

ОТЗЫВ

члена диссертационного совета на диссертацию Яфаровой Лилии Валериевны тему:
«Синтез, физико-химические и каталитические свойства перовскитоподобных ферритов, кобальтитов и манганитов гадолиния в реакциях нефтехимического синтеза и экологии»,
представленную на соискание ученой степени кандидата химических наук по
специальности 02.00.04. – физическая химия

Основными задачами диссертационной работы Л.В.Яфаровой являлись: оптимизация методов синтеза оксидов – $GdFeO_3$, $GdCoO_3$, $GdMnO_3$ и твердых растворов на их основе $GdB_xFe_{1-x}O_3$ ($B=Co; Mn$), исследование физико-химических и, в частности, каталитических свойств последних, и установление взаимосвязи между составом, структурой, физико-химическими и каталитическими характеристиками синтезированных соединений в процессах углекислотной конверсии метана, реализации реакции Фишера-Тропша и окисления дизельной сажи.

Научная новизна диссертационной работы Л.В.Яфаровой заключается в следующем:

1. Разработаны достаточно оригинальные методики получения ультрадисперсных катализаторов $GdFeO_3$, $GdCoO_3$, $GdMnO_3$ и твердых растворов на их основе.
2. Установлено влияние состава и физико-химических свойств твердых растворов $GdMn_xFe_{1-x}O_3$ на каталитические характеристики в процессах селективного синтеза углеводородов из синтез-газа (реакциях Фишера-Тропша) и проведена оптимизация составов в всем концентрационном интервале изменения последних
3. Исследована каталитическая активность синтезированных двойных оксидов и их твердых растворов в реакции окисления дизельной сажи и процессах получения синтез-газа реакцией углекислотной конверсии метана.

Практическая значимость диссертационной работы Л.В.Яфаровой заключается в следующем:

1. Систематически исследованы физико-химические свойства ферритов, манганитов и кобальтитов гадолиния до и после каталитических процессов. Результаты термодинамического моделирования, представленные в работе, могут быть использованы для предсказания и тестирования получаемых экспериментальных данных.
2. Оптимизирован состав катализаторов переменного состава – твердых растворов на основе изученных оксидов, и условия регенерации каталитических систем после каталитических процессов. Полученные данные имеют выраженную практическую значимость для разработки и усовершенствования катализаторов для процессов углекислотной конверсии метана, реакций Фишера-Тропша и окисления дизельной сажи.

Положения, выносимы на защиту в диссертации Л.В.Яфаровой, представляются обоснованными и соответствующими содержанию самой диссертационной работы.

Основное содержание работы Л.В.Яфаровой полно опубликовано в 7 статьях из международных баз цитирования WoS и Scopus. По результатам исследований получен патент РФ «Способ приготовления катализаторов для получения синтез-газа путем углекислотной конверсии метана».

Диссертационная работа Л.В.Яфаровой соответствует профилю специальности – Физическая химия. Работа Л.В.Яфаровой изложена последовательно и логично, написана грамотным научным языком. В целом, диссертационная работа Л.В.Яфаровой производит на члена совета самое благоприятное впечатление четкой постановкой задачи, последовательным решением последней, объемом и уровнем выполненных исследований. Следует отметить высокую технологическую значимость работы для разработки новых методов GTL-синтеза, достаточно непривычную для диссертационных работ на соискание ученой степени кандидата наук, что не может не радовать.

По диссертационной работе Л.В.Яфаровой имеются следующие вопросы и замечания:

1. В принципе, сама идея замены традиционно используемого La в каталитически активных перовскитоподобных структурах на другие редкие земли (в частности, Gd) представляется продуктивной, естественной и позволяющей увеличить вариабельность синтезированных структур и их каталитическую активность. Использование изовалентных твердых растворов позволяет еще более широко изменять физико-химические, каталитические, в частности, свойства синтезированных структур. В связи с этим возникает естественный, на взгляд рецензента, вопрос: почему из всех редких земель именно Gd выбран в качестве базового элемента, формирующего перовскитоподобные ферриты, кобальтиты и манганиты, используемые далее в качестве катализаторов изученных реакций?

2. На стр.44 автор указывает, что “Удельная площадь поверхности была определена методом низкотемпературной адсорбции азота (БЭТ) на приборе QUADRASORB SI...”. Возникает вопрос, насколько точными были данные, полученные по тепловой адсорбции-десорбции N₂? Дело в том, что при расчете удельных площадей такого адсорбата, как N₂, допущение о постоянстве молекулярных площадок адсорбата на некоторых сорбентах является, по крайней мере, неточным. На некоторых сорбентах величина молекулярной площадки адсорбата определяется не размерами самой молекулы, а топографией поверхности сорбента. Молекулярные площадки двухатомной относительно легко поляризуемой молекулы N₂ существенно возрастают, например, по мере замещения ОН-групп на поверхности на органические радикалы. При этом использование других инертных газов - адсорбатов (прежде всего, Ar и Kr, все взаимодействия которых с поверхностью сорбентов сводится исключительно к дисперсионным) позволяет считать молекулярные площадки адсорбата постоянными вне зависимости от типа сорбента. Насколько данные по удельной поверхности зависят от используемого газа-адсорбата? Тут же возникает вопрос, насколько точным является определение распределения пор по размерам (рецензент не имеет в виду средний размер или объем пор), выполненное методом сорбтометрии, и как это определение проводится, исходя из данных по изотермам адсорбции-десорбции?

3. При определении элементного состава (с.53, Табл.3.1) для твердого раствора GdCo_{0.5}Fe_{0.5}O₃ экспериментальное определенное содержание Fe составляет ~ 9 мас.%, что заметно больше, чем для твердого раствора с заведомо меньшим содержанием Fe - GdCo_{0.8}Fe_{0.2}O₃ ~ 15 мас.%. Даже, если принять наличие в твердых растворах примесной фазы оксида железа, это факт представляется трудно объяснимым.

4. Диссертационная работа Л.В.Яфаровой оформлена достаточно аккуратно, написана грамотным русским языком, однако, в работе имеется ряд стилистических неточностей и опечаток. Например:

- На с.23 автор пишет “В процессе ФТ большое влияние на скорость образования и селективность по углеводородам имеет тип используемого катализатора, соотношение H₂/CO и условия проведения процесса...”. Стоит ли излагать столь банальные факты, известные около 100 лет, со ссылкой на специализированный обзор 2019 г. по кобальт-содержащим катализаторам в реакциях Фишера-Тропша?

- На с.25 читаем: “Адсорбция водорода на металлах VII группы...”, неужели именно на металлах VII группы (не на элементах триад VIII группы)?

- На с.30 читаем: “... до 14-82 Мпа...”, правильно писать МПа (это фамильная единица измерения).

- Цитата фразы на стр.47 “Ошибка в определении каждого компонента не превышала 5% и складывалась из ошибки измерения температуры и ошибки измерения скорости подачи реакционной смеси”. Как ошибка в определении температуры хроматографической колонны или градиента температур по высоте колонны может

определять ошибку в хроматографическом определении содержания компонентов в смеси? Может быть, имеется в виду точность термостатирования при определенной температуре?

- Цитата фразы на стр.53 “Химический состав, полученных соединений, был исследован с использованием метода ИСП...”. Метод Индуктивно Связанной Плазмы (если его можно назвать методом), это способ возгонки-диссоциации или возгонки-диссоциации-ионизации, который широко используется в методах элементного физико-химического анализа (например, атомно-эмиссионного анализа, масс-спектрометрии), но никак не метод определения химического состава.

Высказанные вопросы и замечания не являются принципиальными и не затрагивают существа диссертационной работы Л.В.Яфаровой.

Диссертация Яфаровой Лилии Валериевны тему: «Синтез, физико-химические и каталитические свойства перовскитоподобных ферритов, кобальтитов и марганитов 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», а сам 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
доктор химических наук, профессор,
профессор кафедры физической
химии Санкт-Петербургского
государственного технологического
института (технического университета)

21.05.2021

(Чарыков Н.А.)

Подпись Чарыкова Н.А.
Удостоверение
Начальник отдела кадров Брохорова

