

ОТЗЫВ

официального оппонента Фомкина Анатолия Алексеевича на диссертацию Платонова Евгения Александровича «Модифицирование каталитических и адсорбционных свойств нанесенных на силикагель металлов Cu, Ni, Co и оксидов NiO, ZnO», представленную на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.04 – «Физическая химия».

Активирование гетерогенных катализаторов на стадии приготовления и в ходе использования представляет собой важный способ воздействия на активность и селективность каталитических реакций. Традиционные методы модифицирования состояния поверхности (термообработка, окисление или восстановление при высоких температурах, использование промоторов) не всегда обеспечивают необходимую активность, селективность и стабильность катализатора. В связи с использованием в промышленной практике катализаторов с более сложным составом, организацией структуры и активных центров на молекулярном уровне, полифункциональностью действия, появляется потребность применения новых нетрадиционных методов их активации. В настоящее время к таким методам активации относятся: обработка поверхности катализаторов электронными и нейтронными пучками, гамма-облучением, низкотемпературной плазмой, СВЧ- активацией. Во многих случаях эти методы приводят к значительному повышению активности и селективности в каталитических процессах. Влияние низкотемпературной плазмы на активность и селективность металлических и оксидных катализаторов изучалось ранее, однако число подобных работ невелико, а влияние плазмохимических обработок на адсорбционные характеристики металлов и оксидов практически не изучалось. Поэтому диссертация Е.А.Платонова является актуальным исследованием, имеющим важное практическое значение.

Работа состоит из введения, литературного обзора, экспериментальной части, четырех глав, содержащих обсуждение результатов, выводов и приложения (всего 146 стр.). Результаты работы представляют собой определение каталитической активности модельной реакции дегидрирования изопропанола и углекислотной конверсии метана на нанесенных на силикагель меди, никеля и кобальта, подвергавшихся предварительной обработке плазмой тлеющего разряда в O_2 , H_2 , Ar и высокочастотной плазмой в водороде и в аргоне. Дегидрирование изопропанола было исследовано также на оксидах NiO и ZnO . На металлах и оксидах определялись изотермы адсорбции и оценивалось влияние плазмохимических обработок на изостерические теплоты и энтропии адсорбции. Изменения активности под влиянием плазмохимических обработок и добавок промотора - церия сопоставляли с изменениями структуры и состава поверхности на основании анализа данных РФА, электронно-микроскопических снимков и метода РФЭС, что давало возможность оценить изменения в структуре и составе активных центров под влиянием указанных обработок.

Активность металлов и оксидов определялась с использованием хроматографов в проточных условиях и по кинетическим данным в статических вакуумных условиях. Изотермы адсорбции определяли методом натекания через капилляр. Общая кислотность поверхности оксидов определялась по адсорбции пиридина из раствора в октане. Использование комплекса методов исследования и тщательность проводившихся измерений указывает на высокий экспериментальный уровень работы и достоверность полученных результатов.

Автор достаточно подробно проанализировал литературные данные, относящиеся к теме работы. В обзоре приведены сведения о свойствах различных видов плазмы, их влияние на изменения свойств поверхности твердого тела, в том числе на модифицирование катализаторов. Изложены

результаты исследований каталитического дегидрирования изопропанола и углекислотной конверсии метана на металлах, а также изучения адсорбционных свойств полупроводниковых оксидов NiO и ZnO. Описаны возможности метода РФЭС для исследования катализа на металлах. Содержание обзора позволило автору четко обосновать направление работы и представить ее цель.

При исследовании дегидрирования изопропанола впервые было обнаружено увеличение активности всех использовавшихся металлических катализаторов после их обработки плазмой тлеющего разряда в H₂, O₂, Ar и высокочастотной плазмой в H₂ и Ar, обусловленное по данным РФЭС формированием новых активных центров, в состав которых входит металл в различной степени заряжения и активный углерод. При изучении дегидрирования изопропанола на оксидах никеля и цинка их активность увеличивалась после обработки плазмой тлеющего разряда в кислороде и высокочастотной плазмой в аргоне. В случае ZnO активными центрами могут быть кислотные центры.

Впервые при изучении углекислотной конверсии метана на кобальтовом катализаторе (Co 5%масс./SiO₂) обнаружен существенный рост активности, который проявлялся в увеличении глубины превращения CH₄ и CO₂, увеличении выхода CO и H₂ и снижении температуры начала реакции.

С помощью методов РФА и электронной микроскопии показано, что при добавках в металлические катализаторы церия в качестве промотора происходит увеличение дисперсности частиц металла. С помощью метода РФА было показано, что в некоторых случаях после плазмохимических обработок и добавок церия происходит рост микронапряжения в металлических частицах, приводящий к появлению дефектов, которые способствуют появлению новых каталитически активных центров.

Адсорбция изопропанола на металлических катализаторах и на

оксидах состоит из прочной и обратимой части. Кислотные центры NiO могут быть центрами адсорбции, а в случае ZnO не совпадают с ними. Значения изостерической теплоты и энтропии обратимой адсорбции зависели от обработок плазмой различного вида. Изотермы обратимой адсорбции как на металлических катализаторах, так и на полупроводниковых оксидах NiO и ZnO описывались изотермой индуцированной адсорбции, из анализа которой обнаружено два типа молекул адсорбата – положительно и отрицательно заряженных.

Перечисленные выше результаты получены впервые, несомненно они являются ценным вкладом в направление, связанное с разработкой методов активации гетерогенных катализаторов, который определяет научную новизну работы.

Общий объем работы составляет 146 страниц и включает 75 рисунков, 55 таблиц, список литературы содержит 116 источников.

Практическая значимость работы состоит в том, что значительный рост активности в реакции дегидрирования изопропанола как в случае металлов, так и оксидов обеспечивается использованием плазмы различных видов, в том что плазма различных видов резко увеличивает активность кобальтового катализатора в реакции углекислотной конверсии метана.

По работе можно сделать следующие замечания:

1. Возникает вопрос об источнике углерода, который, по мнению автора, входит в состав активных центров. Не понятно, откуда следует, что углерод входит в состав активных центров?
2. В работе отсутствуют сведения об изменении величины поверхности металлических катализаторов после плазмохимических обработок.

3. В работе отсутствует объяснение различия характера кислотных центров NiO и ZnO. Почему в первом случае эти центры в случае ZnO совпадают с центрами катализа, а в случае NiO с центрами адсорбции

4. Желательно более подробно осветить вопрос о методике измерения адсорбции (стр.36), чистоте использованных реактивов и газов, погрешности измерений.

5. В работе недостаточно освещен вопрос определения размеров частиц катализаторов и использование для этого метода РФА (стр. 64).

6. Кроме того имеются неточности:

а) стр. 99-100, адсорбция должна быть определена как относительная величина в мкмоль/г или мкмоль/м².

б) в подписях рис. 5.6, стр.102 желательно указать величины адсорбции, при которых получены представленные изостеры адсорбции.

Автореферат и публикации правильно отражают содержание диссертации. Работа хорошо представлена в большом числе публикаций, была доложена на научных конференциях. Число публикаций по диссертации 14. Из них 6 публикаций в журналах, рекомендованных ВАК.

Сделанные замечания малосущественны и не затрагивают основных положений и выводов диссертации. В целом, диссертация написана хорошим языком, логична по структуре, легко читается. Диссертация Е.А.Платонова выполнена на высоком экспериментальном и теоретическом уровне, а полученные результаты и выводы работы могут быть использованы в научных исследованиях многих других научных центров.

В соответствии с вышеизложенным, диссертация Е.А.Платонова по своему уровню, объему, значимости полученных результатов полностью соответствует требованиям ВАК, предъявляемым к кандидатским диссертациям (п. 9 «Положение о порядке присуждения ученых степеней»),

утвержденного постановлением Правительства РФ от 24 сентября 2013г. №842), Соответствует паспорту специальности 02.00.04 - физическая химия, а ее автор Евгений Александрович Платонов заслуживает присуждения ему ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.04- Физическая химия.

Заведующий Лабораторией сорбционных процессов
Института физической химии и
электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН
доктор физико-математических наук

А.А. Фомкин

Почтовый адрес: Москва, Ленинский проспект д.31, стр.4

Телефон: 8(495) 952 -56 -81

Адрес электронной почты: fomkinaa@mail.ru

Наименование организации: Федеральное государственное учреждение науки Институт физической химии и электрохимии имени А.Н. Фрумкина Российской академии наук

Подпись А.А.Фомкина «Заверяю»:

Ученый секретарь ИФХЭ РАН
кандидат химических наук



И.Г. Варшавская
05.05.2016

И.Г. Варшавская