

Сведения об оппоненте

1. Матышак Валерий Андреевич
2. Доктор химических наук, 02.00.15 кинетика и катализ.
3. Список публикаций по теме диссертации за последние 5 лет

V. A. Matyshak, V. A. Sadykov, K. A. Chernyshov, J. Ross. *In situ* FTIR study of the formation and consumption routes of nitroorganic complexes – intermediates in selective catalytic reduction of nitrogen oxides by propene over zirconia-based catalysts. *Catal. Today*, 145 (2009) 152-162.

Л.А.Березина, В.А.Матышак, Т.Н.Бурдейная, В.Ф.Третьяков, Г.И.Лин, А.Я.Розовский Свойства поверхностных соединений в превращении метанола на γ - Al_2O_3 по данным ИК спектроскопии *in situ* Кинетика и Катализ, 2009, том 50, № 1, с. 120–131

В.А.Матышак, Л.А.Березина, Т.Н.Бурдейная, О.Н.Сильченкова В.Ф.Третьяков, Г.И.Лин, А.Я.Розовский Спектрокинетическое исследование свойств поверхностных соединений в превращении метанола на $\text{Cu}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. Кинетика и катализ, 50 (2009) 270–279.

Л.А.Березина, В.А.Матышак, В.Н.Корчак Т.Н.Бурдейная, В.Ф.Третьяков, Г.И.Лин, А.Я.Розовский, Исследование процесса превращения метанола на катализаторе СМ-1 с помощью ИК спектроскопии *in situ*. Кинетика и катализ, 50 (2009) 806–815

В.А.Матышак, О.Н.Сильченкова, И.Т.Исмаилов, В.Ф.Третьяков. Свойства поверхностных соединений в превращении метанола на медь содержащих катализаторов на основе CeO_2 по данным ИК спектроскопии *in situ*. Кинетика и катализ, 50 (2009) 816–824.

В.А.Матышак, О.Н.Сильченкова, И.Т.Исмаилов, В.Ф.Третьяков. О механизме превращения метанола на медьсодержащих катализаторах на основе ZrO_2 по данным ИК спектроскопии *in situ*. Кинетика и катализ, 51 (2010) 447–456.

В.А. Матышак, Н.В. Конохов В.Ф. Третьяков, М.Д. Шибанова, Ю.П. Тюленин, О.Н. Сильченкова, В.Н. Корчак. Взаимодействие NO_x с поверхностью нанесенных гетерополисоединений по данным ИК спектроскопии *in situ*. Кинетика и катализ, 52 (2011) 419–428

И.Т. Исмаилов, В.Ф. Третьяков В.А. Матышак, Конверсия метанола в водородсодержащий газ на оксиде церия. Процессы нефтехимии и нефтепереработки, 11(3) (2010) 251-262

И.Т. Исмаилов, В.Ф. Третьяков, В.А. Матышак. Получение водородсодержащего газа из метанола на оксиде циркония. Процессы нефтехимии и нефтепереработки. 11 (4) (2010) 334-341.

А.Р. Зурначян, Х.В. Манукян, С.Л. Харатян, В.А. Матышак, Р.А. Мнацаканян. Новый катализатор дегидратации изопропилового спирта на основе карбида вольфрама, полученного модифицированным методом СВС. Кинетика и катализ, 52 (2011) 873–876.

И.Т. Исмаилов, В.Ф. Третьяков, В.А. Матышак. Исследование процесса превращения метанола в водородсодержащий газ на $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$. Химические проблемы. 1С (2011) 1.

В.А.Матышак, О.Н.Сильченкова И.Т.Исмаилов, В.Ф.Третьяков. Превращение метанола на CuO нанесенном на $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$ по данным ИК спектроскопии *in situ*. Кинетика и катализ, 53 (2012) 94-104.

В.Ф.Третьяков, Чан Тхи Куинь Ньы, К.В.Третьяков, О.Н.Сильченкова, В.А.Матышак. Превращение этанола на модифицированном цеолите HZSM-5 по данным спектрокинетических исследований *in situ*. Журнал физической химии, 87 (2013) 1-4.

О.Н. Ильиченкова, В.А. матышак, В.Ф. Третьяков, В.Н. Корчак. Реакционная способность поверхностных комплексов в условиях селективного каталитического восстановления NO_x на нанесенных гетерополисоединениях. Кинетика и катализ, 55 (2014) 107-114.

В.А. Матышак, А.Н. Ильичев, В.А. Садыков, О.Н. Сильченкова, В.Н. Корчак. Свойства поверхностных азот-кислородных соединений на ZrO_2 разного фазового состава по данным ИК спектроскопии *in situ*. Кинетика и катализ, 2014, принята в печать.

4. Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт химической физики им. Н.Н. Семенова Российской академии наук.

119991 Москва, ул. Косыгина 4.

Телефон +7 (495)939-7200

5. Ведущий научный сотрудник лаборатории гетерогенного катализа отдела кинетики и катализа.

ОТЗЫВ ОФИЦИАЛЬНОГО ОППОНЕНТА

**на диссертационную работу Серых Александра Ивановича
«Формирование, природа и физико-химические свойства катионных
центров в каталитических системах на основе высококремнеземных
цеолитов»,
представленную на соискание ученой степени доктора химических
наук по специальности 02.00.04 – *физическая химия***

Цеолиты – микропористые ионообменные материалы – находят широкое применение в различных отраслях индустрии благодаря их уникальным свойствам. Использование цеолитов в качестве адсорбентов и катализаторов разных химических процессов является традиционным. В последние годы возрастает также интерес к использованию этих систем в высокотехнологичных отраслях индустрии – электронике и оптоэлектронике (сенсорные материалы). В зависимости от структуры и состава каркаса цеолита, а также в зависимости от типа введенных структур (внекаркасных обменных катионов, частиц металлов или их соединений) физико-химические свойства цеолитов и, в частности, их каталитическое поведение, могут сильно меняться. В связи с этим глубокое понимание природы обменных катионных структур и их роли в различных химических процессах является решающим для создания эффективных каталитических систем на основе цеолитов.

Исходя из сказанного, работа Серых А. И. является, безусловно, актуальной. Необходимость исследования природы и свойств катионных центров в цеолитных материалах не вызывает сомнений.

Благодаря критическому анализу научной литературы автором определены цели исследования и выбраны пути их достижения. Целью работы явилось исследование природы и свойств катионных структур в высококремнеземных цеолитах. Исследованные цеолиты, содержащие обменные катионы цинка, кадмия и галлия известны своей эффективностью в дегидроциклизации легких алканов. Цеолиты, содержащие катионы галлия, меди и никеля активны в селективном каталитическом восстановлении окислов азота. Цеолиты, содержащие катионы меди и никеля известны своей активностью в разложении окислов азота.

При выполнении работы использован комплекс современных физико-химических методов исследования (ИК спектроскопии адсорбированных тестовых

молекул, оптической спектроскопии в УФ и видимой областях, ЭПР, РФЭС спектроскопии, спектрофлуориметрии) а также метод молекулярного моделирования с применением квантово-химических вычислений. Поставленные в работе задачи успешно решены. Достоверность полученных результатов сомнений не вызывает.

Диссертация представляет собой законченное исследование, изложена на 347 страницах, содержит 109 рисунка и 9 таблиц. Список цитируемой литературы содержит 489 наименований. Работа состоит из введения, 8 глав, заключения, выводов и списка цитируемой литературы.

В качестве наиболее важных хотелось бы отметить следующие результаты:

- Установление механизма формирования катионных центров в матрице цеолита через образование наноразмерных частиц оксидов металлов из гидратированных форм обменных катионов и их последующее взаимодействие с кислотными гидроксильными группами цеолитов в процессе высокотемпературной дегидратации;

- Обнаружение двух типов катионов Zn^{2+} в Zn-ZSM-5, которые отличаются удаленностью от атомов алюминия в каркасе цеолита и проявляют принципиально разные свойства по отношению к адсорбции водорода и метана. Катионы цинка Zn^{2+} , компенсирующие заряды алюминий-кислородных тетраэдров, удаленных друг от друга в каркасе цеолита Zn-ZSM-5, диссоциативно адсорбируют метан и водород. Эти же катионы являются, очевидно, активными центрами дегидрирования алканов. Следует подчеркнуть, подобные центры в кадмий- и галлийсодержащих цеолитах, как показано в работе, также ответственны за активацию алканов;

- Обнаружение активации молекул водорода и азота низковалентными катионами переходных металлов Ni^{+} и Cu^{+} . Экспериментальное обнаружение двухъядерных адсорбционных комплексов азота с катионами Cu^{+} в Cu-ZSM-5;

- Доказательство того, что молекулярный водород является чувствительным тестом для обнаружения катионов меди в состояниях, как с различной степенью окисления, так и в различной координации;

- Обнаружение диспропорционирования обменных катионов Ga^{+} в Ga-ZSM-5 на Ga^0 и катионы Ga^{3+} .

- Обнаружение интенсивной фотолюминесценции восстановленного галлийсодержащего цеолита ZSM-5, обусловленной присутствием одновалентных катионов галлия. Обнаруженное свойство может представлять интерес с точки зрения применения этого материала, как в качестве фотокатализатора, так и в оптических или

сенсорных устройствах.

Все результаты получены впервые, опубликованы в ведущих международных научных журналах. Научная новизна результатов сомнений не вызывает. Положения и выводы диссертации обоснованы, соответствуют поставленным целям и логически вытекают из полученных результатов и анализа литературы.

Наряду с отмеченными выше несомненными достоинствами рецензируемая работа содержит некоторые недостатки, являющиеся, по сути, продолжением ее достоинств

- В работе обнаружены два типа катионов Zn^{2+} в Zn-ZSM-5, которые проявляют принципиально разные свойства по отношению к адсорбции водорода и метана. Однако, сравнительного анализа для установления локальной структуры центра, ответственного за диссоциативную адсорбцию водорода и метана не проведено.

- В диссертации приводятся доказательства протекания процесса диспропорционирования низших валентных состояний катионов. К сожалению, движущая сила (физическая природа) этого процесса не обсуждается.

- В адсорбционном комплексе молекулярного водорода на катионах Cu^+ в Cu-ZSM-5 частота колебаний Н-Н ниже частоты колебаний молекул свободного водорода более чем на 1000 см^{-1} . Такой сдвиг необычно велик. Однако, анализа особенностей электронного строения катионов Cu^+ , обеспечивающих этот сдвиг в работе не проводится.

- Следовало бы изучить адсорбцию азота на Cu-ZSM-5 при разных содержаниях меди. Образуются ли двухъядерные адсорбционные комплексы азота с Cu(I) при низком содержании меди в ZSM-5?

Указанные замечания не являются существенными и, не затрагивают основных результатов и выводов работы. В целом совокупность результатов, положения, выносимые на защиту, научная новизна, ее выводы и научная значимость существенных замечаний у оппонента не вызывают. Автореферат диссертации и опубликованные работы полностью отражают основное содержание работы.

Диссертационная работа Серых А. И. соответствует паспорту специальности 02.00.04 – *физическая химия*. Считаю, что диссертационная работа заслуживает высокой оценки и полностью соответствует требованиям п. 9 «Положения о присуждении ученых степеней» ВАК Министерства образования и науки Российской Федерации, предъявляемым к докторским диссертациям, а ее автор, Серых Александр

Иванович, заслуживает присуждение ему ученой степени доктора химических наук по специальности 02.00.04 – *физическая химия*.

Официальный оппонент
доктор химических наук, профессор,
ведущий научный сотрудник
Института химической физики
им. Н.Н. Семенова РАН
Матышак Валерий Андреевич



22.10.2014

Почтовый адрес:

Телефон

адрес электронной почты

Наименование организации

119991, Москва, ул.Косыгина,4

8(499) 939 71 89

matyshak@polymer.chph.ras.ru

Федеральное государственное
бюджетное учреждение науки
Институт химической физики
им. Н.Н.Семенова РАН

Ведущий научный сотрудник

Должность



Собственноручную подпись
сотрудника Матышака В.А.
удостоверяю
Секретарь А.И.