

ОТЗЫВ

члена диссертационного совета Блохина Андрея Викторовича
на диссертационную работу Яфаровой Лилии Валериевны
«Синтез, физико-химические и каталитические свойства
перовскитоподобных ферритов кобальтитов и манганитов гадолиния
в реакциях нефтехимического синтеза и экологии»,
представленной на соискание ученой степени кандидата химических наук
по специальности 02.00.04 – «Физическая химия».

Диссертационная работа Яфаровой Л.В. посвящена разработке оптимальной методики получения сложных ферритов, кобальтитов и манганитов гадолиния и их твердых растворов, комплексному изучению их структурных, физико-химических и каталитических характеристик с установлением взаимосвязи между ними в ряде промышленно важных химических процессов. **Актуальность** темы определяется необходимостью поиска новых высокоактивных и стабильных катализаторов с пониженной себестоимостью на основе перовскитоподобных оксидов, разработки эффективных и экономически обоснованных методик их синтеза, изучения влияния особенностей состава и структуры сложных оксидов на их каталитическую активность, стабильность и селективность. Рассматриваемая работа как по объектам исследования (сложные перовскитоподобные оксиды), так и по предмету исследования (физико-химические, структурные и каталитические свойства) отвечает запросам современной науки и химической технологии.

Научная новизна работы не вызывает сомнений. Положения, выносимые на защиту, и выводы диссертационной работы основаны на конкретном и достаточном материале, полученном с применением современных методов исследования, аргументированы, следуют из обобщения полученных результатов и находятся в согласии с современными научными положениями физической химии. Необходимо отметить следующие наиболее существенные научные результаты, свидетельствующие о новизне, **научной и практической значимости** выполненных исследований:

- разработана и успешно апробирована методика получения ультрадисперсных однофазных катализаторов на основе феррита, кобальтита и манганита гадолиния и ряда их твердых растворов;
- доказано, что полученные золь-гель методом образцы, при сохранении термической устойчивости, обладают большей удельной площадью поверхности по сравнению с материалами, синтезированными керамическим способом;
- показано, что увеличение содержания кобальта в твердых растворах феррита и кобальтита гадолиния приводит к улучшению подвижности кислорода и окислительно-восстановительных свойств, а увеличение содержания марганца в твердых растворах феррита и манганита гадолиния – к повышению их термической устойчивости;
- установлены корреляции между составами исследованных оксидов и их каталитическими свойствами в процессе Фишера-Тропша и показано, что полученные катализаторы обладают высокой стабильностью и не подвержены зауглероживанию и дезактивации поверхности;
- найдены закономерности влияния состава и структуры изученных сложных оксидов на их каталитическую активность и селективность в процессе углекислотной конверсии метана и показано, что использованные катализаторы обладают существенно более низкой степенью зауглероживания по сравнению с описанными в литературе каталитическими системами;

– доказано, что исследованные оксиды каталитически активны в реакции окисления дизельной сажи и позволяют заметно снизить температуру проведения этого процесса, а их каталитическая активность повышается с увеличением содержания кобальта.

Достоверность представленных в диссертации результатов обусловлена надежностью использованных соискателем современных экспериментальных методов синтеза и исследования неорганических материалов (золь-гель метод синтеза, термogravиметрия, синхронный термический анализ, метод порошковой рентгеновской дифракции, атомно-эмиссионная спектрометрия, рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия, метод термопрограммируемых реакций, сканирующая электронная микроскопия, метод БЭТ, хроматография) и взаимной согласованностью полученных различными методами структурных и физико-химических характеристик изученных оксидов. Обработка экспериментальных данных выполнена корректно с использованием методов математической статистики. Следует отметить большой объем выполненных соискателем экспериментальных исследований.

Научная значимость результатов исследования заключается в развитии методов синтеза и исследования ультрадисперсных каталитических систем для процессов нефтехимического синтеза и экологического катализа. **Практическая значимость** результатов диссертации определяется тем, что полученные данные могут быть использованы: в научных центрах, занимающихся научными и прикладными задачами физической химии неорганических материалов; для оптимизации режимов синтеза сложных оксидов со структурой перовскита и конструирования на их основе новых функциональных материалов с задаваемыми и регулируемые характеристиками; для обоснования режимов регенерации катализаторов; в учебном процессе при преподавании общих курсов «Физическая химия» и «Строение вещества».

Результаты диссертации опубликованы в 7 статьях в профильных научных журналах, входящих в базы данных Web of Science и Scopus, защищены патентом РФ. Рассмотренные публикации достаточно полно отражают содержание диссертационной работы и свидетельствуют о высоком уровне **апробации** представленных в ней результатов.

Диссертация Яфаровой Л.В. полностью соответствует специальности 02.00.04 – «Физическая химия» по химическим наукам. Содержание отдельных глав и диссертации в целом изложено довольно четко и последовательно, оформлено в соответствии с требуемыми критериями. Существенных недостатков общего характера, которые могли бы значительно изменить или опровергнуть представленные автором результаты, характер их обсуждения, корректность выводов и научных положений, в диссертации не обнаружено. Цель исследования и решаемые задачи четко сформулированы и определяют стиль и порядок представления полученных результатов. Выводы и научные положения отражают взаимосвязь отдельных этапов работы, ее внутреннее единство и направленность на решение поставленной цели. Несмотря на то, что в тексте диссертации встречаются опечатки и неточности, неудачные выражения, иногда неудобное для чтения расположение таблиц и рисунков, качество оформления работы следует признать довольно высоким.

К основным замечаниям по тексту рассматриваемой диссертации и пожеланиям следует отнести следующие:

1) Непонятно, каким образом были определены поправочные коэффициенты для расчета скоростей образования углеводородов, приведенные в таблице 2.1 (стр. 48)? В формуле (2.2) должно быть произведение Vm , а площадь пика не измеряется в мм^2 (стр. 47). Не рекомендуется использовать в одном разделе одинаковые обозначения (S_i) для площади пика и селективности по компоненту.

- 2) Представляется согласно рисунку 3.1, что малая потеря массы составила не 0,2 %, а примерно 2 % (стр. 52).
- 3) Непонятно, в какой целью в таблице 3.1 приводится содержание марганца, а в таблице 3.6 – содержание кобальта, поскольку в синтезированных образцах этих элементов изначально не должно было присутствовать.
- 4) Отношение химически сорбированного кислорода к решеточному кислороду O_s/O_l (таблица 3.4) при переходе от феррита к кобальтиту гадолиния сначала резко падает (примерно в 2,5 раза), а потом стабилизируется на среднем уровне для трех образцов. Есть ли объяснение подобного рода зависимости?
- 5) В таблице 3.10 неправильно указаны процессы для пиков 1 и 2 (см. стр. 77).
- 6) В таблицах 3.12, 3.14 и 3.16 следовало бы привести погрешности (неопределенности) энергии активации и логарифма предэкспоненциального множителя, обусловленные получением коэффициентов линейных уравнений методом наименьших квадратов. Без них сложно судить о значимости расхождения между рассматриваемыми величинами в изученных рядах сложных оксидов.

Приведенные выше замечания не имеют принципиального характера и не могут повлиять на положительную оценку работы в целом. Диссертация Яфаровой Л.В. представляет собой законченную научно-квалификационную работу и свидетельствует о том, что её автор владеет как экспериментальными, так и теоретическими методами физической химии на уровне, необходимом для проведения и планирования научных исследований, соответствующих степени кандидата химических наук.

В целом, диссертация Яфаровой Лилии Валериевны на тему «Синтез, физико-химические и каталитические свойства перовскитоподобных ферритов, кобальтитов и манганитов гадолиния в реакциях нефтехимического синтеза и экологии» соответствует основным требованиям, установленным Приказом от 01.09.2016 № 6821/1 «О порядке присуждения ученых степеней в Санкт-Петербургском государственном университете», и соискатель Яфарова Лилия Валериевна заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.04 – Физическая химия. Пункты 9 и 11 указанного «Порядка» диссертантом не нарушены.

Член диссертационного совета

Заведующий кафедрой физической химии
Белорусского государственного университета,
доктор химических наук, профессор

А.В. Блохин

21.05.2021

