

Отчет по выполнению работы
«Адаптация метода ускорительной масс-спектрометрии для каталитических приложений»

*Головин Виктор Александрович, Мальцева Наталья Викторовна,
Сашкина Ксения Александровна*

Введение

Изучение кинетического изотопного эффекта (КИЭ) и изотопного состава элементов является одним из мощнейших инструментов во многих областях науки: химии, биологии, геологии, экологии, медицины. Измерения КИЭ позволяют выявить механизмы процессов, например, реакции Фишера-Тропша [1], селективного каталитического окисления спиртов [2], превращения моноэфиров сульфатов и фосфатов, играющих ключевую роль в биохимических реакциях [3]. Наибольшее внимание традиционно уделяется радиоуглеродному датированию различных объектов окружающей среды [4], в том числе в обширных исследованиях климата [5] и эмиссии CO₂ [6]. Бомбовая метка атмосферного углерода, возникшая в результате ядерных испытаний в середине 60-х годов прошлого века, дала еще одну возможность изучения сложных биологических процессов, например, для определения даты рождения клеток организма [7]. Так, было показано, что мышечные клетки сердца человека обновляются в течение жизни на 50% [8], однако нейроны головного мозга формируются только во время внутриутробного развития [9]. Наиболее распространенным методом регистрации радиоактивных меток в биохимических исследованиях была радиография [10], требующая высокой радиоактивности используемых препаратов.

В настоящее время использование метода радиоактивных меток для научных исследований осложнено из-за строгих ограничений на радиационную безопасность. Метод ускорительной масс-спектрометрии (УМС), который благодаря непревзойденной чувствительности (1 изотоп из 10¹²-10¹⁵ частиц элемента против 1 изотопа из 10⁹ частиц элемента для обычной масс-спектрометрии) оперирует с малыми количествами образца для анализа (< 50 мкл или несколько мг), предоставляет уникальную возможность развития исследований с использованием изотопов.[11,12] Такой высокой чувствительности удается добиться, в основном, благодаря эффективному подавлению фона изобар (таких, как ¹⁴N, ¹³CH, ¹²CH₂) и выделению ¹⁴C. Достаточная радиоактивность препаратов для анализа методом УМС не превышает естественного фона (<100 нКи), поэтому научные исследования с применением УМС являются доступными и безопасными.

Единственный в России ускорительный масс-спектрометр, сконструированный усилиями ученых ИЯФ СО РАН, находится в ЦКП СО РАН «Геохронология кайнозоя» в Новосибирском Академгородке (рис. 1). Схема, технические характеристики и принцип работы ускорительного масс-спектрометра подробно описаны в статье коллектива ИЯФ СО РАН. [13]



Рис. 1. Распределение центров УМС в мире [14].

Проблема адаптации метода УМС актуальна для каталитических приложений, в первую очередь для исследования механизмов реакций с участием углеродсодержащих реагентов. В данной работе на примере исследования коррозионной стойкости углеродных носителей и изучения изотопного эффекта при низкотемпературном окислении органических веществ в гетерогенной системе Фентона будут разработаны методики использования УМС в катализе, а также продемонстрированы возможности этого метода.

Одной из существенных причин ограниченного срока эксплуатации энергоустановок на топливных элементах является коррозия углеродного носителя, входящего в качестве носителя в катализатор Pt/C электровосстановления кислорода. Это связано со скачками потенциала на катоде до 1.5 В отн. ОВЭ, возникающими при совместном присутствии в катодном отделении водорода и кислорода при запуске и остановке двигателя [15]. В связи с этим исследование коррозионной устойчивости углеродных носителей для платиновых катализаторов является важной задачей для разработки новых катализаторов с повышенным сроком службы. Ранее показано [16], что образцы катализаторов электровосстановления кислорода на основе углеродных носителей, модифицированных пироуглеродом, проявляют большую коррозионную стойкость по сравнению с немодифицированным аналогом. Метод УМС представляется перспективным для понимания механизмов повышения коррозионной стойкости как носителей, так и катализаторов, поскольку является наиболее чувствительным к изменению концентрации водимых в образец меток.

Адаптация метода УМС для исследования кинетического изотопного эффекта на модельных реакциях каталитического окисления органических соединений (меченых метанола и мочевины) пероксидом водорода позволит в дальнейших исследованиях изучать механизмы более сложных реакций.

Цель работы

Адаптация метода ускорительной масс-спектрометрии для каталитических приложений, и исследование перспектив его использования в катализе на примерах исследования коррозионной стойкости углеродных носителей и изучения кинетического изотопного эффекта при низкотемпературном окислении органических веществ в гетерогенной системе Фентона.

Основные задачи

1. Синтез меченых ^{14}C углеродных носителей методом CVI из ^{14}C содержащих прекурсоров.
2. Исследование влияния модификации поверхности углеродного носителя пироуглеродом на коррозионную стойкость носителя методом УМС.
3. Синтез катализаторов FeZSM-5. Изучение изотопного фракционирования, возникающего при низкотемпературном окислении органических субстратов пероксидом водорода в присутствии катализатора FeZSM-5.

Методы и подходы, использованные на данном этапе выполнения проекта

1. Модификация сажи KetjenBlack DJ-600 ^{14}C -пироуглеродом методом CVI из ^{14}C -содержащего метана. 150 мг сажи помещали в U-образную кварцевую трубку, нагревали в атмосфере аргона до температуры 900 °С, затем в реактор подавали метан с объемной скоростью 1 мл/с в течение определенного времени, после чего охлаждали в атмосфере аргона.
2. Приготовление мембранно-электронных блоков (МЭБ) для электрохимических испытаний на основе полученных ^{14}C -углеродных носителей согласно [17]. Испытание МЭБ в макете топливного элемента: МЭБ помещали в макет топливного элемента, затем подавали на катод потенциал треугольной формы от 1.0 до 1.5 В со скоростью развертки 0.5 В/с в течение 2500, 5000 и 7500 циклов. После циклирования потенциала из каждого МЭБ вырезали по 4 участка массой 3 мг, содержащие окисленный радиоактивный углерод на катоде и проводили анализ на ускорительном масс-спектрометре.

3. Приготовление катализатора FeZSM-5 методом гидротермального синтеза [18]. Исследование текстурных и структурных свойств катализатора методами РФА, СЭМ, ПЭМ, низкотемпературной адсорбции азота и аргона. Жидкофазное окисление органических субстратов (метанола, глюкозы, сахара и биологических проб) в системе FeZSM-5/H₂O₂. Пробоподготовка продукта окисления – CO₂ к анализу на УМС: выделение CO₂ из смеси продуктов сорбентом CaO, десорбция и графитизация CO₂. Определение относительного содержания ¹⁴C в углеродных образцах методом УМС.

Полученные за отчетный период важнейшие научные результаты и их обсуждение

1. Условия экспериментов и основные результаты по зауглероживанию образцов сажи KetjenBlack ES 600-DJ представлены в таблице 1. Была получена линейная зависимость прироста массы углеродных носителей от времени зауглероживания (рис. 2). Доля пироуглерода, отложившегося на поверхность носителя из метана, максимальна для образца CH₄CB-10, соответствующего наименьшему времени пропускания (табл. 1). Объясняется это, по-видимому, тем, что зауглероживание – это поверхностная реакция, а удельное значение площади поверхности максимально в начальный момент и уменьшается в ходе реакции, что и отражается на общей степени карбонизации метана.

Таблица 1. Условия экспериментов и основные результаты по зауглероживанию образцов сажи KetjenBlack ES 600-DJ.

Образец	Время зауглероживания, мин	Прирост массы, мг	Прирост массы, %	Доля отложившегося углерода (в расчете на чистый метан), %
CH ₄ CB-2	55	185	122	11.4
CH ₄ CB-4	65	229	153	12.0
CH ₄ CB-6	40	137	91	11.6
CH ₄ CB-10	5	23	15	15.6
CH ₄ CB-11*	15	57	38	12.9

* Использовался меченый метан.

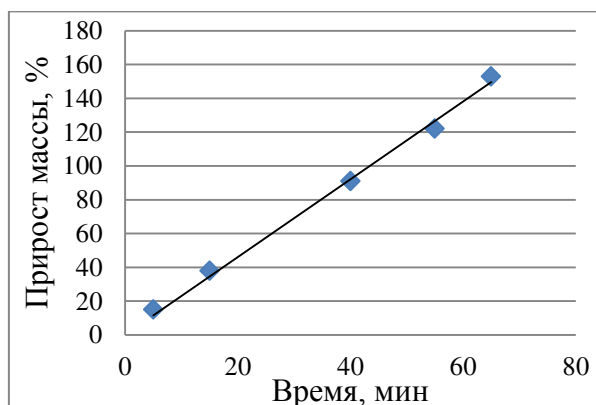


Рис. 2. Зависимость прироста массы носителя от времени зауглероживания.

Для дальнейших электрохимических испытаний использовали ¹⁴C меченый образец углеродного носителя – CH₄CB-11.

Рис. 3 демонстрирует относительное обогащение МЭБ ¹⁴C-углеродом до и после циклирования потенциала. *Относительное обогащение* – отношение содержания углерода ¹⁴C/¹³C в исследуемом образце к содержанию ¹⁴C/¹³C в стандартном образце сравнения с

современным содержанием ^{14}C . Рост содержания меток на первом этапе циклирования объясняется тем, что пироуглерод, обогащенный ^{14}C , имеет более высокую коррозионную стойкость, поэтому сначала окисляется менее стойкая сажа. После выгорания наиболее дефектных участков образец остается стабильным в течение 2500 циклов, после чего начинается снижение концентрации меток ввиду общего окисления нанесенного на катод носителя.

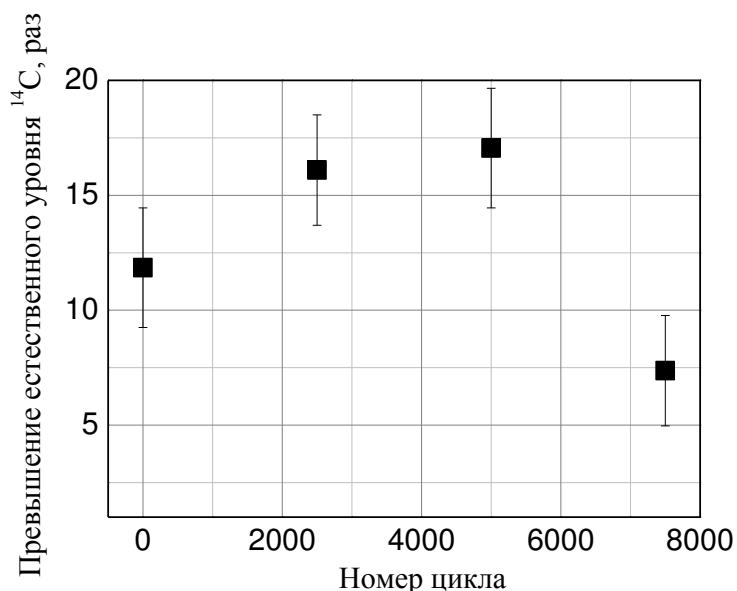


Рис. 3. Относительное обогащение МЭБ ^{14}C -углеродом до и после циклирования потенциала.

В результате проделанной работы можно сделать вывод о том, что повышение коррозионной стойкости при зауглероживании сажи происходит из-за модификации поверхности сажи более стойким к окислению слоем пироуглерода. Планируется публикация полученных результатов в открытой печати и продолжение работы по данному направлению: изучение механизма электроокисления углеродных носителей и исследование коррозионной стойкости неметаллических катализаторов электровосстановления кислорода.

2. Были синтезированы хорошо окристаллизованные образцы Fe-силикатов с размером частиц 150-200 нм (n-FS) и 1-10 мкм (b-FS) (рис. 4). Образец n-FS имеет узкое распределение частиц по размерам по данным лазерной дифракции (рис. 5). Типичные текстурные характеристики для синтезированных катализаторов, приведены в табл. 2.

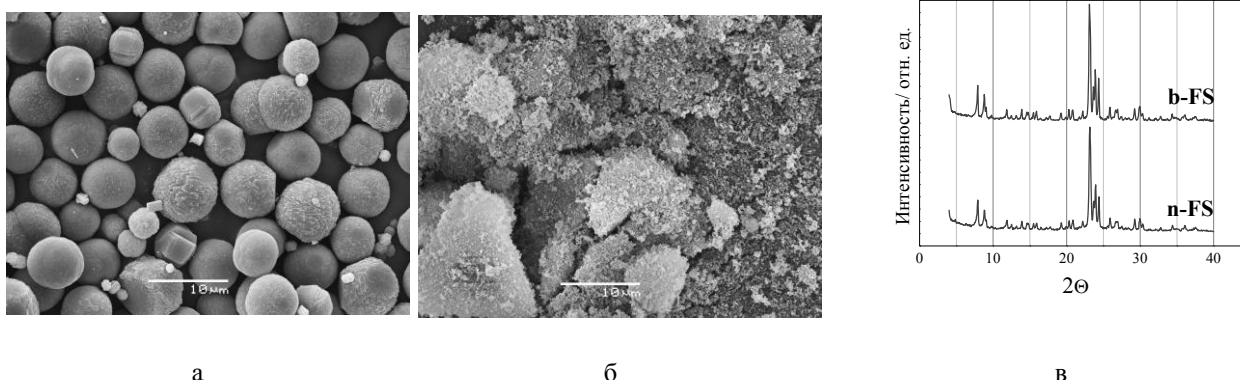
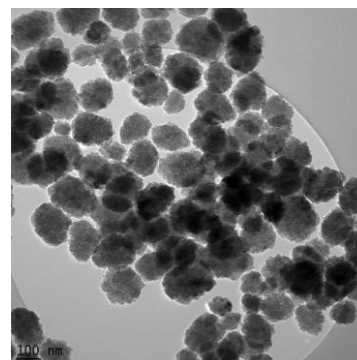
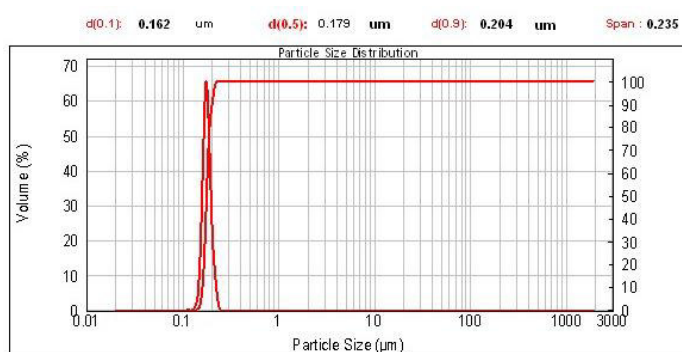


Рис. 4. Снимки сканирующей электронной микроскопии b-FS (а) и n-FS (б), рентгенограммы Fe-силикатов (в).



а

б

Рис. 5. Распределение частиц по размеру по данным лазерной дифракции (а) и снимок просвечивающей электронной микроскопии (б) образца n-FS.

Таблица 2. Текстурные характеристики Fe-силикалитов.

Образец	Поверхность по БЭТ, м ² /г		Общий объем пор, см ³ /г		Объем микропор, см ³ /г	
	N ₂	Ar	N ₂	Ar	N ₂	Ar
n-FS	518	380	0.63	0.64	0.20	0.15
b-FS	419	516	0.21	0.2	0.14	0.11

Состояние активного компонента в составе аналогичных цеолитных катализаторов было ранее исследовано методом ЭСДО (рис. 6) [17]. Во всех спектрах ЭСДО наблюдаются две характерные полосы поглощения в диапазоне 30000-50000 см⁻¹, соответствующие переносу заряда лиганд (O²⁻) → металл Fe³⁺. Ион Fe³⁺ как в тетраэдрическом, так и в октаэдрическом кислородном окружении имеет две полосы поглощения при 41000 и 46000 см⁻¹, соответствующие переходам t₁ → t₂ и t₁ → e. В спектрах ЭСДО свежеприготовленных образцов Fe-силикалитов наблюдаются полосы поглощения при 22700, 24600 и 26800 см⁻¹ в результате запрещенных d-d переходов ⁶A₁ → ⁴T₁, ⁶A₁ → ⁴T₂ и суммы переходов ⁶A₁ → ⁴A₁ и ⁶A₁ → ⁴E изолированных Fe³⁺ ионов в тетраэдрическом кислородном окружении. После прокаливания образцов в спектрах ЭСДО появляются интенсивные полосы поглощения при 35000 см⁻¹, свидетельствующие о формировании кластеров оксидов железа размером несколько нм. По данным просвечивающей электронной микроскопии (рис. 6 б) активные центры катализатора b-FS представляют собой оксидные частицы размером 2-3 нм.

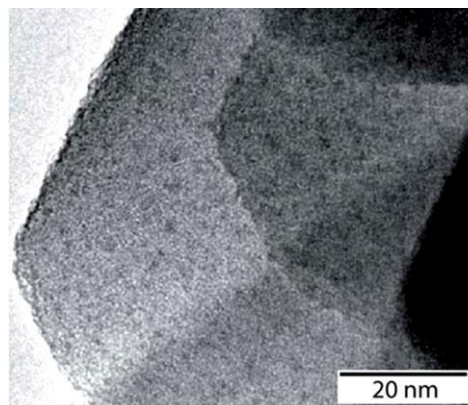
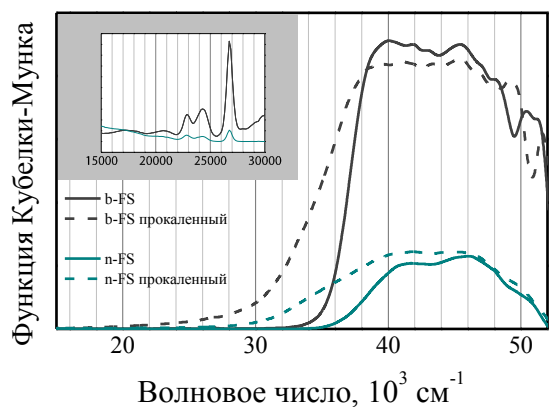


Рис. 6. Спектры ЭСДО свежеприготовленных и прокаленных Fe-силикатов и снимок ТЕМ прокаленного образца b-FS.

3. На рис. 5 представлена схема установки пробоподготовки образцов к анализу методом УМС. *Первая стадия пробоподготовки – окисление образца до CO_2 .* Окисление жидких образцов проводили двумя способами: 1) в блоке жидкофазного окисления, условия окисления: объем жидкой фазы – 20 мл, масса катализатора 0.4 г, концентрация пероксида водорода – 1 М и концентрация субстратов – $1 \cdot 5 \cdot 10^{-3}$ М, температура окисления – 20-25 °С, время – 1-1.5 ч; 2) в блоке сжигания (рис. 5б), условия окисления: Pt катализатор, ток кислорода, температура – 560 °С. *Вторая стадия пробоподготовки – выделение чистого CO_2 .* Поток газов, выходящий из блока окисления, пропускали через сорбент CaO при 450 °С, затем CO_2 десорбировали при 900 °С и вымораживали жидким азотом в ампулу с Fe катализатором. *Третья стадия – графитизация CO_2 .* Ампулу с CO_2 и Fe катализатором заполняли избытком водорода и графитизовали при 500 °С 5 часов. Полученный углерод анализировали на УМС.

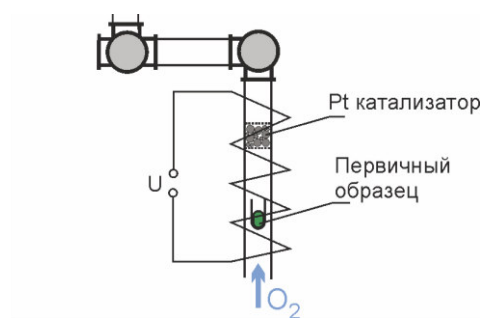
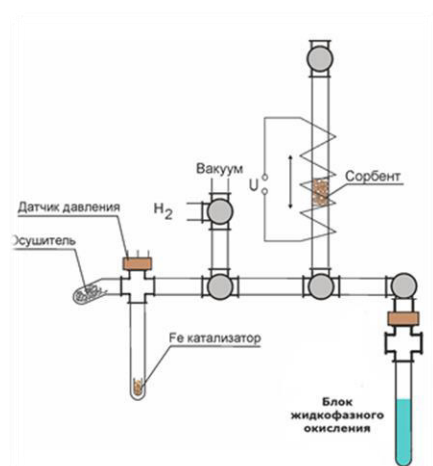


Рис. 7. Схема установки пробоподготовки к анализу методом УМС с блоком жидкофазного окисления (а) и сменным блоком сжигания (б).

Данные по изотопному фракционированию в процессе пробоподготовки растворов органических веществ ($C = 0.2-1$ г/л) на установке с блоком жидкофазного окисления (катализатор – b-FS) представлены в табл. 3. Результаты по изотопному фракционированию воспроизводятся по нескольким образцам продуктов окисления одного и того же субстрата, повторенных в нескольких экспериментах, в таблице приведены средние значения.

Изотопное фракционирование (ИФ) рассчитывали следующим образом:

$$\text{ИФ} = \frac{\text{ОБ(сжигание)} - \text{ОБ(ж.ф.окисление)}}{\text{ОБ(сжигание)}}$$

ОБ (сжигание) – относительное обогащение изотопом ^{14}C углерода, полученного на установке пробоподготовки с блоком сжигания. Полученные значения соответствуют относительному обогащению субстратов.

ОБ (ж.ф. окисление) – относительное обогащение изотопом ^{14}C углерода, полученного на установке пробоподготовки с блоком жидкофазного окисления.

Таблица 3. Данные по изотопному фракционированию углерода в процессе пробоподготовки на установке с блоком жидкофазного окисления.

Субстрат	Относительное обогащение изотопом ^{14}C углерода (блок сжигания)	Относительное обогащение изотопом ^{14}C углерода (блоке жидкофазного окисления)	Изотопное фракционирование, %
^{14}C -метанол	4.27±0.08	2.71±0.05	37
Глюкоза	1.12±0.04	0.75±0.03	33
Сахароза	1.00±0.06	0.91±0.04	9

На рис. 8 приведены данные по выведению ^{14}C из организмов научных руководителей через почки и легкие*, после употребления меченного реактива – мочевины. Пробоподготовка жидких биологических проб проводилась на установке с блоком жидкофазного окисления. Подготовка газообразных проб из легких проводилась путем выдыхания воздуха через сорбент, с последующей десорбцией и графитизацией поглощенного CO_2 . В процессе пробоподготовки жидких биологических проб происходит изотопное фракционирование до 30 % (рис 8а).

* Уреазный дыхательный тест на бактерию *helicobacter pylori*, вызывающую гастрит. Методика теста основана на том, что пациент выпивает раствор ^{14}C -мочевины, бактерия расщепляет мочевину с образованием $^{14}\text{CO}_2$, который затем детектируют в выдыхаемом воздухе при помощи УМС.

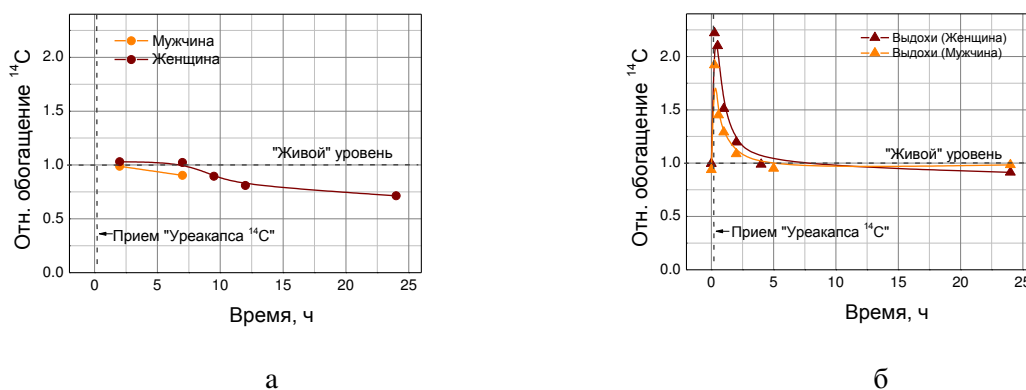


Рис. 8. Кинетические кривые выведения ^{14}C из организмов коллег через почки (а) и через легкие (б) после употребления ^{14}C -мочевины.

Наблюдаемые величины изотопного фракционирования в процессе пробоподготовки растворов органических веществ на установке с блоком жидкофазного окисления огромны –

от 9 до 37 %. Согласно литературным данным, изотопные кинетические эффекты могут наблюдаться на разных стадиях: на этапе окисления субстрата пероксидом водорода в присутствии Fe-содержащего катализатора [19], при переходе углекислого газа из жидкой в газовую фазу [20], однако изотопные эффекты на каждой стадии не превышают несколько промилле.

Были проведены дополнительные эксперименты по определению вклада стадии адсорбции/десорбции CO₂ на CaO в изотопное фракционирование путем пробоподготовки CO₂ из баллона в присутствии и в отсутствие сорбента, скорости потока углекислого газа варьировались в диапазоне 0.1-1 мл/с. Также дополнительно было проведено окисление этанола и глюкозы на n-Fs. Результаты анализа образцов на УМС ожидаются.

Таким образом, обнаружен и воспроизведен интересный эффект изотопного фракционирования при пробоподготовке растворов органических веществ на установке с жидкофазным блоком окисления. Планируется продолжение исследований по данному направлению с целью выявления причин изотопного фракционирования и объяснения природы данного явления.

Степень выполнения поставленных задач

1. Получены модифицированные ¹⁴C пироуглеродом носители для мембранно-электронных блоков топливных элементов.
2. Проведены испытания коррозионной стойкости меченых ¹⁴C носителей методом УМС.
3. Синтезированы и охарактеризованы цеолитные катализаторы FeZSM-5. Определены величины изотопного фракционирования для различных органических субстратов в процессе пробоподготовки на установке с блоком жидкофазного окисления.

Поставленные экспериментальные задачи выполнены.

Использованная литература

1. J. Wei, E. Iglesia. Journal of Catalysis 224 (2004) 370–383 (276 ссылок).
2. H. Tsunoyama, H. Sakurai, Y. Negishi, T. Tsukuda. J. Am. Chem. Soc. 2005, 127, 9374-9375. (396 ссылок)
3. A. C. Hengge. Acc. Chem. Res., 2002, 35 (2), pp 105–112. (119 ссылок).
4. Stuiver M., Reimer P.J., Bard E., (...), Van Der Plicht J., Spurk M. Radiocarbon. 1998, 40 (3), 1041-1083. (3576 ссылок).
5. Crowley T.J. Science, 2000, 289 (5477) 270-277 (889 ссылок).
6. P.J. Hanson, N.T. Edwards, C.T. Garten, J.A. Andrews. Biogeochemistry 48: 115–146, 2000 (815 ссылок).
7. Spalding K.L., Bhardwaj R.D., Buchholz B.A., Druid H., Frisen J. Cell. Volume 122, Issue 1, 15 July 2005, Pages 133-143. (196 ссылок).
8. Bergmann O., Bhardwaj R.D., Bernard S., (...), Frisen J. Science, 2009, 324 (5923), 98-102. (675 ссылок).
9. Bhardwaj D., Curtis M., Spalding K., (...), Eriksson P.S., Frisen J. Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America, 2006, (165 ссылок).
10. Laemmli U.K. Nature, 1970, 227, 680–685. (103102 ссылки!)
11. Vogel J.S., Turteltaub K.W., Finkel R., D. Nelson E. Analytical Chemistry, 1995, 26, 11, P. 353A–359A.
12. Hellborg R., Faarinen M., Kiisk M., Magnusson C.E., Persson P., Skog G., Stenstrom K. Vacuum, 2003, 70, 365-372.
13. Алиновский Н.И., Гончаров А.Д., Клюев В.Ф., Константинов С.Г., Константинов Е.С., Крючков А.М., Пархомчук, Петриченко М.В., Растигеев С.А., Рева В.Б. Журнал технической физики, 2009, 79, 9, 107-111.
14. Kutschera B.B.W. International journal of mass spectrometry, 2013, 349-350, 1, 203–218.
15. Young A.P., Stamper J., Gyenge E. Journal of electrochemical society, 2009, 156, 913–22.
16. E. N. Gribov, A. N. Kuznetsov, V. A. Golovin, I. N. Voropaev, A. V. Romanenko, A. G. Okunev//Russian Journal of Electrochemistry, 2014, Vol. 50, No. 7, pp. 700–711.
17. Gribov EN, Zinovieva AY, Voropaev IN, Simonov PA, Romanenko AV and Okunev AG (2012). Int. J. Hydrogen Energy 37: 11894-11903.
18. K. A. Sashkina, N. A. Rudina, A. I. Lysikov, A. B. Ayupov, E. V. Parkhomchuk. J. Mater. Chem. A, 2014, 2, 16061-16070.
19. Yunde Liu, Yiqun Gan, Aiguo Zhou, Cunfu Liu, Xiaoqian Li, Tingting Yu. Chemosphere 107 (2014) 94–100.
20. A. Myrtilinen, V. Becker, J.A.C. Barth. Earth-Science Reviews 115 (2012) 192–199.

Рецензия на отчет по работе Головина В.А., Мальцевой Н.В. и Сашкиной К.А.: «Адаптация метода ускорительной масс-спектрометрии для каталитических приложений» выполняемой в рамках конкурса молодежных поисковых проектов ИК СО РАН 2014-15 г.

Авторы учли большую часть замечаний рецензента к промежуточному отчету. Описание достоинств метода УМС и используемых авторами величин (относительное обогащение и изотопное фракционирование) теперь воспринимаются ясно и однозначно. Тем не менее, детальный анализ отчета, вызывает ряд вопросов частного и общего характера.

Вопросы общего плана.

Цитата: *«Рост содержания меток на первом этапе циклирования объясняется тем, что пироуглерод, обогащенный ^{14}C , имеет более высокую коррозионную стойкость, поэтому сначала окисляется менее стойкая сажа.»*. На взгляд рецензента, вывод о том, что 14-й углерод более коррозионно стоек, чем 13-й, сделанный только на основе изменения изотопного состава при циклировании потенциала является недостаточно обоснованным. Каким образом авторы учитывают влияние морфологии образца сажи на преимущественную коррозию различных участков образца? Простыми словами: неясно, «какие конкретно места» на поверхности исходных частиц сажи будут преимущественно зауглероживаться в большей степени, и какие в меньшей? Соответственно, неясно, «какие конкретно места» на поверхности зауглероженных частиц сажи будут подвергаться каталитической коррозии первыми, и будет ли это коррелировать (а возможно антикоррелировать?) с местами преимущественной адсорбции ^{14}C при предварительном зауглероживании? Были ли как-то охарактеризованы образцы исходной и зауглероженной сажи на предмет поверхностных функциональных групп?

Гипотеза: *зауглероживание углеродом ^{14}C происходит преимущественно на упорядоченных участках поверхности частиц сажи, содержащих минимум окисленных функциональных групп; каталитическая коррозия, «стартует», напротив, с преимущественно более окисленных функционализированных участков поверхности.* Данная гипотеза объясняет первые две точки на графике рис. 3, и должна быть надежно исключена перед тем, как делать соответствующий вывод в приведенной цитате.

Цитата: *«После выгорания наиболее дефектных участков образец остается стабильным в течение 2500 циклов, ...»*. Вероятно, имеется в виду стабильное изотопное обогащение? Однако, если авторы полагают, что коррозия **прекращается** после достижения 2500 циклов и **отсутствует** до 5000 цикла, то здесь можно возразить тем, что коррозия может **происходить**, только с одинаковой скоростью как для ^{14}C , так и для ^{13}C , а «разница в промилле» находится ниже предела обнаружения. Это, кстати, хорошо согласуется с гипотезой, приведенной выше.

И, наконец, снижение относительного обогащения на 7500-м цикле, действительно, можно объяснить постепенным «истощением запасов» меченого углерода. К объяснению этой экспериментальной точки вопросов нет.

В этой связи было бы, на взгляд рецензента, интересно проводить параллельный анализ продуктов коррозии, особенно учитывая, что методики пробоподготовки уже налажены авторами. Без этих данных, рисунок 3 вызывает все перечисленные выше вопросы.

Далее. Авторы показывают, что использование блока жидкофазного окисления органических субстратов приводит к очень высокому, «огромному» изотопному фракционированию. Однако, приведенный на рис. 8 а график демонстрирует **обеднение** изотопом ^{14}C жидких **биологических** проб. Если по определению считать содержание ^{14}C в

биологической пробе **не ниже** современного содержания ^{14}C в образце сравнения, то, опять же, по определению, относительное обогащение свежих биологических проб должно быть **не меньше** единицы. Таким образом, наиболее вероятной причиной аномально высокого изотопного фракционирования в блоке жидкофазного окисления остается загрязнение изотопом ^{13}C на какой-либо из стадий.

Также не ясно, почему авторы используют различные методики пробоподготовки жидких и газообразных биологических проб. Будет ли относительное обогащение жидких проб после приема меченой мочевины, подготовленных в блоке сжигания, выше единицы?

Частные вопросы.

- 1) В комментариях к рис. 4б утверждается о том, что размер частиц составляет 150-200 нм, однако приведенный на рис.4б масштаб рисунка не сопоставим с приведенными числами.
- 2) Вкладка на рис. 6 а является увеличенной по оси ординат областью на рис.6.а? Это не очевидно из-за сильно разного масштаба, поэтому, лучше в таких случаях включать пояснение в подпись к рисунку.

В целом, несмотря на сделанные замечания и вопросы, считаю проект выполненным. Налажено сотрудничество и привлечение метода УМС к области гетерогенного катализа. Получение несколько неожиданных результатов вполне ожидаемо в такой сложной и области, как исследование химии изотопов. Пример Клэра Кэмерона Паттерсона потратившего не один год на установление возраста земли лучше всего иллюстрирует возможные «подводные камни», которые могут быть в данной области. Поэтому хотел бы пожелать авторам успешного развития данного интересного приложения УМС к катализу.

Решение – финансирование проекта поддержать.

Рецензия на финальный отчет Головина Виктора Александровича,
Мальцевой Натальи Викторовны, Сашкиной Ксении Александровны по
проекту «Адаптация метода ускорительной масс-спектрометрии для
каталитических приложений»

Соответствие полученных результатов объявленным в заявке целям и задачам

Полученные результаты в целом соответствуют объявленным в заявке целям и задачам

Степень новизны полученных результатов

Результаты проекта по использованию метода ускорительной масс-спектрометрии для исследования углеродистых носителей и реакций окисления органических веществ являются новыми и интересными.

Степень выполнения объявленных в проекте задач

Поставленные задачи выполнены, с некоторыми оговорками (см. ниже).

Замечания и рекомендации

Следует отметить, что авторы внесли в финальный текст отчета необходимые исправления, которые снимают возникавшие ранее вопросы по части методов проведения экспериментов. Тем не менее, у рецензента есть несколько замечаний:

1. Пункт 2 раздела «Полученные за отчетный период важнейшие научные результаты и их обсуждение», по большей части является выполненным заведомо до обсуждаемого проекта. Авторам было рекомендовано оформить отчет в соответствии с реальным ходом выполнения работ, но никаких рекомендуемых действий, за исключением замены снимков РЭМ на другие, сделано не было. Более того, появились и данные о текстурных характеристиках другого цеолита, также ранее опубликованных авторами в рецензируемом журнале [1]. Вызывает недоумение и факт небрежного копирования своих же результатов в таблицу 2 отчёта из таблицы 1 статьи [1]. Величины площадей удельной поверхности просто-напросто перепутаны. **Вопрос:** что же мешает честно сказать, что катализаторы Fe-ZSM-5 были синтезированы и охарактеризованы ранее и внести результаты этих исследований в имеющийся задел?

2. Финальный отчет был дополнен данными ЭСДО, но, как отмечают сами авторы, «Состояние активного компонента в составе аналогичных цеолитных катализаторов было ранее исследовано методом ЭСДО (рис. 6) [17]». Во-первых, ссылка, которую приводят авторы, нерелевантна, и, во-вторых, заявленное исследование использовавшихся катализаторов методом ЭСДО не выполнено.

Первые два замечания позволяют сделать вывод, что часть второго этапа, касающаяся синтеза и характеристики железосодержащих цеолитов методами ПЭМ, РЭМ, низкотемпературной адсорбции азота и аргона, ЭСДО не была выполнена в ходе проекта.

3. Далее, мотивация, цели авторов при изучении процессов выведения продуктов метаболизма из живых организмов не ясны. Планировалось «изучение кинетического изотопного эффекта, возникающего при низкотемпературном окислении органических субстратов пероксидом водорода в присутствии катализатора FeZSM-5».

Вопрос: с какой целью были проведены избыточные для проекта эксперименты?

Тем не менее, с учётом того, что проект является поисковым, основная часть результатов работы особенно по части применения метода УМС, представляет собой интересные и новые данные. Считаю, что проект по большей части является выполненным.

Ссылки

1. K.A. Sashkina, N.A. Rudina, A.I. Lysikov, A.B. Ayupov, E.V. Parkhomchuk. Hierarchically porous materials built of Fe-silicalite nanobeads // *J. Mater. Chem. A.* – 2014. – V. 2. – P. 16061-16070.
17. Gribov E.N., Zinovieva A.Y., Voropaev I.N., Simonov P.A., Romanenko A.V. and Okunev A.G. Activities of Pt/Sibunit-1562 catalysts in the ORR in PEMFC: Effect of Pt content and Pt load at cathode // *Int. J. Hydrogen Energy* – 2012. – V. 37. – P. 11894-11903.