

## Сведения об оппоненте

1. Цыганенко Алексей Алексеевич

2. Доктор физико-математических наук, 01.04.05 оптика

3. Список публикации оппонента по теме диссертации за последние 5 лет

A. V. Rudakova, V. N. Sekushin, I. L. Marinov, A. A. Tsyganenko, IR spectroscopic testing of surfaces in water ice and in icy mixtures with prussic acid or ammonia. *Langmuir*, 25 (2009) 1482–1487.

L. Oliviero, H. Leclerc, O. V. Manoilova, V. Blasin-Aube, F. Maugé, E. V. Kondratieva, M. S. Poretsky, A. A. Tsyganenko. Brønsted acidity of MgO induced by H<sub>2</sub>S adsorption. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 48 (2009) 1237–1241.

A.A. Tsyganenko, A.M. Chizhik, A.I. Chizhik. A FTIR search for linkage isomerism of CN ions on oxides and zeolites. *Phys. Chem. Chem. Phys.* 12 (2010) 6387-6395.

А.В.Рудакова, М.С.Порецкий, И.Л.Маринов, А.А.Цыганенко. Инфракрасное спектроскопическое исследование свойств поверхности аморфного водяного льда. *Оптика и спектр.* 2010, т. 109, № 5, с.768–778.

A.A.Tsyganenko. Low temperature infrared spectroscopy of surface species. In: “Physics and Chemistry at Low Temperatures” edited by Leonid Khriachtchev (University of Helsinki, Finland) for World Scientific (Pan Stanford Publishing Pte.). 2011, P. 267-296.

A.A. Tsyganenko. Variable temperature IR spectroscopy. *Topics in catalysis*, 56 (2013) 905-913.  
A.A. Tsyganenko, N.V. Zakharov, P.D. Murzin. CHF<sub>3</sub> as a probe for surface basicity. *Catal. Today*, 226 (2014) 73-80.

R. Belykh, M. Maevskaya, I. Krauklis, A. Tsyganenko. Linkage isomerism of CO adsorbed on alkali halides, *J. Phys. Chem. A*, 2014. Article ASAP DOI: 10.1021/jp507394s.

4. Санкт-Петербургский государственный университет, физический факультет.  
185504, Санкт-Петербург, ул. Ульяновская, 1. Тел: +7 (812) 428-7200

5. Профессор кафедры Общей физики 2.

## ОТЗЫВ

### Официального оппонента на диссертацию

Серых Александра Ивановича «Формирование, природа и физико-химические свойства катионных центров в каталитических системах на основе высококремнеземных цеолитов», выполненную в институте органической химии им. Н.Д. Зелинского РАН, представленную на соискание ученой степени доктора химических наук по специальности 02.00.04 - физическая химия

Диссертация А.И.Серых посвящена исследованию природы активных центров цеолитов, являющихся широко используемыми адсорбентами и катализаторами, применение которых постоянно растет. Проведенное автором детальное исследование свойств катионных центров методом ИК-спектроскопии с применением рентгенофотоэлектронной спектроскопии (РФЭС) и квантовой химии позволяет глубже понять механизм катализируемых ими реакций и должно способствовать созданию новых и повышению активности существующих катализаторов переработки нефти и газа. Данные по адсорбции водорода представляют несомненный интерес в связи с развитием водородной энергетики. Таким образом, работа А.И.Серых представляется вполне актуальной.

Построение диссертации традиционно. Она состоит из введения, восьми глав, заключения, выводов и списка цитируемой литературы, насчитывающего 489 наименований. Общий объем работы составляет 347 страниц, включающих 103 рисунка и 9 таблиц.

Во введении отражены актуальность и новизна представленного исследования, сформулированы его цели и задачи, научная и практическая значимость проделанной работы и приводится краткое ее содержание.

Основной упор в **первой главе** сделан на обзоре полученных ранее экспериментальных результатов и способов получения максимальной информации о природе и свойствах катионных центров из колебательных спектров адсорбированных молекул-тестов. Подробно рассмотрена структура цеолитов, методы синтеза и способы введения в высококремнистые цеолиты двух- и даже



трехзарядных ионов переходных металлов в качестве обменных катионов. На основании проведенного анализа литературных данных обоснован выбор в качестве модифицирующих катионов ионов цинка, кадмия, меди, никеля и галлия, а в роли тестирующих молекул предпочтение отдано монооксиду углерода, метану, водороду и азоту.

Во **второй главе** диссертации приводятся результаты анализа процессов формирования цеолитов, содержащих двухвалентные обменные катионы металлов на примере цеолита Y, модифицированного ионами  $Zn^{2+}$  и  $Ni^{2+}$  традиционным способом водного ионного обмена. С использованием наряду с ИК-спектроскопией спектров в УФ области спектра показано, что на начальной стадии дегидратации модифицированного цеолита происходит формирование кластеров оксидов и оксогидроксидов металлов и кислотных ОН-групп цеолитов, которые лишь при повышении температуры термовакuumной обработки разрушаются, с формированием в конечном итоге двухвалентных катионов металлов.

Свойства образующихся при этом катионных центров подробно изучены с применением спектров адсорбированного СО и низкотемпературной адсорбции водорода. При этом обнаружена активация молекулярного водорода, сопровождающаяся значительным понижением частоты его валентного колебания, различным для цинка и никеля.

В **третьей главе** проанализированы литературные и изложены собственные данные о цеолитах ZSM-5, модифицированных ионами цинка. Наибольший интерес, на наш взгляд, представляют результаты, полученные для образцов, модифицированных путем обработки парами металла, в результате которой происходит практически полная замена кислотных гидроксильных групп ионами  $Zn^{2+}$ .

На основании результатов исследования адсорбции водорода, который, как убедительно показано в работе, адсорбируется на такой поверхности диссоциативно, сделан вывод о существовании двух типов катионных центров  $Zn^{2+}$  в Zn-ZSM-5. Автором показано, что диссоциация водорода, как и метана, происходит при участии катионов цинка, компенсирующие отрицательные заряды удаленных друг от друга алюминий-кислородных тетраэдров каркаса цеолита. Автор приходит к выводу, что именно эти центры являются активными в каталитической реакции дегидрирования алканов на цинксодержащих цеолитах.



**Четвертая глава** содержит результаты исследования катализаторов на базе цеолита ZSM-5, содержащего кадмий. Автором показано, что в Cd-ZSM-5, как и в Zn-ZSM-5 могут присутствовать два типа ионов  $\text{Cd}^{2+}$ , в различной степени возмущающие молекулярно адсорбированный водород, причем на наиболее сильных центрах при комнатной температуре происходит его диссоциативная адсорбция с образованием гидридных групп Cd-H и кислотных O-H групп цеолита. Однако в отличие от цинксоодержащего цеолита, ионы кадмия могут присутствовать и в одновалентном состоянии, преимущественно в виде димеров  $\text{Cd}_2^{2+}$ , способных легко окисляться с образованием оксокатионов. Именно со способностью кадмия к легкому окислению или восстановлению автор связывает каталитическую активность исследуемых цеолитов.

**В пятой главе** диссертации описаны, на наш взгляд, наиболее интересные результаты работы, полученные при исследовании адсорбции водорода и азота на медьсодержащем цеолите ZSM-5. Автору впервые довелось наблюдать необычайно сильную адсорбцию молекулярного водорода на катионах меди, спектрально проявляющуюся уже при комнатной температуре. Для однозначной интерпретации полученных данных исследовалась также адсорбция дейтерия и анализировались наблюдаемые частотные сдвиги, подтверждающие предложенное отнесение. Необычный для молекулярного водорода способ связывания автор объясняет обратным донированием d-электронов катионов Cu(I) на разрыхляющие орбитали водорода.

Автору удалось впервые спектрально идентифицировать образование двухцентровых адсорбционных комплексов молекулярного азота с двумя катионами Cu(I). Такая форма адсорбции не активна в спектрах поглощения, однако нарушение симметрии комплекса при адсорбции второй молекулы азота на один из катионов делает колебание такой молекулы активным, и полоса поглощения, соответствующая такому переходу оказывается достаточно интенсивной для регистрации в ИК-спектре. Возможность подобной двухцентральной адсорбции обсуждалась в литературе, однако была подтверждена только манометрическими измерениями. Установленное автором диссертации явление активации неактивного колебания азота за счет латерального взаимодействия с совместно адсорбированными молекулами подсказывает способ исследования двухцентральной адсорбции других молекул, а тем самым и взаимного расположения катионов в цеолитах.



**Шестая глава** посвящена изучению свойств низковалентных катионов никеля  $Ni^{+}$  в цеолитах ZSM-5, присутствие которых доказывается с использованием, наряду с ИК-спектроскопией адсорбированного СО и водорода, также метода ЭПР. Показано, что такие ионы стабилизируются решеткой цеолита и проявляют способность к сильной адсорбции молекулярного водорода и азота со значительным ослаблением внутримолекулярных связей. При повышении температуры такие ионы диспропорционируют с образованием ионов двухзарядного и металлического никеля.

**Седьмая глава** посвящена исследованию природы катионных центров галлийсодержащих цеолитов ZSM-5 и морденита, а также поверхности оксидных систем с нанесенным оксидом галлия. С использованием метода РФЭС автором было показано, что в качестве компенсирующих катионов в Ga-ZSM-5 могут выступать трехзарядные катионы галлия. Такие катионы образуются за счет диспропорционирования одновалентного галлия при повышенной температуре и, по мнению автора ответственны за диссоциативную адсорбцию водорода и за каталитические свойства, природа которых оказывается общей для ряда галлийсодержащих материалов. Последнее утверждение основано на проведенном автором исследовании методом РФЭС и ИК-спектроскопии свойств оксида галлия, нанесенного на различные оксидные носители:  $SiO_2$ ,  $Al_2O_3$ ,  $TiO_2$  и  $MgO$ , результаты которого позволили утверждать, что за активацию С-Н связи в алканах ответственны поверхностные катионы  $Ga^{3+}$ .

Содержание **восьмой главы** ориентировано на практическое применение галлийсодержащих систем, использующих их фотохимические свойства. Автором изучено влияние условий обработки галлийсодержащего цеолита ZSM-5 на его оптические свойства. Показано, в частности, что обнаруженная фотолюминесцентная способность цеолита, обусловлена присутствием одновалентных катионов галлия. Полученные результаты представляют интерес для возможного использования галлийсодержащих материалов в оптических устройствах и в качестве фотокатализатора.

В **заключении** проведено обобщение полученных результатов, подчеркивается связь свойств катионных центров в высококремнеземных цеолитов с их составом и структурой. Основные результаты работы сформулированы в **выводах**.



Из недостатков или дискуссионных моментов работы мы бы отметили следующее.

1. Работа не свободна от неточных выражений, иногда затрудняющих понимание. Так например, на стр 55 сказано: *«Сила и плотность основных центров увеличивается с увеличением отношения Si/Al в каркасе, тогда как сила основных центров возрастает с увеличением электроположительности компенсирующих катионов»*. Неясно, какой смысл на стр 134 автор вкладывает в выражение: *«одно из валентных C-H колебаний может замораживаться»*.

На стр. 135 в подписи к рис. 47 сказано, что спектры *«измерены при комнатной температуре и при 473 К.»* Видимо, речь идет о спектрах, снятых после прогрева при 473 К, но поскольку конструкции кювет (в частности, для снятия спектров пропускания) в работе не описаны, остается неясным, возможна ли была регистрация спектров при повышенных температурах.

В ряде случаев частоты максимумов полос поглощения на рисунках и в тексте не совпадают, что может приводить к путанице. Так, полоса CO при  $2091\text{ см}^{-1}$  на рисунке 73 упоминается на стр 203 как полоса при  $2090\text{ см}^{-1}$ ; на стр.72 речь о полосах *«с максимумами при 4095, 4117»*, тогда как на рисунке  $4116\text{ см}^{-1}$ .

На схеме 37 (стр 163) справа должны, по-видимому, стоять катионы не  $\text{Cu}^{2+}$ , а  $\text{Cu}^+$ , поскольку речь идет о восстановлении меди.

2. Рассматривая возможность адсорбции CO на катионах цеолита NaY через атом кислорода, автор ссылается на работу Shete и др. (ссылка 192), где этот вопрос не рассматривается, а лишь приводится ссылка на более раннюю работу японских авторов. В то же время существует немало других статей, посвященных этому вопросу.

На стр 242 читаем: *«Полоса поглощения при  $2195\text{ см}^{-1}$  может быть обусловлена адсорбцией CO либо на другом типе центров  $\text{Al}^{3+}$ , либо на трехкоординированном  $\text{Si}^{4+}$  [458]»*. Однако статья под этим номером посвящена оксиду галлия, возможно, номер ссылки неправильный? Видимо, ошибка и в номере ссылки [239] на стр. 276, так как речь в статье идет не о  $\text{Ga}_2\text{O}_3$ .

3. Когда двухзарядный катион замещает два протона, принадлежащих далеко отстоящим друг от друга алюмокислородных тетраэдрам, он локализуется на одном из них и становится сильным центром адсорбции. При этом на втором тетраэдре  $\text{AlO}_4$  возникает избыточный отрицательный заряд, который должен



проявляться в значительной основности атомов кислорода. На подобных центрах, как было показано нами на примере цеолита CsX (Topics in Catalysis, 56, (2013), №11, 905), водород может адсорбироваться со значительным понижением частоты валентного колебания. Не может ли одна из полос адсорбированного водорода, наблюдавшаяся автором в таких системах, принадлежать молекулам, связанным не с катионами, а с такими основными центрами?

4. Автор пишет про стабилизацию в цеолитах одновалентного состояния катионов, очевидно связанную с тем, что однозарядным катионам выгоднее компенсировать заряд далеко отстоящих друг от друга тетраэдров  $AlO_4$ . Как объяснить тогда димеризацию катионов одновалентного кадмия с образованием  $Cd_2^{2+}$ ?

5. Как мы отмечали выше, важным достижением автора является спектральное обнаружение двухцентровой адсорбции молекулярного азота на двух катионах одновалентной меди. Изучая адсорбцию изоэлектронной азоту молекулы CO, не обнаружил ли автор проявлений подобной адсорбции в спектрах этой молекулы или влияния CO на спектр азота, связанного с двумя катионами? Вероятность нахождения двух катионов меди достаточно близко для двухцентровой адсорбции должна быстро убывать с ростом отношения Si/Al. Наблюдалась ли подобная адсорбция на цеолитах с другой концентрацией катионов, кроме исследованного образца с Si/Al = 25.

Тем не менее, говоря о диссертации в целом, следует сказать, что она написана достаточно ясно, хорошо иллюстрирована рисунками, содержит сравнительно немного опечаток. Материал, представляющий справочный интерес, удачно сгруппирован в таблицы. Вместе с тем нельзя не отметить, что в диссертации встречаются мелкие стилистические погрешности и неточности. Автор не всегда достаточно четко оперирует терминологией. Например, в начале второй главы (стр 68) депротонирование аквакомплексов или потеря воды при дегидратации образца описывается термином *гидролиз*. Вряд ли можно считать литературной нормой, когда пишется, что адсорбция происходит не *на цеолите* а *на цеолит*. На стр 243 (и других) пишется: полосы «*могут быть отнесены колебаниям*» (а не к колебаниям).

Впрочем, эти мелкие замечания ни в коей мере не затрагивают защищаемых положений и не оказывают существенного влияния на общую положительную оценку работы. Все основные результаты являются новыми, оригинальными,



получены автором самостоятельно и, как правило, впервые. Их достоверность и обоснованность подтверждаются согласием с имеющимися в литературе данными и надежностью используемой техники эксперимента. Полученные результаты имеют значительное фундаментальное и прикладное значение и могут быть использованы при интерпретации результатов спектральных исследований поверхности.

Основные результаты работы апробированы на многих международных и всероссийских конференциях и опубликованы в 17 статьях в рецензируемых научных журналах, входящих в список журналов, рекомендованных ВАК. Автореферат полно и адекватно отражает содержание диссертации.

В соответствии с п. 9 “Положения о присуждении ученых степеней” диссертация А.И.Серых может рассматриваться как новое крупное достижение в разработке фундаментальных основ теории и методики спектральных исследований поверхности катализаторов. Тема диссертации соответствует специальности 02.00.04 - физическая химия. Результаты диссертационной работы можно рекомендовать к использованию в ИХФ РАН, ИФХ РАН, Институте катализа СО РАН, МГУ и СПбГУ.

Учитывая актуальность, новизну, научную и практическую значимость, а также обоснованность научных положений и выводов, считаем, что диссертационная работа Серых Александра Ивановича полностью удовлетворяет требованиям ВАК, предъявляемым к докторским диссертациям в соответствии с Положением о присуждении ученых степеней, утвержденным постановлением правительства РФ от №842 от 24 сентября 2013 г., а ее автор заслуживает присвоения ему ученой степени доктора химических наук по специальности 02.00.04 - физическая химия.

24.10.2014

д-р.физ.-мат. наук, профессор  
Профессор кафедры общей физики-2  
физического факультета СПбГУ,  
198504, С.-Петербург,  
Петродворец, Ульяновская д.1  
Тел.: (812)4284571  
e-mail: atsyg@yandex.ru

А.А. Цыганенко

