

«УТВЕРЖДАЮ»

Проректор по научной работе
федерального государственного
бюджетного учреждения высшего
образования "Московский
государственный университет
имени М.В. Ломоносова"

д.ф.-м.н, профессор Федянин А.А.

4 мая 2016 г



ОТЗЫВ

Ведущей организации – ФГБОУ ВО "Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова" на диссертацию **Платонова Евгения Александровича "Модифицирование каталитических и адсорбционных свойств нанесенных на силикагель металлов Cu, N, Co и оксидов NiO, ZnO"**, представленную на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.04 – физическая химия

Гетерогенно-каталитические процессы играют важную роль при производстве различных практически полезных химических продуктов, нейтрализации токсичных компонентов в газовых выбросах промышленности и транспорта, а также в нефтехимических реакциях гидрирования и дегидрирования. Для совершенствования способов создания высокоактивных и селективных катализаторов этих процессов необходимо понимание физико-химических процессов, приводящих к изменению состава и структуры поверхности катализаторов как при их приготовлении, так и при воздействии активирующих факторов. Наряду с использованием традиционных промоторов сравнительно недавно стали применяться новые способы активирования поверхности катализаторов, в частности, применяют разные варианты её обработки различными видами низкотемпературной плазмы. В то же время многие причины увеличения каталитической активности и изменения селективности после плазмохимических обработок остаются в значительной степени невыясненными.

Сказанное выше относится к металлическим катализаторам и в ещё большей степени к оксидным материалам, влияние плазмохимических обработок на их адсорбционные и каталитические характеристики которых ранее практически не изучалось. В диссертации Е.А.Платонова продолжено это направление исследований, в котором ставилась задача приблизиться к пониманию механизма действия плазмы на свойства катализаторов на примере реакций дегидрирования пропанола-2 и углекислотной конверсии метана на нанесенных на силикагель медных, никелевых и кобальтовых катализаторах, а также на полупроводниковых оксидах NiO и ZnO. В работе изучалось также влияние различных видов плазмы на параметры адсорбции этих систем. Определялись особенности действия церия как промотора для сравнения с результатами плазмохимических обработок. Исследование проводилось с использованием комплекса современных методов исследования. На основании сказанного представленная диссертационная работа Е.А.Платонова представляется *вполне актуальной* и имеет значительный *научно- практический интерес*.

Диссертация Е.А.Платонова отличается ясным, логичным построением и оформлена в соответствии с требованиями ВАК. Работа изложена на 146 страницах, включает в себя введение, обзор литературы, экспериментальную часть, а также четыре главы, посвященные изложению и обсуждению результатов, выводы, список литературы из 116 библиографических источников. В тексте диссертации содержится 75 рисунков и 55 таблиц.

В литературном обзоре изложены литературные данные о плазме и ее свойствах, в специальном разделе рассмотрены результаты работ ,в которых исследовали влияние плазмохимических обработок на свойства каталитических систем. Изложены результаты исследования реакции дегидрирования пропанола-2 на металлах и реакции углекислотной конверсии метана на металлах. Приведены сведения об индуцированной адсорбции на металлах и полупроводниках при малых заполнениях поверхности и теоретической интерпретации полученных данных. В одном из разделов изложены основы

метода РФЭС и рассмотрены результаты некоторых работ, где этот метод применяли для определения состава поверхности каталитических систем и тех изменений, которые происходили после их модификации. Анализ литературных данных в немалой степени помогло автору достаточно обоснованно выбрать направление собственных исследований.

В экспериментальной части диссертации подробно описаны условия приготовления образцов, методы исследования реакций в проточных условиях с использованием хроматографов и кинетики дегидрирования пропанола-2 в статических вакуумных условиях. Описаны условия обработок катализаторов и адсорбентов плазмой тлеющего разряда и безэлектродной высокочастотной плазмой. Описан метод получения изотерм адсорбции методом натекания через капилляр, оценены ошибки измерений. Проведен анализ каталитических данных в сочетании с данными методов РФА, РФЭС и электронной микроскопии. Квалифицированное использование указанных методов обеспечивает надежность и достоверность полученных результатов.

Автором выбраны ранее не изучавшиеся каталитические системы, для обработки поверхности катализаторов использованы плазмы нескольких видов, практически впервые было изучено влияние плазмохимических обработок на адсорбционные свойства металлов и оксидов. Поэтому выбор объектов исследования и поставленные задачи работы интересны и вполне обоснованы.

Основному содержанию работы предпослан литературный обзор, в котором достаточно подробно описаны свойства различных видов плазмы и её модифицирующее действие на катализаторы и адсорбенты, приведены сведения о результатах изучения каталитических реакций, использовавшихся в работе. Проведенный анализ литературы позволил автору показать, что данные по адсорбции и каталитической активности металлов на носителях и на оксидах в связи с их плазмохимическими обработками для изучавшихся в его работе систем отсутствуют, что позволило ему правильно сформулировать задачи исследований.

В работе изучалось влияние обработок нанесенных на силикагель медных, никелевых и кобальтовых катализаторов, которые предварительно обрабатывались плазмой тлеющего разряда в H_2 , O_2 и Ar , а также плазмой высокочастотного разряда (40,68 кГц) в водороде и в аргоне. В проточных и в статических условиях наблюдалось значительное увеличение активности в реакции дегидрирования пропанола-2. Методом РФЭС было обнаружено изменение состава поверхности металлов и установлено, что в состав новых активных центров могут входить нейтральные и положительно заряженные частицы металла, а также активные атомы углерода. Плазма тлеющего разряда в O_2 и высокочастотного разряда в Ar увеличивала активность оксидов NiO и ZnO . Резкое увеличение активности в реакции углекислотной конверсии метана наблюдалось после обработки нанесенного на силикагель кобальтового катализатора всеми видами плазмы. Для сравнения результатов плазмохимических обработок с действием промоторов использовали добавки церия к основным металлам, методами РФА и электронной микроскопии обнаружено диспергирование частиц Cu и Ni в присутствии Ce . Под влиянием плазмохимических обработок и в присутствии церия в некоторых случаях обнаружено появление микронапряжений в металлических кристаллах, которые могут создавать дефекты структуры и дополнительные активные центры.

Вторая часть работы посвящена исследованию влияния плазмохимических обработок на параметры адсорбции изопропанола на металлических катализаторах и оксида. Обнаружено, что адсорбция включает прочную и обратимую части. Адсорбция пиридина на ZnO и NiO показала, что кислотные центры могут совпадать с центрами адсорбции в случае NiO , а в случае ZnO такого совпадения нет. Изостерические теплоты и энтропии обратимой адсорбции зависели от плазмохимических обработок металлов и оксидов. Изотермы обратимой адсорбции соответствовали модели индуцированной адсорбции как в случае металлов, так и в случае оксидов; из их анализа установлено наличие двух типов поляризации адсорбированных молекул.

Представленные результаты являются важными, они *носят фундаментальный* характер и обеспечивают *научную новизну работы*.

В практическом отношении ценность полученных результатов состоит в том, что многократное увеличение активности катализатора 5%Co/SiO₂ в реакции углекислотной конверсии метана до СО и Н₂ происходит после предварительной обработки поверхности катализатора плазмой тлеющего разряда в О₂, Н₂, Ar и высокочастотном разряде в водороде и в аргоне. Обнаружено увеличение активности в реакции дегидрирования пропанола-2 на оксидах ZnO и NiO после предварительной обработки плазмой высокочастотного разряда в Ar и тлеющим разрядом в О₂.

Ниже перечислены наиболее важные результаты работы.

(1) Установлено, что рост каталитической активности 5%-го медного и 2%-го никелевого катализаторов при дегидрировании пропанола -2 до ацетона после обработок плазмой тлеющего разряда в О₂, Н₂, Ar и высокочастотной плазмой в Н₂ (ВЧ-Н₂) связан с изменением размеров частиц металла и микронапряжения в них, а также формированием дополнительного числа малоактивных центров, включающих активный углерод.

(2) Сходные результаты получены и в случае катализатора Co5% масс/SiO₂. Рост активности происходил также после добавок Се и К. Добавки Се и действие плазмы (ВЧ-Н₂) деформировали частицы кобальта.

(3) Введение церия в состав медных и никелевых катализаторов сопровождалось диспергированием частиц Cu и Ni. В случае никелевого катализатора плазмохимические обработки в большей степени увеличивали активность, чем добавки церия, а в случае медного - наоборот.

(4) Многократное увеличение активности кобальтового катализатора в реакции углекислотной конверсии метана обнаружено после его обработки всеми видами плазмы.

(5) Обнаружено увеличение активности в реакции дегидрирования пропанола-2 после плазмохимических обработок ZnO и NiO (в О₂ и Ar). В случае

ZnO рост активности связан с ростом числа активных центров, а NiO- уменьшением энергии активации; в реакции на ZnO могут участвовать кислотные центры.

(6) Обнаружено, что адсорбция пропанола-2 на катализаторах, нанесенных на силикагель с повышенным содержанием Cu, Ni, Co, состоит из прочной, не удаляемой откачкой при температуре опыта, и обратимой. Обратимая адсорбция описывается уравнением индуцированной адсорбции, из значений параметров которой следует, что молекулы адсорбируются в двух заряженных формах: положительной и отрицательной. Установлено, что плазмохимические обработки и добавки церия влияют на значения изостерических теплот и энтропии адсорбции. Аналогичные результаты были получены при изучении адсорбции пропанола-2 на полупроводниковых оксидах NiO и ZnO.

Результаты работы, описанные выше, получены впервые. Они представляют существенный теоретический и практический интерес, так как устанавливают связь между характеристиками катализа и адсорбции, зависящими от плазмохимических обработок, и теми изменениями, которые происходят на поверхности катализаторов и адсорбентов.

По тексту диссертации можно сделать следующие замечания:

1. На основании анализа спектров РФЭС автор считает, что в состав активных центров металлических катализаторов входят некоторые формы углерода, однако объяснения, почему это должно приводить к росту активности, не приводятся.
2. Не вполне понятно, по какой причине использовалась кислородная плазма, которая могла окислять частицы металла, что могло уменьшать, а не увеличивать активность?
3. При изучении адсорбции на металлах адсорбция пропанола-2 происходила не только на частицах металла, но и на поверхности силикагеля, в работе это обстоятельство не обсуждается.

4. Автор не даёт объяснения, почему адсорбционные центры совпадают с кислотными для NiO, а активные центры катализа отличаются от них, в то время как в случае ZnO все обстоит наоборот?

Сделанные замечания не затрагивают принципиальных результатов работы и не снижают ее общую положительную оценку. Представленная к защите работа является завершённым исследованием с ясным научным результатом, имеющим конкретное практическое значение, выполненном на современном экспериментальном и теоретическом уровне. Научно-практическая значимость, достоверность, новизна и актуальность исследования, проведенного Евгением Александровичем Платоновым, не вызывает сомнений. Сделанные в работе выводы надёжно подтверждены экспериментальными данными. Основные результаты диссертации представлены в 6 статьях, опубликованных в журнале, рекомендованном ВАК РФ, и представлены на международных и всероссийских конференциях в виде 8 тезисов докладов. Опубликованные статьи и материалы, представленные на конференциях, достаточно полно отражают содержание диссертации.

Автореферат полностью отражает содержание диссертации. Результаты работы могут быть использованы на Химическом факультете Московского государственного университета им. М.В.Ломоносова, Российском химико-технологическом университете им.Д.И.Менделеева, Российском государственном университете нефти и газа им.И.М. Губкина, Институте органической химии им.Н.Д. Зелинского, Институте нефтехимического синтеза им.А.В.Топчиева, Институте катализа СО РАН им.Г.К. Борескова, Институте химии и химической технологии СО РАН (г.Красноярск),.

В целом, представленная к защите диссертация по своей актуальности, научной новизне, уровню и значимости полученных результатов удовлетворяет требованиям к кандидатским диссертациям п.9 «Положения о порядке присуждения ученых степеней», утверждённого постановлением Правительства РФ от 24 сентября 2013 г. № 842, а ее автор Е.А.Платонов заслуживает

заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.04- физическая химия.

Отзыв подготовлен профессором кафедры физической химии Химического факультета МГУ имени М.В. Ломоносова

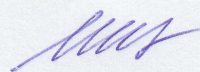
д.х.н., профессор



Б.В. Романовский

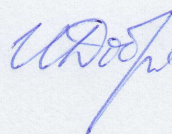
Материалы диссертации Е.А.Платонова и отзыв на нее обсуждены и одобрены на заседании научного коллоквиума Лаборатории кинетики и катализа кафедры физической химии Химического факультета МГУ имени М.В. Ломоносова (протокол № 2 от 14 марта 2016 г.).

Зав. лабораторией кинетики и катализа
кафедры физической химии
Химического факультета
МГУ имени М.В. Ломоносова
д.х.н., профессор



И.И. Иванова

Секретарь лабораторного коллоквиума
н.с., к.х.н.



И.В. Добрякова

Декан Химического факультета
МГУ имени М.В. Ломоносова
академик



В.В. Лунин

Почтовый адрес: 119991, Москва, Ленинские горы, д.1.

Телефон: 8(495)939-10-00

Адрес электронной почты: info@rector.msu.ru

Наименование организации: Федеральное государственное бюджетное учреждение высшего образования "Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова"