

Отзыв

официального оппонента на диссертацию Чернышевой Маргариты Николаевны на тему «Физико-химические и каталитические свойства сложных фосфатов циркония, dopированных ионами кобальта и никеля, со структурой NASICON», представленную на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности:

02.00.04 - Физическая химия (химические науки)

Кatalитические превращения органических веществ различных классов лежат в основе многих промышленных процессов получения важнейших продуктов нефтехимии, а также основного и тонкого органического синтеза. Вполне понятен 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 химии решается задача разработки новых каталитических композитных материалов, позволяющих резко повысить активность и селективность реакций по целевому продукту.

Фосфаты поливалентных элементов со структурой NASICON обладают комплексом уникальных свойств, таких как высокая ионная проводимость, высокая прочность, химическая, радиационная и термическая стабильность, низкий, а в ряде случаев даже отрицательный, коэффициент термического расширения, низкая теплопроводность. Благодаря уникальным свойствам, они получили широкое применение в различных областях науки. Их используют в качестве сенсоров, топливных элементов, электролизеров водяного пара, материалов для литий-ионных аккумуляторов и катализаторов.

С этой точки зрения, не вызывает сомнений актуальность работы Чернышевой М.Н., нацеленной на выбор сложных фосфатов со структурой NASICON в качестве катализаторов, изучение их физико-химических свойств и каталитической активности и использование данных композитов в реакциях превращения спиртов. В качестве модельной реакции была использована реакция превращения изобутанола, которая протекает по двум направлениям: дегидратация, с образованием изобутена, и дегидрирование, с образованием изобутаналя. С целью повышения активности и селективности катализаторов применяется плазмохимическая обработка поверхности композитов.

Сформулированные в диссертации цели и задачи их выполнения, вполне обоснованы и базируются на выборе объектов различного состава, а также на применении современных экспериментальных методов (рентгенофазовый анализ, РФЭС, ИК- и УФ-спектроскопия, растровая электронно-ионная микроскопия и др.). В диссертации исследованы свойства и функциональная активность

композитов до и после облучения высокочастотной плазмой аргона и водорода на примере модельной реакции разложения спирта.

В литературном обзоре представлен анализ современных представлений о свойствах нового класса материалов со структурой NASICON, о механизмах реакций разложения спиртов. Проведенный анализ позволил сформулировать основные цели и пути их решения в диссертационной работе.

Наиболее интересными и значимыми результатами, полученными в диссертационной работе М.Н. Чернышевой являются следующие:

1. Впервые для исследования каталитических превращений изобутанола были выбраны сложные композитные материалы на основе цезий-циркониевых-фосфатов, в которых цезий частично или полностью замещен ионами никеля или кобальта. Установленная взаимосвязь каталитической активности с кристаллографическими характеристиками и кислотностью поверхности двойных и тройных Cs-Zr-фосфатов (CZP) в реакции дегидратации изобутилового спирта, является важным фундаментальным результатом, позволяющим прогнозировать условия создания новых материалы с заданными свойствами и функциональной активностью.
2. Установлено, что при частичной замене иона цезия на ион металла (кобальта/никеля) в 2-3 раза увеличивается суммарная конверсия изобутанола. Показано, что различие в дегидратирующей активности двойных и тройных фосфатов связано с изменением природы каталитически активных центров, в результате изменения типа кристаллической решетки (ромбоэдрическая → моноклинная).
3. Несомненным практическим важным результатом работы, является использование ВЧ-плазмы Ar и H₂ для увеличения каталитической активности двойных фосфатов. Высокочастотная обработка поверхности катализаторов позволяет увеличить в 3-3,5 раз конверсию спирта за счет образования реакционных центров и изменения энергии связи молекул спирта с поверхностью.
4. По результатам анализа характера адсорбции тест-молекул CO₂ установлено, что наибольшее влияние на состояние поверхности двойных фосфатов оказывает воздействие аргоновой ВЧ плазмы. Показано, что после обработки происходит перестройка структуры поверхности фосфата, появляются реакционные центры с низкой теплотой адсорбции и общее количество адсорбированного CO₂ значительно возрастает.

В целом, полученные в представленной работе экспериментальные результаты, касающиеся разработки новых катализаторов превращения изобутанола, со структурой NASICON, способных с высокой селективностью проводить реакцию дегидратации изобутанола, могут быть квалифицированы как новые и важные. Совокупность использованных физико-химических методов анализа обеспечивает высокую степень достоверности полученных результатов. Основные результаты диссертационной работы опубликованы в 5 статьях перечня ВАК, 16 тезисах международных и российских конференций. Автореферат и публикации полностью отражают содержание диссертации.

Тем не менее, по диссертационной работе Чернышевой М.Н. следует высказать ряд замечаний:

1. Не достаточно полно представлено в работе обсуждение влияния высокочастотной плазмы на формирование и природу активных центров дегидратации и дегидрирования. Представляется интересным уточнение причины значительного увеличения активности именно двойных фосфатов. Также следовало бы более подробно обсудить факт «появления центров, характеризующихся повышенной энергией связи с молекулами спирта» после ВЧ-обработок.
2. На изотермах адсорбции (рис. 4.2 и 4.5, стр.95, 97) следовало бы расширить диапазон давлений выше тех, при которых наступает насыщение адсорбционного слоя.
3. В выводах не отмечены некоторые значимые результаты, которые приведены в тексте диссертации. Так, следовало бы привести конкретные значения величин конверсии спирта до и после ВЧ-обработок, показать как состав образцов и природа иона-допанта влияет на активность и селективность катализаторов.
4. На рис. 10 и 4.2 в тексте автореферата и диссертации, соответственно, перепутаны температуры в подписях к изотермам адсорбции CO₂. В автореферате на рис.10-11 приведены данные только для Co_{0,5}Zr₂(PO₄)₃, хотя из подписи к рисунку следует, что должны быть приведены данные и для Ni_{0,5}Zr₂(PO₄)₃.

Перечисленные замечания не снижают оценки отмеченной научной новизны и практической значимости, а также общего высокого уровня диссертационной работы Чернышевой М.Н.

На основании рассмотрения содержания диссертации, автореферата и опубликованных автором работ следует сделать следующее заключение:

Диссертационная работа Чернышевой М.Н. «Физико-химические и катализитические свойства сложных фосфатов циркония, допированных ионами кобальта и никеля, со структурой NASICON» соответствует требованиям п. 9 «Положения о присуждении ученых степеней (Постановление Правительства Российской Федерации от 24 сентября 2013 г. № 842 «О порядке присуждения ученых степеней»), предъявляемым Высшей аттестационной комиссией Министерства образования и науки РФ к диссертациям на соискание ученой степени кандидата химических наук. Диссертация является законченной научно - квалификационной работой, в которой показана возможность использования в качестве катализаторов процессов дегидратации изобутанола *Co-(Ni)*-содержащих фосфатов цезия и циркония (CZP), установлена связь между их химическим составом и катализитической активностью и показана возможность активации катализаторов за счет облучения ВЧ-плазмой аргона и водорода.

Автор диссертации Чернышева Маргарита Николаевна безусловно заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.04 - Физическая химия.

Официальный оппонент

ведущий научный сотрудник лаборатории
электронных и фотонных процессов в
полимерных наноматериалах
Института физической химии и электрохимии
им. А.Н. Фрумкина РАН,
доктор химических наук,
профессор (физическая химия)
E-mail: Alex_revina@mail.ru,
8-495-955-40-17
119071 Москва, Ленинский 31/4

А.А. Ревина

8.12.2017

Подпись Ревиной А.А. заверяю:
Ученый секретарь Института
кандидат химических наук



И.Г. Варшавская