

## ОТЗЫВ

на автореферат диссертации Чернышевой Маргариты Николаевны на тему:  
«Физико-химические и катализитические свойства сложных фосфатов  
циркония, допированных ионами кобальта и никеля, со структурой  
NASICON», представленной на соискание учёной степени кандидата  
химических наук

Исследования последних лет показали, что твердые электролиты (ТЭЛ), такие как сложные ортофосфаты с проводимостью по ионам натрия, могут успешно использоваться в качестве катализаторов. Установлено, что их катализитические свойства существенно изменяются в результате нетрадиционных физико-химических воздействий: плазмохимической обработки, взрывных волн, лазерного облучения, вибрации, радиационного облучения. Особый интерес представляет плазмохимическая активация поверхности указанных катализаторов: она может существенно увеличивать их катализическую активность и селективность, а также служить основой для создания новой технологии, позволяющей получать материалы с уникальными свойствами. В свете сказанного, поставленная в работе М.Н.Чернышевой задача - исследовать влияние плазмохимических обработок сложных фосфатов NASICON на их катализитические свойства в реакциях дегидратации и дегидрирования изобутилового спирта представляется, безусловно, актуальной. Полученные в диссертации результаты могут служить базой для объяснения кинетических закономерностей других гетерогенно-катализитических реакций с участием катализаторов.

В диссертационной работе М.Н. Чернышевой впервые исследованы катализитические закономерности превращений изобутанола на цезий-цирконий-фосфатах, в которых ионы цезия частично замещены ионами кобальта или никеля. Установлено, что исходные цезий-содержащие фосфаты более активны, чем фосфаты, в которых ион-допант полностью замещает ион циркония.

Изучено влияние высокочастотной плазмы различных газов на активность указанных катализаторов. Установлено, что обработка полученных образцов ВЧ-плазмой аргона и водорода практически не влияет на катализитическую активность тройных, цезий содержащих, фосфатов и существенно увеличивает конверсию спирта в изобутен на двойных фосфатах. Показаны механизмы превращения спирта в основной продукт реакции на всех типах исследуемых образцов.

Установлена взаимосвязь катализитической активности в реакции превращения изобутанола на тройных цезий-цирконий-фосфатах (CZP) с кристаллографическими характеристиками.

Показано, что замещение ионов цезия регулирует катализитическую активность CZP, причем полное замещения иона цезия кобальтом или никелем приводит к изменению типа кристаллической решетки и к

существенному уменьшению ее объема и, как следствие, к уменьшению катализитической активности полученных двойных фосфатов.

Впервые изучена адсорбция и десорбция  $\text{CO}_2$  на цирконий-фосфатах различного состава до и после плазмохимических обработок. Перечисленные результаты рассматриваемой работы определяют её научную новизну.

Практическая значимость диссертации обуславливается в первую очередь выводом о том, исследованные тройные цезий-кобальт(никель)-цирконий фосфаты являются эффективными катализаторами дегидратации изобутанола. Высокочастотная плазма позволяет существенно увеличить катализическую активность двойных цирконий-фосфатов. Результаты представляют интерес для оптимизации состава катализаторов - ТЭЛ как на стадии синтеза, так и модифицированием их поверхности. Полученные в работе результаты имеют также общее значение для теории гетерогенного катализа.

В качестве замечания можно указать следующее: из автореферата нельзя понять устраниены ли внутридиффузионные ограничения при осуществлении гетерогенно-катализитической реакции. Возможно, что изломы прямых в аррениусовских координатах (изменение энергии активации реакции) связаны не с перестройкой поверхности катализатора, а с изменением вклада внутридиффузионного торможения реакции.

В целом, проведенные исследования по своему актуальности, научной  
129085 Москва, ул. Годовикова, д. 2, кв. 35ности полученных результатов  
соответствуют требованиям по Порядку присуждения ученых  
+7-916-738-52-58являемым к докторским диссертациям на соискание ученой степени  
кандидата химических наук по специальности 02.09.34 – физическая химия, а  
[yolkon\\_1@mail.ru](mailto:yolkon_1@mail.ru) Чернышев присуждается присуждения ученой степени  
кандидата химических наук.  
Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева

Почетную химическую премию профессор  
Заведующий кафедрой физической химии

1. *Leucosia* *leucostoma* (L.)



Подпись 15  
Конюхов Валерий  
Удостоверяется  
УЧЕНЫЙ РЕДАКТОР  
120085 Москва  
РУГУ им. Академика  
С.П. Королева

(H.R. Kamerun)