

Отзыв

официального оппонента диссертации Поваровой Елены Игоревны «Каталитические превращения спиртов C₃-C₄ на твердых электролитах семейств BIMEVOX и NZP с ионами-допантами Ni²⁺, Co²⁺, Zn²⁺, Cu²⁺, Fe³⁺, Zr⁴⁺», представленной на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.04 - физическая химия.

Каталитические превращения органических веществ различных классов лежат в основе многих промышленных процессов получения важнейших продуктов нефтехимии, а также основного и тонкого органического синтеза, годовой объем производства которых составляет от млн тонн (базовые мономеры) до десятков кг (биоактивные препараты). Вполне понятен поэтому повышенный интерес мирового научного сообщества к разработке принципиально новых и радикальному усовершенствованию существующих технологий гетерогенного катализа. На этих магистральных направлениях научно-технического прогресса в современной каталитической химии решается задача разработка новых каталитических систем, позволяющих резко повысить селективность окислительных реакций по целевому продукту.

Интерес к семейству сложных оксидов на основе ванадата висмута, в котором ванадий частично замещен на другие 2-5 зарядные металлы (обозначаемого аббревиатурой BIMEVOX), обусловлен, в первую очередь, высокой проводимостью этих материалов при умеренных температурах (проводимость при 773 К порядка 10⁻³ Ом/см), а также практически полным отсутствием электронной и доминированием кислородно-ионной составляющей проводимости. В мировой литературе на настоящий момент существуют различные подходы к объяснению механизма проводимости BIMEVOX, и взаимоисключающие данные по влиянию состава, условий получения, структуры, термодинамических параметров среды (T, P_{O₂}) на характер и величину электропроводности. Однозначно установленным можно считать преимущественно кислородно-ионный характер переноса в данном классе материалов. Однако нет единого мнения о способе внедрения замещающего компонента, протяженности областей гомогенности твердых растворов различных составов, возможности образования и границах существования той или иной полиморфной модификации и их структурных особенностях. Немного встречается работ, посвященных особенностям синтеза BIMEVOX различными методами – рабочему интервалу температур, составу промежуточных и конечных продуктов. И если физико-химические свойства BIMEVOX последнее время (Морозова М.В., Емельянова Ю. В., 2006) исследовали, то каталитические возможности практически не изучены, хотя эти системы с каркасно-слоистой структурой представляют большой интерес для каталитической химии, поскольку спектр таких материалов можно расширить за счет варьирования состава путем замещения катионов базового вещества на активные ионы-допанты.

С этой точки зрения, не вызывает сомнений актуальность и своевременность диссертационной работы Е. И. Поваровой, в которой представлен анализ влияния состава, структурного типа, проводящих свойств и модификации поверхности сложных оксидов и фосфатов на их активность в гетерогенно-каталитических реакциях спиртов C₃H₇OH, C₄H₉OH, что представляет интерес в научном и практическом отношении.

Сформулированные в диссертации заключения, предложенные автором схемы и модели, вполне обоснованы и базируются на представительном ряде изученных объектов, а также разнообразии экспериментальных подходов. Действительно, в диссертации исследовано более трех десятков образцов, отличающихся структурными характеристиками, а также химическим составом. Для каждого из этих материалов с применением комплекса физико-химических методов (рентгенофазового анализа, РИЭС, методов тепловой десорбции азота, сканирующей зондовой микроскопии, рентгено-фотоэлектронной, ИК-Фурье, рентгенофлуоресцентной спектроскопии) получены детальные физико-химические характеристики.

Литературный обзор представляет собой не просто систематизацию сведений, а анализ современных представлений о направлениях реакций спиртов; глубокий анализ рассматриваемых проблем, проведенный в диссертации, позволил сформулировать основные задачи и направления исследований диссертационной работы.

Наиболее интересными и значимыми для теории и практики гетерогенного катализа результатам диссертационной работы Е. И. Поваровой являются, по мнению оппонента, следующие:

1. Впервые изучены катализические свойства сложных ванадатов висмута (BIMEVOX) с различным содержанием ионов меди, железа и циркония в превращениях C_3H_7OH , C_4H_9OH . Комплексом физико-химических методов установлено влияние состава, структурного типа, проводящих свойств и модификации поверхности сложных оксидов и фосфатов на их активность в реакциях превращения спиртов.
2. Несомненным успехом автора, особенно в плане практическом, является применение плазмохимической обработки катализаторов в O_2 . Впервые изучено влияние этой обработки на активность катализаторов и показано, что в сравнении с термической обработкой в O_2 плазмохимическая обработка является более эффективным способом активации катализатора, при котором повышается не только активность, но и селективность.
3. Показано, что десорбция $i-C_3H_7OH$ и $i-C_4H_9OH$ происходит с разных центров, отличающихся стехиометрией адсорбции, прочностью связи и продуктами превращений. Направление превращения спирта (альдегид/кетон или олефин) зависит от физико-химических свойств поверхности, которые варьируются введением активных ионов металлов на стадии приготовления BIMEVOX и тройных фосфатов M-NZP.
4. Синтезированы и изучены адсорбционные и катализические свойства тройных фосфатов M-NZP ($M=Cu^{2+}$, Co^{2+} , Ni^{2+}) и установлено, что изменение позиции металла с ростом температуры сопровождается изменением энергии активации реакции и воспроизводится при понижении температуры.

В целом, анализ диссертации Е. И. Поваровой как квалификационной работы показывает, что в ней поставлена и решена актуальная и важная в теоретическом и практическом аспектах задача – определить изменение катализической активности при введении ионов 3d-металлов в состав ванадатов висмута и натрий-цирконий фосфатов на примере превращений изопропанола, изобутанола, бутанола-2, а также эффект химической и плазмохимической модификаций этих материалов в катализе.

Рассматриваемая работа, однако, не свободна от некоторых недостатков, которые перечислены ниже.

1. Автор вводит понятия «быстрой» адсорбции пиридина и красителя (стр.62, 141), утверждая, что силу кислотных центров можно определить по времени адсорбции. На каком основании делается такое утверждение? Как учитывался диффузионный фактор?
2. Определение кислотности по адсорбции пиридина на образцах, содержащих d-элементы, не совсем корректно. Известно, что адсорбция пиридина на поверхности, содержащей ионы металлов переменной валентности, приводит к одноэлектронному восстановлению последних и образованию катион-радикала $Py^{•+}$. В катион-радикале пиридина спин локализован на атоме азота, поэтому у этой частицы в значительной степени проявляются свойства свободных радикалов, и на катион-

радикал пиридина переносится атом водорода либо от растворителя (Морковник А.С., Охлобыстин О.Ю., 1980; Тодерес З.В., 1986) либо от нейтральной молекулы с образованием катиона пиридиния. В работах (Игнатьева Л.А., Киселев В.Ф., Чукин Г.Д., 1968) было показано, что адсорбция пиридин на силикагеле и полностью дегидроксилированном цеолите в присутствии молекул воды образует ион PyH^+ . Таким образом, адсорбция пиридина на катализаторах, имеющих значительное сродство к электрону, приводит не только к изменению степени окисления металла, но и к появлению в спектрах ИК характеристических полос колебания, соответствующих взаимодействию пиридина с кислотными гидроксильными группами и апротонными центрами, и являющимися результатом одноэлектронного окисления пиридина ($\text{ПИ}=9,3$ эВ).

3. Следует отметить, что УФ–спектральные данные по изменению окраски индикатора малоинформационны. Эти индикаторы в сильно–кислотных средах приобретают желтый цвет и дают в УФ–спектрах полосу с максимумом поглощения 420 нм, на чем основан индикаторный метод оценки кислотной силы. Однако диапазон частот, в котором наблюдают полосы поглощения, традиционно относимые к протонированным формам органических субстратов, соответствуют также и одноэлектронным переходам. Таким образом, ионная природа окрашенной формы индикаторов–оснований при их взаимодействии с кислотами–окислителями далеко не очевидна. Следовало бы уточнить, какие именно электронно-акцепторные свойства имеет в виду автор (стр.141, 142). Кислотные свойства поверхности принято характеризовать донорно-акцепторными свойствами (электронной пары), т.е. кислотностью Льюиса. На схеме 21 стр.142 приведено одноэлектронное окисление красителя анилинового синего. Способность принимать электрон M^{2+} связана, в первую очередь, с энергией сродства к электрону, а не с размером иона.
4. Как автор смог бы прокомментировать экспериментальные данные по десорбции и каталитической активности спиртов на тройных фосфатах M-NZP ? Как E_a десорбции может быть больше (Cu , Co) или соизмерима с E_a реакции (Ni) (стр. 126, 131)?
5. «В работе показано активирующее действие плазмохимической обработки (ПХО) в тлеющем разряде кислорода на активность α -фазы BICUVOX -катализаторов, связанное с частичным восстановлением ионов V^{5+} , Bi^{3+} и изменением состояния O^{2-} на поверхности.» О каком состоянии O^{2-} идет речь и как это изменения установили?

О достижении какого стационарного состояния и какой высокотемпературной предварительной обработке идет речь (стр.59)? Непонятно, почему отношение Bi/V (по данным РФЭС) на поверхности завышено в 2 раза, но после катализа снижается до стехиометрического. Желательно было бы хоть как-то прокомментировать этот факт. Синтез большого количества образцов привел к тому, что многие интересные экспериментальные данные остались без анализа.

Есть замечания по литературному обзору. Обзор ограничен работами до 2013 года, приведены лишь 3 ссылки на работы, опубликованных в 2013 году.

Хотя диссертация написана хорошим литературным языком, некоторых погрешностей не только орфографических и стилистических (стр. 14, 15, 19, 30, 37, 40 - 42, 45, 49, 50, т.д.), но и терминологических («определяли десорбцию» стр.61. Десорбция – процесс; определить можно величину десорбции) можно было избежать при более тщательном редактировании текста работы.

Отмеченные недостатки не портят хорошее впечатление от работы и не снижают общую положительную оценку ее.

Автореферат и имеющиеся публикации достаточно полно отражают основные результаты и выводы диссертации.

Диссертационная работа Е. И. Поваровой по поставленным задачам, уровню их решения, актуальности и научной новизне безусловно удовлетворяет требованиям ВАК РФ, предъявляемым к кандидатским (докторским) диссертациям (п. 9 «Положения о порядке присуждения ученых степеней», утвержденного постановлением Правительства РФ от 24 сентября 2013 г. №842), а ее автор – Поварова Елена Игоревна заслуживает присуждения ученой степени кандидата (доктора) химических наук по специальности 02.00.04 - физическая химия.

Д.х.н., профессор кафедры
промышленной экологии
РГУНГ им. И. М. Губкина

Вишневская Марина
Викторовна

Почтовый адрес: 119991, Москва, Ленинский пр-т., д. 65

Телефон: +7(499)507-88-88.

Адрес электронной почты: mvvishnetskaya@mail.ru

Наименование организации (полное/сокращенное) Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего профессионального образования «Российский государственный университет нефти и газа им. И. М. Губкина» / РГУ нефти и газа им. И. М. Губкина

Должность: профессор кафедры промышленной экологии

Подпись Вишневской М.В. заверяю



13.01.2016