

Отзыв

официального оппонента на диссертационную работу Гавриловой Натальи Николаевны «Коллоидно-химические основы создания перспективных каталитических систем на основе $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$ и $\text{Mo}_2\text{C-W}_2\text{C}$ », представленной на соискание ученой степени доктора химических наук по специальности 02.00.11 – Коллоидная химия

Золь-гель процессы играют важную роль в разработке направленных методов получения оксидных материалов, широко используемых в области катализа и других областей материаловедения. Основной особенностью этого подхода заключается в разработке коллоидных систем, содержащих наноразмерные дисперсные системы тех компонентов, которые являются предшественниками каталитических систем. При использовании металлоорганических золь-гель растворов основное внимание уделяется обнаружению условий, обеспечивающих синтез полиметаллических предшественников, в которых уже формируются межатомные расстояния конечных продуктов. Этому направлению уделялось много внимания на протяжении последних нескольких десятилетий. Несмотря на возможность обнаружения новых и оригинальных структур предшественников, использование этого подхода имеет практический интерес к созданию материалов электронной техники, керамики, оптики и другой малотоннажной продукции и весьма неоднозначна перспектива к использованию этих подходов для организации много тоннажных технологий получения катализаторов. Для получения каталитических систем на практике используют неорганические предшественники, как правило, соли металлов, которые менее склонны к формированию индивидуальных соединений на промежуточных стадиях формирования золя и геля, а уже формируются на последующих стадиях путем твердофазного синтеза, протекающего при повышенных температурах. В этом направлении очень важное значение имеет установление влияния основных физико-химических параметров формирования дисперсной среды золя, на базе которой формируются сложные металлооксидные системы, обеспечивающие на последующих стадиях термической обработки формирование металлооксидных катализаторов, обладающих заданной структурой, пористостью, удельной поверхностью и другими свойствами, обеспечивающими повышенную каталитическую активность и стабильность при их использовании в каталитических процессах.

Поэтому диссертационная работа Гавриловой Н. Н., посвященная разработке научных основ получения биметаллических катализаторов состава $\text{Ce}_x\text{Zr}_{1-x}\text{O}_2$ на основе $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$ и молибденовых синей $\text{Mo}_2\text{C-W}_2\text{C}$ на основе оксидов молибдена и вольфрама для процессов окисления CO и углекислотного риформинга метана в синтез-газ безусловно является актуальной.

Научная новизна

Работа характеризуется широким охватом проблемы как на стадии синтеза каталитических систем, изучения их структуры, так и на стадии их испытания в каталитических реакциях. Для достижения поставленной цели автором проведено глубокое изучение в области - разработки новых способов синтеза концентрированных агрегативно устойчивых гидрозолей, частицы которых представлены бинарными гидратированными оксидами $Ce_xZr_{1-x}O_2$, а также гидрозолей молибденовых и молибден-вольфрамовых синей; определению электроповерхностных, реологических и других коллоидно-химических свойств синтезированных гидрозолей, как основы для создания золь-гель технологии каталитических систем, а также факторов их агрегативной устойчивости. На основании полученных результатов автором найдены оптимальные условия и отработаны основные стадии золь-гель процесса для получения каталитических систем. На последней стадии изучались каталитическая активность систем на основе $Ce_xZr_{1-x}O_2$ и Mo_2C-W_2C в реакциях полного окисления CO и углекислотной конверсии метана.

Проведены систематические исследования основных коллоидно-химических свойств гидрозолей, получаемых бинарных оксидов $Ce_xZr_{1-x}O_2$, 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 и условий их получения на основные коллоидно-химические свойства гидрозолей. Выявлены закономерности термического разложения ксерогелей $Ce_xZr_{1-x}O_2$ различного состава, определены условия образования твердых растворов различных модификаций и особенности формирования пористой структуры.

Изучены закономерности каталитической активности церий-цирконатных оксидов в зависимости от состава полученных металлооксидов. Найдено, что добавление в оксидные системы оптимального состава в качестве активного компонента оксида меди существенным образом повышает активность в окислении монооксида углерода и приближается по своей активности к катализаторам, содержащим благородные металлы.

Определены условия синтеза моно- и биметаллических систем Mo_2C и $Mo_2C - W_2C$ путем термического карбидирования ксерогелей молибденовых и молибден-вольфрамовых оксидов. Установлено влияние углеродсодержащего прекурсора (органического восстановителя в синтезе золей) на морфологию, фазовый состав и пористую структуру карбидов Mo_2C и Mo_2C-W_2C . С использованием гидрозолей молибденовых синей разработаны основные стадии получения мембранных катализаторов с различной

архитектурой, показавшие высокую активность и эффективность в реакции углекислотной конверсии метана.

Поскольку работа охватывает широкую область химии указанных металлосодержащих катализаторов, автором в каждом разделе приведен глубокий анализ проблемы на основе современных литературных источников.

Следует также отметить применение очень широкого спектра современных методов анализа состава, структуры, реологических свойств разрабатываемых каталитических систем, обеспечивающих достоверность полученных результатов. Особенно в этой части заслуживает одобрения тщательный анализ рентгеноаморфных структур высокодисперсных гидрозолей в коллоидных растворах.

Заслуживает большого внимания часть работы, в которой представлены структуры цепей оксидных молибденовых и молибден-вольфрамовых оксидов, состоящих из правильных торроидальных кластеров. В этих системах однородная пористость, является фактором структуры. Такие системы представляют большой интерес в качестве перспективных мембранных катализаторов ряда других реакций, не рассматриваемых в настоящей работе, например, для процессов гидрообессеривания и др.

Метод получения карбидных молибден-вольфрамовых систем является перспективным для направлений, использующих карбидизированные катализаторы. Несомненным достижением в этом направлении является разработка методики формирования сплошного покрытия мембраны на поверхности пористого керамического фильтрационного материала. Анализ особенностей протекания катализа и обоснование интенсификации ряда каталитических процессов в пространственно-ограниченном объеме каталитических каналов при принудительной диффузии проведено на высоком научном уровне, заслуживает полного одобрения и подтверждает выводы других научных школ.

Практическая значимость

Практическая значимость проведенных исследований также не вызывает сомнений.

В диссертационной работе разработаны способы синтеза концентрированных гидрозолей $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$, молибденовых и молибден-вольфрамовых синей. Полученные данные и их теоретическое обобщение легли в основу создания коллоидно-химических основ получения каталитических систем на основе $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$ и $\text{Mo}_2\text{C-W}_2\text{C}$.

На базе столь скрупулезного изучения влияния многих параметров на синтез устойчивых гидрозолей возможно составление технического задания по получению оксидных и карбидных каталитических систем в укрупненном опытно-промышленном масштабе.

По работе можно сделать следующие замечания:

1. В описании коллоидных систем гидрозоль 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.

Диссертация состоит из Введения, включающего 3-и главы; в которых дается анализ золь-гель методов, состояние исследований и перспектив синтеза и использования церий-цирконатных систем и молибденовых синей, 2-х глав, относящихся к разработке научных основ разработки золь-гель процесса получения $Sr_xZr_{1-x}O_2$ и карбидных Mo_2C-W_2C систем, 5-ой главы касающейся получения нанесенных и мембранных катализаторов и изучения особенностей протекания в их присутствии окисления монооксида углерода и углекислотного риформинга метана, Выводов и Списка цитируемой литературы, состоящей из 442 наименований.

Диссертация апробирована на авторитетных научных форумах, ее результаты опубликованы в 24 статьях в рецензируемых российских и зарубежных журналах, доложена на многих центральных Отечественных и зарубежных конференциях.

Полученные автором результаты достоверны, выводы и заключения обоснованы. Автореферат полностью соответствует основным положениям диссертации и отражает ее содержание.

Соответствие диссертации научной специальности

По тематике, методам исследования, предложенным новым научным положениям диссертация соответствует паспорту специальности 02.00.11 – Коллоидная химия (в ч. Учет влияния факторов, определяющих фазовые переходы), (в ч. Разработка и изучение эволюции формирования коллоидных дисперсных систем на стадии золь –гель перехода, изучение влияния электродинамических факторов поверхности на формирование высокодисперсных микрокристаллитов, определение параметров реологии и особенности влияния условий пептизации на границы устойчивого состояния гидрозолей). (Усовершенствование существующих и разработка новых методов синтеза устойчивых гидрозолей и влияние роли органических восстановителей на карбидизацию оксидных дисперсных состояний в коллоидных растворах).

Заключение

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 «Коллоидно-химические основы создания перспективных каталитических систем на основе $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$ и $\text{Mo}_2\text{C-W}_2\text{C}$ » имеет целостный характер, по актуальности, научной новизне и практической значимости основных положений и выводов, практической полезности достигнутых результатов **полностью отвечает** 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.

Работа **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.

Федеральное бюджетное учреждение науки Институт нефтехимического синтеза им. А. В. Топчиева РАН

Заведующий лабораторией Каталитических нанотехнологий, доктор химических наук, специальность 02.00.13 Нефтехимия

Цодиков Марк Вениаминович

Контактный телефон: (915) 385-81-14

Электронная почта: tsodikov@ips.ac.ru



14 марта 2021 г.

Подпись заведующего лабораторией, доктора химических наук, профессора Цодикова Марка Вениаминовича заверяю

Ученый секретарь ИНХС РАН

д.х.н.



Костина Ю. В.