

ОТЗЫВ

официального оппонента на диссертационную работу и автореферат Гавриловой Натальи Николаевны «Коллоидно-химические основы создания перспективных катализитических систем на основе CeO₂-ZrO₂ и Mo₂C-W₂C», представленную на соискание ученой степени доктора химических наук по специальности 02.00.11 – коллоидная химия

Современную индустрию нельзя представить себе без использования катализаторов, широко используемых в различных отраслях: нефте- и газоперерабатывающей, энергетике, включая использование так называемых альтернативных источников энергии, металлургии, сенсорной технике, защите окружающей среды и т.д. В настоящее время продолжается активный поиск новых катализитических систем, совершенствование уже известных, разработка наиболее рациональных и эффективных технологических приемов получения катализитических материалов. Среди различных методов синтеза катализаторов привлекают внимание исследователей и технологов методы, объединяемые понятием мягкой химии, т.к. помимо прочего они обеспечивают реализацию одного из важнейших параметров катализитических материалов – получение устойчивых наноразмерных систем с высокоразвитой поверхностью. Автором диссертационной работы высоко оценен в этом плане золь-гель метод, возможности которого, несмотря на многие годы практического применения, до конца не исчерпаны. Гаврилова Н.Н. использовала золь-гель метод для синтезаnanoструктурированных систем и получение нанесенных и мембранных катализаторов на основе оксидов церия и циркония, а также карбидов димолибдена и вольфрама. Такие системы представляются перспективными и интересными **практически**, в частности, для реализации важного технологического процесса углекислотной конверсии метана. В этом плане следует признать проведенный автором комплекс исследований **актуальным**. Несомненно то, что подобные разработки требуют высокой квалификации исследователя, т.к. каждый этап получения материалов золь-гель методом и исследования физико-химических

свойств связан с решением ряда достаточно сложных фундаментальных и практических задач. В ходе поиска путей целенаправленного воздействия на коллоидные прекурсоры был получен ряд результатов, обеспечивших при их обобщении **научную новизну** исследований, главным образом в именно области коллоидной химии, а также смежных направлениях химии. Для реализации исследований автором использован ряд современных взаимодополняющих методов исследования с надежным приборным обеспечением, что дает основания для вывода о **достоверности** полученных данных. Следует отметить, что работа была поддержана в рамках ряда проектов РФФИ, Федеральных целевых программ и пр.

Научная новизна работы состоит в разработке новых способов постадийного синтеза и получении перспективных (в частности, для процессов углекислотной конверсии метана) нанесенных и мембранных катализаторов на основе систем $\text{Ce}_x\text{Zr}_{1-x}\text{O}_2$, $\text{Mo}_2\text{C}-\text{W}_2\text{C}$. Для этой цели впервые синтезированы концентрированные агрегативно устойчивые гидрозоли $\text{Ce}_x\text{Zr}_{1-x}\text{O}_2$, молибденовые и молибден-вольфрамовые сини с узким распределением частиц по размерам, установлены новые закономерности формирования частиц, показана возможность регулирования их основных характеристик. Проведены систематические исследования основных коллоидно-химических свойств гидрозолей бинарных оксидов $\text{Ce}_x\text{Zr}_{1-x}\text{O}_2$ молибденовых и молибден-вольфрамовых синей, к которым относятся состав, морфология, плотность, электрофоретическая подвижность частиц. Впервые установлены 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. Впервые изучены закономерности термического разложения ксерогелей $\text{Ce}_x\text{Zr}_{1-x}\text{O}_2$ различного состава, определены условия образования твердых растворов, особенности формирования пористой структуры в ходе синтеза соответствующих

катализаторов с установлением влияния углеродсодержащего прекурсора на морфологию, фазовый состав и пористую структуру карбидов Mo₂C и Mo₂C–W₂C. Показана высокая катализическая активность полученных композиций на примере реакции окисления CO и углекислотной конверсии метана.

Практическая значимость определяется возможностью реального использования полученных результатов в технологии синтеза изученных в работе и родственных нанесенных и мембранных катализаторов значимых промышленно процессов, таких как углекислотная конверсия метана.

Результаты диссертационных исследований опубликованы в 105 научных трудах, в том числе имеется 24 статьи в рецензируемых ведущих отечественных и зарубежных журналах, входящих в международные реферативные базы данных и системы цитирования, получен 1 патент на полезную модель (Республика Белоруссия). Результаты доложены и обсуждены на ряде научных конференций: автор указывает на имеющиеся 80 тезисов докладов на различных форумах, включая российские и международные.

Диссертационная работа содержит введение, пять основных глав, заключение, список цитируемой литературы, включающий 442 ссылки. Диссертация изложена на 415 страницах, она содержит в качестве иллюстраций 230 рисунков и 43 таблицы.

Первая глава диссертации посвящена рассмотрению современного состояния золь-гель технологий и перспектив их развития в области получения твердофазных катализических систем. Материал в диссертации Гавриловой Н.Н. изложен с использованием логики и последовательности получения и изучения свойств катализических систем: от первых этапов синтеза (получение агрегативно устойчивых гидрозолей Ce_xZr_{1-x}O₂ и определение их основных коллоидно-химических свойств – глава 2, гидрозолей соединений молибдена и вольфрама – глава 3), через рассмотрение вопросов формирования структуры и морфологии катализаторов – глава 4, к изучению их собственно сорбционных и

катализитических характеристик в пятой главе. Заключение подводит итог проведенных исследований с точки зрения полученных физико-химических закономерностей и практических результатов. Представленный автором автореферат достаточно адекватно отражает основное содержание выполненной Гавриловой Н.Н. работы.

По содержанию работы (диссертация и автореферат) возникли следующие вопросы и 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 pH дисперсионной среды объясняет наличие минимальных размеров в среде с низкими значениями pH 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 разнотечения 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 лиганда 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 обычно возникают оксиды молибдена (в т.ч. частично восстановленные). 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, монооксидов 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 катализических 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 катализических систем на основе CeO₂-ZrO₂ и Mo₂C-W₂C» 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 гидрозолей, изучению их коллоидно-химических свойств и сорбционно-кatalитических 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 в соответствии с п.п. 9-11, 13, 14 «Положения о присуждении ученых степеней», утвержденного Постановлением Правительства Российской Федерации №842 от 24.09.2013 в действующей редакции, а ее автор Гаврилова Наталья Николаевна достойна присуждения ученой степени доктора химических наук по специальности 02.00.11 – коллоидная химия.

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 Федерального государственного автономного образовательного учреждения высшего образования «Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина»

Доктор химических наук (02.00.04 - физическая химия), профессор

620002, Екатеринбург, ул. Мира, 19

Тел.+7-(343) 251-79-27

e-mail: alexander.ostroushko@urfu.ru

18 марта 2021 г.

