноточечного, отличающихся значениями теплоты адсорбции. В случае каталитических превращений адсорбатов порядки одинаковые, эти процессы протекают на одном центре, в состав которого входит M^{2+} – центр реакции дегидрирования.

Показано, что каталитическая активность M-NZP зависит от природы и количества иона-модификатора, причем наибольшую активность проявляют Cu-NZP. И для этой системы представляются интересными (хотя и не вполне понятными) эффекты плазменной обработки. Впервые было проведено сравнение влияния плазмохимической и термической обработки в кислороде на каталитические превращения бутанола-2 тройных фосфатов циркония $Na_3ZrM(PO_4)_3$ с ионами кобальта, цинка и меди частично замещающими ион циркония. Установлено, что после обработки плазмой выход продукта дегидрирования спирта увеличивается в 3-8 раз, прочность связи спирта с поверхностью уменьшается, а центры реакции дегидратации полностью дезактивируются. Предполагается, что эффект заключается в образовании большого числа центров, на которых энергия связи спирта с поверхностью понижена, причем в состав этих центров входит ион-модификатор.

Термическая обработка кислородом поверхности – M-NZP также приводит к росту активности, но, в отличие от кислородной плазмы, не является специфической. В качестве недочета можно отметить отсутствие данных о стабильности индуцированного плазмой эффекта.

Итоги работы суммированы в выводах.

Наиболее важными и новыми представляются следующие результаты:

1. Впервые изучены каталитические свойства сложных ванадатов висмута $\text{Bi}_4\text{V}_{2-2x}\text{M}_{2x}\text{O}_{11-\delta}$ (BIMEVOX) с различным содержанием $\text{M} = \text{Cu}^{2+}, \text{Fe}^{3+}, \text{Zr}^{4+}$ в превращениях изобутанола и установлена наибольшая активность у высокопроводящей тетрагональной γ -фазы образцов BICUVOX.

2. Впервые обнаружено ступенчатое увеличение каталитической активности BIMEVOX с ростом температуры, которое связано с изменением состояния носителей тока – ионов O^{2-} , входящих в состав активного центра. Энергия активации образования альдегида линейно увеличивается в ряду $\text{Cu}^{2+} \rightarrow \text{Fe}^{3+} \rightarrow \text{Zr}^{4+}$ для γ -фазы, что коррелирует с повышением энергии активации проводимости тройного висмут-ванадата в том же ряду M.

3. Показано активирующее действие плазмохимической обработки в тлеющем разряде кислорода на активность α -фазы BICUVOX-катализаторов, связанное с частичным восстановлением ионов $\text{V}^{5+}, \text{Bi}^{3+}$ и изменением состояния O^{2-} на поверхности.

4. Показано влияние на дегидрирующую активность M-NZP в отношении изопропанола природы иона-допанта M, его количества и локализации в каналах проводимости NASICON. Установлено, что переход M1–M2 с ростом температуры (изменение позиции M) сопровождается уменьшением энергии активации реакции.

5. Впервые изучено влияние на активность M-NZP плазмохимической обработки в O_2 в сравнении с термической обработкой и показано, что ПХО является более эффективным способом активации катализатора.

Оценивая работу в целом, отмечаю, что Е.И. Поварова выполнила на высоком экспериментальном уровне значительное по объему исследование. Использование в ходе работы современных методик свидетельствует о высоком профессионализме и экспериментальном мастерстве докторанта.

Диссертация написана ясно, хорошим русским языком, практически без опечаток. Диссертация оформлена в соответствии с требованиями ВАК и является законченным исследованием.

Соискатель является автором 5 научных публикаций в реферируемых изданиях; результаты работы представлены также в виде 33 тезисов докладов на международных и российских конференциях разного уровня.

Представленная работа удовлетворяет всем требованиям ВАК, предъявляемым к кандидатским диссертациям. Автореферат и опубликованные статьи полностью отражают содержание диссертации. В целом, на основании вышеизложенного считаю, что диссертация Поваровой Елены Игоревны «КАТАЛИТИЧЕСКИЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ СПИРТОВ С₃-С₄ НА ТВЕРДЫХ ЭЛЕКТРОЛИТАХ СЕМЕЙСТВ BIMEVOX И NZP С ИОНАМИ-ДОПАНТАМИ Ni²⁺, Co²⁺, Zn²⁺, Cu²⁺, Fe³⁺, Zr⁴⁺» несомненно является научно-квалификационной работой, которая полностью соответствует требованиям «Положения о порядке присуждения ученых степеней», утвержденного постановлением Правительства Российской Федерации от 24 сентября 2013 года №842, предъявляемым к кандидатским диссертациям, а ее автор, Поварова Елена Игоревна, безусловно, заслуживает присвоения ей ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.04 – физическая химия.

Ведущий научный сотрудник ИОХ РАН

доктор химических наук

Кучеров А.В.

Ленинский просп. 47, Москва, 119991

(499) 137-66-17

akuchero2004@yahoo.com

Федеральное государственное бюджетное

учреждение науки Институт органической химии

Им. Н.Д. Зелинского Российской академии наук

(ИОХ РАН)

Подпись д.х.н. Кучерова А.В. заверяю

Ученый секретарь ИОХ РАН, к.х.н.

26 января 2016 г.

И.К. Коршевец

