

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

экспертной комиссии диссертационного совета

Комиссия диссертационного совета Д 002.222.02 по защите диссертаций на соискание ученой степени доктора химических наук при ИОХ РАН в составе: д.х.н., проф. Шелимов Б. Н., д.х.н., проф. Кустов Л.М., д.х.н., проф. Стахеев А. Ю., рассмотрев диссертацию и автореферат диссертации Серых Александра Ивановича «Формирование, природа и физико-химические свойства катионных центров в каталитических системах на основе высококремнеземных цеолитов», представленные на соискание ученой степени доктора химических наук по специальности 02.00.04 - физическая химия, установила:

Диссертационная работа Серых А. И. «Формирование, природа и физико-химические свойства катионных центров в каталитических системах на основе высококремнеземных цеолитов» посвящена решению задач, представляющих несомненный научный и практический интерес.

Актуальность работы. В последние годы цеолиты и материалы на их основе находят все более широкое применение в разных отраслях промышленности, в сельском хозяйстве и строительстве. Наряду с традиционными областями применения цеолитов в качестве адсорбентов, ионообменных систем и катализаторов переработки нефти и газа, цеолиты находят новые применения в фармацевтической и косметической индустриях для выполнения каталитических синтезов ценных органических веществ. Цеолиты также представляют интерес в качестве матриц для введения различных катионов, красителей, кластеров полупроводников, металлов и других неорганических и органических композитов с целью получения материалов, обладающих новыми, часто уникальными химическими и физическими (оптическими, электронными) свойствами.

Для понимания природы каталитического действия цеолитных катализаторов, модифицированных катионами различных металлов и проявляющих активность в промышленно-важных реакциях, особенно важно

исследование природы и свойств катионных центров в цеолитах, а также взаимодействия различных молекул с этими центрами. Все это требует углубленного изучения структуры цеолитов, природы компенсирующих внекаркасных катионных центров, а также взаимодействия различных гостевых молекул, как с каркасом цеолита, так и с катионными центрами. Работы по исследованию структуры и окружения катионных центров в цеолитах, природы их адсорбционных, каталитических и других свойств, активно ведущиеся в последние десятилетия, позволили прийти к весьма глубокому пониманию механизмов каталитического действия цеолитов, обнаружению их новых необычных физико-химических свойств. Вместе с тем, к настоящему времени исчерпывающих сведений о природе каталитического действия многих катализаторов на основе цеолитов все еще не получено. В современной научной литературе существуют различные взгляды на природу катионных центров в цеолитах и их роль в каталитических реакциях. Широко дискутируется зарядовое состояние обменных катионов металлов, их положение относительно атомов алюминия каркаса цеолита, а также роль структур, не связанных с каркасом. Дальнейшие исследования с целью выяснения природы каталитически активных и адсорбционных центров в цеолитах, модифицированных различными катионами металлов, представляются, таким образом, весьма актуальными с точки зрения развития теории и практики цеолитного катализа.

Научная новизна. Впервые установлено, что формирование катионных центров в процессе высокотемпературной дегидратации катионных форм цеолитов, модифицированных катионами двухвалентных металлов, путем водного ионного обмена, может происходить через образование наноразмерных частиц оксидов металлов из гидратированных форм обменных катионов и их последующего взаимодействия с кислотными гидроксильными группами цеолитов.

Впервые обнаружены два типа обменных катионных центров Zn^{2+} в Zn-ZSM-5, которые, отличаются их удаленностью от атомов алюминия в каркасе цеолита. Катионы первого типа компенсируют отрицательные заряды близкорасположенных алюминий-кислородных тетраэдров каркаса ZSM-5. Катионы второго типа компенсируют отрицательные заряды удаленных алюминий-кислородных тетраэдров.

Установлено, что диссоциация водорода в Zn-ZSM-5 происходит на обменных катионах Zn^{2+} , компенсирующих заряды удаленных друг от друга алюминий-кислородных тетраэдров с образованием катионов гидрида цинка и кислотных гидроксильных групп.

Впервые установлено, что катионы цинка Zn^{2+} , компенсирующие заряды удаленных друг от друга алюминий-кислородных тетраэдров в цеолите Zn-ZSM-5, диссоциативно адсорбируют метан с образованием катионов метила цинка и кислотных гидроксильных групп. На основании этого впервые сделан вывод, что активными центрами реакции дегидрирования парафинов в катализаторах Zn-ZSM-5 являются катионы Zn^{2+} , компенсирующие отрицательные заряды алюминий-кислородных тетраэдров удаленных друг от друга в каркасе цеолита.

Впервые исследована природа катионных центров в кадмийсодержащем цеолите ZSM-5. Установлено, что в зависимости от способа введения Cd, в Cd-ZSM-5 могут присутствовать разные катионные структуры, такие как Cd^+ (в составе дикатиона Cd_2^{2+}), оксокатионы $[Cd_2O_x]^{2+}$ и изолированные катионы Cd^{2+} . Показано, что низковалентные катионы Cd^+ диспропорционируют при повышенных температурах с образованием катионов Cd^{2+} и нульвалентного кадмия Cd^0 . Взаимодействие дикатионов Cd_2^{2+} с кислородом при повышенных температурах приводит к образованию оксокатионов кадмия с мостиковым кислородом $[Cd_2O_x]^{2+}$.

Впервые обнаружено, что катионы кадмия Cd^{2+} , наиболее сильно возмущающие молекулярный водород, адсорбированный при низких температурах, способны диссоциативно адсорбировать молекулярный

водород уже при комнатной температуре с образованием катионов гидрида кадмия и кислотных гидроксильных групп.

Впервые установлено, что при взаимодействии молекулярного азота с катионами Cu^+ в цеолите Cu-ZSM-5 образуются двухцентровые адсорбционные комплексы обменных катионов Cu^+ с молекулами азота, содержащие как мостиковые молекулы азота, координированные на противоположных концах двумя катионами Cu^+ , так и терминальные, координированные одним катионом Cu^+ . При этом, наиболее сильно возмущенными являются колебания мостиковых молекул азота.

Впервые обнаружена сильная адсорбция молекулярного водорода на катионах Cu^+ в Cu-ZSM-5 при комнатной температуре. Установлено, что частота колебаний молекулярного водорода, адсорбированного на катионах Cu^{1+} , ниже частоты колебаний молекул свободного водорода более чем на 1000 см^{-1} (25%). Показано, что молекулярный водород является чувствительным тестом для обнаружения катионов меди в состояниях с различной степенью окисления.

Исследована термостабильность обменных катионов Ni^+ в Ni-ZSM-5. Показано, что при высоких температурах происходит разрушение катионов Ni^+ вследствие их диспропорционирования на Ni^{2+} и Ni^0 . Проведено ИК-спектроскопическое исследование адсорбции молекулярного водорода и азота на катионах Ni^+ в Ni-ZSM-5. Впервые обнаружено образование комплексов молекулярного азота и водорода с низковалентными катионами Ni^+ , приводящее к сильному понижению частот валентных колебаний молекул азота и водорода.

Установлена природа различных форм галлия в галлийсодержащих цеолитах. Впервые обнаружено, что в восстановленных Ga-ZSM-5 обменные катионы галлия Ga^+ могут диспропорционировать с образованием металлического галлия и обменных катионов Ga^{3+} . Показано, что катионы Ga^{3+} и металлический галлий в восстановленном Ga-ZSM-5 нестабильны и могут стабильно существовать только в условиях сверхвысокого вакуума.

Впервые показано, что в восстановленных галлийсодержащем мордените, а также на поверхности кислотных оксидных носителей, в отличие от Ga-ZSM-5, образуются стабильные катионы Ga^{3+} . Эти катионы способны диссоциативно адсорбировать водород с образованием стабильных поверхностных гидридов галлия и гидроксильных групп. На основании полученных результатов и литературных данных сделан вывод, что каталитически активными центрами в реакции дегидрирования алканов являются изолированные обменные катионы Ga^{3+} .

Исследованы оптические свойства Ga-ZSM-5. Впервые обнаружена интенсивная фотолюминесценция в ультрафиолетовой области (360 нм) восстановленного Ga-ZSM-5. Установлено, что центрами этой люминесценции являются обменные низковалентные обменные катионы Ga^+ .

Практическая значимость работы. Полученные сведения о природе и свойствах катионных центров в высококремнеземных цеолитах могут быть использованы для повышения эффективности существующих катализаторов и адсорбентов на основе цеолитов, а также для разработки новых систем. Большинство выводов и положений настоящей работы вносит существенный вклад в современные представления о природе каталитического действия катионных форм цеолитов в промышленно важных каталитических реакциях и о природе взаимодействия различных молекул с катионными центрами в этих цеолитах.

Достоверность полученных результатов, прежде всего, основывается на их воспроизводимости. При получении экспериментальных данных использовались современные подходы и методики. Спектроскопические исследования методами ИК, УФ-Вид, ЭПР, РФЭС, спектроскопии фотолюминесценции, осуществлялись на сертифицированном современном оборудовании. Достоверность научных положений и выводов диссертации основывается на всестороннем анализе работ, ранее выполненных другими исследовательскими группами по данной тематике и опубликованными в научной литературе.

Личный вклад соискателя. Все включенные в диссертацию данные получены лично автором или при его непосредственном участии. Постановка задач, выбор метода их решения и анализ полученных результатов проведены автором лично.

Опубликованные материалы и автореферат **полностью отражают основное содержание** работы. Основные результаты работы опубликованы в 17 статьях в рецензируемых научных журналах.

Исходя из вышеизложенного, комиссия заключила, что по актуальности, объему, уровню выполнения, новизне полученных результатов диссертационная работа «Формирование, природа и физико-химические свойства катионных центров в каталитических системах на основе высококремнеземных цеолитов» Серых Александра Ивановича соответствует критериям пункта 9 Положения о порядке присуждения ученых степеней, утвержденным постановлением Правительства Российской Федерации от 24 сентября 2013 г. № 842. Экспертная комиссия рекомендует диссертационную работу Серых А.И. к защите на диссертационном совете ИОХ РАН Д 002.222.02 по присуждению ученой степени доктора химических наук по специальности 02.00.04 – физическая химия.

Рекомендуемые официальные оппоненты (д.х.н. Матышак Валерий Андреевич, Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт химической физики им. Н.Н. Семенова Российской академии наук, д.х.н., проф. Чукин Геннадий Дмитриевич. ООО «Пластнефтехим» и д.ф.-м.н., проф. Цыганенко Алексей Алексеевич. Санкт-Петербургский Государственный Университет, физический факультет) и ведущая организация (Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, химический факультет) выбраны соответственно профилю диссертационной работы.

Решение диссертационного совета о приеме к защите докторской диссертации Серых А. И. по теме «Формирование, природа и физико-

