

## ОТЗЫВ

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

Одним из наиболее широко используемых в современных технологиях методов получения наноструктурированных дисперсных систем различного химического состава является золь-гель метод, обладающий значительными преимуществами, по сравнению с традиционными технологиями. В последнее время к наиболее успешно развивающимся направлениям использования золь-гель синтеза относится и получение эффективных композиционных каталитических систем – нанесенных порошковых и мембранных катализаторов. Важным для практики, в том числе для обеспечения импортозамещения, является расширение круга используемых каталитически активных соединений. Необходимо отметить, что создание высокотехнологичных моно- и композитных наноструктурированных материалов золь-гель методами невозможно без получения устойчивых концентрированных золей. Поэтому тема диссертации Н.Н. Гавриловой, посвященной разработке методов получения агрегативно устойчивых концентрированных нанозолей смешанных оксидов циркония и церия, молибденовых и молибден-вольфрамовых синей, а также разработке коллоидно-химических основ направленного золь-гель синтеза различных классов каталитических систем на их основе является, несомненно, актуальной.

**Научная новизна** диссертационной работы Н.Н. Гавриловой определяется как выбором объектов исследования, так и достигнутыми результатами. Автором получен и обобщен огромный экспериментальный материал, касающийся синтеза и всестороннего исследования (спектрофотометрический анализ, фотон-корреляционная спектроскопия, ик-спектроскопия, рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия, спектроскопия комбинационного рассеяния света, электронографический анализ, рентгенографический анализ, просвечивающая и сканирующая электронная микроскопия, энергодисперсионный рентгеновский микроанализ, термогравиметрический анализ, спектрофотометрия, микроэлектрофорез, вискозиметрия, низкотемпературные адсорбционные измерения, газовая хроматография) нанозолей смешанных оксидов  $\text{Ce}_x\text{Zr}_{1-x}\text{O}_2$ , гидрозолей молибденовых и молибден-вольфрамовых синей в широком диапазоне составов,

полученных с использованием различных органических восстановителей, а также порошковообразных и мембранных каталитических материалов, полученных с использованием синтезированных устойчивых нанозолей.

Автором разработаны новые способы синтеза (путем пептизации осадков, полученных при гидролизе неорганических солей соответствующих металлов) концентрированных агрегативно устойчивых гидрозолей содержащих частицы твердых растворов  $\text{Ce}_x\text{Zr}_{1-x}\text{O}_2$  с заданным соотношением компонентов, размерами и степенью кристалличности частиц. Также определены условия синтеза устойчивых гидрозолей молибденовых синей с использованием гептамолибдата аммония в присутствии органических восстановителей (глюкоза, гидрохинон, аскорбиновой кислота), что позволило найти оптимальные мольные соотношения реагентов для формирования молибденоксидных частиц (клusterов) торообразной формы с размерами не более 5 нм. Впервые разработан метод синтеза наноразмерных частиц молибден-вольфрамовых синей в широком диапазоне составов ( $95 \geq [\text{Mo}]/[\text{W}] \geq 50$ ) с использованием гептамолибдата аммония, паравольфрамата аммония и аскорбиновой кислоты в качестве восстановителя. Для всех полученных нанозолей определены рентгеноструктурные параметры, морфология и состав дисперсных частиц, плотности частиц в гидрозолях в зависимости от варирования условий синтеза. Проанализированы реологические характеристики дисперсий в зависимости от концентрации дисперсной фазы и состава дисперсионной среды и показано, что для золей  $\text{Ce}_x\text{Zr}_{1-x}\text{O}_2$ , в отличие от золей синей различного состава, необходимо учитывать влияние электровязкостного эффекта на динамическую вязкость. Большой интерес представляют также результаты исследования возможности самопроизвольной пептизации ксерогелей, образующихся в процессе сушки синтезированных золей различного химического состава при различных температурах. Проведение комплексного исследования электрохимических характеристик частиц золей, а также агрегативной устойчивости дисперсий в зависимости от состава жидкой фазы позволило автору определить условия существования устойчивых концентрированных золей и установить основные факторы устойчивости в исследованных системах, одним из которых является структурный фактор, связанный с наличием достаточно протяженных гидратных слоев на поверхности частиц.

Отработанные методы синтеза устойчивых нанозолей и ксерогелей с заданными параметрами, а также массив экспериментальных данных об их характеристиках послужили базой для разработки коллоидно-химических основ синтеза различных типов каталитических материалов на основе  $\text{Ce}_x\text{Zr}_{1-x}\text{O}_2$  и молибден-вольфрамовых синей.

Установлены закономерности формирования твердых растворов оксидов циркония и церия, а также процесса синтеза карбидов молибдена и бинарных карбидов молибдена и вольфрама при термическом разложении соответствующих ксерогелей, проведен исчерпывающий анализ зависимости фазового состава, кристаллографических модификаций и морфологии пористой структуры получаемых материалов от состава и размера частиц ксерогеля и температуры прокаливания. Проведенные исследования позволили отработать методики получения порошкообразных катализаторов состава  $Ce_xZr_{1-x}O_2$  и нанесенных катализаторов, получаемых методом пропитки пористой подложки: твердый раствор оксидов церия и циркония на микропористой подложке из оксида алюминия, многокомпонентный катализатор  $CuO/Ce_xZr_{1-x}O_2/Al_2O_3$ , а также карбид молибдена на пористом носителе из прокаленного при 900 °C ксерогеля  $Ce_xZr_{1-x}O_2$ . Установлены коллоидно-химические закономерности получения композиционных мембранных катализаторов с различной морфологией каталитического слоя карбида молибдена, нанесенного на трубчатые керамические микропористые подложки из корунда или нескольких слоев оксидов алюминия различных кристаллографических модификаций.

Сравнение каталитических свойств материалов на основе  $Ce_xZr_{1-x}O_2$ , используемых при окислении CO, показало, что наиболее эффективным является полученный золь-гель методом многокомпонентный катализатор  $CuO/Ce_xZr_{1-x}O_2/Al_2O_3$ , сопоставимый по своим характеристикам с каталитической активностью катализаторов на основе металлов платиновой группы. Впервые исследованы и сопоставлены характеристики различных типов синтезированных катализаторов, используемых при углекислотной конверсии метана. Установлено, что нанесение карбида молибдена на твердые растворы оксидов церия и циркония кубической модификации позволяет существенно увеличить стабильность каталитического материала. Показано также, что наиболее эффективной каталитической системой среди катализаторов на основе карбида молибдена являются мембранные катализаторы, удельная каталитическая активность которых практически на порядок выше, чем для порошкообразных и нанесенных катализаторов. Анализ активности мембранных катализаторов с различной морфологией позволил установить, что интенсификация углекислотной конверсии метана при использовании мембранных пористых катализаторов, не обладающих селективными свойствами, достигается при обеспечении Кнудсеновского режима транспорта реагентов в порах размером не более 30 нм.

**Теоретическая значимость** исследования обоснована тем, что расширены фундаментальные представления о принципах управления структурой и составом бинарных оксидных систем с узким распределением частиц по размерам, доказаны применимость и высокая эффективность разработанных коллоидно-химических основ золь-гель метода формирования различных типов нанесенных катализаторов (порошковообразные и мембранные) на основе  $\text{Ce}_x\text{Zr}_{1-x}\text{O}_2$  и  $\text{Mo}_2\text{C}-\text{W}_2\text{C}$ .

Несомненной является и **практическая значимость** работы Н.Н. Гавриловой. В диссертации разработаны способы синтеза концентрированных агрегативно устойчивых гидрозолей  $\text{Ce}_x\text{Zr}_{1-x}\text{O}_2$ , молибденовых и молибден-вольфрамовых синей. Полученный комплекс данных является научной основой для проведения направленного синтеза каталитических композитных материалов, необходимых для решения конкретных технологических задач. Так автором не только установлены закономерности формирования фазового состава и пористой структуры катализаторов на основе  $\text{Ce}_x\text{Zr}_{1-x}\text{O}_2$ ,  $\text{Mo}_2\text{C}$  и  $\text{Mo}_2\text{C}-\text{W}_2\text{C}$ , но и доказана их высокая каталитическая активность в реакциях окисления СО и углекислотной конверсии метана.

**Достоверность** полученных в работе Н.Н. Гавриловой результатов подтверждается использованием современного научного оборудования и применением широкого спектра современных методов исследования структуры, химического состава и коллоидно-химических характеристик как синтезированных нанодисперсных систем различной химической природы, так и полученных на их основе каталитических материалов. Достоверность полученных экспериментальных данных определяется также взаимной согласованностью результатов, полученных независимыми методами. Полученные данные находятся в согласии с опубликованными результатами теоретических и экспериментальных исследований аналогичных систем и наноструктурированных материалов, выполненных отечественными и зарубежными научными группами.

По работе можно сделать 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  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  при концентрациях  $\leq 0.3$  ммоль/л) необходимо также учитывать поляризацию

двойного электрического слоя. К сожалению, автор не приводит ни величин электрокинетических радиусов частиц ( $\kappa r$ ) 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  $\ln \zeta$  линейно зависел от  $\sqrt{I}$ , потенциал  $\phi_\delta$  (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 pH, зависят от и от концентрации индифферентного электролита. Для оксидных систем индифферентный электролит – это тот, концентрация которого не влияет на положение изоэлектрической точки (ИЭТ), причем pH<sub>иэт</sub> должно совпадать с pH точки нулевого заряда. Кроме того, необходимо также, чтобы положение границы скольжения не зависело от концентрации электролита, что далеко не всегда соблюдается.
3. На рис. 2.47б и 2.50б, 3.53б приведены зависимости  $\ln \zeta$  от корня из ионной силы I. Неясно, зачем было рассчитывать ионную силу в моль/m<sup>3</sup> – 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<sub>3</sub>, видимо, порядка 0.01 моль/l, а максимальная концентрация раствора Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> – 0.0003 моль/l. То, что двухзарядный анион SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, будет более специфичным по отношению к положительно заряженной поверхности, чем ион NO<sub>3</sub><sup>-</sup>, конечно, сомнений не вызывает. Кроме того, при

обсуждении зависимостей электрохимического потенциала от концентрации электролита во всех случаях необходимо указывать величины pH.

5. Однакова ли была реальная концентрация электролита в водных дисперсиях молибденовых синей и различался ли размер частиц, которому относили измеренные величины электрофоретической подвижности, при разных концентрациях дисперской 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 дисперской 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 электрохимического 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 электрохимический 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.

Диссертация Н.Н. Гавrilовой, состоящая из введения, пяти глав (Золь-гель

технология, Синтез и свойства гидрозолей  $\text{Ce}_x\text{Zr}_{1-x}\text{O}_2$ , Синтез и свойства гидрозолей молибденовых и молибден-вольфрамовых синей, Разработка коллоидно-химических основ получения катализаторов на основе  $\text{Ce}_x\text{Zr}_{1-x}\text{O}_2$  и  $\text{Mo}_2\text{C}-\text{W}_2\text{C}$ , Каталитические свойства нанесенных и мембранных катализаторов на основе  $\text{Ce}_x\text{Zr}_{1-x}\text{O}_2$ ,  $\text{Mo}_2\text{C}$  и  $\text{Mo}_2\text{C}-\text{W}_2\text{C}$ ), основных выводов и списка литературы, хорошо написана и удачно проиллюстрирована, содержащийся в главах диссертации анализ литературных источников – 442 ссылки – достаточно полно отражает современное состояние исследований в областях, относящихся к тематике диссертации.

Работа прошла всестороннюю **апробацию**, полученные Н.Н. Гавrilовой результаты были широко представлены на всероссийских и международных конференциях. **Основные результаты, работы** отражены в 105 публикациях, из которых 24 – статьи в рецензируемых международных и отечественных изданиях, 80 – тезисы докладов на конференциях, 1 – патент на полезную модель Республики Беларусь. Автореферат и опубликованные работы полностью отражают содержание диссертации Н.Н. Гавриловой.

**Личный вклад автора** состоял в формулировании цели и задач работы, планировании и проведении преобладающей части экспериментальных исследований, анализе, интерпретировании и обобщении полученных данных, подготовке к представлению их на конференциях и к публикации в научной литературе.

Содержание диссертации **соответствует паспорту специальности** 02.00.11 – коллоидная химия, поскольку в ней рассматриваются вопросы получения и исследования структуры и свойств высокодисперсных систем (области исследования пп. 1,4,8), а также методы получения нанокомпозитов с заданными свойствами (п.6).

Диссертация Гавриловой Наталы Николаевны на тему: «Коллоидно-химические основы создания перспективных катализитических систем на основе  $\text{CeO}_2-\text{ZrO}_2$  и  $\text{Mo}_2\text{C}-\text{W}_2\text{C}$ » является научно-квалификационной работой в области синтеза новых наноструктурированных катализитических 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.

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.

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.

Официальный оппонент:

Доктор химических наук (научная  
специальность 02.00.11 –  
Коллоидная химия),  
старший научный сотрудник,  
профессор кафедры коллоидной химии  
Института химии СПбГУ

Е

Л.Э. Ермакова

«10» марта 2021 г.

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Санкт-Петербургский государственный университет»

Почтовый адрес: 198504, Санкт-Петербург, Петергоф, Университетский проспект, дом 26.  
Институт химии СПбГУ

Контактный телефон: (812) 428-67-39

Электронная почта: l.ermakova@spbu.ru

ДОКУМЕНТ  
ПОДГОТОВЛЕН  
ПО ЛИЧНОЙ  
ИНИЦИАТИВЕ

Текст документа размещен  
в открытом доступе  
на сайте СПбГУ по адресу  
<http://spbu.ru/science/expert.html>

