

ОТЗЫВ

председателя диссертационного совета на диссертацию Яфаровой Лилии Валериевны на 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 научной специальности 02.00.04 – Физическая химия

Диссертационная работа Л.В.Яфаровой относится к области физической химии неорганических материалов и представляет собой классическое исследование взаимосвязи «состав – структура – свойства». Работа продолжает исследования сложных оксидов с перовскитоподобной структурой, успешно проводимые на протяжении многих лет в Институте химии Санкт-Петербургского государственного университета под руководством профессора, доктора химических наук И.А.Зверевой.

В диссертационной работе Л.В. Яфаровой разработаны методы синтеза ультрадисперсных порошков сложных оксидов со структурой перовскита $GdFeO_3$, $GdCoO_3$, $GdMnO_3$ и твердых растворов на их основе, проведено комплексное исследование физико-химических и каталитических свойств в процессах углекислотной конверсии метана, Фишера-Тропша и окисления дизельной сажи. Важностью этих каталитических процессов для нефтехимического синтеза и экологической безопасности, собственно, и определяется чрезвычайная актуальность данной диссертационной работы.

Достигнутые в работе экспериментальные результаты имеют фундаментальное значение для развития представлений о взаимосвязи между составом, физико-химическими и функциональными свойствами (в данном случае каталитическими характеристиками) оксидных материалов. Эти фундаментальные результаты важны как для развития физической химии и химии твердого тела, так и современного материаловедения в целом.

Основные результаты диссертационной работы Л.В. Яфаровой представляют собой новые оригинальные данные, полученные в ходе комплексного изучения синтезированных катализаторов. Среди них сведения о деталях усовершенствованной золь-гель методике получения ультрадисперсных порошков, данные о их морфологии (размер частиц, площадь поверхности, пористость), изученные методом сканирующей электронной микроскопии и методом БЭТ, электронное состояние атомов железа, кобальта, марганца, гадолиния и кислорода, полученные с помощью рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии, стабильность и окислительно-восстановительные свойства, исследованные методами термо-программируемых реакций восстановления водорода и десорбции кислорода. Большой объем результатов приходится на кинетические характеристики процессов углекислотной конверсии метана, Фишера-Тропша и окисления дизельной сажи в присутствии синтезированных катализаторов. Кинетические исследования были проведены на высоком научном уровне с привлечением современного аналитического оборудования методами синхронного термического анализа с масс-спектроскопическим анализом выделяющихся газов, а также хроматографии. Особо следует отметить постановку и полноту решения важной задачи – изучение химической и термической устойчивости синтезированных катализаторов путем их комплексного исследования до и после каталитических процессов. При этом автором

исследован весь комплекс свойств: структура, морфология, электронное состояние атомов, химический состав, включая степень зауглероживания катализатора.

Достоверность полученных данных обеспечивается надежной приборной базой Научного Парка СПбГУ, а также ресурсами ведущих лабораторий в области катализа, в которых в рамках научного сотрудничества выполнялись некоторые исследования. Интерпретация полученных данных проведена на современном научном уровне с привлечением большого объема литературных данных и сделанные выводы достаточно аргументированы.

Положения, выносимые на защиту, обоснованы и соответствуют содержанию диссертации. Публикации полно отражают содержание диссертации: опубликовано 7 научных статей в профильных журналах, таких как Journal of Sol-Gel Science and Technology, Журнал физической химии, Нефтехимия, Российские нанотехнологии, индексируемых в наукометрических базах Scopus, Web of Science и РИНЦ. Кроме того результаты диссертации защищены патентом РФ. Результаты диссертационной работы прошли хорошую апробацию на 14 международных и российских научных конференциях, и опубликованы также в тезисах докладов.

Диссертация соответствует профилю специальности 02.00.04– Физическая химия.

Практическая значимость определяется конкретными объектами исследования – катализаторами практически значимых процессов. Основными результатами являются оптимальный состав катализаторов, условия их синтеза и регенерации после каталитических процессов. Полученные данные могут быть использованы при разработке каталитических систем и технологических процессов в нефтехимическом производстве и, как показали результаты исследования, в других важных сферах, например, экологии. В частности, перовскитоподобные ферриты, кобальтиты гадолиния и их твердые растворы продемонстрировали уникальные каталитические свойства и имеют большие перспективы применения в различных гетерогенно-каталитических реакциях. Способ приготовления этих катализаторов защищен патентом на изобретение РФ.

Диссертация написана ясно, хорошо оформлена, иллюстративный материал информативен. Однако по тексту имеются некоторые вопросы и замечания.

Основные замечания и вопросы включают следующее.

1. Несмотря на большой литературный обзор и четкую постановку задач, остается не совсем понятным выбор составов рассматриваемых катализаторов. Если выбор Fe-, Co и Mn-содержащих оксидов понятен, как уже хорошо зарекомендовавших себя каталитических систем, то выбор гадолиния в диссертационной работе не совсем обоснован.
2. Отмечая большую практическую значимость работы в целом и эффективность синтезированных катализаторов, следовало бы провести сравнение с коммерческими уже используемыми на практике катализаторами.
3. Принимая во внимание возможность существования атомов железа, кобальта, марганца в гетеровалентном состоянии, особенно присутствие степени окисления (II), какую роль в каталитической активности играют анионные вакансии по кислороду, которые неизбежно при этом должны иметь место.
4. Для исследования электронного состояния атомов в катализаторах использовался метод РФЭС. Проводилось ли исследование состояния атомов (хотя бы железа)

методом Мессбауэровской спектроскопии (гамма-резонансной флюоресценции без отдачи) для получения самосогласованных результатов?

5. В тексте диссертационной работы используются термины «ультрадисперсные» и «наноразмерные» порошки, но не приводится их определение. В связи с этим возникает вопрос, что под этим подразумевается.
6. Ряд численных значений, полученных в результате анализа экспериментальных данных, приведены без указания соответствующих погрешностей, а в ряде случаев точность завышена, например, при указании областей когерентного рассеяния.

Приведенные вопросы и замечания не отражаются на общей положительной оценке диссертации Л.В.Яфаровой, выполненной как законченное научно-квалификационное исследование. Объем работы, качество и обоснованность полученных данных и публикаций находятся на высоком уровне.

Таким образом, цель и задачи работы, способы решения и полученные результаты свидетельствуют о том, что диссертация Л.В.Яфровой вносит существенный экспериментальный и теоретический вклад в актуальное направление современных исследований в области физической химии каталитических систем.

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», соискатель Яфарова Лилия Валериевна заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по научной специальности 02.00.04 – Физическая химия. Пункт 11 указанного «Порядка» диссертантом не нарушен. Цель и задачи работы, способы решения и полученные результаты свидетельствуют о том, что диссертация Лилии Валериевны Яфаровой вносит существенный экспериментальный и теоретический вклад в актуальное направление современных исследований в области физической химии и химии твердого тела.

Председатель диссертационного совета,
доктор химических наук, профессор,
профессор с возложенными обязанностями
заведующего кафедрой химии твердого тела
Института химии
Санкт-Петербургского государственного
Университета

24.05.2021



И.В.Мурин