

ОТЗЫВ

на итоговый отчет по проекту А.Н. Надеева и Д.В. Иванова «Структурные особенности гетеровалентных твердых растворов и их влияние на каталитическую активность в модельных реакциях окисления метана и разложения закиси азота»

Цели представленной работы включали изучение закономерностей формирования фазового состава и структуры твердых растворов $\text{La}^{3+}_{1-x}\text{Me}^{2+}_x\text{FeO}_{3-\delta}$ (Me = Ca, Sr, Ba), определение условий их стабильности, а также исследование взаимосвязи между образованием подвижной формы кислорода и активностью в модельных реакциях окисления CH_4 и разложения N_2O .

Действительно, авторы провели значительный объем работы по охарактеризованию систем $\text{La}^{3+}_{1-x}\text{Me}^{2+}_x\text{MnO}_{3-\delta}$ и в особенности $\text{La}^{3+}_{1-x}\text{Me}^{2+}_x\text{FeO}_{3-\delta}$. В частности, для последней системы показано, что замещение лантана на щелочноземельные элементы приводит к образованию подвижной формы кислорода, который теряется при нагреве образцов с формированием кислородных вакансий в структуре перовскита. Отмечено увеличение коэффициентов термического расширения с ростом содержания щелочноземельного металла, а также увеличение объема элементарной ячейки, связанное с появлением вакансий, для обеих систем. Для ферритных перовскитов в области морфотропного перехода (ОМП) обнаружено образование микроблочной структуры, а также упорядочение кислородных вакансий с образованием фаз со структурой типа Гринье или браунмиллерита, тогда как марганцевая система с ростом степени замещения становится многофазной: образуется фаза слоистого перовскита, состоящая из чередующихся слоев MeO и $\text{La}_{1-x}\text{Me}_x\text{MnO}_3$, а также появляются SrCO_3 и Mn_3O_4 .

В качестве замечания можно отметить, что, перейдя к каталитическим испытаниям, авторы, в основном, сфокусировали внимание на системе $\text{La}^{3+}_{1-x}\text{Me}^{2+}_x\text{MnO}_{3-\delta}$, не заявленной в первоначальном проекте, которая к тому же оказалась менее охарактеризованной (в частности, нет данных ТГА об образовании подвижных форм кислорода). В связи с этим хочется заметить, что делать выводы о подвижности кислорода только из каталитических данных не вполне корректно (см. цели работы), а встречающиеся в работе высказывания типа «образец неактивен в реакции парциального окисления, и, как следствие, характеризуется низкой подвижностью кислорода» являются нарушением причинно-следственной связи. Тем не менее, несмотря на расширение списка объектов исследования в ходе работы (допустимое, по всей видимости, для поискового проекта), заявленные каталитические испытания проведены в полном объеме, в результате чего подобран образец, активный в реакции парциального окисления метана в нестационарных условиях. Поэтому работа в целом может быть оценена положительно и профинансирована в полном объеме.