

Сведения о ведущей организации

1. Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова (МГУ имени М.В. Ломоносова), Химический факультет

2. Москва

3. 119991, Москва, Ленинские горы, дом 1, строение 3, ГСП-1 МГУ, химический факультет

4. Список публикаций работников по теме диссертации за последние 5 лет

Y.G. Kolyagin, I. I. Ivanova, Y.A. Pirogov, ¹H and ¹³C MAS NMR studies of light alkanes activation over MFI zeolite modified by Zn vapour//Solid State Nucl. Magn. Reson. 2009. V.35. № 2.

I. I. Ivanova, Y.G. Kolyagin, V.V. Ordonsky, E. V. Asachenko, E. M. Pasyukova, Yu. A. Pirogov, Surface species formed during propane aromatization over Zn/MFI catalyst as determined by in situ spectroscopic techniques// J. Mol. Catal. A: Chemical. 2009. V. 305. № 1-2. P. 47-53.

И.Б. Бородина, О.А. Пономарева, В.В. Ющенко, И.И. Иванова. Гидроалкилирование бензола и этилбензола на металлсодержащих цеолитных катализаторах// Нефтехимия. 2009. Т. 49. №1.

A.G. Popov, A.V. Smirnov, E.E. Knyazeva, V.V. Yuschenko, E.A. Kalistratova, K.V. Klementiev, W. Grünert, I.I. Ivanova. Ni-, Co-, Fe- and Zn-containing silicalites-1 in propane conversion // Microporous and Mesoporous Mater. V. 134. 2010. P.124–133.

I. I. Ivanova and Yu. G. Kolyagin. Impact of the in situ MAS NMR techniques to the understanding of the mechanisms of zeolite catalyzed reactions // Chem. Soc. Rev. V. 39. № 12. 2010. P.5018-5050.

Пономарева О. А., Тимошин С. Е., Монахова Ю. В., Князева Е. Е., В. В. Ющенко, Иванова И. И. Алкилирование бензола додеценем-1 на микро-мезопористых молекулярных ситах // Нефтехимия. V. 50. No. 6. 2010. P. 427–436

A.A. Kubasov, L.E. Kitaev. Borophosphates: Synthesis, Structure, Acid Characteristic, and Catalytic Activity //В кн. Boron: Compounds, Production and Application Authors. Editors: Gary L. Perkins. 2011. P. 1-61.

Yu.P. Khitev, Y.G.Kolyagin, I.I. Ivanova, O.A.Ponomareva, F. Thibault-Starzyk, J.-P. Gilson, C. Fernandez, F. Fajula. Synthesis and catalytic properties of hierarchical micro/mesoporous materials based on FER zeolite // Microporous and Mesoporous Materials. V.146. № 1-3. 2011. P. 201-207.

Yu.P. Khitev, I.I. Ivanova, Yu.G. Kolyagin, O.A. Ponomareva. Skeletal isomerization of 1-butene over micro/mesoporous materials based on FER zeolite. *Appl. Catal. A: General*, 441-442 (2012) 124-135.

V. V. Ordonskiy, L. I. Rodionova, I. I. Ivanova, F. Luck. Dehydroalkylation of benzene with ethane over Pt/H-MFI in the presence of hydrogen scavengers // *ChemCatChem*. 2012. V.4. № 5. P.681–686.

V.V. Ordonsky, I.I. Ivanova, E.E. Knyazeva, V.V. Yuschenko, V.I. Zaikovskii. Cumene disproportionation over micro/mesoporous catalysts obtained by recrystallization of mordenite // *J. Catal.* 2012. V. 295. P.207-216.

Stanislav V. Konnov, Irina I. Ivanova, Olga A. Ponomareva, Vladimir I. Zaikovskii. Hydroisomerization of n-alkanes over Pt-modified micro/mesoporous materials obtained by mordenite recrystallization // *Microporous Mesoporous Mater.* 2012. V.164. P.222-231

Колесниченко Н.В., Колесникова Е.Е., Китаев Л. Е., Бирюкова Е.Н, Трухманова Н.И, Хаджиев С.Н. Цеолитные катализаторы, модифицированные соединениями циркония и серы в превращении диметилового эфира в олефины // *Нефтехимия*, 2012, том 52, №3, с.179-185.

Ivanova Irina I., Knyazeva Elena E. Micro–mesoporous materials obtained by zeolite recrystallization: synthesis, characterization and catalytic applications // *Chem. Soc. Rev.* 2013. V.42. № 9. P. 3671-3688

Sushkevich, V.L., Ivanova, I.I., Taarning, E. Mechanistic study of ethanol dehydrogenation over silica-supported silver // *ChemCatChem*. 2013. V. 5. Issue 8. P. 2367-2373.

5. Телефон: +7(495) 939-1671. Сайт: <http://www.chem.msu.ru>

УТВЕРЖДАЮ



Проректор МГУ имени М.В. Ломоносова,
начальник Управления научной
политики и организации научных исследований,
профессор, д.ф.-м.н.
А.А. Федянин

А.А. Федянин
Октябрь 2014 г.

ОТЗЫВ ВЕДУЩЕЙ ОРГАНИЗАЦИИ

на диссертацию 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, благодаря уникальным свойствам своей пористой структуры и ионообменным свойствам, находят широкое применение в различных отраслях промышленности, сельском хозяйстве и строительстве. В основном цеолиты применяют в качестве адсорбентов в адсорбции и разделении газов, в зеленой химии для удаления вредных примесей из жидкостей (радиоактивных и токсичных катионов, токсичных анионов и органических загрязнителей) и газов, в газонефтехимии в качестве катализаторов различных процессов переработки органического сырья, в качестве катализаторов очистки вредных выбросов. Цеолиты могут быть использованы в качестве матриц определенной архитектуры для стабилизации наночастиц металлов, полупроводников, красителей, а также изолированных катионов, обладающих уникальными электронными и оптическими свойствами. В связи с этим в последние годы они рассматриваются как перспективные материалы в высокотехнологичных отраслях промышленности. Исследования цеолитов в настоящее время ведутся быстрыми темпами и направлены как на получение фундаментальных знаний о происхождении их физико-химических свойств с целью разработки материалов с заданными свойствами, так и на поиск их новых применений. В исследованиях цеолитных катализаторов большое внимание уделяется установлению природы их каталитической активности и механизмов протекающих с их участием реакций. Несмотря на существенные успехи в этом направлении, по многим каталитическим системам до настоящего времени нет единства во взглядах различных исследовательских групп.

В свете сказанного представленная к защите диссертационная работа Серых Александра Ивановича является весьма актуальной как с фундаментальной, так и с прикладной точек зрения. Необходимость исследования природы катионных структур в цеолитах как с точки зрения установления природы их каталитической активности, так и обнаружения их новых свойств не вызывает сомнений.

В работе исследованы два типа катионсодержащих цеолитов. Цеолиты ZSM-5, содержащие катионы металлов с заполненной *d* оболочкой – цинк, кадмий и галлий - активны в дегидроциклизации легких парафинов. Эти цеолиты были исследованы, прежде всего, с целью установления природы катионных центров и их каталитической активности в реакции дегидрирования парафинов. Цеолиты ZSM-5, содержащие обменные катионы переходных металлов с переменной валентностью - медь и никель - активны в реакциях окисления и восстановления. Эти цеолиты исследовались с целью изучения адсорбции и активации молекул стабильных молекул, таких как N_2 и H_2 , на низковалентных катионах переходных металлов.

Все результаты получены диссертантом впервые и обладают несомненной научной новизной. В качестве наиболее важных результатов следует отметить следующие:

Установлена природа катионных центров в цинк-, кадмий- и галлийсодержащих цеолитах ZSM-5. В цинксодержащих цеолитах ZSM-5 независимо от способа приготовления присутствуют только изолированные обменные катионы Zn(II). При этом обнаруживаются два типа таких центров. Катионы цинка первого типа, согласно выводу автора, компенсируют отрицательные заряды алюминий-кислородных тетраэдров, недалеко расположенных друг от друга (в одном структурном кольце цеолита). Катионы цинка второго типа компенсируют заряды более удаленных друг от друга в каркасе цеолита алюминий-кислородных тетраэдров. В кадмийсодержащем цеолите ZSM-5 в зависимости от способа введения кадмия могут образовываться одновалентные обменные катионы, двухвалентные изолированные обменные катионы и обменные оксокатионы кадмия. В галлийсодержащем цеолите ZSM-5, модифицированном катионами галлия способом восстановительного ионного обмена галлий может присутствовать как в виде одновалентных, так и в виде трехвалентных обменных катионов. Последние образуются в результате диспропорционирования одновалентных катионов галлия при высоких температурах. Надо сказать, что существование трехвалентных обменных катионов высококремнистых цеолитах типа ZSM-5 является весьма неожиданным фактом. Автор объясняет возможность существования таких катионов, компенсирующих заряды удаленных друг от друга алюминий-кислородных тетраэдров, высокой гибкостью каркаса

цеолита. Трехвалентные обменные катионы галлия нестабильны вследствие напряженности связей с кислородом каркаса. Они легко разрушаются при диссоциации на них различных молекул.

Обнаружена диссоциация водорода и метана на обменных катионах Zn(II) в цинксодержащих цеолитах ZSM-5. Диссоциация водорода происходит с образованием катионов гидрида цинка и кислотных OH групп. Продуктами диссоциации метана являются катионы алкила цинка и кислотные OH группы.

Обнаружена диссоциация водорода на катионах Cd(II) в Cd-ZSM-5, происходящая с образованием гидрида кадмия и кислотных OH групп.

В работе сделан вывод о том, что обменные катионы цинка и кадмия, активные в диссоциации водорода и метана, являются также активными центрами дегидрирования алканов. В галлийсодержащем цеолите ZSM-5, согласно выводу работы, активными центрами дегидрирования алканов являются трехвалентные катионы галлия, также компенсирующие отрицательные заряды удаленных в каркасе цеолита алюминий-кислородных тетраэдров. Этот вывод, помимо экспериментального обнаружения образования обменных катионов Ga(III), основывается на литературных данных о природе центров дегидрирования легких алканов в каталитически родственных системах – оксидах галлия, алюминия и Zn-ZSM-5.

ИК-спектроскопически обнаружена двухцентровая форма адсорбции молекулярного азота на паре катионов Cu(I) в Cu-ZSM-5. С использованием молекулярного моделирования установлена модель адсорбционных комплексов молекул азота с катионами Cu(I) в Cu-ZSM-5.

ИК спектроскопически обнаружена сильная адсорбция водорода на катионах Cu(I) в Cu-ZSM-5 при комнатной температуре. Адсорбция молекул водорода на Cu(I) сопровождается их сильной активацией проявляющейся в понижении частоты колебаний более чем на 1000 см^{-1} .

ИК-спектроскопически обнаружено образование адсорбционных комплексов азота и водорода с катионами Ni(I) в Ni-ZSM-5 в которых межатомные связи в адсорбированных молекулах сильно активированы. Таким образом, установлено, что низковалентные катионы переходных металлов Cu и Ni способны активировать молекулы водорода и азота.

Обнаружена интенсивная фотолюминесценция восстановленного цеолита Ga-ZSM-5, центрами которой являются катионы Ga(I).

При выполнении работы использованы современные экспериментальные и теоретические методы исследований: ИК спектроскопия в диффузно-отраженном свете и в геометрии пропускания, рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия *in situ*, оптическая спектроскопия в УФ области, спектроскопия электронного парамагнитного резонанса, спектроскопия фотолюминесценции, адсорбционные методы, метод молекулярного моделирования с использованием квантово-химических вычислений. Достоверность результатов работы обеспечивалась как использованием совокупности перечисленных методов, так и их воспроизводимостью.

Основные положения и выводы работы обоснованы глубоким анализом экспериментальных результатов и большого объема литературных данных, принципиальных возражений не вызывают.

Отдавая должное высокому уровню рецензируемой работы, следует отметить некоторые недостатки.

В работе сделаны выводы о природе активных центров в цинк-, кадмий- и галлий-содержащих цеолитных системах, однако нет практических рекомендаций по получению эффективных катализаторов с высоким содержанием именно таких центров.

Показано, что активными центрами дегидрирования алканов в галлий-содержащих катализаторах Ga-ZSM-5 могут являться обменные катионы трехвалентного галлия, однако их образование зафиксировано только в условиях сверхвысокого вакуума и в восстановленно-окисленных образцах, которые далеки от условий каталитических реакций. Поэтому вопрос о присутствии обменных катионов трехвалентного галлия в условиях каталитической реакции в галлий-содержащих цеолитах ZSM-5, вероятно, требует дальнейшего изучения.

Сравнение систем, полученных на основе цеолитов от различных производителей, требует дополнительного изучения локального распределения атомов алюминия в цеолитах, поскольку неравномерное распределение алюминия может напрямую влиять на соотношение центров разных типов в образцах.

Не хватает количественных оценок концентрации центров разных типов и сопоставления полученных оценок с теоретическим распределением алюминия в каркасе цеолита в соответствии с его химическим составом.

Отмеченные недостатки не влияют на общую высокую положительную оценку работы Серых А.И. В целом по объему, актуальности, научной новизне и обоснованности выводов диссертация отвечает требованиям ВАК Министерства образования и науки РФ (п. 9 «Положения о порядке присуждения ученых степеней», утвержденного

постановлением правительства РФ от 24 сентября 2013 г. № 842), предъявляемым к диссертациям на соискание ученой степени доктора химических наук, а ее автор, Серых Александр Иванович, заслуживает присуждения ему ученой степени доктора химических наук по специальности 02.00.04 – физическая химия.

По материалам диссертации опубликовано 17 статей в международных и ведущих российских журналах. Результаты исследований апробированы на международных научных конгрессах и конференциях. Автореферат диссертации и опубликованные работы полностью отражают содержание и выводы диссертации.

Диссертационная работа заслушана и обсуждена на заседании лаборатории кинетики и катализа кафедры химической физики Химического факультета МГУ 10 октября 2014 г.

Председатель коллоквиума,
заведующая лабораторией кинетики и катализа
Химического факультета МГУ имени М.В. Ломоносова,
профессор, д.х.н.



И.И. Иванова

Декан химического факультета МГУ
имени М.В. Ломоносова,
заведующий кафедрой физической химии,
академик РАН, профессор, д.х.н.



В.В. Лунин

Ученый секретарь кафедры физической химии
Химического факультета МГУ имени М.В. Ломоносова,
с.н.с., к.х.н.



Л.А. Засурская