

ОТЗЫВ

на автореферат диссертации Землянского Петра Витальевича
«Катализаторы разложения N_2O на основе смешанных оксидов со структурой шпинели и перовскита, содержащих металлы триады железа», представленной на соискание учёной степени кандидата химических наук по специальности 1.4.14. – Кинетика и катализ

Закись азота представляет наибольшую угрозу из трёх основных парниковых газов (CO_2 , CH_4 , N_2O), возрастающая концентрация которых приводит к усилению глобального потепления. Основные выбросы закиси азота вследствие деятельности человека связаны с производством азотных удобрений, со сжиганием в первую очередь биомассы и с разложением азотных удобрений в результате деятельности бактерий на сельскохозяйственных полях. Разработка эффективных и недорогих катализаторов разложения закиси азота в отходящих газах производства азотной кислоты и процессах сжигания биомассы в текущей ситуации является весьма актуальной задачей.

Подробный анализ текста автореферата позволяет утверждать, что основные научные положения диссертации и сделанные в работе выводы являются обоснованными и достоверными. Полученные в работе результаты заложили основы для создания новых эффективных промышленных катализаторов на основе перовскита $LaCoO_3$, нанесённого на $ZrO_2-La_2O_3$ носитель, эффективных в реакции разложения закиси азота. Высокую научную ценность имеет выявленный факт получения более активных соединений (феррита меди $CuFe_2O_4$ и перовскита $LaCoO_3$) в случае применения кратковременной СВЧ-активации соединения предшественника на стадии синтеза вследствие формирования соединений с большим количеством кислородных вакансий на их поверхности.

На основании анализа текста автореферата к работе и диссертации имеются некоторые вопросы и замечания:

1. Наиболее распространёнными и эффективными методиками синтеза соединений со структурой шпинели является их непрерывное совместное соосаждение при определённых значениях рН и температуры карбонатами щелочных металлов, либо карбонатом аммония. В работе была выбрана методика синтеза массивного феррита меди $CuFe_2O_4$ путём соосаждения гидроксидом натрия с последующей выдержкой при $80^\circ C$ в течение 3 часов при начальном рН = 12. Полное осаждение гидроксида меди (II) достигается при рН = 7.1, для гидроксида железа (III) рН = 4.1. Выбранные условия синтеза должны способствовать отдельной рекристаллизации получаемых гидроксидов меди и железа вместо формирования однородной фазы гидроксидов, что в последствие приведёт к повышению необходимой температуры термической обработки (вероятно выше $600^\circ C$) данного соединения предшественника для получения однофазного феррита меди, что и наблюдается в работе. Вместе с тем не приводятся данные по рентгенофазовому анализу полученного в ходе синтеза осадка, что могло бы

показать содержание аморфной фазы, либо совместного гидроксида меди-железа в полученном осадке.

2. Наиболее серьёзным замечанием к работе является отсутствие данных по термическому анализу на воздухе всех синтезированных соединений предшественников для системы CuFe_2O_4 и для системы LaMO_3 ($M = \text{Fe}, \text{Co}, \text{Ni}$). Выбор температуры для формирования соединений не ниже температуры проведения реакции разложения закиси азота (600°C) не может считаться достаточно оправданным. Несомненно, с увеличением температуры прокаливания снижается удельная поверхность получаемых веществ. При этом температура, необходимая для формирования однофазного соединения, может значительно различаться в зависимости от степени гомогенного распределения катионов металлов, типа и содержания органической добавки для метода Пекини. Наиболее легко формирование перовскитов происходит при использовании в качестве органической добавки глицина, что и было продемонстрировано в рассматриваемой работе. Вместе с тем, синтез перовскитов с помощью цитратного метода является одним из классических путей получения однофазных соединений при правильно выбранной температуре, которая зачастую может превышать 600°C , достигая $700\text{-}800^\circ\text{C}$. На незавершённый синтез вследствие неправильно выбранной температуры многих изученных в работе соединений указывают широкие дифракционные пики на рисунках 3.1, 3.4, 3.11 в тексте диссертации.
3. В работе была предпринята попытка синтеза перовскита LaCoO_3 из соединений предшественников с различным соотношением $\text{La}^{3+}/\text{Co}^{2+}$. Синтез перовскита LaCoO_3 цитратным методом с соотношением $\text{La}^{3+}/\text{Co}^{2+} = 1$ позволяет легко получить однофазное соединение при $650\text{-}700^\circ\text{C}$. Известно, что при увеличении содержания кобальта одним из продуктов будет оксид кобальта Co_3O_4 , а при увеличении содержания лантана – оксид лантана La_2O_3 и La_2CoO_4 , что и было вновь продемонстрировано в работе. Осталось неясно, что хотел показать автор работы в этой части исследования, если возникновение побочных фаз кроме целевого перовскита будет мешать пониманию каталитической активности перовскита.
4. Синтез массивного феррита меди CuFe_2O_4 проводился путём соосаждения с помощью гидроксида натрия. В работе не указано отмывался ли данный образец от катионов натрия, присутствуют ли они в данном образце и как они могут влиять на каталитическую активность этого образца в реакции разложения закиси азота и гидрирования CO_2 .

Указанные замечания не умаляют ценности рассмотренной диссертационной работы Петра Витальевича Землянского «Катализаторы разложения N_2O на основе смешанных оксидов со структурой шпинели и перовскита, содержащих металлы триады железа», которая по актуальности, новизне, объёму выполненных исследований, научной и практической значимости, достоверности полученных результатов полностью соответствует требованиям п. 9-14 «Положения о порядке присуждения учёных

степеней», утверждённого постановлением Правительства РФ от 24 сентября 2013 года №842 (в последней ред.), предъявляемым к диссертациям на соискание учёной степени кандидата наук, а её автор, Землянский Пётр Витальевич, заслуживает присуждения учёной степени кандидата химических наук по специальности 1.4.14. – Кинетика и катализ.

Я, Докучиц Евгений Владимирович, даю согласие на включение моих персональных данных в документы, связанные с работой диссертационного совета 24.1.092.02, и их дальнейшую обработку в соответствии с требованиями Минобрнауки РФ.

Старший научный сотрудник отдела гетерогенного катализа Федерального государственного бюджетного учреждения науки «Федеральный исследовательский центр «Институт катализа им. Г.К. Борескова Сибирского отделения Российской академии наук» (ИК СО РАН), кандидат химических наук (02.00.04 – физическая химия).

Контактные данные:

Телефон: +7 (383) 326-95-53

E-mail: oschtan@catalysis.ru

Адрес организации:

630090, Россия, г. Новосибирск, пр-т Академика Лаврентьева, д. 5

Сайт: <https://catalysis.ru>



Докучиц Евгений Владимирович

17 января 2025 г

Подпись Докучица Е.В. удостоверяю

Ученый секретарь ИК СО РАН

к.х.н.



Ю.В. Дубинин