

Отзыв

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

Диссертационная работа Серых Александра Ивановича «Формирование, природа и физико-химические свойства катионных центров в каталитических системах на основе высококремнеземных цеолитов» посвящена исследованию структуры и свойств катионных центров в высококремнистых цеолитах, модифицированных катионами разных металлов и обладающих каталитической активностью в различных реакциях превращений органических и неорганических молекул. В настоящее время катализаторы на основе цеолитов все шире применяются в промышленности в качестве катализаторов различных процессов, так как обладают каталитическими уникальными свойствами. Вместе с тем, природа каталитической активности этих материалов, механизм их действия во многих реакциях до конца не ясен. В литературе существуют часто противоречивые мнения о природе каталитически активных центров и механизмах каталитических реакций в цеолитах. Помимо необычных каталитических свойств, катионсодержащие цеолиты обладают также интересными адсорбционными свойствами. Большой интерес привлекают оптические свойства цеолитов. Таким образом, актуальность работы не вызывает сомнений.

Диссертант с большим успехом справился с поставленной задачей. Полученные данные позволили сделать важные выводы о природе каталитически активных центров в катионсодержащих цеолитных катализаторах дегидрирования алканов. В работе впервые убедительно показана единая природа центров дегидрирования легких углеводородов в цеолитах ZSM-5, содержащих обменные катионы цинка, кадмия и галлия. А именно, активными центрами являются многозарядные обменные катионы, компенсирующие заряды алюмокислородных тетраэдров, удаленных друг от друга в каркасе цеолита. Такой вывод хорошо объясняет тот факт, что каталитической активностью в дегидрировании алканов обладают только цеолиты с высоким отношением кремния к алюминию. Важно отметить, что модель таких центров было предложена и подтверждена диссертантом впервые. Вывод о возможности существования трехзарядных катионов, компенсирующих отрицательные заряды удаленных алюмокислородных тетраэдров каркаса цеолита надежно экспериментально обоснован для галлийсодержащего ZSM-5. Впервые обнаружены диссертантом также уникальные адсорбционные свойства высококремнеземных цеолитов, содержащих низковалентные катионы переходных металлов – меди и никеля. Установлено, что катионы Cu(I) и Ni(I) способны образовывать прочные адсорбционные комплексы с молекулярным водородом и азотом и активировать эти молекулы, существенно ослабляя связь между атомами. Виртуозное владение диссидентом методом ИК спектроскопии в совокупности с квантовохимическими вычислениями позволили впервые экспериментально подтвердить образование гипотетических двухъядерных адсорбционных комплексов молекулярного азота с катионами Cu(I) в ZSM-5. Наконец, обнаруженная в работе интенсивная фотолюминесценция галлийсодержащего цеолита ZSM-5 может представлять интерес как с точки зрения применения этого материала как в качестве фотокатализатора, так и в оптических или сенсорных устройствах.

Научные положения и выводы работы обоснованы как полученными экспериментальными и теоретическими результатами, так и согласием с имеющимися в научной литературе данными. Все результаты, представленные в работе, получены

впервые и обладают несомненной научной новизной. Материалы, изложенные в диссертации, опубликованы в ведущих международных научных журналах. Большинство опубликованных работ многократно цитировано в научной литературе, поэтому, достоверность защищаемых результатов не вызывает сомнений.

По автореферату также имеются замечания:

1. Введение многозарядных катионов в ионообменные позиции цеолитов структуры ZSM может приводить к деформации каркаса. Поэтому возникает вопрос. Проводилась ли процедура путем обратного ионного обмена катионов на протоны? Восстановление исходных OH групп может доказать отсутствие необратимой деформации каркаса.
2. На рисунке 15 приведены спектры адсорбированного азота в диапазоне 2800-2400 см⁻¹. Что это за полосы? В автореферате отсутствует обсуждение этого вопроса.
3. На рисунке 3 приведены УФ-Вид спектры цеолита ZnNaY и обсуждается полоса около 40000 см⁻¹. В тоже время видно еще более высокое поглощение в области 32000 см⁻¹. Какова природа этого поглощения?
4. Проверялся ли эффект «deep bed», для данных полученных методикой диффузного отражения, ранее обнаруженный методом ЯМР для дегидратации цеолитов? Для этого эффекта (дегидратация цеолита из слоя 1 см или более) характерно разрушение цеолита типа Y, что приводит к удалению структурных OH групп в очень мягких условиях, аналогично данным приведенным на рис.1.

Данные замечания ни в коей мере не снижают достоинства диссертационной работы.

Считаю, что по актуальности, научной новизне и фундаментальной и практической значимости диссертационная работа Серых Александра Ивановича удовлетворяет требованиям ВАК, предъявляемым к докторским диссертациям, а ее автор заслуживает присуждения ему ученой степени доктора химических наук по специальности 02.00.04 – физическая химия.

.....

Зав.лаб.

кислотно-основного катализа

Института катализа им.Борескова СО РАН

д.х.н.,

Подпись Паукштиса Е.А. ЗАВЕРЯЮ

Ученый секретарь Института катализа им.Борескова СО РАН

к.х.н.

Паукштис Е.А.

Ведягин А.А.

