

В диссертационный совет 24.1.092.02 по защите диссертаций на соискание ученой степени кандидата химических наук, доктора химических наук при Федеральном государственном бюджетном учреждении науки Институте органической химии им. Н.Д. Зелинского Российской академии наук

СОГЛАСИЕ ОФИЦИАЛЬНОГО ОППОНЕНТА

Я, Фомичев Валерий Вячеславович, доктор химических наук, профессор кафедры химии и технологии редких элементов имени К.А. Большакова Института тонких химических технологий имени М.В.Ломоносова Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «МИРЭА – Российский технологический университет» (РТУ МИРЭА), даю свое согласие выступить в качестве официального оппонента по диссертации Землянскогo Петра Витальевича на тему: «Катализаторы разложения N₂O на основе смешанных оксидов со структурой шпинели и перовскита, содержащих металлы триады железа» на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.14 – кинетика и катализ и предоставить отзыв в диссертационный совет в установленном порядке.

В соответствии с Федеральным законом от 27.07.2006 № 152–ФЗ «О персональных данных» настоящим даю согласие на обработку моих персональных данных в целях включения в аттестационное дело для защиты диссертации соискателя. Согласие распространяется на следующие персональные данные: фамилия, имя, отчество; ученая степень; ученое звание; шифр специальности, по которой защищена диссертация; место основной работы; должность; контактный телефон, e-mail; научные публикации.

Также подтверждаю, что даю согласие на размещение полного текста отзыва на диссертацию и сведений об официальном оппоненте на сайте (портале) Института органической химии им. Н.Д. Зелинского Российской Академии Наук в информационно-телекоммуникационной сети «Интернет» по адресу <https://zioc.ru/events/novosti-dissertacionnyix-sovetov> с момента подписания настоящего согласия.

Приложение: сведения об официальном оппоненте
Д.х.н., профессор кафедры химии и технологии редких элементов имени К.А. Большакова РТУ МИРЭА

Подпись д.х.н., проф. В.В. Фомичева
удостоверяю



В.В. Фомичев

Начальник отдела
Управления кадров

Сведения об официальном оппоненте

по диссертации Землянского Петра Витальевича

«Катализаторы разложения N₂O на основе смешанных оксидов со структурой шпинели и перовскита, содержащих металлы триады железа» по специальности

1.4.14 – Кинетика и катализ

на соискание ученой степени кандидата химических наук

| | |
|---|---|
| Фамилия, имя, отчество | Фомичев Валерий Вячеславович |
| Гражданство | РФ |
| Ученая степень, наименование отрасли науки, научных специальностей, по которым защищена диссертация | Доктор химических наук (02.00.01) |
| Ученое звание | Профессор |
| Полное наименование организации в соответствии с уставом | Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «МИРЭА – Российский технологический университет» |
| Сокращенное наименование организации в соответствии с уставом | РТУ МИРЭА |
| Ведомственная принадлежность организации | Министерство науки и высшего образования Российской Федерации |
| Полное наименование кафедры | Кафедра химии и технологии редких элементов имени К.А. Большакова |
| Почтовый индекс, адрес организации | 119454, Москва, проспект Вернадского, д. 78 |
| Веб-сайт | https://www.mirea.ru/ |
| Телефон | +79850866034 |
| Адрес электронной почты | valeryfom@rambler.ru |
| Список основных публикаций в рецензируемых изданиях, монографии, учебники за последние пять лет по теме | 1. Ageeva T.A., Bush A.A., Golubev D.V., Gorshkova A.S., Kamentsev K.E., Koifman O.I., Romyantseva V.D., Sigov A.S., Fomichev, Porphyrin metal complexes with a |

| | |
|---|---|
| <p>диссертации (не более 15 публикаций)</p> | <p>large dipole moment – elements of the new design of an electret material. J. metalloorg.chem. 922 (2020) 1213554</p> <p>Journal homepage: www.elsevier.com/locate/jorganchem</p> <p>2. Соколов И.Е., Ефремова Е.И., Боева Н.М., Ерофеева А.Р., Колобанов А.И., Сигов А.С., Фомичев В.В. Анализ стадий формирования железо-иттриевого граната из прекурсора, полученного методом сверхкритического антисольвентного осаждения CO₂. . Сверхкритические флюиды: теория и практика 2020 т.15. № 3. 2020. С. 73-86.</p> <p>3. Sokolov Ilya E., Fomichev Valery V., Zakalyukin Ruslan M., Kopylova Elena V., Kumskov Andrey S., Mozhchil Rais N., Ionov Andrey M. Известия высших учебных заведений. Серия: Химия и химическая технология т.64, 5, 35-43 2021 DOI (CrossRef): 0.6060/ivkkt.20216405.6060 Synthesis of nanosized zirconium dioxide, cobalt oxide and related phases in supercritical CO₂ fluid,</p> <p>4. Ilya E. Sokolov, Ekaterina I. Efremova, Natalya M. Boeva, Andrey S.Kumskov, Valery V. Fomichev. Production of single domain powders of europium iron garnet using surercritical fluid technology, Production of single domain powders of europium iron garnet using surercritical fluid technology.</p> <p>5. Elena V. Savinkina, Natalia A. Efimova, Mikhail S. Grigoriev, Margarita N. Davydova, Valery V. Fomichev . Complexes of zinc halides with amide ligands having a high dipole moment. Journal of Coordination</p> |
|---|---|

Chemistry Volume , 75:3-4, 362-371, ID
GCOO-2021-0377.R2 DOI:
10.1080/00958972.2022.2054704

6. Т. А. Агеева, А. А. Буш, Д. В. Голубев, А. С. Горшкова. Р. Н. Можчиль, О. И. Койфман, В. И. Козлов, М. Е. Матис, В. Д. Румянцева, А. С. Сигов, В. В. Фомичев. Порфириновые комплексы переходных элементов с большим дипольным моментом — активные компоненты новых пленочных электретных материалов. Известия Академии наук. Серия химическая, 2023, том 72, № 9, DOI 10.1007/s11172-023-4001-0
7. М. И. Титов, А. А. Буш¹, Т. А. Агеева, М. Н. Давыдова, А. И. Койфман, В. В. Фомичев. Свойства полимерных пленок на основе диацетата целлюлозы, интеркалированных $Zn\{(NH_2)_2CO\}_2Br_2$. Журнал прикладной химии. 2023. Т. 96. Вып. 4, 363
8. Голубев Д.В., Сигов А.С., Фомичев В.В. Механизм формирования наноразмерных оксидов в среде сверхкритического флюида CO₂. Известия Академии наук. Серия химическая, 2023, том 72, № 9, ISSN 0022-328X
9. Ageeva T.A., A.A., Golubev D.V., Koifman O.I., Rummyantseva V.D., Fomichev V.V. Synthesis and Spectroscopic Studies of Rhenium Tetraarylporphyrin Complexes. Russian Journal of General Chemistry 2023, 93(1):293-303.
10. A.I. Kolobanov , V.V. Fomichev a, A.S. Sigov, A.S. Kumskov , A.M. Ionov , R.N. Mozhchil. Synthesis of nanosized phases with a garnet structure using supercritical CO₂ fluid A.I. Solid State Sciences V 157, November 2024,

| | |
|--|---|
| | 107710 https://doi.org/10.1016/j.solidstatesciences.2024.107710 |
| Являетесь ли Вы работником Института органической химии им. Н.Д. Зелинского Российской Академии Наук (в том числе по совместительству)? | Не являюсь |
| Являетесь ли Вы работником (в том числе по совместительству) организации, где работает соискатель ученой степени, его научный руководитель? | Не являюсь |
| Являетесь ли Вы работником (в том числе по совместительству) организаций, где ведутся научно-исследовательские работы, по которым соискатель ученой степени является руководителем или работником организации-заказчика или исполнителем (соисполнителем)? | Не являюсь |
| Являетесь ли Вы членом Высшей аттестационной комиссии при Министерстве образования науки Российской Федерации? | Не являюсь |
| Являетесь ли Вы членом экспертных советов Высшей аттестационной комиссии при Министерстве образования науки Российской Федерации? | Не являюсь |
| Являетесь ли Вы членом диссертационного совета, принявшего диссертацию к защите? | Не являюсь |

| | |
|---|------------|
| Являетесь ли Вы соавтором соискателя степени по опубликованным работам по теме диссертационного исследования? | Не являюсь |
|---|------------|

[Handwritten signature]

Подпись д.х.н., проф. Фомичева В.В. удостоверяю

Начальник отдела
Управления кадров



ОТЗЫВ

официального оппонента на диссертационную работу

Землянского Петра Витальевича

Катализаторы разложения N_2O на основе смешанных оксидов со структурой шпинели и перовскита, содержащих металлы триады железа, представленную на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.14. – кинетика и катализ

Проблема очистки промышленных выбросов от токсичных веществ и парниковых газов, в частности оксидов азота, является острой для всех промышленно развитых стран. Основные парниковые газы – оксиды углерода и азота - существенным образом различаются по степени своего воздействия на окружающую среду. Вклад закиси азота в парниковый эффект практически в 300 раз больше вклада оксида углерода. При этом, надо иметь в виду, что если для оксида углерода сформировался своеобразный цикл его образования в результате разложения или горения органических продуктов и его же усвоения флорой планеты, а также частичным выходом из цикла в виде панцирей моллюсков, то закись азота, образующаяся при разложении растительного покрова планеты и в процессе ряда химических производств в меньшей степени усваивается экосистемой и накапливается в атмосфере.

Актуальность темы исследования

Существующие катализаторы разложения N_2O на основе благородных металлов дороги и недостаточно эффективны. Автор предлагает в качестве альтернативы материалы на основе металлов триады железа со структурой шпинели и перовскита. Двойные оксиды со структурой перовскита $LaMO_3$ (M: Fe, Co, Ni) показывают высокую активность в разложении N_2O . Еще одно интересное но малоизученное направление среди катализаторов разложения закиси азота - ферриты меди $CuFe_2O_4$. Синтез соответствующих соединений может быть выполнен различными методами. Остается актуальным поиск способов получения прекурсоров катализаторов, обладающих оптимальной морфологией (размер частиц, удельная поверхность, пористость и пр.), характеризующихся, при этом, простотой, доступностью и низкой затратностью.

С точки зрения совершенствования процессов синтеза катализаторов разложения N_2O привлекают внимание технологии с использованием СВЧ-активации. Микроволновое излучение способствует снижению времени синтеза и получению материалов с уникальными свойствами, повышающими каталитическую активность.

позволяет снизить энергопотребление в процессе синтеза в сравнении с классическими твердофазными высокотемпературными процессами.

Исходя из вышесказанного, цель работы - совершенствование процесса синтеза и изучение каталитической активности двойных оксидов со структурой шпинели CuFe_2O_4 и перовскита LaMO_3 (M: Fe, Co, Ni) в реакции разложения N_2O – представляется актуальной.

Научная новизна исследования, и практическая значимость полученных результатов и выводов

Впервые с использованием быстрой СВЧ-активации синтезированы компактные и нанесенные на носитель двойные оксиды со структурой шпинели CuFe_2O_4 и перовскита LaCoO_3 и изучена их активность в разложении N_2O . Показано, что для полученных материалов характерна на порядок более высокая скорость разложения N_2O и меньшая энергия активации по сравнению с образцами, синтезированными путем термического нагрева.

Использование СВЧ-излучения при синтезе ферритов меди ведет к повышению их удельной активности в разложении N_2O . Показано влияние на активность катализаторов на базе ферритов меди и кобальтатов лантана кислородных вакансий, фазового состава, размера кристаллитов и текстурных характеристик. Использование в качестве носителя ZrO_2 , допированного оксидом лантана, ведет к повышению активности фаз CuFe_2O_4 и LaCoO_3 .

Степень достоверности и апробация работы

Синтезированы массивные и нанесенные двойные оксиды со структурой шпинели CuFe_2O_4 и перовскита LaMO_3 (M: Fe, Co, Ni) при термическом, или при микроволновом нагреве. Полученные материалы охарактеризованы рядом физико-химических методов (РФА, СЭМ-РСМА, ПЭМ, низкотемпературная адсорбция-десорбция азота, ИК-спектроскопия диффузного отражения, РФЭС) с использованием современного оборудования. Разложение N_2O проведено в проточном кварцевом реакторе со стационарным слоем катализатора. Продукты реакции анализировали методом газожидкостной хроматографии. Достоверность полученных экспериментальных результатов не вызывает сомнений.

Основные результаты работы представлены на международных и всероссийских конференциях в виде 9 докладов. По результатам работы опубликовано 3 статьи в ведущих рецензируемых научных журналах и получено 2 патента.

Оценка содержания диссертации, ее завершенность

Диссертационная работа Землянского Пётра Витальевича характеризуется целостностью и направленностью испытаний на решение поставленных задач. Содержательная часть диссертационной работы полностью соответствует поставленным целям и задачам.

Структура диссертации

Диссертационная работа Землянского Пётра Витальевича имеет общепринятую структуру и включает Введение, три главы (Литературный обзор, Экспериментальную часть, Обсуждение результаты), Выводы, Список литературы (174 наименования) и Список используемых сокращений и условных обозначений. Работа изложена на 180 страницах машинописного текста, содержит 75 рисунков, 44 таблицы.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во Введении обоснована актуальность проблемы, определены цель и задачи, отмечены научная и практическая значимость результатов, перечислены положения, выносимые на защиту и дана оценка личного вклада автора в работу.

В Главе 1 приведен литературный обзор, охватывающий такие направления, как современные методы синтеза сложных оксидов со структурой перовскита LaMO_3 (M: Fe, Co, Ni) и шпинели (CuFe_2O_4), а также исследование их каталитической активности в реакции разложения N_2O . Показано, что методы синтеза названных материалов с использованием СВЧ-активации являются перспективными.

В Главе 2 представлены методики синтеза массивных и нанесенных двойных оксидов со структурой перовскита LaMO_3 (M: Fe, Co, Ni) и шпинели (CuFe_2O_4), а также дано описание методов анализа полученных материалов и изучения их активности в разложении N_2O . Дан анализа состава, морфологии, текстурных характеристик и электронного состояния синтезированных образцов с использованием ряд современных физико-химических методов анализа: рентгенофазовый анализ (РФА), СЭМ-РСМА (сканирующая электронная микроскопия с рентгеноспектральным микроанализом), просвечивающая электронная микроскопия (ПЭМ), низкотемпературная адсорбция-десорбция азота, ИК-спектроскопия диффузного отражения, рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия (РФЭС). Каталитические эксперименты по разложению N_2O (100% в газовом потоке) проводили в проточном кварцевом реакторе со стационарным слоем при атмосферном давлении. Температурный интервал составил 200 – 600 оС, объемная скорость подачи – 3000 ч⁻¹ или 18000 ч⁻¹. Продукты реакции анализировали с использованием газового хроматографа Хроматэк Кристалл 5000.

В Главе 3 приведено обсуждение результатов исследования синтезированных образцов физико-химическими методами и их каталитической активности в реакции разложения закиси азота. Также показана дополнительная область применения полученных материалов – гидрирование CO₂.

В выводах обобщены основные результаты диссертационной работы, которые соответствуют поставленной цели и задачам исследования. Выводы следуют из полученных данных, являются обоснованными и логичными.

Однако, в ходе ознакомления с диссертационной работой Землянского Пётра Витальевича возникли следующие вопросы и критические замечания:

1. Название диссертации «Катализаторы разложения N₂O на основе смешанных оксидов со структурой шпинели и перовскита, содержащих металлы триады железа» и далее. Термин смешанные оксиды в отечественных научных публикациях по кристаллохимии относится к оксидам, в которых один и тот же элемент присутствует в нескольких степенях окисления. Объекты в работе – общепринято - двойные оксиды, сложные оксиды.
2. Стр. 62 «Катализатор массой 0.1 г (фракция 0.1 – 0.14 мм) разбавляли равным объема кварца той же фракции». Где приведены результаты измерения размера частиц сложных оксидов?
3. Стр. 71. «Метод соосаждения позволил получить тетрагональный CuFe₂O₄ (JCPDS 34 0425) с наименьшим количеством примесей оксидов: α-Fe₂O₃ (JCPDS 89-0529) и CuO (JCPDS 45-0973)». Представлена рентгенограмма не лучшего качества, содержание индивидуальных оксидов в качестве второго – третьего компонентов не мене 20% В образцах полученных с добавлением органических соединений содержание исходных оксидов превышает содержание целевого компонента. Далее следует детальное исследование полученных образцов, включая удельную поверхность, пористость и пр. Каким образом полученные характеристики можно относить к целевому продукту?.
4. Стр. 81. «Таким образом, СВЧ-активация с 15 мин нагревом в СВЧ-поле и 1 мин выдержкой позволила получить феррит меди с большим содержанием координационно ненасыщенных ионов Cu⁺ и кислородных вакансий». Где уверенность в том, что присутствие ненасыщенных ионов меди не относится к примеси оксида меди?
5. Раздел 3.2.2. То же, что и для феррита меди. Исходное соотношение лантана к М 5/1 – однофазные образцы получить не удалось. Зачем такой избыток лантана? А

потом еще детальное исследование этих образцов. Поры, уд. поверхность. Где вероятность, что это параметры перовскитной фазы, а не примесной оксидной?

6. Стр. 105 «При использовании γ - Al_2O_3 структура полученного материала также была аморфной». Гамма фаза оксида алюминия имеет кубическую структуру. Почему у Вас она стала аморфной?
7. Стр. 121. «Разложение N_2O в присутствии массивных и нанесенных смешанных оксидов со структурой шпинели CuFe_2O_4 ». Большинство рассмотренных образцов не однофазны. Какое практическое значение имеют полученные с их использованием результаты катализа?

Сформулированные вопросы и замечания не носят принципиального характера, не снижают значимости полученных научных результатов, не ставят под сомнение выносимые на защиту положения, полученные результаты и выводы и не влияют на общую положительную оценку диссертационного исследования Землянского Пётра Витальевича.

Общее заключение

Диссертация является законченным научно-исследовательским трудом, объединенным общим подходом и выполненным автором самостоятельно на высоком научном уровне. Новые научные результаты, полученные диссертантом, имеют существенное значение для фундаментальной науки и практического применения. Экспериментальные главы написаны научным языком, материал изложен логично, подробно и четко. Выводы и рекомендации обоснованы. Список сокращений позволяет компактизировать текст и делает восприятие более удобным.

Автореферат и опубликованные работы соответствуют основному содержанию диссертации.

В результате анализа диссертации, автореферата и публикаций автора можно сделать следующие выводы:

Диссертационная работа Землянского Пётра Витальевича. «Катализаторы разложения N_2O на основе смешанных оксидов со структурой шпинели и перовскита, содержащих металлы триады железа» является завершенной научно-квалификационной работой, в которой автором решена актуальная научная задача, связанная с разработкой различных методов синтеза заявленных соединений и оценкой их каталитических характеристик в процессе окисления закиси азота.

По научной новизне, актуальности, уровню и объему проведенных исследований, теоретической и практической значимости, достоверности полученных результатов

диссертационная работа соответствует требованиям п. 9-14 «Положения о порядке присуждения ученых степеней» ВАК РФ, утвержденного Постановлением Правительства РФ от 24 сентября 2013 года №842 (в действующей редакции), предъявляемым к диссертациям на соискание ученой степени кандидата наук, а ее автор, Землянский Пётр Витальевич, заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.14. – кинетика и катализ.

Официальный оппонент
Фомичев Валерий Вячеславович



Доктор химических наук (специальность 1.4.1 Неорганическая химия), профессор Федерального государственного бюджетного учреждения науки РТУ МИРЭА, Института тонких химических технологий им. М.В. Ломоносова, кафедры Химии и технологии редких элементов им. К.А. Большакова

«27» января 2025 г.

Адрес: 119571, ЦФО, г. Москва, Проспект Вернадского, д. 86.

тел. +7 (985)0866034

E-mail: valeryfom@rzmbl.ru

Подпись руки

удостоверено

Начальник Управления кадров

