



«УТВЕРЖДАЮ»

Ректор

РХТУ им. Д. И. Менделеева,

доктор химических наук

А. Г.

куга

» июня

20 20 г.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Федерального государственного бюджетного образовательного
учреждения высшего образования

«Российский химико-технологический университет

имени Д.И. Менделеева»

по диссертации Гавриловой Натальи Николаевны на тему:

«Коллоидно-химические основы создания перспективных каталитических
систем на основе $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$ и $\text{Mo}_2\text{C-W}_2\text{C}$ »

Диссертация на тему: «Коллоидно-химические основы создания перспективных каталитических систем на основе $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$ и $\text{Mo}_2\text{C-W}_2\text{C}$ » на соискание ученой степени доктора химических наук по специальности 02.00.11 Коллоидная химия выполнена на кафедре коллоидной химии Российского химико-технологического университета имени Д. И. Менделеева, Министерство науки и высшего образования РФ.

В период подготовки диссертации Гаврилова Наталья Николаевна, дата рождения 23.03.1981 г., работала в Российском химико-технологическом университете имени Д.И. Менделеева, Министерство науки и высшего образования РФ, в должности доцента кафедры коллоидной химии.

Диссертацию на соискание ученой степени кандидата химических наук защитила в совете Д.212.204.11, созданном при Российском химико-

технологическом университете им. Д.И. Менделеева, Министерство образования и науки РФ (Протокол от 03 июня 2009 года № 9).

Тема диссертационной работы: «Коллоидно-химические основы создания перспективных каталитических систем на основе $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$ и $\text{Mo}_2\text{C-W}_2\text{C}$ » утверждены на заседании Ученого совета (протокол от «27» декабря 2017 года № 2).

По результатам рассмотрения диссертации на тему: «Коллоидно-химические основы создания перспективных каталитических систем на основе $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$ и $\text{Mo}_2\text{C-W}_2\text{C}$ » принято следующее заключение:

Диссертация Гавриловой Натальи Николаевны является завершённой научно-квалификационной работой, содержащей результаты, полученные на основании исследований, проведенных на высоком научном и методическом уровне.

Диссертация охватывает широкий круг проблем коллоидной химии: синтез агрегативно устойчивых гидрозолей, определение природы их агрегативной устойчивости, а также закономерности синтеза каталитических систем на их основе. На основании проведённого комплекса исследований разработаны теоретические положения – коллоидно-химические основы синтеза перспективных каталитических систем на основе $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$ и $\text{Mo}_2\text{C-W}_2\text{C}$, совокупность которых можно квалифицировать как научное достижение.

Научные положения, выводы и рекомендации, сформулированные автором, теоретически обоснованы и не вызывают сомнений. Представленные в работе результаты принадлежат Гавриловой Наталье Николаевне; они оригинальны, достоверны и отличаются научной новизной и практической значимостью.

Оценка достоверности результатов исследования выявила, что экспериментальные результаты, обладающие существенной научной новизной, получены с использованием комплекса взаимодополняющих современных физико-химических методов исследования на основе сертифицированного оборудования, обеспечивающего высокую точность и чувствительность измерений.

Научная новизна. Разработаны способы синтеза и синтезированы концентрированные агрегативно устойчивые гидрозоли $\text{Ce}_x\text{Zr}_{1-x}\text{O}_2$, молибденовые и молибден-вольфрамовые сини с различным мольным соотношением оксидов и узким распределением частиц по размерам. Выявлены закономерности формирования частиц, показана возможность регулирования их основных характеристик.

Впервые определены основные коллоидно-химические свойства гидрозолей бинарных оксидов $\text{Ce}_x\text{Zr}_{1-x}\text{O}_2$, молибденовых и молибден-вольфрамовых синей, такие как: состав, морфология, плотность, электрофоретическая подвижность частиц. Определены области pH агрегативной устойчивости гидрозолей и пороги коагуляции в присутствии различных электролитов, а также их реологические свойства. Установлено влияние состава частиц, условий их получения на основные коллоидно-химические свойства гидрозолей.

Определены факторы агрегативной устойчивости исследуемых систем. Установлено, что основной вклад в агрегативную устойчивость гидрозолей $\text{Ce}_x\text{Zr}_{1-x}\text{O}_2$, молибденовых, и молибден-вольфрамовых синей дает структурный фактор устойчивости, обусловленный наличием развитых гидратных слоев на поверхности частиц.

Отработаны основные стадии золь-гель процесса получения перспективных каталитических систем. Выявлены закономерности термического разложения ксерогелей $\text{Ce}_x\text{Zr}_{1-x}\text{O}_2$ различного состава, определены условия образования твердых растворов $\text{Ce}_x\text{Zr}_{1-x}\text{O}_2$ различных модификаций и особенности формирования пористой структуры.

Определены условия синтеза Mo_2C и $\text{Mo}_2\text{C}-\text{W}_2\text{C}$ путем термического разложения ксерогелей молибденовых и молибден-вольфрамовых синей. Установлено влияние углеродсодержащего прекурсора (органического восстановителя в синтезе золь) на морфологию, фазовый состав и пористую структуру карбидов Mo_2C и $\text{Mo}_2\text{C}-\text{W}_2\text{C}$.

Установлены коллоидно-химические закономерности получения нанесенных и мембранных катализаторов на основе $\text{Ce}_x\text{Zr}_{1-x}\text{O}_2$ и $\text{Mo}_2\text{C} - \text{W}_2\text{C}$.

Показана их высокая каталитическая активность на примере реакции окисления СО и углекислотной конверсии метана.

Практическая значимость работы. В результате проведенных исследований разработаны способы синтеза концентрированных агрегативно устойчивых гидрозолей $\text{Ce}_x\text{Zr}_{1-x}\text{O}_2$, молибденовых и молибден-вольфрамовых синей, пригодных для получения каталитических материалов.

Полученные экспериментальные данные и их теоретическое обобщение легли в основу создания коллоидно-химических основ получения каталитических систем на основе $\text{Ce}_x\text{Zr}_{1-x}\text{O}_2$ и $\text{Mo}_2\text{C} - \text{W}_2\text{C}$.

Разработаны основные стадии получения нанесенных катализаторов $\text{Ce}_x\text{Zr}_{1-x}\text{O}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ с воспроизводимыми свойствами, которые были испытаны в реакциях окисления СО. Многокомпонентный катализатор $\text{CuO}/\text{Ce}_x\text{Zr}_{1-x}\text{O}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$, полученный золь-гель методом, проявляет активность, сопоставимую с активностью катализаторов на основе металлов платиновой группы.

С использованием гидрозолей молибденовых синей разработаны основные стадии получения мембранных катализаторов с различной архитектурой, показавшие высокую активность и эффективность в реакции углекислотной конверсии метана.

Работа характеризуется логичностью построения, аргументированностью основных научных положений и выводов, а также четкостью изложения.

По тематике, методам исследования, предложенным новым научным положениям диссертационная работа соответствует паспорту специальности научных работников 02.00.11 Коллоидная химия, охватывающая проблемы синтеза высокодисперсных систем – золь, изучению их структуры и свойств (области исследования пп. 1, 4), а также разработки коллоидно-химических принципов создания нанокompозитов и наноструктурированных систем (область исследования п. 6). Автореферат отражает основное содержание диссертации.

Личный вклад соискателя состоит в выборе направлений исследований, постановке и обосновании целей и задач работы, разработке и реализации экспериментальных подходов к их решению, анализу, интерпретации и обобщении

результатов исследований, подготовке публикаций и выступлениях на Российских и международных конференциях.

Соискатель имеет 52 статей (в рецензируемых ведущих отечественных журналах – 4, в отечественных и зарубежных журналах, входящих в международные реферативные базы данных и системы цитирования - 48), в том числе 24 – по теме диссертации (в рецензируемых ведущих отечественных и зарубежных журналах, входящих в международные реферативные базы данных и системы цитирования -23, входящие в список ВАК-1), 1 патент РБ (полезная модель) и 80 тезисов докладов на конференциях.

Основные положения и результаты диссертационной работы представлены на международных и всероссийских конференциях, в том числе на: XXI Всероссийском совещании по температуроустойчивым функциональным покрытиям (Санкт-Петербург, 2010), Международной научно-технической конференции «Наукоемкие химические технологии» (Иваново, 2010; Тула, 2012), Всероссийской научной конференции «Мембраны» (Москва, 2010; Владимир, 2013), Всероссийской конференции «Золь-гель синтез и исследования неорганических соединений, гибридных функциональных материалов и дисперсных систем «Золь-гель» (Санкт-Петербург, 2010; Ереван, 2016), 10-th International Conference on Catalysis in Membrane Reactors (St. Peterburg, 2011), Менделеевском съезде по общей и прикладной химии (Волгоград, 2011; Екатеринбург, 2016; Санкт-Петербург, 2019), Российском конгрессе по катализу «Роскатализ» (Москва, 2011; Самара, 2014; Нижний Новгород, 2017), Международном симпозиуме «Пористые проницаемые материалы: технологии и изделия на их основе»: (Минск, 2011), Всероссийской конференции по химической технологии (Москва, 2012), International Conference on Colloid Chemistry and Physicochemical Mechanics. (Moscow, 2013; Saint Petersburg, 2018), Международном конгрессе по химии и химической технологии «МКХТ» (Москва, 2009 – 2020 гг.), Всероссийской конференции «Актуальные проблемы адсорбции и катализа» (Плес, 2016; Кострома, 2018; Суздаль 2019), Всероссийской молодежной конференции «Успехи химической физики» (Черноголовка, 2013, 2016), XXIII International

Conference on Chemical Reactors (Гент, 2018), The Fifth International Scientific Conference «Advances in synthesis and complexing» (Москва, 2019), 33^d Conference of The European Colloid and Interface Society «ECIS» (Лёвен, 2019), XI International Conference «Mechanisms of catalytic reactions» (Сочи, 2019), 2nd International Online-Conference on Nanomaterials (IOCN-2020).

Основные публикации по теме диссертации:

1. Гаврилова Н.Н., Назаров В.В. Синтез гидрозолей $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$ с использованием пептизации при комнатной температуре // Коллоидный журнал. 2010. Т.72. №4. С.465-472. (Web of Science, Scopus, CAS).
2. Гаврилова Н.Н., Назаров В.В. Синтез гидрозолей $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$ с использованием пептизации при повышенной температуре // Коллоидный журнал. 2010. Т.72. №6. С.748-754. (Web of Science, Scopus, CAS).
3. Гаврилова Н.Н., Назаров В.В. Коллоидно-химические свойства гидрозолей $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$ // Коллоидный журнал. 2011. Т.73. №1. С.30-35. (Web of Science, Scopus, CAS).
4. Гаврилова Н.Н., Либерман Е.Ю., Яровая О.В., Кошкин А.Г., Назаров В.В., Михайличенко А.И. Разработка способа синтеза нанесенных катализаторов для окисления монооксида углерода с использованием гидрозолей $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$ // Катализ в промышленности. 2012. № 2. С. 49-55. (Scopus, WoS (ESCI)).
5. Бухаркина Т.В., Баженова М.Д., Гаврилова Н.Н., Крыжановский А.С., Скудин В.В. Кинетическое моделирование углекислотной конверсии метана в мембранном каталитическом реакторе-контакторе и в реакторе со стационарным слоем катализатора // Химическая промышленность сегодня. 2013. №11. С.4-11. (CAS).
6. Баженова М.Д., Гаврилова Н.Н., Крыжановский А.С., Назаров В.В., Скудин В.В., Витязь П.А., Судник Л.В. Синтез и некоторые свойства карбида молибдена, полученного на основе молибденовых синей // Химическая промышленность сегодня. 2014. №1. С. 4-10. (CAS).

7. Шешко Т.Ф., Серов Ю.М., Горяинова А.Н., Крючкова Т.А., Гаврилова Н.Н. Особенности углекислотной конверсии метана на MoO_3 , $\text{MoO}_x\text{-C}$ и $\beta\text{-Mo}_2\text{C}$ // Бутлеровские сообщения. 2014. Т.39. №10. С. 62-67. (ВАК)
8. Баженова М.Д., Гаврилова Н.Н., Назаров В.В. Некоторые коллоидно-химические свойства молибденовых синей, синтезированных с использованием глюкозы в качестве восстановителя // Коллоидный журнал. 2015. № 1. Т. 77. С. 3-8. (Web of Science, Scopus, CAS).
9. Гаврилова Н.Н., Назаров В.В., Ситник А.С., Колесников В.А. Получение каталитических керамических мембран на основе системы $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$ золь-гель методом // Стекло и керамика. 2015. №7. С.11-15. (Web of Science, Scopus, CAS).
10. Гаврилова Н.Н., Назаров В.В., Скудин В.В. Синтез мембранных катализаторов на основе Mo_2C // Кинетика и катализ. 2015. Т. 56. № 5. С. 679–689. (Web of Science, Scopus, CAS).
11. Александров А.В., Гаврилова Н.Н., Кислов В.Р., Скудин В.В. Сравнение мембранного и традиционного реакторов в условиях углекислотной конверсии метана // Мембраны и мембранные технологии. 2017. Т. 7. № 4. С. 293-302. (Web of Science, Scopus, CAS).
12. Александров А.В., Гаврилова Н.Н., Назаров В.В. Синтез золь гидратированного оксида вольфрама (VI) методом пептизации // Коллоидный журнал. 2017. Т. 79. № 2. С. 115–123. (Web of Science, Scopus, CAS).
13. Александров А.В., Гаврилова Н.Н., Назаров В.В. Коллоидно-химические свойства гидрозоля гидратированного триоксида вольфрама // Коллоидный журнал. 2017. Т. 79. № 3. С. 245-251. (Web of Science, Scopus, CAS).
14. Гаврилова Н.Н., Круглая Т.И., Мячина М.А., Назаров В.В., Скудин В.В. Структурированный носитель на основе $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ для мембранных катализаторов // Стекло и керамика. 2018. №1. С. 29 – 35. (Web of Science, Scopus, CAS).
15. Гаврилова Н.Н., Назаров В.В. Золь-гель синтез и структурные особенности твердых растворов $\text{Ce}_x\text{Zr}_{1-x}\text{O}_2$ // Неорганические материалы. 2018. Т. 54. № 8. С. 879–887. (Q2, Web of Science, Scopus, CAS).

16. Гаврилова Н.Н., Мячина М.А., Ардашев Д.В., Назаров В.В., Скудин В.В. Золь-гель синтез мембранных катализаторов $\text{Mo}_2\text{C}/\text{Al}_2\text{O}_3$ с различной архитектурой и их каталитическая активность в реакции углекислотной конверсии метана // Кинетика и катализ. 2018. № 2018. Т. 59. № 5. С. 612–621. (Web of Science, Scopus, CAS).
17. Мячина М.А., Гаврилова Н.Н., Назаров В.В. Формирование частиц молибденовых синей при восстановлении раствора молибдата глюкозой // Журнал физической химии. 2018. Т.92. № 11. С. 1743-1747. (Web of Science, Scopus, CAS).
18. Gavrilova N.N., Sapunov V.N., Skudin V.V. Intensification of dry reforming of methane on membrane catalyst // Chemical Engineering Journal. 2019. V. 374 p. 983-991. (Q1, Web of Science, Scopus, CAS).
19. Мячина М.А., Гаврилова Н.Н., Назаров В.В. Формирование частиц молибденовых синей при восстановлении раствора молибдата гидрохиноном // Коллоидный журнал. 2019. Т.81.№5.С.599-604. (Web of Science, Scopus, CAS).
20. Гаврилова Н.Н., Иванов И.В., Назаров В.В. Коллоидно-химические свойства гидрозолей $\text{Ce}_{0.5}\text{Zr}_{0.5}\text{O}_2$ и природа их агрегативной устойчивости // Коллоидный журнал. 2020. Т. 82. № 4. С. 408–415. (Web of Science, Scopus, CAS).
21. Gavrilova N., Myachina M., Harlamova D., Nazarov V. Synthesis of Molybdenum Blue Dispersions Using Ascorbic Acid as Reducing Agent // Colloids and Interfaces. 2020. V. 4. Is.2, 24. (Web of Science).
22. Gavrilova N., Dyakonov V., Myachina M., Nazarov V., Skudin V. Synthesis of Mo_2C by Thermal Decomposition of Molybdenum Blue Nanoparticles // Nanomaterials 2020. 10. 2053 (Q1, Web of Science, Scopus, CAS).
23. Gavrilova N., Ivanov I., Nazarov V. Rheological Properties of $\text{Ce}_{0.5}\text{Zr}_{0.5}\text{O}_2$ Hydrosols // Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects. 2020. V. 604. 125308 (Q1, Web of Science, Scopus, CAS).
24. Gavrilova N., Dyakonov V., Myachina M., Nazarov V., Skudin V. Synthesis of Microporous $\text{Mo}_2\text{C}-\text{W}_2\text{C}$ Binary Carbides by Thermal Decomposition of Molybdenum-Tungsten Blues // Nanomaterials 2020, V. 10, Iss. 12, 2428. (Q1, Web of Science, Scopus, CAS).

Диссертационная работа Гавриловой Н.Н. является научным трудом, в котором на основании выполненных исследований разработаны теоретические положения, совокупность которых можно квалифицировать как новое крупное научное достижение в развитии перспективного направления, связанного с разработкой новых каталитических систем, выразившееся в создании коллоидно-химических основ золь-гель процессов синтеза катализаторов на основе бинарных оксидов $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$ и карбидов $\text{Mo}_2\text{C-W}_2\text{C}$.

С учетом научной зрелости автора, актуальности, научной новизны и практической значимости работы, а также ее соответствия требованиям п.п. 9 – 14 «Положения о порядке присуждения ученых степеней», предъявляемым к подобным работам, диссертация на тему: «Коллоидно-химические основы создания перспективных каталитических систем на основе $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$ и $\text{Mo}_2\text{C-W}_2\text{C}$ » рекомендуется к защите на соискание ученой степени доктора химических наук по специальности 02.00.11 - Коллоидная химия.

Диссертация рассмотрена на расширенном заседании кафедры коллоидной химии РХТУ им. Д. И. Менделеева, состоявшемся «30» июня 2020 года, протокол № 15. В обсуждении приняли участие: заведующий кафедрой – д.х.н., проф. Назаров В.В., д.т.н., проф. Каграманов Г.Г., д.х.н., проф. Конюхов В.Ю., к.х.н., доц. Гродский А.С., к.т.н., проф. Скудин В.В., к.х.н., доц. Киенская К.И., к.х.н., доц. Яровая О.В.

Принимало участие в голосовании 8 человек. Результаты голосования: «За» - 8 человек, «Против» - 0 человек, воздержались - 0 человек, протокол № 15 от «30» июня 2020 г.

Председатель заседания

д.х.н., профессор


В.В. Назаров

Секретарь заседания

к.х.н., доцент


К.И. Киенская