ОТЗЫВ

официального оппонента **д.х.н., профессора Остроушко Александра Александровича** на диссертацию **Баженовой Марии Дмитриевны** «Коллоидно-химические основы золь-гель синтеза мембранных катализаторов с различной архитектурой на основе Mo_2C» предоставленную на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности: 1.4.10 Коллоидная химия.

Актуальность темы диссертационной работы. Представленная диссертация посвящена синтезу мембранных катализаторов (МК) с использованием золь-гель метода. Золь-гель технология - многостадийный процесс, позволяющий регулировать пористую структуру материала на каждой стадии, что дает возможность подбора условий синтеза для реализации широкого спектра задач. Это особенно актуально для мембранных катализаторов, поскольку именно их пористая структура ответственна за транспорт реагентов в тех или иных условиях протекания химических реакций. Возможность возникновения в пористой структуре активированного массопереноса за счет явления теплового скольжения создает интересные перспективы развития мембранно-каталитических процессов, позволяя увеличить эффективность использования поверхности катализатора. Одним из перспективных материалов, проявляющих каталитическую активность в высокотемпературных реакциях углеводородов, является карбид молибдена, поскольку его электронное строение схоже с платиной – известным эффективным, но дорогостоящим катализатором данных процессов.

В связи с этим, тематика диссертационной работы Баженовой М.Д., направленная на разработку коллоидно-химических основ синтеза мембранных катализаторов на основе Mo_2C, является весьма важной и актуальной.

Научная новизна диссертации заключается в следующем:

- впервые проведено сопоставление условий термического разложения ксерогелей молибденовых синей (МС) в различных средах с характеристиками пористой структуры и фазовым составом образующихся карбидов молибдена;

- впервые разработан способ получения массивного слоя катализатора Mo_2C на пористой подложке из α-Al_2O_3 с использованием химической модификации исходной подложки раствором полиэтиленгликоля (ПЭГ);

- впервые установлено влияние соотношения $[H^+]$:[Al] при синтезе золя бемита на характеристики слоя γ-Al_2O_3, полученного нанесением данного золя (толщину и морфологию);

- впервые проведены кинетические исследования протекания реакции углекислотной конверсии метана с использованием мембранных катализаторов состава Mo_2C/γ-Al_2O_3/α-Al_2O_3 и $Mo_2C/Ce_{0,5}Zr_{0,5}O_2/\gamma$-$Al_2O_3/\alpha$-$Al_2O_3$, определены константы скорости процесса на мембранных катализаторах с различной архитектурой.

Теоретическая и практическая значимость. Предложен метод расчета толщины слоев, полученных нанесением золей бемита с различными концентрационно-вязкостными характеристиками, с учетом капиллярной фильтрации и наличием пленочного покрытия, что реализуется совместно при однократном нанесении путем погружения/извлечения пористых цилиндрических подложек. Данный метод позволяет вычислять требуемые параметры нанесения (скорость погружения/извлечения, время выдержки) золя бемита для получения слоя заданной толщины. Разработаны 3 способа получения карбидов молибдена, поддающиеся масштабированию и основанные на термическом разложении ксерогелей МС, которые позволяют получать карбиды с различным фазовым составом: β-Mo_2C, α-Mo_2C, α-Mo_2C/η-Mo_2C/C, разными характеристиками пористой структуры ($S_{уд}$ - от 1,5 до 175,0 $м^2/г$ и объемом мезопор до 0,03 $см^3/г$). Получены образцы МК на основе Mo_2C, позволяющие увеличить удельную каталитическую активность катализатора в 115 раз по сравнению с порошкообразным Mo_2C.

Основное содержание работы

Диссертационная работа изложена на 153 страницах машинописного текста и включает в себя введение, 7 глав, заключение, список литературы из 211 источников. Работа содержит 25 таблиц и 104 рисунка.

Во **введении** обоснована актуальность работы, сформулированы цели исследования, изложены научная новизна, теоретическая и практическая значимость, сведения об апробации результатов работы, а также оценен личный вклад соискателя.

В первой главе проведен анализ литературы по тематике работы, включающей: способы синтеза карбида молибдена; материалы, используемые в качестве носителей карбида молибдена в условиях высокотемпературных превращений углеводородов; классификацию мембранных реакторов и условия для возникновения активированного массопереноса в пористой структуре мембранного катализатора; особенности золь-гель метода для получения нанесенных функциональных слоев на различных подложках

методом dip-coating; свойства золей, используемых в работе – молибденовых синей и бемита. Литературный обзор достаточно информативен и соответствует тематике диссертационной работы.

Во второй главе перечислены и охарактеризованы объекты исследований, описываются методики проведения экспериментов. Экспериментальная часть выполнена с использованием современных методов исследования дисперсных систем, среди них: просвечивающая электронная микроскопия, фотон-корреляционная спектроскопия, рентгенофазовый анализ, низкотемпературная адсорбция азота для определения пористых характеристик и т.д.

В третьей главе приводится обоснование получения мембранных катализаторов с различной архитектурой для использования в реакции углекислотной конверсии метана. Приводятся соответствующие расчеты, на основе которых делается вывод о требованиях к пористой структуре мембранных катализаторов. Также подробно рассматриваются свойства исходной подложки, и влияние капиллярного давления в порах подложки при погружении ее в золь на варианты распределения каталитической фазы по ее сечению. Обосновывается выбор подходящих для нанесения золь-прекурсоров – золей молибденовых синей, золей бемита и $Ce_{0,5}Zr_{0,5}O_2$.

В **четвертой главе** исследуются коллоидно-химические свойства золей молибденовых синей и золей бемита, рассматриваются их реологические свойства. А **в пятой главе** предложен способ модификации поверхности подложки раствором ПЭГ для предотвращения инфильтрации частиц молибденовых синей в подложку и получения слоя из молибденовых синей на внешней поверхности подложки. На основе данных о коллоидно-химических свойствах золей предложен способ расчета толщины слоев из бемита. Обсуждаются различия в формировании слоев при нанесении двух золей бемита с различными концентрационно-вязкостными свойствами. Проанализированы данные по нанесению золей $Ce_{0,5}Zr_{0,5}O_2$ с различной концентрацией на исходную подложку с промежуточным слоем из γ-Al_2O_3.

В **шестой главе** приведены результаты разработки способа получения бездефектных слоев γ-Al_2O_3 из бемита толщиной до 1 мкм, определены характеристики их пористой структуры. Разработаны три способа синтеза Mo_2C путем разложения ксерогелей молибденовых синей в различных средах. Установлено, что карбид молибдена, полученный по каждому из трех способов, отличается фазовым составом и характеристиками пористости.

В **седьмой главе** приводятся характеристики пяти мембранных катализаторов, отличающихся по взаимному расположению фаз и пористой структуре, которые были получены на основе экспериментов, описанных в предыдущих главах. С каждым из пяти мембранных катализаторов проведены кинетические эксперименты в реакции углекислотной конверсии метана, в результате чего автор определил кинетические константы промежуточных реакций и сопоставил их с характеристиками пористости. В качестве такой характеристики, позволяющей прогнозировать активированный массоперенос, автором выбран объем пор определенного диапазона диаметров, что обосновано в **третьей главе.** Отмечается корреляция повышения каталитической активности мембранных катализаторов с увеличением объема пор, по размеру соответствующих возникновению активированного массопереноса. В сравнении с порошкообразным катализатором у образцов мембранных катализаторов наблюдается увеличение удельной каталитической активности более чем в 115 раз.

В **заключении** к работе представлены выводы, корректно отражающие ключевые результаты, и обозначены перспективы дальнейших разработок.

Автореферат и публикации отражают основное содержание диссертационного исследования. Полученные в ходе выполнения диссертации результаты опубликованы в 5 статьях, апробированы на всероссийских и международных конференциях (16 тезисов докладов).

По работе возникли лишь некоторые вопросы и замечания (что бывает в принципе нечасто):

1. В тексте диссертации не указывается, сохраняет ли золь молибденовой сини агрегативную устойчивость после взаимодействия с подложкой, модифицированной раствором ПЭГ, и можно ли использовать его повторно для нанесения.
2. В таблице 7.5 на странице 130 указано, что удельная поверхность почти всех мембранных катализаторов снижается после протекания реакции, но не указано, в чем может заключаться причина таких изменений.

Указанные замечания не снижают ценности полученных результатов и не влияют на общую положительную оценку работы.

Актуальность, научная новизна, практическая и теоретическая значимость, а также полученные результаты не вызывают сомнений. Работа имеет четкую структуру и отличается логичным и доступным изложением материала.

Диссертация Баженовой Марии Дмитриевны соответствует паспорту специальности 1.4.10 Коллоидная химия по следующим пунктам: п. 2. Адгезия, смачивание и растекание. Теории, методы исследования, практическое использование, п. 6. Диспергирование и конденсация как методы получения дисперсных систем (золи, суспензии, порошки, пористые тела, эмульсии, пены, пленки), п. 8. Теории и модели строения двойных электрических слоев (ДЭС), определение параметров ДЭС, п. 9. Электрокинетические явления в дисперсных системах и их применение. Проблемы расчета электрокинетического потенциала, п. 16. Теория структурообразования в дисперсных системах, управление контактными взаимодействиями в синтезе композиционных материалов, методы исследования структурированных систем (определение реологических свойств), п. 20 Роль коллоидно-химических свойств дисперсных систем в практике их применения, п. 21. Поверхностные силы в явлениях переноса. Мембранные методы разделения.

Диссертационная работа «Коллоидно-химические основы золь-гель синтеза мембранных катализаторов с различной архитектурой на основе Mo_2C» отвечает требованиям положения о порядке присуждения ученых степеней в Федеральном государственном бюджетном образовательном учреждении высшего образования «Российский химико-технологический университет имени Д. И. Менделеева» утвержденного приказом и.о. ректора РХТУ им. Д.И. Менделеева от 14.09.2023 № 103 ОД (с последующими изменениями и дополнениями). А ее автор, Баженова Мария Дмитриевна, заслуживает присуждения степени кандидата химических наук по специальности 1.4.10 Коллоидная химия.

Официальный оппонент:

Руководитель отдела химического материаловедения ФГАОУ ВО «УрФУ имени первого Президента России Б.Н. Ельцина», доктор химических наук по специальности 02.00.04 (1.4.4) - Физическая химия, профессор Остроушко А.А.

02.09.2026

Адрес организации
620062, Екатеринбург, ул. Мира, 19
Тел.+7-(343)251-79-27,
e-mail: alexander.ostroushko@urfu.ru

Подпись Остроушко А.А. удостоверяю

Главный специалист
Ученого совета УрФУ
Кудряшова Н.Н.