

**ОТЗЫВ**  
**официального оппонента**  
**на диссертацию Мячиной Марию Андреевну**  
**«Коллоидно-химические основы получения нанесенных катализаторов на основе**  
**Mo<sub>2</sub>C золь-гель методом»**

Проблема получения высокоэффективных мембранных катализаторов относится к числу важнейших научно-технологических задач, поскольку использование таких материалов открывает возможность более тонкого управления массообменными процессами и позволяет значительно повысить эффективность протекания многих каталитических реакций. Как следствие, диссертационная работа М.А. Мячиной, посвященная разработке способа создания мембранных катализаторов на основе карбида молибдена и выявлению фундаментальных взаимосвязей между условиями формирования таких материалов и их структурно-морфологическими и кинетическими характеристиками, **несомненно, является актуальной.**

При выполнении работы автором был успешно решен ряд задач, связанных с оптимизацией условий коллоидно-химического синтеза агрегативно-устойчивых дисперсий молибденовых синей с требуемыми свойствами, выбором носителя катализатора, изучением закономерностей золь-гель синтеза самого катализатора и определением его каталитической активности. В ходе решения этих задач были **впервые получены результаты**, позволяющие обосновать требования к структуре мембранных катализаторов и выбор режима их эксплуатации в мембранном реакторе для осуществления тех или иных каталитических реакций.

**Научная новизна** диссертационной работы заключается в следующем.

Получены систематические данные об электроповерхностных свойствах частиц молибденовых синей, а также об агрегативной устойчивости их дисперсий в среде с различной ионной силой.

Определены реологические характеристики синтезированных дисперсий и показано, что они являются неньютоновскими структурированными системами, обладающими тиксотропной структурой малой прочности

Продемонстрирована возможность золь-гель синтеза нанесенных мембранных катализаторов на основе карбида молибдена с заданным типом распределения катализатора, массой активного компонента и характеристиками пористой структуры.

На примере реакции углекислотной конверсии метана проанализирована взаимосвязь между типом распределения катализатора и его активностью в условиях

мембранного реактора-контактора. Установлено что наибольшей активностью характеризуется мембранный катализатор с равномерным типом распределения.

По материалам диссертационной работы опубликованы 3 статьи в журналах, входящих в список ВАК, а также ряд статей в научных журналах и сборниках разного уровня. Полученные результаты были также представлены в виде докладов на международных и всероссийских конференциях.

**Достоверность представленных в диссертационной работе результатов обусловлена как их воспроизводимостью, так и использованием при проведении исследований комплекса современных физико-химических методов анализа.**

Автореферат полностью отражает основное содержание диссертации и дает адекватное представление о научной новизне и практической значимости работы.

Таким образом, Мячиной Марией Андреевной проведено интересное и обстоятельное исследование, направленное на разработку нового способа создания эффективного катализатора на основе карбида молибдена. При этом следует отметить грамотную постановку задач исследования и глубокий анализ полученных экспериментальных данных. **Основные положения и выводы диссертационной работы обоснованы и не вызывают сомнений.**

Полученные в работе результаты являются существенным вкладом в развитие методологии создания новых функциональных материалов с регулируемой структурой и свойствами.

Несмотря на высокий уровень диссертационной работы по ее тексту имеется несколько **вопросов и замечаний.**

1. Очевидно, что «трансформация» молибденооксидных кластеров в карбид молибдена является одним из важных этапов работы. Поэтому несколько удивляет тот факт, что ни в Литературном обзоре, ни при обсуждении полученных результатов автор практически не затрагивает вопросы, связанные с особенностями этого процесса. В частности, следовало уделить чуть больше внимания обоснованию выбора температурно-временных условий обработки системы.

2. Соискатель совершенно справедливо отмечает, что спектрофотометрия может использоваться не только для качественного, но и для количественного анализа дисперсий молибденовых синей. Не очень понятно, почему такой количественный анализ не был проведен? Это позволило бы получить информацию о числовой концентрации молибденооксидных кластеров в той или иной дисперсии и, соответственно, оценить, какая доля введенного в систему прекурсора находится в виде частиц, а какая – в виде ионов. На

мой взгляд, эта информация может быть весьма существенной при изучении закономерностей адсорбции частиц молибденовой сини на подложку.

3. Как следует из текста диссертации, использование в качестве восстановителя ионов молибдена глюкозы позволяет получать агрегативно-устойчивые дисперсии молибденовых синей. Не очень понятно, какова роль глюкозы в обеспечении такой устойчивости? В частности, происходит ли в процессе синтеза адсорбция глюкозы (и/или продуктов ее окисления) на поверхности молибденооксидных кластеров?

4. По мнению автора при  $\text{pH} = 2$  (стр. 111 диссертации) в процессе адсорбции на поверхности оксида алюминия формируется плотный монослой частиц молибденовой сини и, в дальнейшем, «гомоадагуляции» не происходит. Почему? Есть ли какие-либо предположения о том, как изменяется электрокинетический потенциал подложки (т.е. происходит ли ее перезарядка в результате адсорбции частиц синей или нет)?

Указанные замечания в основном имеют рекомендательный характер и не снижают общего благоприятного впечатления от рассматриваемой работы

Диссертационная работа Мячиной М.А. представляет собой законченную научно-квалификационную работу, так как в ней **решена научно-практическая задача, имеющая принципиальное значение с точки зрения создания новых материалов с регулируемой структурой и свойствами, – разработаны коллоидно-химические основы золь-гель синтеза нанесенных мембранных катализаторов на основе карбида молибдена с использованием в качестве прекурсора молибденовых синей.**

Результаты, полученные в ходе работы, могут быть **рекомендованы для использования как в научных организациях**, занимающихся созданием и исследованием новых катализаторов: Московском государственном университете им. М.В. Ломоносова, Национальном исследовательском технологическом университете «МИСиС», Российском химико-технологическом университете им. Д.И. Менделеева, Российском государственном университете нефти и газа им. И.М. Губкина, Казанском национальном исследовательском технологическом университете, Новосибирском государственном университете, Томском государственном университете, Институте нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева РАН, Институте органической химии им. Н.Д. Зелинского РАН, Институте проблем химической физики РАН, Институте катализа им. Г.К. Борескова СО РАН (Новосибирск), **так и в промышленных организациях**, занимающихся переработкой углеводородов.

Работа полностью соответствует требованиям, предъявляемым ВАК РФ к диссертациям на соискание ученой степени кандидата химических наук, согласно пунктам 9–14 «Положения о присуждении ученых степеней» (Постановление Правительства РФ от

24.09.2013. № 842 (ред. от 28.08.17)), а также паспорту специальности 02.00.11 «Коллоидная химия» по следующим его пунктам: п. 1 «Поверхностные силы, устойчивость коллоидных систем, смачивание и адсорбция», п. 6 «Коллоидно-химические принципы создания нанокompозитов и наноструктурированных систем». Автор работы – Мячина Мария Андреевна заслуживает присуждения ей ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.11 «Коллоидная химия».

Официальный оппонент:

доктор химических наук, доцент,

ведущий научный сотрудник

лаборатории поверхностных явлений

в полимерных системах

ФГБУН «Институт физической химии

и электрохимии им. А.Н. Фрумкина» РАН

О.В. Дементьева

Дементьева Ольга Вадимовна, доктор химических наук по специальности 02.00.04 «Физическая химия»

119071, Москва, Ленинский проспект, 31 стр. 4, ФГБУН «Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина» РАН

e-mail: dema\_ol@mail.ru

тел.: 8(495)9554660, +7(916)1806807

Подпись О.В. Дементьевой удостоверяю:

Ученый секретарь

ФГБУН «ИФХЭ им. А.Н. Фрумкина»



И.Г. Варшавская

08.05.2019