

ЗАКЛЮЧЕНИЕ ДИССЕРТАЦИОННОГО СОВЕТА
РХТУ.02.01 РХТУ им. Д.И. Менделеева
по диссертации на соискание ученой степени доктора наук

аттестационное дело № 24/20
решение диссертационного совета
от 06 апреля 2021 г. протокол № 2

О присуждении ученой степени доктора химических наук Гавриловой Наталье Николаевне, представившей диссертационную работу на тему «Коллоидно-химические основы создания перспективных каталитических систем на основе $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$ и $\text{Mo}_2\text{C-W}_2\text{C}$ » по научной специальности 02.00.11 Коллоидная химия, принята к защите 26 января 2021 года, протокол № 1 диссертационным советом РХТУ.02.01 РХТУ им. Д.И. Менделеева.

Состав диссертационного совета утвержден в количестве 22 человека приказом ректора РХТУ им. Д.И. Менделеева № 94 ОД от «23» декабря 2019 г.

Соискатель Гаврилова Наталья Николаевна 1981 года рождения. В 2005 году окончила Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева», диплом серия ВСВ номер 1406864.

Освоила программу подготовки научно педагогических кадров в аспирантуре в Федеральном государственном бюджетном образовательном учреждении высшего образования Российском химико-технологическом университете им. Д.И. Менделеева. Диссертацию на тему «Синтез и коллоидно-химические свойства гидрозолей $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$ » под руководством Назарова В.В. защитила в 2009 году в диссертационном совете Д.212.204.11, созданном при Российском химико-технологическом университете им. Д.И. Менделеева (Протокол от 03 июня 2009 года № 9), специальность - Коллоидная химия и физико-химическая механика, диплом серия ДНК, № 093437.

Работает в должности доцента на кафедре коллоидной химии в Федеральном государственном бюджетном образовательном учреждении высшего образования Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева.

Диссертация на соискание ученой степени доктора химических наук по специальности 02.00.11 Коллоидная химия выполнена на кафедре коллоидной химии федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования Российский химико-технологический университет имени Д. И. Менделеева. Тема диссертационной работы: «Коллоидно-химические основы создания перспективных каталитических систем на основе $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$ и $\text{Mo}_2\text{C-W}_2\text{C}$ » утверждена на заседании Ученого совета (протокол от «27» декабря 2017 года № 2).

Официальные оппоненты:

доктор химических наук, старший научный сотрудник, **Ермакова Людмила Эдуардовна**, профессор кафедры коллоидной химии Института химии, ФГБОУ ВО Санкт-Петербургский государственный университет;

доктор химических наук, профессор, **Остроушко Александр Александрович**, главный научный сотрудник, заведующий отделом химического материаловедения, НИИ физики и прикладной математики, профессор кафедры физической и неорганической химии Института естественных наук и математики ФГАОУ ВО «Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина»

доктор химических наук, профессор **Цодиков Марк Вениаминович**, заведующий лабораторией Каталитических нанотехнологий ФБУН Институт нефтехимического синтеза им. А. В. Топчиева РАН.

Основные положения и выводы диссертационного исследования в полной мере изложены в 24 научных публикациях в рецензируемых международных и отечественных

изданиях, из них 21 публикация в изданиях, индексируемых в Web of Science/Scopus, 5 из которых - публикации в изданиях, входящих в первый и второй квартили.

Опубликованные работы общим объемом 204 страницы полностью отражают результаты, полученные в диссертации.

Соискателем опубликовано 80 тезисов докладов на всероссийских и международных конференциях, получен 1 патент на полезную модель Республики Беларусь.

Личный вклад соискателя в работах, выполненных в соавторстве, составляет от 40 до 85%, и заключается в непосредственном участии в планировании работ, проведении экспериментов, обсуждении результатов и написании работ.

Наиболее значимые работы по теме диссертации:

1. Gavrilova N., Myachina M., Harlamova D., Nazarov V. Synthesis of Molybdenum Blue Dispersions Using Ascorbic Acid as Reducing Agent // Colloids Interfaces. 2020. V.4. Iss.2. 24 (WoS, CAS).
2. Gavrilova N., Ivanov I., Nazarov V. Rheological Properties of $Ce_{0.5}Zr_{0.5}O_2$ Hydrosols // Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects. 2020. V. 604. 125308 (WoS Scopus, CAS, Q1).
3. Gavrilova N., Dyakonov V., Myachina M., Nazarov V., Skudin V. Synthesis of Microporous Mo_2C-W_2C Binary Carbides by Thermal Decomposition of Molybdenum-Tungsten Blues // Nanomaterials. 2020. V. 10, Iss.12. 2428 (WoS, Scopus, CAS, Q1).

На диссертацию и автореферат поступило 10 отзывов, все положительные.

Отзывы:

1. **Официального оппонента, д.х.н., с.н.с. Ермаковой Людмилы Эдуардовны**, профессора кафедры коллоидной химии Института химии химического факультета ФГБОУ ВО «Санкт-Петербургский государственный университет»

В отзыве отражены актуальность темы, научная новизна, практическая значимость работы, достоверность полученных данных, общий обзор работы. Отзыв положительный. Имеются следующие замечания:

1. При расчете электрокинетического потенциала использовали уравнение Генри, которое справедливо для сплошных непроводящих сферических частиц. Как правило, в реальных дисперсных системах с размерами первичных частиц порядка нескольких нм при электрофоретических измерениях регистрируются подвижности не отдельных первичных частиц, а их достаточно рыхлых агрегатов, обладающих проводимостью, что необходимо учитывать при расчетах. В разбавленных растворах (например, в растворах Na_2SO_4 при концентрациях ≤ 0.3 ммоль/л) необходимо также учитывать поляризацию двойного электрического слоя. К сожалению, автор не приводит ни величин электрокинетических радиусов частиц (κr) при проведении электрофоретических измерений в исследованных системах, ни самих экспериментальных величин подвижностей частиц, что всегда полезно при обсуждении результатов для нанодисперсных систем.

2. Для оксидных систем о степени индифферентности электролита нельзя судить на основании анализа уравнения, полученного в рамках классической теории ДЭС Гуи-Чепмена. Приводимое автором уравнение (2.10) получено при условии малых потенциалов, что в рамках данной работы практически всегда соблюдается, но для того, чтобы \ln линейно зависел от \sqrt{I} , потенциал ϕ_s (в случае классического рассмотрения, когда ионы являются материальными точками, это поверхностный потенциал) должен быть постоянным. Но для оксидных систем поверхностный заряд и потенциал при постоянной концентрации потенциалопределяющих ионов, то есть при постоянном рН, зависят от и от концентрации индифферентного электролита. Для оксидных систем индифферентный электролит – это тот, концентрация которого не влияет на положение изоэлектрической точки (ИЭТ), причем рН ИЭТ должно совпадать с рН точки нулевого заряда. Кроме того, необходимо также, чтобы положение границы скольжения не зависело от концентрации электролита, что далеко не всегда соблюдается.

3. На рис. 2.476 и 2.506, 3.536 приведены зависимости $\ln \zeta$ от корня из ионной силы I . Неясно, зачем было рассчитывать ионную силу в моль/м³ – в первый момент это несколько обескураживает читателя, поскольку, по крайней мере для 1:1-зарядного электролита, величины молярной концентрации и ионной силы совпадают (при условии пренебрежения разницей между молярной и моляльной концентрациями раствора, что в данной работе допустимо).

4. Если говорить о сопоставлении величин электрокинетических потенциалов в растворах сульфата и нитрата натрия, то сравнение «при прочих равных условиях» (стр. 102) означает, что одинаковы концентрации электролита (а лучше, если одинаковы ионные силы – это обеспечит постоянство толщины диффузного слоя). На приведенных рисунках минимальная концентрация раствора NaNO_3 , видимо, порядка 0.01 моль/л, а максимальная концентрация раствора Na_2SO_4 – 0.0003 моль/л. То, что двухзарядный анион SO_4^{2-} , будет более специфичным по отношению к положительно заряженной поверхности, чем ион NO_3^- , конечно, сомнений не вызывает. Кроме того, при обсуждении зависимостей электрокинетического потенциала от концентрации электролита во всех случаях необходимо указывать величины pH.

5. Одинакова ли была реальная концентрация электролита в водных дисперсиях молибденовых синей и различался ли размер частиц, которому относили измеренные величины электрофоретической подвижности, при разных концентрациях дисперсной фазы? Также неясно, при каких pH производили измерения электрофоретической подвижности частиц молибден-вольфрамовых синей в растворах хлоридов калия и аммония (в подписи к рис. 3.53 pH=2 относится к условиям синтеза, или это pH в растворах электролитов?).

6. На стр. 188 автор пишет «...можно полагать, что в концентрированных системах диффузный слой имеет очень небольшую протяженность». Что имеется в виду?

7. Непонятно, почему при анализе агрегативной устойчивости исследованных дисперсий различного химического состава автором не проводились оценки компонентов сил взаимодействия частиц в рамках теории ДЛФО. Дело в том, что в работе идет речь об экспериментальном определении порогов быстрой (безбарьерной) коагуляции, которая означает коагуляцию в ближнем (первичном) минимуме. С другой стороны, говорится о росте пороговой концентрации при увеличении концентрации дисперсной фазы, что характерно для коагуляции в дальнем (вторичном) минимуме.

8. При анализе влияния электролитов на устойчивость дисперсных систем не следует удивляться тому, что двухзарядный противоион (сульфат-ион по отношению к положительно заряженной поверхности) вызывает коагуляцию при существенно меньших концентрациях, чем однозарядные противоионы. Кроме того, необходимо учитывать тот факт, что величина сил электростатического отталкивания зависит не от величины электрокинетического потенциала, а от величины потенциала штерновского слоя – если использовать модель ДЭС Гуи или Штерна, или от потенциала внутренней плоскости Гельмгольца – если использовать модель ДЭС Грэма. Эти потенциалы могут быть существенно больше по абсолютной величине, чем электрокинетический потенциал, особенно в достаточно концентрированных растворах.

Высказанные замечания не снижают общего хорошего впечатления о проведенном исследовании и не влияют на достоверность и обоснованность сделанных автором выводов.

В заключении указано, что диссертационная работа является научно-квалификационной работой в области синтеза новых наноструктурированных каталитических материалов, в которой разработаны фундаментальные коллоидно-химические принципы золь-гель метода получения нанокомпозитов на основе бинарных оксидов церия и циркония и молибденовых и молибден-вольфрамовых синей. Полученные в работе результаты вносят существенный вклад в развитие фундаментальных представлений о механизмах формирования морфологии и пористой структуры при золь-гель переходах в моно- и двухкомпонентных системах, соответствует критериям, установленным п.п. 9-14 Положения о присуждении ученых степеней, утвержденного постановлением Правительства

Российской Федерации № 842 от 24.09.2013 г. (ред. от 01.10.2018 с изм. от 26.05.2020), предъявляемым к диссертационным работам на соискание ученой степени доктора наук, а ее автор – Гаврилова Наталья Николаевна – заслуживает присуждения ученой степени доктора химических наук по специальности 02.00.11 – Коллоидная химия.

2. Официального оппонента, д.х.н., проф. Остроушко Александра Александровича, главного научного сотрудника, заведующего отделом химического материаловедения, НИИ физики и прикладной математики, профессора кафедры физической и неорганической химии Института естественных наук и математики ФГАОУ ВО «Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина»

В отзыве отражены актуальность темы, научная новизна, практическая значимость работы, достоверность полученных данных, общий обзор работы. Отзыв положительный.

По диссертации и автореферату имеются следующие замечания:

1. В автореферате (а/р) и диссертации (дисс.) имеются фрагменты текста, где присутствуют стилистические неточности, нет согласования слов и т.п.

Стр. 3 а/р: “Результаты комплексного анализа основных коллоидно-химических свойствах..., а также факторах, обеспечивающих...”.

Стр. 4 а/р: “...сканирующая и просвечивающая электронные микроскопии”.

Табл. 7 а/р: “Результаты каталитической активности...”.

Список литературы (дисс.): фамилии немецких ученых (Müller A., Bögge H., Kögerler P. и др. написаны неверно – без “умлаут” ..

Стр. 138 (дисс.): “О возможности синтеза различных типов вольфрамовых кластеров можно ознакомиться...”.

2. Во второй главе (дисс.) автор при рассмотрении зависимости размера частиц $\text{Ce}_{0,5}\text{Zr}_{0,5}\text{O}_2$ от величины рН дисперсионной среды объясняет наличие минимальных размеров в среде с низкими значениями рН сжатием диффузной части двойного электрического слоя. Не может ли это быть связано с изменением растворимости материала наночастиц? Учитывался ли временной фактор (зависимость размера от времени существования частиц в определенных условиях) при измерении размеров частиц?

3. Имеются разночтения с точки зрения описания характерных размеров торообразных молибденсодержащих кластеров, так на стр. 15 и 16 а/р указываются 3 разных величины: 2, 3, 3,6 нм.

4. В описанных в литературе торообразных молибденсодержащих кластерах (полиоксометаллатах) в качестве стабилизирующих лигандов чаще всего выступают ионы ацетата или родственные им ионы, противоионами являются, например, катионы аммония. Какие стабилизирующие лиганды и противоионы могут участвовать в формировании торообразных кластеров в условиях и средах, которые были изучены автором работы?

5. На рис. 3.5 (дисс.) молибденсодержащие кластеры кеплератного типа $\text{Mo}_{72}\text{Fe}_{30}$ и Mo_{132} охарактеризованы как молибденовые сини. С этим трудно согласиться полностью, учитывая желтую и коричневую окраску этих соединений и спектральные характеристики, которые, кстати, и приводит Н.Н. Гаврилова. На стр. 146 автор также указывает на изменение цвета образцов от зеленого к коричневому, объясняя это окислением аскорбиновой кислоты. Коричневая окраска характерна для Mo_{132} . Не мог ли там образоваться этот кластер? На стр. 130 упоминаются водные дисперсии торообразных кластеров и кеплератов. В литературе, где такие спектры приведены, обычно данные объекты рассматривают как растворы. Нет ли здесь противоречия? На стр. 128 указывается, что сферические кластеры на основе молибдена формируются при его полном восстановлении. Согласуется ли это с химическими формулами кластеров?

6. На стр. 142 нет материального баланса между левой и правой частью схемы восстановления вольфрамат-ионов.

7. Для молибденсодержащих кластеров очень характерен процесс самоагрегации в растворах с образованием агрегатов размером в несколько десятков нанометров,

неоднократно описанный в литературе. Не наблюдал ли автор такое явление, или все нанокластеры находились в синглетной форме, для чего требуется объяснение?

8. На стр. 203 ссылка на работу [204] из списка литературы не соответствует излагаемой в тексте информации.

9. Хотелось бы услышать от автора работы детальные объяснения того факта, что при термическом разложении полученных образцов образуются преимущественно карбиды молибдена-вольфрама, тогда как, судя по литературным данным, при разложении нанокластеров молибдена даже в отсутствие воздуха возникают оксиды молибдена. Чем объяснить (рис. 4.36, стр. 276 дисс.), что при температуре 180°C происходит выделение из образцов только лишь воды? Для деструкции кластеров молибдена это не так. Проводился ли масс-спектрометрический или иной анализ газообразных продуктов? В комментариях к рис. 4.37 указано на возникновение диоксида углерода, монооксид среди продуктов деструкции в инертной среде не приводится. Последний не возникал или каким-то образом окислялся?

10. На рис. 4.43 кривая ДТГ выглядит перевернутой. Это так? На рис. 4.25 не обозначены буквами конкретные микрофотографии, что затрудняет их восприятие.

11. При оценке каталитических свойств полученных материалов представилось бы показательным проведение хотя бы для отдельных образцов циклических испытаний, которые не являются слишком трудоемкими, но показали бы стабильность катализаторов, подтвердили возможность реального использования. Полученные значения энергии активации окисления монооксида углерода никак не прокомментированы, отсутствует их сравнение с данными для других катализаторов.

Сделанные замечания не снижают ценности выполненных исследований в целом. В качестве окончательного заключения следует признать, что диссертационная работа Гавриловой Натальи Николаевны «Коллоидно-химические основы создания перспективных каталитических систем на основе $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$ и $\text{Mo}_2\text{C-W}_2\text{C}$ » с точки зрения актуальности, новизны, достоверности результатов, научной и практической ценности полученных результатов, является самостоятельным законченным научно-квалификационным исследованием, посвященным созданию коллоидно-химических основ процессов получения золь-гель методом перспективных каталитических систем, в том числе путей синтеза концентрированных агрегативно устойчивых гидрозольей, изучению их коллоидно-химических свойств и сорбционно-каталитических характеристик полученных катализаторов на основе систем $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$ и $\text{Mo}_2\text{C-W}_2\text{C}$. Представленная работа соответствует требованиям, предъявляемым к докторским диссертациям, а ее автор Гаврилова Наталья Николаевна достойна присуждения ученой степени доктора химических наук по специальности 02.00.11 – Коллоидная химия.

3. Официального оппонента, д.х.н., профессора Цодикова Марка Вениаминовича, заведующего лабораторией Каталитических нанотехнологий ФБУН Институт нефтехимического синтеза им. А. В. Топчиева РАН.

Отзыв положительный, в отзыве отражены актуальность темы, научная новизна, практическая значимость работы, достоверность полученных данных, общий обзор работы.

По диссертационной работе имеются следующие замечания:

1. В описании коллоидных систем гидрозольей представляются уже оксидами, хотя они являются гидратированными предшественниками оксидных ксерогелей.

2. При изучении пористой структуры, получаемой путем восстановления оксидов молибдена, вольфрама и молибден-вольфрамовой систем обнаружены близкие результаты. В этой связи часть рисунков, отражающих изотермы адсорбции и микрофотографии, полученные ПЭМ, можно было бы представить в приложении, чтобы не перегружать текст самой диссертации.

3. Некоторые Выводы в главах тривиальны: например, на основе бемитной структуры гидроксида алюминия формируется пористая структура оксида алюминия. Это хорошо известный факт, который заложен в технологию получения гамма-оксида алюминия.

4. Небольшое количество опечаток и пропущенных слов в тексте.

Указанные замечания не носят принципиальный характер и могут рассматриваться как рекомендации к дальнейшей работе. В этом контексте хотелось бы отметить, что результаты проведенных исследований представляют большой интерес для специалистов широкого круга, работающих в области катализа и материаловедения. В этой связи хорошо было бы издать монографию, касающуюся особенностей механизма формирования металлооксидных систем в коллоидных системах золь-гель процессов на основе неорганических предшественников.

Диссертационное исследование на тему «Коллоидно-химические основы создания перспективных каталитических систем на основе $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$ и $\text{Mo}_2\text{C-W}_2\text{C}$ », представленное к защите на соискание ученой степени доктора химических наук по специальности 02.00.11 – Коллоидная химия, по объему выполненной работы, научному уровню, актуальности, научной новизне и значимости результатов представляет собой завершённую научно-квалификационную работу, в которой разработаны научные основы получения $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$ и $\text{Mo}_2\text{C-W}_2\text{C}$ катализаторов окисления СО и углекислотного риформинга метана, представлены теоретические положения интенсификации каталитических реакций при принудительной диффузии реагентов в пространственно-ограниченном объеме каталитических каналов мембран, совокупность которых можно квалифицировать как научное достижение, а также изложены новые научно-обоснованные методологические решения для прогностических оценок создания карбидных мембранных покрытий на поверхности пористых мембранных контакторов.

Представленная к защите диссертационная работа имеет целостный характер, по актуальности, научной новизне и практической значимости основных положений и выводов, практической полезности достигнутых результатов полностью отвечает требованиям, предъявляемым к докторским диссертациям.

4. Д.т.н., проф. кафедры теоретической и прикладной химии ФГБОУ ВО Белгородский государственный технический университет им. В.Г. Шухова **Шаповалова Николая Афанасьевича**.

В отзыве на автореферат отмечены перспективность выбранного направления исследований, практическая и научная важность работы. Отзыв положительный.

В качестве замечаний отмечено следующее: 1) в общей характеристике работы не представлена степень проработанности темы диссертации другими учеными; 2) на стр.12 не приведены зависимости вязкости от величины рН с демонстрацией отклонений от уравнения Эйнштейна при низких и высоких концентрациях дисперсной фазы; на рис. 7,6 и 9,а не указаны соотношения $[R]/[Mo]$ для представленных кривых, показывающих изменение оптической плотности от времени; 3) автором не уточнен предлагаемый по результатам анализа комплекса исследований оптимальный восстановитель для синтеза агрегативно устойчивых молибденовых синей.

В заключении отзыва отмечено, что на основании выполненных исследований автором разработаны теоретические положения, совокупность которых можно классифицировать как научное достижение. Представленная работа по своему уровню, новизне, практической значимости и актуальности соответствует требованиям, предъявляемым к докторским диссертациям, а ее автор заслуживает присуждения ученой степени кандидата технических наук по специальности 02.00.11 – Коллоидная химия.

5. Д.х.н., с.н.с. кафедры физической и коллоидной химии ФГБОУ ВО «Ивановский химико-технологический университет **Прозорова Дмитрия Алексеевича**.

В отзыве на автореферат отмечается актуальность темы, практическая значимость, научная новизна и достоверность экспериментального материала. Отзыв положительный.

По автореферату отмечаются следующие вопросы и замечания: 1) исследовались ли величины адсорбции реакционных газов на поверхности синтезированных каталитических систем; 2) каковы параметры используемых в работе мембран на основе Al_2O_3 (геометрические размеры, пористость, удельная поверхность); 3) изучалась ли устойчивость работы синтезированных катализаторов от времени?

Сделанные замечания не снижают общего высокого уровня работы. недостатки не снижают общего положительного значения диссертационной работы.

6. Д.х.н., доцента, Главного ученого секретаря Национальной академии наук Беларуси Иванца Андрея Ивановича.

Отзыв положительный. В отзыве отмечена актуальность темы, значительная научная и практическая значимость.

По автореферату имеются следующие замечания: 1) учитывая существенные различия в рН осаждения гидроксидов церия (6,5) и циркония (2,2), каким образом достигалось совместное осаждение бинарных оксидов $CeZrO_2$; 2) согласно данным РФА в состав твердого раствора $CeZrO_2$ входит CeO_2 , при этом в качестве прекурсора использован нитрат церия (III), проводился ли контроль на какой стадии (осаждения гидроксидов, пептизация осадка, получение ксерогеля или его термообработка) происходит окисление $Ce(III)$ до $Ce(IV)$; 3) для каталитических материалов важной характеристикой является устойчивость структуры и сохранение каталитической активности в процессе эксплуатации. При этом, в автореферате такие данные не приводятся, возможно, эти результаты приведены в диссертационной работе.

Сделанные замечания носят уточняющий и рекомендательный характер и не снижают значимость и общий высокий научный уровень диссертации. Отмечается, что работа соответствует требованиям, предъявляемым к докторским диссертациям, а ее автор заслуживает присвоения ученой степени доктора химических наук по специальности 02.00.11 – Коллоидная химия.

7. Д.х.н., доцента, заместителя директора по научной работе, заведующего отделом материаловедения и функциональных материалов ФГБУН «Институт катализа имени Г.К. Борескова СО РАН» Ведягина Алексея Анатольевича.

В отзыве на автореферат отмечены актуальность работы, научная новизна и практическая значимость. Отзыв положительный.

По содержанию авторефераты высказаны ряд вопросов и замечаний: 1) Один из пунктов научной новизны сформулирован следующим образом «отработаны основные стадии золь-гель процесса получения перспективных каталитических систем». Отработка стадий вряд ли может быть отнесена к научной новизне. 2) В автореферате несколько раз автор делает акцент на полном окислении CO, не совсем ясно, какие альтернативные маршруты окисления CO при этом исключаются. 3) Есть вопрос, касающийся многокомпонентного катализатора $CuO/CeZrO_2/Al_2O_3$, полученного золь-гель методом. Сравнивал ли автор данный катализатор с системами аналогичного состава, но полученными другими методами. 4) На стр. 18 автор упоминает о состоянии $Mo^{3+} d3/2$. Какой энергии связей соответствует данное состояние. 5) На рис. 25 представлены каталитические данные для образцов НМК-1, НМК-2 и НМК-3. Поскольку расшифровка состава дана только для образца НМК-1, представленные данные являются малоинформативными. 6) Как следует из автореферата, в результате выполненной работы были созданы два типа каталитических материалов: нанесенные CeO_2-ZrO_2 системы на основе гранулированного оксида алюминия и мембранные катализаторы на основе карбидов Mo_2C-W_2C . Однако из списка опубликованных работ следует, что также были синтезированы каталитические мембраны на основе системы CeO_2-ZrO_2 . Каковы перспективы применения данных материалов. 7) Основной вопрос по работе, который остается открытым после ознакомления с авторефератом, заключается в следующем: насколько легко синтетические приемы, описанные в работе, могут быть интегрированы в технологические линии производства реальных катализаторов. Прорабатывал ли автор вопрос об экономической целесообразности предлагаемых подходов в промышленном масштабе. 8) В автореферате имеется ряд опечаток. Например, стр. 15, Рис. 7,б. «Оптическая лотность», стр.16, Рис.9,б «гидродинамический радиус», стр.19 «о большом вкладе в агрегативную устойчивость».

Сделанные замечания не снижают значимости полученных результатов и общей ценности работы. Отмечается, что диссертационная работа выполнена на высоком научном и

экспериментальном уровне.

8. К.т.н., советника генерального директора ООО «Научно-технического центра «Бакор» Тарасовского Вадима Павловича.

В отзыве на автореферат отмечена актуальность и своевременность работы. Отзыв положительный. По содержанию автореферата высказаны следующие замечания: 1) Не приведены характеристики макропористого носителя на основе $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ (стр.24) и трубчатой керамической мембраны на основе $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ (стр. 28). 2) Отсутствуют оценки погрешности измеряемых величин, что затрудняет интерпретацию полученных результатов. 3) Не приведены названия методик измерения получаемых численных параметров, а также нет информации их соответствия ГОСТам.

Отмеченные замечания не влияют на общее хорошее впечатление от представленной к защите работы. Работа является интересным, законченным научным исследованием, имеющим, как большое общетеоретическое, так и практическое значение, соответствует требованиям, предъявляемым к диссертациям на соискание ученой степени доктора наук, и паспорту заявленной специальности, и несомненно, заслуживает положительной оценки, ее автор присуждения ученой степени доктора химических наук.

9. Д.х.н., доцента, ведущего научного сотрудника лаборатории Поверхностных явлений в полимерных системах ФГУН «Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН Дементьевой Ольги Вадимовны.

В отзыве отмечается несомненная актуальность работы, ее научная новизна. По автореферату имеются несколько замечаний, которые в основном связаны с ограничением, накладываемым на объем автореферата диссертации и отсутствием возможности привести все детали проведения экспериментов: 1) Так, обсуждая закономерности формирования частиц молибденовой сини, автор говорит, что «С течением времени изменения, происходящие с аскорбиновой кислотой (АК) приводят к смещению равновесия в сторону разрушения кластеров до исходных строительных блоков» (стр. 16). Не очень понятно, какие изменения АК имеются в виду и каков состав «исходных строительных блоков». 2) Не очень понятно также, чем обусловлено влияние типа и содержания восстановителя, использованного при синтезе молибденовой сини, на фазовый состав соответствующего карбида (стр. 25 автореферата).

Указанные замечания не снижают в целом положительного впечатления о работе. Отмечается, что автором проведено интересное и обстоятельное исследование, направленное на разработку нового направления в области создания высокоэффективных каталитических систем с помощью коллоидно-химических методов. Полученные результаты являются существенным вкладом в развитие методологии создания новых функциональных материалов с регулируемой структурой и свойствами.

10. Д.х.н., профессора, заведующего кафедрой общей химии ФГАОУ ВО «Белгородский государственный национальный исследовательский университет» Лебедевой Ольги Евгеньевны.

В отзыве отмечается актуальность, новизна и практическая значимость работы. По тексту автореферата имеются следующие вопросы: 1) автор утверждает, что уже в процессе гидролиз солей церия и циркония было обнаружено образование совместных гидроксокомплексов церия и циркония. Как именно это было зафиксировано? 2) Отмечается, что на стадии формирования карбидов при высоких содержаниях восстановителя в молибденсодержащей системе образуется фаза углерода, которая во многом определяет характер пористости образца. Из текста автореферата не вполне понятно, существуют ли условия эксперимента, в которых фаза углерода формируется в бинарной молибден-вольфрамовой системе? Однако в этой системе наблюдались случаи восстановления компонентов до металла. Возможно, в этой системе углерод также образуется, но быстро расходуется на восстановление молибдена и вольфрама?

В отзыве отмечается, что высказанные замечания не влияют на общее положительное впечатление от работы, ее автор заслуживает присуждения ученой степени доктора химических наук по специальности 02.00.11 – Коллоидная химия.

На все замечания Гавриловой Натальей Николаевной даны полные и исчерпывающие ответы.

Выбор официальных оппонентов обосновывается компетентностью, достижениями в научных исследованиях с близкой тематикой, наличием у оппонентов публикаций в рецензируемых журналах и их высоким профессиональным уровнем.

Диссертационный совет отмечает, что на основании выполненных соискателем исследований:

разработан: подход к целенаправленному синтезу агрегативно устойчивых гидрозолей бинарных оксидов $\text{Ce}_x\text{Zr}_{1-x}\text{O}_2$ и молибден-вольфрамовых синей с лиофилизированной поверхностью.

приведены: результаты комплексного анализа основных коллоидно-химических свойств гидрозолей бинарных оксидов $\text{Ce}_x\text{Zr}_{1-x}\text{O}_2$, молибденовых и молибден-вольфрамовых синей, а также факторов, обеспечивающих их агрегативную устойчивость.

определены: условия проведения основных стадий золь-гель процесса для получения нанесенных и мембранных катализаторов на основе $\text{Ce}_x\text{Zr}_{1-x}\text{O}_2$ и Mo_2C , $\text{Mo}_2\text{C}-\text{W}_2\text{C}$, способы управления морфологией каталитического слоя.

доказана: перспективность использования и эффективность применения золь-гель метода для синтеза нанесенных и мембранных катализаторов на основе $\text{Ce}_x\text{Zr}_{1-x}\text{O}_2$ и Mo_2C , $\text{Mo}_2\text{C}-\text{W}_2\text{C}$.

Теоретическая значимость исследования обоснована тем, что:

разработаны два новых способа синтеза концентрированных агрегативно устойчивых гидрозолей, частицы которых представлены твердыми растворами $\text{Ce}_x\text{Zr}_{1-x}\text{O}_2$ и базирующиеся на пептизации осадков, полученных гидролизом неорганических солей. Показано, что, изменяя условия, можно синтезировать гидрозоли $\text{Ce}_x\text{Zr}_{1-x}\text{O}_2$ в широком диапазоне составов ($90 \geq x \geq 20$) как с рентгеноаморфными, так и частично закристаллизованными частицами, размер которых не превышает 8 нм.

установлено, что основной вклад в агрегативную устойчивость гидрозолей $\text{Ce}_x\text{Zr}_{1-x}\text{O}_2$ дает структурный фактор устойчивости, обусловленный наличием развитых заряженных гидратированных гель-слоев на поверхности частиц. Показано, что коллоидно-химические свойства гидрозолей $\text{Ce}_x\text{Zr}_{1-x}\text{O}_2$ близки к свойствам гидрозолей ZrO_2 .

разработаны способы синтеза агрегативно устойчивых гидрозолей молибденовых синей с использованием органических восстановителей: глюкозы, гидрохинона и аскорбиновой кислоты. Установлены условия (мольные соотношения $[\text{R}]/[\text{Mo}]$, $[\text{H}]/[\text{Mo}]$, значение pH) и закономерности формирования частиц дисперсной фазы, которые представлены молибденоксидными кластерами торообразной формы Mo_{154-x} .

впервые синтезированы агрегативно устойчивые гидрозоли молибден-вольфрамовых синей в широком диапазоне составов ($95 \geq [\text{Mo}]/[\text{W}] \geq 50$) с использованием аскорбиновой кислоты в качестве восстановителя.

установлено, что коагуляцию частиц гидрозолей вызывают электролиты, способные разрушать сольватную оболочку частиц. В присутствии других электролитов гидрозоли устойчивы даже в их насыщенных растворах.

показано, что основные коллоидно-химические свойства гидрозолей (интервалы pH агрегативной устойчивости, электроповерхностные и реологические свойства) молибден-вольфрамовых синей близки к свойствам гидрозолей молибденовых синей.

установлено, что ксерогели, полученные сушкой гидрозолей $\text{Ce}_x\text{Zr}_{1-x}\text{O}_2$, молибденовых и молибден-вольфрамовых синей обладают способностью к самопроизвольному диспергированию в воде с образованием золь требуемой концентрации без ввода дополнительного стабилизатора. Температура сушки может достигать 260°C для

ксерогелей $\text{Ce}_x\text{Zr}_{1-x}\text{O}_2$ и 100°C для ксерогелей молибденовых и молибден-вольфрамовых синей.

установлены закономерности формирования фазового состава и пористой структуры катализаторов на основе $\text{Ce}_x\text{Zr}_{1-x}\text{O}_2$, Mo_2C и $\text{Mo}_2\text{C}-\text{W}_2\text{C}$;

синтезированы и испытаны перспективные каталитические системы (нанесенные и мембранные катализаторы) на основе $\text{Ce}_x\text{Zr}_{1-x}\text{O}_2$, Mo_2C и $\text{Mo}_2\text{C}-\text{W}_2\text{C}$, проявляющие высокую активность в реакциях окисления CO и углекислотной конверсии метана.

Значение полученных соискателем результатов исследования для практики подтверждается тем, что:

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.

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 CO . 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.

Результаты могут быть рекомендованы для изучения и внедрения в научных и образовательных организациях и представляют значительный интерес для специалистов широкого круга, работающих в области коллоидной химии, катализа и материаловедения.

Оценка достоверности результатов исследования выявила:

Для экспериментальных работ достоверность полученных результатов обеспечивалась применением современных методов анализа (фотон-корреляционная спектроскопия, сканирующая и просвечивающая электронные микроскопии, электронография, порошковая рентгеновская дифрактометрия, рентгенофотоэлектронная спектроскопия, спектроскопия КРС, ИК-спектроскопия, дифференциально-термический анализ, спектральный абсорбционный анализ, низкотемпературная адсорбция.), реализованных с использованием современного сертифицированного оборудования, и воспроизводимостью полученных экспериментальных данных.

Достоверность полученных результатов обеспечена использованием методик эксперимента, соответствующих мировому уровню, и подтверждена их согласованностью.

Выводы диссертации обоснованы, не вызывают сомнений и согласуются с современными представлениями о синтезе агрегативно устойчивых гидрозолей и созданию на их основе золь-гель процесса получения каталитических материалов.

Личный вклад соискателя состоит в постановке цели и задач, формулированию подходов к их решению, разработке и планировании исследования, выполнении экспериментов, анализе и интерпретации результатов, формулировании выводов и подготовке публикаций по выполненной работе.

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 – золей, изучению их структуры и свойств (области исследования пп. 1, 4), а также разработки коллоидно-химических принципов создания нанокомпозитов и наноструктурированных систем (область исследования п. 6).

Диссертационный совет пришел к выводу о том, что диссертация представляет собой завершенную научно-квалификационную работу, в которой на основании выполненных автором исследований разработаны теоретические положения, совокупность которых можно квалифицировать как крупный вклад в решение важной научной проблемы по разработке коллоидно-химических основ золь-гель метода получения перспективных каталитических

систем на основе $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$ и $\text{Mo}_2\text{C-W}_2\text{C}$.

По актуальности, новизне, практической значимости диссертация соответствует требованиям, установленным Положением о порядке присуждения ученых степеней в федеральном государственном бюджетном образовательном учреждении высшего образования «Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева», утвержденном приказом ректора РХТУ им. Д.И. Менделеева 14 ноября 2019 г. №82 ОД.

На заседании диссертационного совета РХТУ.02.01 РХТУ им. Д.И. Менделеева 06 апреля 2021 года принято решение о присуждении ученой степени доктора химических наук Гавриловой Наталье Николаевне.

Присутствовало на заседании 18 членов диссертационного совета, в том числе в режиме видеоконференции 6, в том числе докторов наук по научной специальности, отрасли науки рассматриваемой диссертации 5.

При проведении голосования члены диссертационного совета по вопросу присуждения ученой степени проголосовали.

Результаты тайного голосования:

«за» - 11,

«против» - нет,

«воздержались» - нет

Проголосовали 6 членов диссертационного совета, присутствовавшие на заседании в режиме видеоконференции

«за» - 6,

«против» - нет,

«воздержались» - нет.

Итоги голосования:

«за» - 17,

«против» - нет,

«воздержались» - нет.

Председатель заседания
диссертационного совета

д.т.н., проф. Каграманов Г.Г.

Ученый секретарь
диссертационного совета

к.х.н., доц. Мурашова Н.М.

Дата «06» апреля 2021

