

## ОТЗЫВ

официального оппонента о диссертационной работе Сараева Андрея Александровича на тему «Природа автоколебаний в реакциях каталитического окисления легких алканов (метан, пропан) на никелевом катализаторе», представленной на соискание ученой степени кандидата физико-математических наук по специальности 02.00.04 – физическая химия.

Диссертационная работа А.А. Сараева посвящена экспериментальному исследованию причин возникновения автоколебаний при окислении метана и пропана на никелевом катализаторе. Решение данной задачи необходимо для разработки новых технологий глубокой переработки природных углеводородов и создания эффективных катализаторов окисления углеводородов. В ходе протекания гетерогенно-катализитических процессов химический состав и структура твердых катализаторов играют фундаментальную роль и определяют закономерности формирования поверхностных фаз и реакционную способность адсорбатов. Для создания эффективных катализаторов окисления углеводородов необходимы знания о детальном механизме реакции, что и определяет **актуальность работы**.

В диссертации для исследования различных свойств и явлений, связанных с образованием продуктов реакций и фаз на поверхности, использовались методы рентгеновской дифракции, рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии, масс-спектрометрии и газовой хроматографии в режиме *in situ*. Использование соискателем комплексного подхода, включающего в себя различные спектроскопические экспериментальные методы исследования физико-химических свойств поверхностей и протекающих реакций *in situ*, определяет высокий уровень диссертационной работы.

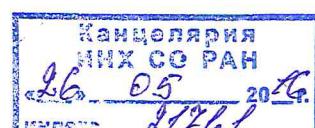
**Научная новизна работы** соискателя состоит, прежде всего, в детальном экспериментальном исследовании процессов индукционного периода и процесса возникновения автоколебаний при окислении метана (пропана) на никелевом катализаторе, в определении взаимосвязи химического состояния катализатора с его катализитическими свойствами, а также в применении современных физико-химических методов для исследования фазового состава и химического состояния никелевого катализатора непосредственно во время протекания катализитической реакции окисления метана и пропана (в режиме *in situ*).

**О достоверности результатов** можно судить по сопоставлению экспериментальных данных, полученных различными методами, а также совпадению данных, полученных соискателем, с данными других исследователей. Основные результаты диссертационной работы обсуждались на российских и международных конференциях и опубликованы в ведущих отечественных и зарубежных журналах.

Диссертация состоит из введения, четырех глав, заключения и списка литературы.

В введении сформулирована и обоснована цель исследований.

В первой главе автор приводит обзор литературы по нестационарным явлениям в гетерогенном катализе, исследованию автоколебаний в реакциях окисления легких алканов, приводятся выводы из литературного обзора. Обзор литературных данных производит впечатление строгого и последовательного изложения и свидетельствует о высоком уровне теоретической подготовки диссертанта.



Во второй главе описаны условия эксперимента, экспериментальные вакуумные установки, применяющиеся методы исследований поверхности и реакций *in situ*.

В третьей главе автор проводит результаты по исследованию реакции окисления метана на никелевом катализаторе, протекающей в осциллирующем режиме, а также изучению изменения морфологии поверхности никелевой фольги при окислении метана в осциллирующем режиме.

В четвертой главе автор проводит результаты по исследованию реакции окисления пропана на никелевом катализаторе, а также морфологии и состава поверхности никелевой фольги при окислении метана в осциллирующем режиме.

К основным и наиболее интересным результатам можно отнести следующие:

1) показано, что перед возникновением устойчивых автоколебаний происходит необратимая модификация поверхности катализатора, в результате которой на поверхности образуется пористый слой толщиной  $\approx 5-10$  мкм, что приводит к значительному увеличению эффективной поверхности катализатора;

2) методом рентгеновской дифракции в режиме *in situ* показано, что автоколебания при окислении метана на никелевом катализаторе определяются периодическим переходом никеля из окисленного в металлическое состояние и обратно;

3) предложена феноменологическая модель возникновения автоколебаний в реакции окисления метана на никелевом катализаторе.

Из вышесказанного следует, что автором выполнен большой объём исследовательских работ и получен ряд новых результатов. Работа выполнена на высоком научном уровне, с использованием современных методов физических исследований. **Достоверность** полученных результатов следует из высокого экспериментального уровня, на котором проводились исследования, воспроизводимости результатов и их соответствия данным, полученным другими исследователями.

Материалы диссертации опубликованы. Содержание автореферата соответствует основным положениям диссертации.

Хотя в целом работа написана обстоятельно и четко, по диссертации можно сделать следующие замечания:

1. Одним из главных достижений защищаемой работы является демонстрация происходящих катализических процессов *in situ*. Однако вопрос о том, влияют ли методы изучения (рентгеновское излучение) на происходящие процессы не обсуждается должным образом.
2. Автором показано, что перед возникновением устойчивых автоколебаний происходит необратимая модификация поверхности катализатора, в результате которой на поверхности образуется пористый слой толщиной  $\approx 5-10$  мкм. Возникает вопрос, является ли полученное морфологическое состояние поверхности стабильным, которое не зависит от последующих циклов автоколебаний?
3. К общим замечаниям можно отнести следующие. В работе изучается окисление метана и пропана. Хотелось бы видеть сравнительные характеристики, анализ общности и различия катализических реакций и продуктов этих реакций, предсказательность метода для других углеводородов в комбинации с другими металлами? Несмотря на построенную модель окисления, сама модель является феноменологической. На мой

взгляд, автор вполне мог бы провести качественные рассуждения происходящих катализитических процессов на поверхности на микроскопическом уровне.

Отмеченные недостатки не затрагивают основных выводов и защищаемых положений диссертации и не снижают хорошее впечатление от работы. Рассматриваемая диссертация является законченной научно-исследовательской работой, выполненной на высоком уровне. Особенно хотелось бы отметить умение автора сочетать экспериментальную работу, выполняемую на высоком уровне, с модельными представлениями процессов, наблюдавшихся в экспериментах. Полученные автором результаты важны для понимания процессов окисления метана (пропана) и катализитических реакций на металлических катализаторах, в теории и практике коррозии металлов и гетерогенного катализа.

Совокупность представленных результатов и сформулированных автором выводов позволяют сделать вывод, что диссертационная работа А.А. Сараева удовлетворяет всем требованиям, предъявляемым к кандидатским диссертациям по специальности 02.00.04 – физическая химия, а ее автор заслуживает присуждения ему ученой степени кандидата физико-математических наук.

Доктор физико-математических наук, доцент  
Старший научный сотрудник  
Лаборатории молекулярно-лучевой эпитаксии  
Института физики полупроводников им. А.В. Ржанова  
Сибирского отделения РАН  
11.05.2016  
630090, г. Новосибирск,  
Пр. ак. Лаврентьева, 13;  
Тел. +7(383) 3304475

О.Е. Терещенко

Подпись О.Е. Терещенко заверяю

Ученый секретарь  
Института физики полупроводников  
им. А.В. Ржанова СО РАН  
к.ф.-м.н.



С.А. Аржаникова