

ОТЗЫВ

на автореферат диссертации Е.И. Поваровой "Катализитические превращения спиртов C₃-C₄ на твердых электролитах семейств BIMEVOX и NZP с ионами-допантами Ni²⁺, Co²⁺, Zn²⁺, Cu²⁺, Fe³⁺, Zr⁴⁺", представленной на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.04 – физическая химия

В диссертационной работе Е.И. Поваровой исследованы катализитические свойства в реакциях дегидрирования/дегидратации пропанола и бутанолов сложных ванадатов висмута семейства BIMEVOX и натрий-цирконий фосфатов (NZP) с частичным гетеровалентным катионным замещением ванадия и натрия циркония, соответственно. Эти вещества относятся к твёрдым электролитам (ТЭЛ). Активные исследования высокопроводящих сложных ванадатов обусловлены широкими перспективами применения в качестве кислород проницаемых мембран в полностью твёрдотельных топливных ячейках (SOFC). Натрий-цирконий фосфаты, относят к семейству суперионных проводников по катиону Na⁺ (NASICON), которые рассматривают как достойную альтернативу жидким электролитам в современных источниках тока. Одной из фундаментальных задач при изучении этих объектов является установление взаимосвязи катионного состава ТЭЛ с величиной его проводимости.

Катализитические свойства ТЭЛ, выбранных Поваровой Е.И. для изучения, также очевидно связаны с их катионным составом. Кроме того, влияние различных методов обработки поверхности (плазмохимической, химической) на каталитическую активность BIMEVOX и NZP малоизучено и, несомненно, представляет интерес не только с точки зрения их поведения в гетерогенном катализе, но и для расширения представлений об этих ТЭЛ в целом.

Поваровой Е.И. проведён большой объём экспериментальной работы, результатом которой являются новые интересные данные о взаимосвязи каталитической активности с катионным составом, типом кристаллической модификации и проводящими свойствами катион модифицированных сложных ванадатов висмута (BIMEVOX) и NZP. Получены новые данные о влиянии различных методов обработки поверхности на активность изученных ТЭЛ в гетерогенном катализе, а также о воспроизводимости активности. На основании экспериментальных результатов предложены схемы процессов окисления-восстановления, протекающих на поверхности BICUVOX с различной модификацией кристаллической структуры (α -, γ - фаза) и выявлена роль структурного фактора в каталитических процессах на поверхности замещённых NZP.

Особый интерес представляют полученные корреляции энергетических параметров проводимости ($E'_{a, \sigma}$) и каталитической активности ($E_a^{C=O}$) BIMEVOX, а также зависимости энергетических параметров каталитической активности ($E_a^{C=O}$) и фундаментальных свойств замещающих катионов d-элементов – радиуса иона (r_i) и потенциала восстановления (E^0_{red}).

Однако в рамках приведённой в автореферате на стр. 9 интерпретации полученных зависимостей для сложных ванадатов BIMEVOX остаются не ясными причины низкой каталитической активности серии твёрдых растворов BIFEVOX в реакции дегидрирования. Во всём исследованном ряду модификаций (α -, β -, γ -) эти образцы характеризуются величинами $E_{a, \sigma}$, $E_a^{C=O}$ более низкими, чем аналогичные модификации BIZRVOX (Табл. 1), оба потенциала восстановления (E^0_{red}) катиона Fe³⁺ ниже, чем у Zr⁴⁺ (рис. 5 θ), равно как и его заряд. В этих условиях вполне закономерен и более высокий выход альдегида (N^{C=O}) при использовании BIFEVOX, чем в случае BIZRVOX, но полученный в работе результат

свидетельствует об обратном (рис. 2в, табл. 1). Хотелось бы узнать более подробное мнение автора по этому вопросу, а также о взаимосвязи проводящих и каталитических характеристик сложных ванадатов висмута

Использованные Поваровой Е.И. экспериментальные методики целесообразны, как и задействованный для аттестации поверхности катализаторов комплекс физико-химических методов, а подходы к интерпретации результатов являются в достаточной степени обоснованными.

Представленные в автореферате основные результаты исследования являются в значительной мере новыми и вносят существенный вклад в развитие современных представлений о гетерогенном катализе. Результаты работы представлены на большом количестве различных научных конференций и конгрессов и опубликованы в открытой печати.

Диссертационная работа Е. И. Поваровой по поставленным задачам, уровню их решения, актуальности и научной новизне безусловно удовлетворяет требованиям ВАК РФ, предъявляемым к кандидатским диссертациям (п. 9 «Положения о порядке присуждения ученых степеней», утвержденного постановлением Правительства РФ от 24 сентября 2013 г. №842), а ее автор – Поварова Елена Игоревна заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.04 - физическая химия.

Доцент кафедры неорганической химии,
ФГАОУ ВО «Российский университет дружбы народов»
к.х.н.

Е.А. Фортальнова
08.02.2016

Подпись к.х.н., доц. Фортальновой Е.А. удостоверяется
Ученый секретарь Ученого Совета
Российского университета дружбы народов
д.ф.-м.н., проф.



В.М. Савчин