

В диссертационный совет 24.1.092.02

119991, г. Москва, Ленинский проспект, 47



**Министерство науки и высшего образования
Российской Федерации**

**Федеральное государственное
бюджетное учреждение науки
ФЕДЕРАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ
ЦЕНТР ХИМИЧЕСКОЙ ФИЗИКИ**

им. Н.Н. Семенова

**Российской академии наук
(ФИЦ ХФ РАН)**

119991 г. Москва, ул. Косыгина, д. 4

Телефон: (499)137-29-51; Факс: (495) 651-21-91

E-mail: icp@chph.ras.ru

28.01.2025 № 68-13/60

На № _____

Согласие ведущей организации

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Федеральный исследовательский центр химической физики им. Н.Н. Семенова Российской академии наук (ФИЦ ХФ РАН), выражает согласие выступить в качестве ведущей организации по диссертации Землянскогo Петра Витальевича на тему: «Катализаторы разложения N_2O 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.

Сведения, необходимые для внесения информации о ведущей организации в автореферат П.В. Землянскогo и для размещения на сайте ИОХ РАН, прилагаются.

и.о. директора
д.ф.-м.н.



А.В. Чертович

Исполнитель: Гришин М.В.

Тел. +7 (499) 137-82-73

Сведения о ведущей организации
 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

Полное и сокращенное наименование организации	Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Федеральный исследовательский центр химической физики им. Н.Н. Семенова Российской академии наук (ФИЦ ХФ РАН)
Ведомственная принадлежность организации	Министерство науки и высшего образования Российской Федерации
Почтовый индекс, адрес организации	119991, г. Москва, ул. Косыгина, 4
Веб-сайт	https://www.chph.ras.ru/
Телефон	+74991372951
Адрес электронной почты	icp@chph.ras.ru
Список основных публикаций в рецензируемых изданиях, монографии, учебники за последние пять лет по теме диссертации (не более 15 публикаций)	
<p>1. Korchak V.N., Kuli-zade A.M., Silchenkova O.N., Udalova O.V. Oxidation of benzene to phenol by nitrous oxide on Me-ZSM-5-zeolites with a low concentration of active sites: Role of single active sites // Russian Journal of Physical Chemistry B. – 2024. – Vol. 18. – P. 443–449.</p> <p>2. Bychkov V.Yu., Tulenin Yu.P., Gulin A.A., Korchak V.N. Variation of the catalytic activity and selectivity of cobalt in ethylene oxidation during stepwise oxidation of the cobalt surface // Kinetics and Catalysis. – 2023. – Vol. 64. – P. 837–848.</p> <p>3. Il'ichev A.N., Bykhovsky M.Ya., Fattakhova Z.T., Shashkin D.P., Korchak V.N. Pattern of the activity of (0.5–15)%CoO/CeO₂ catalysts in carbon monoxide oxidation with oxygen in excess hydrogen // Kinetics and Catalysis. – 2022. – Vol. 63. – P. 505–514.</p> <p>4. Bychkov V.Yu., Tulenin Yu.P., Gorenberg A.Ya., Gulin A.A., Korchak V.N. Catalytic and structural properties of cobalt surface layers formed in the course of self-oscillatory reactions // Kinetics and Catalysis. – 2021. – Vol. 62. – P. 778–786.</p> <p>5. Matyshak V.A., Sil'chenkova O.N., Il'ichev A.N., Korchak V.N. Copper-containing catalysts based on cerium–zirconium oxide supports in ethanol</p>	

conversion reaction according to in situ IR spectroscopic data // *Kinetics and Catalysis*. – 2021. – Vol. 62. – P. 404–417.

6. Il'ichev A.N., Bykhovsky M.Ya., Fattakhova Z.T., Shashkin D.P., Korchak V.N. The nature of the activity of CoO/ZrO₂ catalysts in CO oxidation with oxygen in excess hydrogen // *Kinetics and Catalysis*. – 2021. – Vol. 62. – P. 787–797.

7. Silchenkova O.N., Matyshak V.A., Bychkov V.Yu., Korchak V.N. Mechanism of ethanol conversion on a 5% CuO/ZrO₂ catalyst according to in situ IR-spectroscopic data // *Kinetics and Catalysis*. – 2020. – Vol. 61. – P. 460–465.

8. Makeev A.G., Peskov N.V., Slinko M.M., Bychkov V.Y., Korchak V.N. Spatial and Temporal Self-organization During CO Oxidation Over Ni // *Topics in Catalysis*. — 2020 — V. 53, № 1-2. — P. 49-57.

9. Баймухамбетова Д., Гатин А.К., Озерин С.А., Гришин М.В. Взаимодействие синтезированных на графите наночастиц платины с закисью азота // *Коллоидный журнал*. - 2023. - Т. 85, № 4. - С. 403-409.

10. Shilina M., Krotova I., Nikolaev S., Gurevich S., Yavsin D., Udalova O., Rostovshchikova T. Highly effective Pt-Co/ZSM-5 catalysts with low Pt loading for preferential CO oxidation in H₂-rich mixture // *Hydrogen*. - 2023. - Т. 4, № 1. - С. 154-173.

11. Maksimov Yu.V., Imshennik V.K., Novichikhin S.V., Prusakov V.E., Beglov V.I., Brodskaya I.G., Golubev A.V., Mamin B.F., Rodin V.V. Iron-ruthenium catalysts for ammonia synthesis: the relationship of structure and function // *Russian Journal of Physical Chemistry B*. - 2023. - Т. 17, № 3. - С. 620-623.

12. Panov D.V., Bichkov V.Yu., Tulenin Yu.P., Zagorskiy D.L. Cobalt nanowires as a catalyst for ethylene hydrogenation // *Journal of Surface Investigation: X-Ray, Synchrotron and Neutron Techniques*. - 2023. - Т. 17, № 6. - С. 1496-1501.

13. Ivanin I.A., Udalova O.V., Kaplin I.Yu., Shilina M.I. New insights on the Cu–Ce interaction in Cu/Ce catalysts based on ZSM-5 and beta for the preferential oxidation of carbon monoxide in excess hydrogen // *Applied Surface Science*. - 2024. - Т. 655. - С. 159577.

14. Kissin Yu.V., Rishina L.A., Lalayan S.S., Krasheninnikov V.G. The role of alkoxysilanes in propylene polymerization catalysis. a study of model Ti(Oi-C₃H₇)₄-Al(C₂H₅)₂Cl/Mg(C₄H₉)₂ catalyst system // *Polymer International*. - 2023. - Т. 72, № 7. - С. 655-663.

15. Kritchenkov A.S., Kletskov A.V., Egorov A.R., Kurasova M.N., Khrustalev V.N., Tskhovrebov A.G. Ultrasound and click chemistry lead to a new chitin chelator. Its Pd(ii) complex is a recyclable catalyst for the sonogashira reaction in water // *Carbohydrate Polymers*. - 2021. - Т. 252. - С. 117167.

Ученый секретарь ФИЦ ХФ РАН
кандидат физико-математических наук



М.Г. Михалева
22.01.2025

«УТВЕРЖДАЮ»



и.о. директора ФИЦ ХФ РАН

д.ф.-м.н. Чертович А.В.

« 22 » января 2025 г.

ОТЗЫВ ВЕДУЩЕЙ ОРГАНИЗАЦИИ

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

В результате рассмотрения и обсуждения диссертационной работы Землянского Петра Витальевича «Катализаторы разложения N_2O на основе смешанных оксидов со структурой шпинели и перовскита, содержащих металлы триады железа» в соответствии с п. 24 «Положения о присуждении ученых степеней» отмечаем следующее:

Актуальность темы исследования

В последнее время оксидные системы на основе благородных переходных металлов, в частности железа, никеля, кобальта и меди, находятся в центре внимания научного сообщества благодаря их уникальным свойствам, которые позволяют использовать данные системы как функциональные материалы в различных областях науки и техники, среди

которых особое значение имеют хранение энергии, адсорбция и катализ. Широкая распространённость железа, никеля, кобальта и меди в природе и, следовательно, низкая стоимость материалов на их основе, оказывают колоссальное влияние на выбор этих металлов в качестве основного функционального компонента во многих материалах. Наиболее часто используемыми и исследуемыми в настоящее время оксидными системами являются перовскиты ABO_3 и шпинели AB_2O_4 , содержащие данные металлы.

Эффективность того или иного функционального материала определяется его химическим составом, а также методом его синтеза. В последнее время наблюдается переход от классических методов синтеза вышеуказанных материалов к нетрадиционным подходам, к которым можно отнести спрей-пиролиз, ультразвуковой синтез, микроволновый подход и др. Часто при использовании таких методов наблюдаются заметные позитивные изменения физико-химических свойств получаемых материалов, демонстрирующих высокую эффективность или активность в том или ином процессе, превосходящую эффективность аналогов, полученных в результате традиционного (термического) синтеза.

В этой связи диссертационная работа Землянского Петра Витальевича является актуальной в плане разработки и оптимизации новых высокоэффективных подходов к синтезу наноразмерных оксидных систем типа перовскита и шпинели на основе железа, никеля, кобальта и меди с их последующим использованием в качестве катализаторов.

Структура и содержание работы

Диссертация изложена на 180 страницах, состоит из введения, обзора научной литературы, экспериментальной части, обсуждения результатов, выводов, списка литературы, списка сокращений и условных обозначений. Список литературы насчитывает 174 источника.

Литературный обзор полностью отвечает теме диссертационной работы, разделен на несколько глав, раскрывающих современные методы

синтеза смешанных 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 . Отдельно обсужден микроволновый метод синтеза оксидных материалов, в котором проведено его сопоставление с уже известными синтетическими подходами, а также даны физические основы взаимодействия микроволнового поля с конденсированными средами; также достаточное внимание уделено каталитическому разложению закиси азота, где описывается проблематика и современные подходы к удалению N_2O , получаемого из антропогенных источников. Показано, что методы синтеза названных материалов с использованием СВЧ-активации являются перспективными. Это связано с возможностью получать образцы с развитой поверхностью за меньшее время. Отмечена недостаточная изученность связи методов синтеза и физико-химических характеристик получаемых смешанных оксидов с активностью в разложении закиси азота.

В экспериментальной части подробно описаны методики синтеза массивных и нанесенных смешанных оксидов со структурой перовскита LaMO_3 (M: Fe, Co, Ni) и шпинели (CuFe_2O_4) и методики исследования физико-химических и каталитических свойств синтезируемых образцов.

Глава «Результаты и обсуждение результатов» содержит результаты исследования синтезированных образцов физико-химическими методами и их каталитической активности в реакции разложения закиси азота. Также рассмотрена дополнительная область применения полученных материалов – гидрирование CO_2 . Структура данной главы выстроена логично и позволяет в полной мере оценить вклад микроволнового нагрева в изменение физико-химических и каталитических свойств синтезируемых образцов.

Основные результаты работы изложены в 3 публикациях в рецензируемых научных изданиях, индексируемых в базах данных Web of Science, Scopus, РИНЦ: «Ceramics International», «Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects», «Mendeleev Communications». Получены 2 патента РФ. Материалы диссертации представлены на 9

российских и международных конференциях. Содержание публикаций в полной мере соответствует содержанию диссертационной работы.

Автореферат в полной мере отражает ключевые результаты диссертации Землянского Петра Витальевича.

Научная новизна, теоретическая и практическая значимость

Приведенные в диссертации результаты обладают несомненной научной новизной. В качестве наиболее важных результатов можно отметить следующие:

- Показано, что использование микроволнового излучения в качестве источника энергии приводит к сокращению продолжительности синтеза, уменьшению размера частиц и увеличению монодисперсности наночастиц и, следовательно, к увеличению удельной поверхности, измеряемой методом БЭТ. Показано, что микроволновое излучение в процессе синтеза не оказывает влияния на фазовый состав получаемых наноразмерных частиц. Впервые в СВЧ-режиме синтезированы образцы массивного и нанесенного на $ZrO_2-La_2O_3$ феррита меди, а также массивного и нанесенного на $ZrO_2-La_2O_3$ $LaCoO_3$.

- Впервые изучены и сопоставлены каталитические свойства массивных и нанесенных ферритов меди, синтезированных разными методами (соосаждение, использование органических добавок, СВЧ-активация), в разложении N_2O .

- Впервые изучена и сопоставлена активность массивных и нанесенных кобальтатов лантана, синтезированных разными методами (использование органических добавок, СВЧ-активация), в разложении N_2O .

- При изучении кинетики разложения N_2O на массивных и нанесенных смешанных оксидах со структурой шпинели $CuFe_2O_4$ и перовскита $LaCoO_3$ показано, что наибольшая удельная скорость разложения закиси азота достигается на образцах массивного и нанесенного на $ZrO_2-La_2O_3$ перовскита $LaCoO_3$, синтезированного с использованием СВЧ-активации.

- Установлено влияние соотношений O_V/O_{total} и Co^{2+}/Co^{3+} , определенных методом РФЭС, на активность кобальтатов лантана в разложении N_2O и предложен механизм этой реакции с участием $Co^{2+}-O^-$ Льюисовских кислотно-основных пар.

- Синтезированные в настоящей работе смешанные оксиды также оказались эффективны в реакции гидрирования CO_2 .

Достоверность основных положений и выводов.

Достоверность полученных результатов сомнений не вызывает, поскольку все образцы, синтезированные в настоящей работе, были исследованы современным комплексом физико-химических методов. Полученные материалы охарактеризованы рядом физико-химических методов (РФА, СЭМ-РСМА, ПЭМ, низкотемпературная адсорбция-десорбция азота, ИК-спектроскопия диффузного отражения, РФЭС). Разложение N_2O проведено в проточном кварцевом реакторе со стационарным слоем катализатора. Продукты реакции анализировали методом газожидкостной хроматографии. Результаты работы нашли отражение в публикациях в 3 рецензируемых научных изданиях и трудах 9 российских и международных конференций. Выводы диссертационной работы отражают основные результаты проведенного исследования.

Замечания по диссертационной работе

1. В разделе, посвященном актуальности исследований, говорится, что катализаторы должны работать при температурах 800-900 С. Эксперименты, судя по графикам в диссертации, проводились при температурах 400-600 С. В разделе, посвященном целям и задачам работы, не указаны температурные диапазоны, в которых планировалось проводить исследования катализаторов.
2. Нет четкого обоснования выбора органических добавок, используемых при синтезе материалов типа $LaMO_3$ (Fe, Co, Ni) со структурой перовскита.
3. Автор при анализе кинетических данных использует уравнение для определения конверсии исходного вещества, отличающееся от классического

определения степени превращения исходного вещества, ссылаясь на то, что реакция разложения закиси азота протекает с изменением числа молей.

4. В диссертации присутствует материал, не связанный с основной целью работы, а относящийся к конверсия синтез-газа на катализаторах, изначально предназначенных для разложения N_2O .

Заключение по работе

Несмотря на отмеченные замечания, в целом диссертационная работа Землянскогo Петра Витальевича является актуальной, целостной и логически завершенной научно-квалификационной работой, выполненной на высоком профессиональном уровне.

По актуальности, научной новизне, практической значимости представленная диссертационная работа Землянскогo П.В. полностью соответствует требованиям пунктов 9-14 «Положения о порядке присуждении ученых степеней», утвержденного постановлением Правительства РФ № 842 от 24 сентября 2013 года в действующей редакции, а ее автор, Землянский Петр Витальевич, заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.14. – Кинетика и катализ.

Зав. Отделом кинетики и катализа ФИЦ ХФ РАН

д.ф.-м.н.



М.В. Гришин

« 22» января 2025 г.

Адрес: 119991, г. Москва, ул. Косыгина, 4

Тел: +7 (499) 137-82-73

E-mail: grishin@chph.ras.ru