



УТВЕРЖДАЮ
Заместитель директора
по научной работе,
кандидат химических наук
Д.А. Рычков
« 16 » января 2020 г.

ОТЗЫВ ВЕДУЩЕЙ ОРГАНИЗАЦИИ
о диссертационной работе Шуваракowej Екатерины Игоревны
«Закономерности формирования электроноакцепторных центров на
поверхности оксидов и их превращений при взаимодействии с CF_2Cl_2 и
1-хлорбутаном»,
представленной на соискание ученой степени кандидата химических наук
по специальности 02.00.04 – Физическая химия

Работа посвящена установлению взаимосвязи между концентрацией электроноакцепторных центров на поверхности оксидных материалов и их активностью в каталитических и топохимических реакциях, а также разработке подхода к тестированию электроноакцепторных центров методом ЭПР с использованием спиновых зондов.

Актуальность темы.

Сегодня надежно установлено, что реакции на поверхности гетерогенных катализаторов протекают на активных центрах, вступающих во взаимодействие с реагентами, участвующими в реакции, и инициирующих их превращение в продукты. При этом понимание химической природы и определение концентрации активных центров важно для понимания механизмов каталитических реакций и разработки более активных, селективных и стабильных катализаторов. Работ, посвященных исследованию активных центров гетерогенных кислотных катализаторов, достаточно много. Однако в большинстве из них применяются методы ИК и ЯМР, дающих сведения о центрах, присутствующих на поверхности катализаторов в высоких концентрациях. А вот работ по исследованию высокоактивных центров катализаторов, концентрация которых невелика, практически не ведется. Спектроскопия ЭПР является одним из немногих физических методов, способных надежно детектировать высокоактивные электроноакцепторные центры, присутствующие на поверхности в маленьких концентрациях. Этот метод позволяет получать информацию о строении и свойствах парамагнитных комплексов и количественно определять их концентрацию. Недостаток понимания природы электроноакцепторных центров на поверхности оксидов

значительно затрудняет установление механизмов протекающих на них каталитических реакций. **Целью** диссертационной работы является определение закономерностей формирования электроноакцепторных центров, тестируемых по образованию катион-радикальных частиц при взаимодействии с ароматическими молекулами-зондами, на поверхности чистых и модифицированных оксидов магния, алюминия, циркония, титана, и в ходе реакций деструктивной сорбции CF_2Cl_2 и каталитического дегидрохлорирования 1-хлорбутана.

Общая характеристика работы.

Диссертация включает введение, 6 глав, заключение, выводы и список литературы. Работа представлена на 127 страницах, содержит 55 рисунков, 5 таблиц. **Во введении** обоснована актуальность работы, определены цель и задачи исследования. **В первой главе** (обзор литературы) описаны возможности применения аэрогельных материалов, таких как оксид магния и оксид кальция, для разложения опасных хлорорганических соединений. Приведены способы синтеза таких материалов, а также особенности проведения с их помощью реакций деструктивной сорбции CF_2Cl_2 и каталитического дегидрохлорирования 1-хлорбутана. Описаны процессы образования катион-радикалов ароматических молекул в растворах и при адсорбции на поверхности оксидных катализаторов. Обоснована постановка цели и задач работы. **Во второй главе** описаны используемые материалы, методы их синтеза и проведения физико-химических исследований. Приведены схемы установок и описаны методики проведения каталитических и топохимических реакций. **В третьей главе** приведены результаты исследования влияния природы ароматических молекул, применяемых в качестве зондов, на процесс образования катион-радикалов и/или вторичных олигомерных частиц, определяемых в спектре ЭПР, при взаимодействии с поверхностью сульфатированного оксида алюминия с различным содержанием сульфат-ионов. Проведен анализ процессов, протекающих при адсорбции ароматических зондов на электроноакцепторных центрах. Предложена модель строения электроноакцепторных центров на поверхности высокодисперсных оксидов и разработаны рекомендации для проведения процедуры тестирования электроноакцепторных центров. **В четвертой главе** исследованы электроноакцепторные центры на поверхности различных дисперсных оксидных материалов. Приведены результаты исследования концентрации электроноакцепторных и электронодонорных центров на образцах $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, модифицированных добавками ионов K^+ и Cl^- . Было изучено влияние нанесения покрытия из SiO_2 на поверхность нанокристаллического оксида титана на доступность и концентрацию электроноакцепторных центров и термическую стабильность оксида. **В пятой главе** представлены результаты исследования образования и превращения

электроакцепторных центров в ходе реакции деструктивной сорбции CF_2Cl_2 на образцах нанокристаллического оксида магния и оксида магния, модифицированного оксидом ванадия. Получены корреляции между кинетикой реакции и эволюцией концентрации электроакцепторных центров. В шестой главе описывается формирование электроакцепторных центров, тестируемых с помощью перилена, в ходе реакции каталитического дегидрохлорирования 1-хлорбутана на поверхности нанокристаллических MgO , Al_2O_3 , ZrO_2 , а также Al_2O_3 и ZrO_2 , модифицированных сульфат-ионами. Проведен анализ различных механизмов реакции и предложена модель электроакцепторных центров, образующихся в ходе реакции.

Научная новизна и достоверность защищаемых положений.

Работа имеет большой объем экспериментальных данных, выполнена на высоком уровне с использованием широкого круга современных методов исследования. Для измерения концентрации электроакцепторных центров применяли метод спиновых зондов, основанный на селективном взаимодействии ароматических молекул с поверхностными центрами с образованием катион-радикальных частиц. Концентрацию таких парамагнитных частиц определяли методом ЭПР-спектроскопии. Концентрацию электроакцепторных центров в ходе реакций измеряли оригинальным методом ЭПР *ex situ*, разработанным в ходе выполнения настоящей работы. Также в работе использовались синхронный термический анализ, порошковая рентгенография, просвечивающая электронная микроскопия, адсорбционные методы для определения текстурных характеристик порошков и газовая хроматография для анализа скорости каталитических реакций. Используемые в работе методы вполне информативны для сформулированной цели работы. Отметим важные результаты, определяющие научную новизну данной диссертационной работы:

1. Установлена зависимость между силой и концентрацией электроакцепторных центров на поверхности оксидов и концентрацией катион-радикалов, образующихся при их взаимодействии с ароматическими молекулами с различными потенциалами ионизации. При этом концентрация катион-радикальных частиц, измеренная непосредственно после адсорбции зонда, соответствует количеству электроакцепторных центров со сродством к электрону, равным потенциалу ионизации зонда.

2. Установлено, что нанесение сульфат-ионов на поверхность $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ приводит к значительному росту концентрации слабых электроакцепторных центров. Показано, что нанесение ионов калия на поверхность $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ снижает концентрацию электроакцепторных центров. Предложена модель строения электроакцепторных центров на поверхности высокодисперсных оксидов и разработаны рекомендации для проведения процедуры тестирования электроакцепторных центров.

3. Показано, что при нанесении покрытия из SiO_2 на поверхность нанокристаллического TiO_2 сохраняется доступность электроноакцепторных центров на поверхности фазы анатаза. Продемонстрировано, что электроноакцепторные центры сохраняются в значительных количествах на поверхности $\text{TiO}_2@/\text{SiO}_2$ по крайней мере вплоть до температуры прокаливания 800°C при сохранении стабильности фазы анатаза с малым размером кристаллитов.

4. На основании исследования методом ЭПР электроноакцепторных центров на поверхности аэрогелей MgO и MgO , модифицированного оксидом ванадия, впервые получена корреляция между концентрацией таких центров и скоростью реакции деструктивной сорбции фреона CF_2Cl_2 . Продемонстрировано возникновение электроноакцепторных центров непосредственно перед окончанием индукционного периода и достижение их максимальной концентрации в ходе быстрой стадии процесса превращения оксида магния.

5. Впервые установлена корреляция между концентрацией электроноакцепторных центров и конверсией 1-хлорбутана в ходе реакции дегидрохлорирования на нанокристаллических MgO , Al_2O_3 , ZrO_2 , а также Al_2O_3 и ZrO_2 , модифицированных сульфат-ионами. Продемонстрирована возможность существования электроноакцепторных центров на поверхности катализаторов в ходе исследованной каталитической реакции.

Практическая значимость.

Предложенный подход к тестированию электроноакцепторных центров в ходе каталитических реакций методом ЭПР с использованием спиновых зондов может применяться для самых различных реакций, протекающих на кислотных катализаторах, и установления роли электроноакцепторных центров в этих реакциях. Полученные данные о формировании электроноакцепторных центров в ходе процесса деструктивной сорбции фреона могут быть использованы для создания новых деструктивных сорбентов сложного состава и предсказания их свойств. Полученные результаты могут служить для предсказания каталитической активности в реакции дегидрохлорирования на кислотных катализаторах.

Автореферат диссертации отражает основное содержание диссертации. Все защищаемые положения достаточно обоснованы и подтверждены публикациями. По материалам диссертации опубликовано 37 работ, из них 6 статей в журналах, рекомендованных ВАК при Минобрнауки России (из них 5 статей опубликованных в рецензируемых научных журналах, индексируемых научными базами данных Scopus и Web of Science), 31 публикация в сборниках материалов международных и российских конференций.

Таким образом, все поставленные задачи диссертационной работы были решены, а достоверность полученных результатов не вызывает сомнений. Работа

выполнена на высоком научном уровне, диссертация и автореферат диссертации квалифицировано оформлены, однако по работе имеются следующие замечания:

1. Приведенные в работе значения концентрации модифицирующих добавок основаны на количестве введенного при пропитке вещества. К сожалению, в работе не проведён независимый анализ химического состава полученных образцов.
2. В экспериментальной части диссертации не описана методика расчёта ОКР из данных порошковой рентгенографии.
3. В диссертации не приведены данные исследований образцов методом просвечивающей электронной микроскопии (электронограммы, значения межплоскостных расстояний), подтверждающих выводы о фазовом составе образцов оксида титана, представленных на рис. 4.12.
4. При анализе данных, представленных на рис. 6.2, можно предложить постепенное изменение энергии активации при изменении температуры реакции, а не два участка с разными значениями энергий активации. К сожалению, в тексте диссертации отсутствует обсуждение полученных значений энергии активации.
5. В подписях к рис. 5.1, 5.2, 6.6, 6.8-6.12 и в тексте диссертации отсутствует информация об условиях проведения реакций деструктивной сорбции фреона CF_2Cl_2 и дегидрохлорирования 1-хлорбутана.
6. В выводе 3 необходимо заменить слово «сульфатов» на «ионов калия».
7. В тексте диссертации имеются ошибки и опечатки (стр. 24, 25, 26, 27, 29, 36, 76; подписи к рисункам 3.9 и 3.18).

Высказанные замечания носят частный характер и не затрагивают основных положений диссертационной работы и сделанных выводов. Результаты диссертации рекомендуется использовать в образовательных и научно-исследовательских организациях, занимающихся изучением механизма каталитических и твёрдофазных реакций, таких как Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, Новосибирский национальный исследовательский государственный университет, Национальный исследовательский Томский государственный университет, Институт катализа имени Г.К. Борескова СО РАН, Институт проблем химической физики РАН, Институт химии твёрдого тела и механохимии СО РАН и др.

Представленная работа «Закономерности формирования электроноакцепторных центров на поверхности оксидов и их превращений при взаимодействии с CF_2Cl_2 и 1-хлорбутаном» соответствует паспорту специальности 02.00.04 – Физическая химия п.3 «Определение термодинамических характеристик процессов на поверхности, установление закономерностей адсорбции на границе раздела фаз и формирования активных центров на таких поверхностях» и п.10 «Связь реакционной способности

реагентов с их строением и условиями осуществления химической реакции». Представленная работа является завершённым научным исследованием и полностью соответствует требованиям п.9 «Положения о присуждении ученых степеней», утвержденного постановлением Правительства Российской Федерации от 24.09.2013 г. № 842 (в редакции от 01.10.2018 г.), предъявляемым к кандидатским диссертациям, а её автор, Шуваракова Екатерина Игоревна, заслуживает присуждения ей ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.04 – Физическая химия.

Материалы диссертации и отзыв о диссертации Е.И. Шувараковой рассмотрены и одобрены на расширенном семинаре группы реакционной способности твёрдых веществ ИХТТМ СО РАН (протокол №1 от 15 января 2020 г.).

Отзыв составлен кандидатом химических наук А.А.Матвиенко.

Руководитель группы реакционной способности твёрдых веществ
Федерального государственного бюджетного учреждения
науки Институт химии твёрдого тела и механохимии
Сибирского отделения Российской академии наук,
кандидат химических наук
(02.00.21- Химия твёрдого тела)

Матвиенко Александр Анатольевич
e-mail: matvienko@solid.nsc.ru
matvienko67@gmail.com
тел.: (913)8914903

Подпись Матвиенко А.А. удостоверяю.
Ученый секретарь ИХТТМ СО РАН
доктор химических наук



Шахтшнейдер Татьяна Петровна

16 января 2020 г.

Сведения об организации

Почтовый адрес: 630128, г. Новосибирск, ул. Кутателадзе 18

Тел. (383) 332 40 02

e-mail: root@solid.nsc.ru

Адрес сайта: www.solid.nsc.ru