МОСКОВСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ имени М.В.ЛОМОНОСОВА (МГУ)

Ленинские горы, Москва,
ГСП-1, 119991
Телефон: 8-495-939-10-00
Факс: 8-495-939-01-26

03.09.2026 № 392-26/01-03

На №_____

«Утверждаю»

Проректор Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Московский государственный университет имени М.В.Ломоносова»

_____ А.А.Федянин

«___»_____2026г.

Отзыв

ведущей организации ФГБОУ ВО «Московский государственный университет имени М.В.Ломоносова» на диссертационную работу Баженовой Марии Дмитриевны на тему «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. Мембранный катализ является перспективным научным направлением; совмещение функций катализатора и мембраны позволяет добиваться ряда преимуществ при протекании различных каталитических реакций (дегидрирование углеводородов, синтез Фишера–Тропша, конверсия углеводородов в синтез-газ и др.). Сопряжение диффузионных процессов в пористой структуре с каталитической реакцией способствует существенной их интенсификации; особенно актуальным это является для высокотемпературных каталитических реакций, сопровождающихся значительным диффузионным торможением. В настоящее время создание мембранно-каталитических реакторов рассматривается как одно из перспективных направлений развития технологии каталитических процессов и энергетики будущего. Для его реализации требуется решение как инженерно-технических задач, так и разработка научных основ формирования мембранных катализаторов для их целенаправленного применения. Диссертационная работа Баженовой М. Д. посвящена разработке коллоидно-химических основ синтеза мембранных катализаторов с различной архитектурой на основе карбида молибдена и применению их в реакции углекислотной конверсии метана. Карбид молибдена Mo_2C рассматривается как эффективный катализатор, благодаря сходству электронного строения с палладием. Карбид молибдена может быть получен исключительно синтетическим путем, и способы его получения, особенно с использованием золь-гель технологии, открывают перспективы для целенаправленного формирования пористой структуры и архитектуры мембранных

катализаторов. Таким образом, диссертационная работа Баженовой М. Д. является несомненно актуальной, а также обладает всеми признаками новизны и теоретической и практической значимости.

Научная новизна заключается во впервые проведенном сопоставлении условий термического разложения ксерогелей молибденовых синей в различных средах с пористыми характеристиками 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 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 УКМ с использованием МК 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 на мембранных катализаторах с различной архитектурой.

Теоретическая и практическая значимость включает метод расчета толщины слоев, полученных нанесением золей бемита с различными концентрационно-вязкостными характеристиками с учетом капиллярной фильтрации и пленочного покрытия, протекающих совместно при однократном нанесении погружением/извлечением 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 молибденовых синей, 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.

Структура диссертации Баженовой М. Д. представлена введением, литературным обзором, описанием используемых в работе материалов и методов исследования, результатов и их обсуждения, завершается выводами. Диссертационная работа изложена на 153 страницах машинописного текста и включает в себя **введение**, **7 глав**, **заключение**, **список литературы** из 211 источников, содержит 25 таблиц и 104 рисунка.

Во **введении** определены цели и задачи исследования, изложены новизна, практическая и теоретическая значимость, оценен личный вклад соискателя, приведены сведения об апробации результатов работы.

В **Главе 1** приводятся и анализируются литературные данные о каталитических свойствах карбида молибдена, о мембранных реакторах и функциях мембранных катализаторов. Рассматриваются условия возникновения явления теплового скольжения при протекании реакций, обладающих тепловым эффектом, в мембранном реакторе-контакторе. Обсуждается влияние пористой структуры мембранного катализатора на интенсивность протекания реакции при возникновении активированного массопереноса за счет теплового скольжения. Большое внимание в *литературном обзоре* уделяется технологии получения слоев на подложках различной природы методом погружения. Рассматривается влияние капиллярного давления в порах подложки на формирование слоя. Затем автор переходит к обзору свойств золей-прекурсоров бемита и молибденовых синей. Также в диссертационной работе используются золи смешанных оксидов $Ce_{0,5}Zr_{0,5}O_2$, но в литературном обзоре о них даются очень скудные сведения. Несмотря на это, литературный обзор выглядит целостным и сфокусированным и соответствует выбранному автором исследованию.

В **Главе 2** приводятся характеристики используемых веществ, вся необходимая информация об используемых способах синтеза золей бемита и молибденовых синей, а также о применяемых методах исследований.

Классический раздел «Результаты и их обсуждение» в диссертации представлен пятью главами. В **Главе 3** изложена основная идея получения мембранных катализаторов с различной архитектурой. С помощью расчетов, с учетом числа Кнудсена, обосновываются требования к пористым характеристикам мембранных катализаторов, позволяющие прогнозировать возникновение теплового скольжения. Также обосновывается выбор используемых в работе золей-прекурсоров бемита и смешанных оксидов $Ce_{0,5}Zr_{0,5}O_2$ для формирования мезопористой структуры дополнительного слоя-носителя. **Глава 4** посвящена определению коллоидно-химических свойств золей бемита и молибденовых синей. Автор проводит сравнение золей бемита, полученных при различном соотношении $[H^+]$:[Al], анализируя распределение частиц по размерам, ζ-потенциал частиц, а также их реологические свойства. Приводится подробное описание синтеза золей молибденовых синей и определение оптимального количества восстановителя-глюкозы в ходе синтеза на основе спектрофотометрического анализа. Проводятся исследования для определения характеристик частиц дисперсной фазы по форме, размеру, а также их электроповерхностные и реологические свойства. Приводимые автором исследования в полной мере характеризуют исследуемые дисперсные системы. В **главе 5** достаточно подробно рассматриваются закономерности формирования слоев из золей бемита. Автором также предложена методика расчета толщины слоев из золя бемита на пористой подложке из α-Al_2O_3, что позволяет целенаправленно получать слой заданной толщины. Рассмотрены возможности получения мембранных катализаторов с различным распределением катализатора по носителю. Для предотвращения инфильтрации частиц золей молибденовых синей вглубь подложки и получения слоя массивного катализатора разработан способ модификации поверхности пористой подложки полимером ПЭГ. В **Главе 6** изложены результаты исследования влияния способов и условий термообработки на морфологию, пористые характеристики и фазовый состав нанесенных материалов. Описываются три способа термического разложения ксерогелей молибденовых синей, позволяющие получать Mo_2C, отличающиеся по фазовому составу и пористым характеристикам. В результате проведенных исследований автором были получены пять мембранных катализаторов с различной архитектурой, характеристики которых, а также каталитические испытания с их использованием, приведены в **Главе 7.** Данная глава является завершающей и результаты полученные в ней, а именно сравнение кинетических параметров реакции на мембранных катализаторах с их пористыми характеристиками указывают на корректность теоретического обоснования приведенного в **Главе 3**. Заключение диссертации содержит выводы и перспективы развития дальнейших исследований в данной тематике.

К основным достигнутым результатам диссертационного исследования, отражающим как практическую, так и теоретическую значимость работы, можно отнести массив данных, характеризующих коллоидно-химические и реологические свойства золей бемита и молибденовых синей, позволяющий осуществлять синтез МК различной архитектуры. Разработан способ получения бездефектного подслоя из γ-Al_2O_3 с развитой мезопористой структурой на внешней поверхности пористой подложки из α-Al_2O_3 методом погружения в золи бемита без введения пластификаторов и регуляторов вязкости. Предложен метод расчета толщины слоев из γ-Al_2O_3, полученных нанесением золей бемита, что позволяет перейти к получению мезопористых покрытий на основе бемита с заданной толщиной. Установлено, что для расчета необходимо учитывать как режим «капиллярной

фильтрации», так и режим «пленочного покрытия». Получен комплекс данных об образовании карбидов молибдена из ксерогелей МС с использованием различных способов. Установлено влияние условий синтеза на фазовый состав и пористые характеристики продуктов. Синтезированы мембранные катализаторы, превышающие удельную каталитическую активность порошкообразных катализаторов на основе Mo_2C в 115 раз.

Перспективы дальнейшей разработки темы состоят в получении мембранных катализаторов на основе Mo_2C с использованием допирующих добавок, позволяющих улучшить их кинетические характеристики. Это требует проведения исследований в области синтеза и коллоидно-химических свойств золей-прекурсоров с новым составом, включающим допирующие добавки, а также разработку способов синтеза катализаторов из этих золей с последующими каталитическими экспериментами.

Материалы диссертации, несомненно, представляют интерес для исследователей, работающих в области гетерогенного катализа, мембранного катализа, в области золь-гель технологий, а также переработки легких углеводородов. Результаты данной работы могут быть использованы для дальнейшей разработки каталитических процессов с использованием мембранно-каталитических реакторов.

По диссертации можно сделать **следующие замечания:**

1. Метод динамического светорассеяния, используемый для определения распределения частиц золя бемита по размерам, может давать большую погрешность, поскольку частицы весьма крупные и анизометричные. Кроме того, представление экспериментальных данных (например, на рис. 4.1) распределением интенсивности рассеяния по размерам неудачно, так как оно не отражает ни мольной, ни массовой доли фракций наночастиц. Более удачным представляется использование весового или числового распределения частиц по размерам.
2. Представляется не вполне удачным описание условий синтеза золей в терминах $[H^+]$:[Al] и $[H^+]$:[Mo]. Величины концентраций в квадратных скобках рекомендовано для выражения равновесной концентрации компонента в системе, что в данном случае, очевидно, не так. Кроме того, такая терминология вносит путаницу при одновременном обсуждении влияния условий синтеза и условий характеризации полученных золей.
3. Несмотря на то, что в смысле применения золей для приготовления покрытий и катализаторов использование синтезированных золей непосредственно после упаривания логично и оправданно, коллоидно-химическую характеризацию полученных наночастиц правильнее было бы проводить для очищенных образцов золей (например, можно было бы использовать центрифугирование-редиспергирование или диализ для удаления примесей и обеспечения известного и воспроизводимого состава дисперсионной среды.
4. Следовало более подробно обсудить различия реологического поведения золей Б1 и Б2 (рис. 4.8 и соответствующий текст на с. 72). Кроме указания на то, что обнаруженное поведение согласуется с литературными данными (какими именно? приведена только ссылка, а не описание соответствующих данных) следовало бы привести собственно объяснение наблюдаемого эффекта.
5. Вызывает сомнение корректность интерпретации неньютоновского поведения золей МС в области малых напряжений сдвига (рис. 4.15, 4.16). При весьма малой концентрации (1% золя по массе соответствует еще более низкой объемной доле) существование реальной связнодисперсной структуры с кажущимся пределом текучести около 0.5 Па представляется если не маловероятным, то по крайней мере требующим дополнительного обсуждения со ссылкой на литературу. Не исключено,

что обнаруженное в области малых напряжений сдвига поведение дисперсий полностью или в значительной мере связано с инерционными эффектами измерительной системы.

6. Недостаточно подробно изложен фрагмент работы, касающийся модификации полимерами для обеспечения требуемого распределения частиц по подложке при нанесении (с. 83 и далее). Во-первых, в экспериментальной части отсутствует описание соответствующего эксперимента, и не вполне понятно, каким именно образом осуществляли модификацию (было ли полимерное покрытие нанесено на подложку или полимер был введен в состав золя; каким образом контролировали и удаляли избыток полимера; какие концентрации полимера использовали и т.п.). Во-вторых, помимо указания ссылки [129] следовало бы обсудить, какие именно *химические* (термин автора) взаимодействия возможны с участием полимеров в описываемых системах и как природа и интенсивность этих взаимодействий могут объяснять наблюдаемое изменение характеристик покрытия. Наконец, объяснение результатов тем, что «*слой ПЭГ становится рыхлым и разрушается*» при высоких скоростях извлечения, представляется сомнительным (что, впрочем, не умаляет практического достоинства сделанных наблюдений) и требует дополнительного подтверждения (например, изучением целостности полимерного покрытия при аналогичной обработке в отсутствие золя молибденовой сини).

Отмеченные замечания не влияют на общую положительную оценку диссертационной работы. Исследование, проведенное Баженовой М. Д., актуально по тематике, полностью завершено в рамках поставленных целей и задач и выполнено на высоком научном уровне. Научная и практическая значимость проведенного исследования несомненна и соответствует актуальным тенденциям исследуемой тематики. Представленный экспериментальный материал является достоверным и оригинальным. Подходы к решению научных задач обоснованы, а интерпретация результатов соответствует современным представлениям.

Достоверность и новизна полученных результатов не вызывает сомнений. Выводы работы являются обоснованными и отражают основные результаты проведенных исследований. Экспериментальные и аналитические исследования выполнены с применением современного оборудования, обеспечивающего получение надежных данных.

Таким образом, диссертационная работа Баженовой Марии Дмитриевны является научно-квалификационной работой, в которой содержится решение задачи о разработке коллоидно-химических основ получения мембранных катализаторов на основе Mo_2C, имеющей значение для развития соответствующей отрасли знаний. По актуальности, объему, научной новизне и практической значимости диссертация 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.

По теме диссертации Баженовой М. Д. в соавторстве были опубликованы 2 статьи в журналах, индексируемых Scopus, 3 статьи Crossref, Белом списке и 16 тезисов докладов всероссийских и международных конференций.

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.

Отзыв подготовил _____

(к.ф.-м.н., доц. Карпушкин Евгений Александрович)

Отзыв заслушан и утвержден на заседании кафедры коллоидной химии Химического факультета Московского государственного университета имени М.В.Ломоносова, протокол заседания № 1 от «31» 08 2026 г.

Заведующий кафедрой коллоидной химии Химического факультета МГУ имени М.В.Ломоносова, д.х.н., профессор Сергеев Владимир Глебович _____

Почтовый адрес: 119991, Российская Федерация, Москва, ГСП-1, Ленинские горы, д. 1, стр. 3.

Телефон: 8495 9391031

Электронная почта: sergeyevvg@gmail.com

Секретарь заседания _____ Бокарева Ю.Г. (Ф.И.О.)

И.о. декана Химического факультета МГУ имени М.В.Ломоносова,

д.х.н, профессор РАН _____ С.С. Карлов