

ОТЗЫВ

официального оппонента доктора химических наук, доцента Егоровой Светланы Робертовны на диссертационную работу Шувараковой Екатерины Игоревны «Закономерности формирования электроноакцепторных центров на поверхности оксидов и их превращений при взаимодействии с CF_2Cl_2 и 1-хлорбутаном» по специальности 02.00.04 – Физическая химия

Актуальность работы

Оксиды алюминия, титана, циркония, магния широко применяются в химической промышленности в качестве компонентов катализаторов (риформинг, гидроочистка, изомеризация, окисление, дегидрирование, селективное гидрирование, синтез Фишера-Тропша, синтез аммиака), катализаторов и адсорбентов. Исследование свойств таких оксидов представляет значительный научный интерес вследствие формирования на их поверхности активных центров кислотной и основной природы, с которыми тесно связаны донорные и акцепторные центры. Несмотря на то, что активные центры исследуются очень давно с применением различных физико-химических методов (спектрофотометрических, адсорбционных, ИК-спектроскопии, ЯМР, ЭПР и других), относительно их строения, природы, количественного распределения, силовых характеристик, сопоставления донорных или акцепторных свойств с каталитическими и химическими превращениями много нерешенных и спорных вопросов. Это обусловлено тем, что поверхностные свойства оксидов определяются множеством факторов – способом получения, наличием примесей, размерами, морфологией и компоновкой частиц, кристаллографической модификацией, степенью кристалличности, природой модификаторов. Кроме того, механизмы каталитических и топохимических реакций с участием хлора и его соединений в настоящее время исследованы крайне скудно. В связи с вышесказанным, тема исследования Шувараковой Е. И. является актуальной.

Новизна полученных результатов, выводов и рекомендаций

В диссертационной работе представлен большой массив экспериментальных результатов по определению закономерностей формирования электроноакцепторных центров на поверхности оксидов магния, алюминия, циркония и титана в ходе реакций деструктивной сорбции CF_2Cl_2 и каталитического дегидрохлорирования 1-хлорбутана, имеющих научную новизну. Установлено влияние нанесенных на поверхность $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ сульфат-ионов и ионов калия на концентрацию электроноакцепторных центров. Предложена модель строения электроноакцепторных центров на поверхности высокодисперсных оксидов. Выявлено влияние модифицирования SiO_2 поверхности TiO_2 на доступность

электроноакцепторных центров и их термическую стабильность. Установлены связь индукционного периода деструктивной сорбции CF_2Cl_2 с формированием электроноакцепторных центров на поверхности MgO и $\text{VO}_x \cdot \text{MgO}$ и их максимальной концентрацией на стадии превращения MgO в MgF_2 ; корреляция между концентрацией электроноакцепторных центров и конверсией 1-хлорбутана при дегидрохлорировании на MgO , Al_2O_3 , ZrO_2 , а также Al_2O_3 и ZrO_2 , модифицированных сульфат-ионами. Показана возможность существования электроноакцепторных центров на поверхности катализаторов в ходе каталитической реакции.

Степень обоснованности научных положений, выводов и их достоверность

Представленные в диссертации Шувараковой Е. И. научные положения, выводы и обобщения являются достоверными и обоснованными. Они основываются на анализе большого объема экспериментального материала, полученного с использованием сертифицированных реактивов и материалов, современных методов и методик анализа: ЭПР-спектроскопии, рентгенофазового анализа, низкотемпературной адсорбции азота, просвечивающей электронной микроскопии, совмещенного метода термогравиметрии и дифференциального термического анализа.

Значимость для науки и практики выводов и рекомендаций диссертанта

Научная ценность результатов исследований работы Шувараковой Е. И. заключается в углублении знаний о силе, количественном распределении, природе парамагнитных центров формирующихся на немодифицированных оксидах и модифицированных сульфатированием, хлорированием, щелочными катионами (для Al_2O_3 , ZrO_2), оксидами кремния (для TiO_2) и ванадия (для MgO) по данным ЭПР анализа с применением для диагностики ароматических молекул-зондов с различными потенциалами ионизации, что позволило предложить модель строения электроноакцепторных центров, установить корреляции между их количеством и активностью при деструктивной сорбции фреона-12 на нанокристаллическом оксиде магния, дегидрохлорировании 1-хлорбутана, предположить механизм ионизации и олигомеризации ароматических молекул.

Практическая значимость результатов диссертационной работы Шувараковой Е. И. Полученные новые данные дают возможность разрабатывать более эффективные деструктивные сорбенты. Предложенные автором методические особенности тестирования электроноакцепторных центров могут быть применены для мониторинга большого ряда других каталитических реакций.

Оценка содержания диссертации

Диссертационная работа изложена литературным языком с использованием общепринятой в научной литературе терминологии. Результаты экспериментов и их обсуждения убедительны и согласуются с представленным графическим материалом. Материал изложен последовательно и логично.

Диссертация включает в себя введение, 6 глав, заключение, список сокращений, список использованной литературы. Объем работы составляет 127 страниц, включая 55 рисунков, 5 таблиц, список использованной литературы из 120 наименований.

Целью диссертационного исследования Шуваракowej Е. И. является определение закономерностей формирования электроно-акцепторных центров, тестируемых по образованию катион-радикальных частиц при взаимодействии с ароматическими молекулами-зондами, на поверхности оксидов магния, алюминия, циркония и титана, модифицированных ионами SO_4^{2-} , Cl^- , K^+ , и в ходе реакций деструктивной сорбции CF_2Cl_2 и каталитического дегидрохлорирования 1-хлорбутана. Для достижения сформулированной цели решены следующие **задачи**: установлено влияние природы ароматических молекул-зондов на образование катион-радикалов и вторичных олигомерных частиц при взаимодействии с поверхностью Al_2O_3 с различными модификаторами, влияние нанесения покрытия из SiO_2 на поверхности TiO_2 на доступность и концентрацию электроноакцепторных центров и термическую стабильность; выявлены зависимости между концентрацией электроноакцепторных центров и началом активной фазы реакции деструктивной сорбции CF_2Cl_2 на аэрогелях MgO и $\text{VO}_x \cdot \text{MgO}$, а также концентрацией электроноакцепторных центров на поверхности MgO , Al_2O_3 и ZrO_2 и скоростью каталитического дегидрохлорирования 1-хлорбутана.

Таким образом, сформулированная в диссертации цель достигнута.

Публикации, отражающие основное содержание диссертации

Основное содержание диссертационной работы с достаточной полнотой отражено в автореферате и опубликованных автором печатных научных трудах, в том числе 6 статьях в рецензируемых научных журналах и изданиях, рекомендованных для размещения материалов диссертаций, а также 31 публикации в тезисах докладов на всероссийских и международных конференциях и симпозиумах.

По работе имеются замечания:

1. Для корректной оценки содержания сульфатов в модифицированных образцах $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ желательно использовать другой метод, так как при их определении методом ДТГА в исследуемом интервале температур накладывается эффект дегидроксилирования поверхности Al_2O_3 .

2. В чем структурное отличие сильных, средних и слабых электроноакцепторных центров на поверхностях MgO, Al₂O₃, TiO₂ и ZrO₂ как в отсутствие, так и при наличии использованных модификаторов?

3. Вероятно, снижение интенсивности ЭПР спектра при адсорбции толуола и накоплении олигомерных частиц с увеличением концентрации сульфатов до 16 % масс. в γ -Al₂O₃ (стр. 61 диссертации) обусловлено постепенным экранированием электроноакцепторных центров олигомерными отложениями, а не разрушением парамагнитных частиц, как утверждает автор.

4. Чем объясняется отсутствие влияния количества нанесенного хлора в интервале 2–8 % масс. в γ -Al₂O₃ на концентрацию электроноакцепторных центров (рис. 4.1 диссертации) при адсорбции толуола и снижение концентрации последних с увеличением доли хлора с 4 до 8 % (рис. 4.2 диссертации) при адсорбции антрацена, так как полученные результаты противоречат известным литературным данным об увеличении количества кислотных центров с повышением доли кислотного модификатора?

5. Какая точность определения концентраций кислотных центров, приведенных в таблице 4 диссертации?

6. Чем обусловлен выбор концентраций сульфата в диапазоне 2–8 % для γ -Al₂O₃ и 1–4 % для ZrO₂ при синтезе катализатора для модельной реакции дегидрохлорирования 1-хлорбутана?

7. В тексте диссертации и автореферата имеются отдельные некорректные формулировки и опечатки:

- неудачные выражения – активированный оксида алюминия, полный спектр электроноакцепторных центров, обычные поверхностные кислотные центры.
- данные по температуре приводятся в различных единицах измерения (градус Цельсия, Кельвин),
- на рис. 4.11 диссертации отсутствует расшифровка образцов NA-300 и NA-600,
- на рисунке 6.9 диссертации приводятся зависимости для образцов с содержанием 4 и 8 % SO₃, тогда как по тексту речь идет о 2 и 8 % SO₃.

Эти замечания несколько не умаляют достоинств работы, выполненной на высоком экспериментальном уровне.

Представленная на рассмотрение диссертационная работа Шувараковой Е. И. на тему «Закономерности формирования электроноакцепторных центров на поверхности оксидов и их превращений при взаимодействии с CF₂Cl₂ и 1-хлорбутаном» соответствует паспорту специальности 02.00.04 – Физическая химия по пунктам 7, 10 и 11. Диссертация Шувараковой Е. И. является научно-квалификационной работой, в которой содержится решение важной научной задачи

в области физической химии, а именно углубление знаний о природе, строении электроноакцепторных центров на немодифицированных и модифицированных оксидах алюминия, титана, циркония, магния и их влияния на каталитические и топохимические реакции.

Диссертационная работа по критериям актуальности, научной новизны и практической значимости отвечает требованиям п.9 «Положения о присуждении ученых степеней», утвержденного постановлением Правительства РФ № 842 от 24.09.2013 г. (в редакции от 01 октября 2018 г.), а ее автор, Шуваракова Екатерина Игоревна, заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.04 – Физическая химия.

Официальный оппонент:

ведущий научный сотрудник научно-исследовательской лаборатории «Промышленный катализ» ФГАОУВО «Казанский (Приволжский) федеральный университет»,
доктор химических наук по специальности
02.00.15 – Кинетика и катализ, доцент

Егорова Светлана Робертовна

17.01.2020

Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Казанский (Приволжский) федеральный университет»

Почтовый адрес: Россия, 420008 г. Казань ул. Кремлевская, д.18;

телефон: (843) 233–71–09; e-mail: public.mail@kpfu.ru; сайт: <http://kpfu.ru>

Подпись С. Р. Егоровой удостоверяю



Г.Г. Фатхуллина