

ЗАКЛЮЧЕНИЕ ДИССЕРТАЦИОННОГО СОВЕТА Д 212.131.10
на базе федерального государственного бюджетного образовательного учре-
ждения высшего образования «Московский технологический университет»
Министерства образования и науки Российской Федерации (Институт тонких
химических технологий). ПО ДИССЕРТАЦИИ НА СОИСКАНИЕ УЧЕНОЙ
СТЕПЕНИ КАНДИДАТА ХИМИЧЕСКИХ НАУК

аттестационное дело № _____

решение диссертационного совета от 27 декабря 2017 г. № 35

О присуждении Чернышевой Маргарите Николаевне, гражданке Рос-
сийской Федерации, ученой степени кандидата химических наук.

Диссертационная работа «Физико-химические и каталитические свой-
ства сложных фосфатов циркония, допированных ионами кобальта и никеля,
со структурой NASICON» по специальности 02.00.04 – физическая химия,
химические науки, принята к защите 20 октября 2017 г., протокол № 29, дис-
сертационным советом Д 212.131.10 на базе федерального государственного
бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Москов-
ский технологический университет» Министерства образования и науки Рос-
сийской Федерации (Институт тонких химических технологий 119571,
Москва, проспект Вернадского, д. 86, приказ о создании диссертационного со-
вета от 14.07.2016 № 931/нк).

Соискатель Чернышева Маргарита Николаевна 1989 года рождения, в
2013 г. окончила федеральное государственное автономное образовательное
учреждение высшего образования «Российский университет дружбы наро-
дов» по специальности «Химия». В период с 2013 по 2016 гг. Чернышева
М.Н. проходила обучение в очной аспирантуре на кафедре физической и
коллоидной химии федерального государственного автономного образова-
тельного учреждения высшего образования «Российский университет друж-
бы народов».

В настоящее время соискатель Чернышева Маргарита Николаевна работает в должности рабочего высшей квалификации кафедры физической и колloidной химии ФГАОУ ВО «Российский университет дружбы народов».

Диссертационная работа выполнена в федеральном государственном автономном образовательном учреждении высшего образования «Российский университет дружбы народов» на кафедре физической и колloidной химии.

Научный руководитель:

Пылинина Анна Ивановна – кандидат химических наук, доцент кафедры физической и колloidной химии, федерального государственного автономного образовательного учреждения высшего образования «Российский университет дружбы народов».

Официальные оппоненты:

1. Ревина Александра Анатольевна – доктор химических наук, профессор, ведущий научный сотрудник лаборатории фотонных и электронных процессов в полимерных наноматериалах Института физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН (ИФХЭ РАН);

2. Фионов Александр Викторович – кандидат химических наук, доцент кафедры физической химии (лаборатория катализа и газовой электрохимии) Химического факультета Московского государственного университета имени М.В. Ломоносова,

дали положительные отзывы на диссертацию.

Ведущая организация – Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева», г. Москва, в своем положительном отзыве, подписанном заведующим кафедрой технологии изотопов и водородной энергетики, доктором химических наук, профессором Розенкевичем Михаилом Борисовичем, доктором химических наук, профессором кафедры технологии изотопов и водородной энергетики, Жаворонко-

вой Ксенией Николаевной и и.о. ректора, доктором химических наук Мажугой Александром Георгиевичем, указала, что диссертационная работа Чернышевой М.Н. является законченной научно-квалификационной работой, в которой решена актуальная научно-техническая задача, имеющая существенное значение для развития физической химии в части гетерогенных процессов, протекающих на катализаторах каркасного типа, обладающих высокой катионной подвижностью: изучены физико-химические свойства новых активных, стабильных и селективных катализитических систем в реакциях превращения изобутанола. Диссертация соответствует паспорту специальности 02.00.04 – физическая химия (п. 3 «Определение термодинамических характеристик процессов на поверхности, установление закономерностей адсорбции на границе раздела фаз и формирования активных центров на таких поверхностях», п. 5 «Изучение физико-химических свойств систем при воздействии внешних полей, а также в экстремальных условиях высоких температур и давлений.», п. 7 «Макрокинетика, механизмы сложных химических процессов, физико-химическая гидродинамика, растворение и кристаллизация», п. 10 «Связь реакционной способности реагентов с их строением и условиями осуществления химической реакции»). Диссертация по актуальности, методическому подходу, научной новизне полученных результатов и научно-практической значимости соответствует требованиям Положения ВАК РФ (п. 9 «Положения о порядке присуждении ученых степеней», утвержденного Постановлением Правительства Российской Федерации от 24 сентября 2013 г. № 842), предъявляемым к кандидатским диссертациям, а её автор, Чернышева Маргарита Николаевна, заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.04 – физическая химия, химические науки.

Выбор официальных оппонентов и ведущей организации обоснован близостью области их научных исследований с тематикой диссертационной работы, наличием публикаций в соответствующей сфере исследований и

способностью провести экспертизу научной и практической ценности представленной диссертационной работы.

Соискатель по теме диссертации имеет 5 опубликованных работ в рецензируемых научных изданиях, рекомендованных ВАК и входящих в международные базы цитирования Scopus и Web of Science. Основные положения диссертации также представлены на 11 всероссийских и международных конференциях.

Наиболее значимые научные работы по теме диссертации:

1. А. И. Пылинина, **М. Н. Чернышева (Данилова)**, Н.Н. Лобанов, С.В. Савилов, Е. М. Касаткин Дегидратация изобутанола на Cs-Сo- содержащих катализаторах типа NASICON // Теоретическая и экспериментальная химия. – 2017. – Т. 53. – №1. – С.46-50
2. **М. Н. Данилова**, А. И. Пылинина, Е. М. Касаткин, В. Д. Ягодовский, Е. Б. Маркова, И. И. Михаленко Адсорбция CO₂ на каркасных кобальт- и никель-цирконий фосфатах с обработками в ВЧ-плазме водорода и аргона // Физикохимия поверхности и защита материалов. – 2016. – Т. 52. – № 5. – С. 480-482
3. **М. Н. Данилова**, А.И. Пылинина, Е.М. Касаткин, И.Г. Братчикова, И.И. Михаленко, В.Д. Ягодовский Превращения изобутанола на Ni- содержащем катализаторе типа NASICON, активированном плазмохимическими обработками// Кинетика и катализ. – 2015. – Т. 56. – № 4. – С. 481-484

Все научные работы относятся к фундаментальным теоретическим и экспериментальным исследованиям в области каталитических и адсорбционных свойств каркасных сложных фосфатов циркония, модифицированных введением в их структуру катионов 3d металлов и обработками в плазме высокочастотного разряда водорода и аргона. Работы выполнены в соавторстве.

Вклад соискателя в постановку задач, разработку методики исследований, выполнение экспериментальных исследований и обсуждение полученных результатов составляет порядка 70%.

На диссертацию и автореферат поступило 4 отзыва, все положительные. В отзывах: **Конюхова Валерия Юрьевича**, доктора химических наук, профессора, заведующего кафедрой физической химии ФГБОУ ВО «Российский химико-технологический университет им Д.И. Менделеева; **Лядова Антона Сергеевича**, кандидата химических наук, заведующего сектором «Химии нефти» имени С.С.Наметкина федерального государственного бюджетного учреждения науки Ордена Трудового Красного Знамени Институт нефтехимического синтеза им. А.В.Топчиева Российской академии наук; **Подзоровой Людмилы Ивановны**, кандидата химических наук, ведущего научного сотрудника Института металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова РАН; **Ермиловой Маргариты Мееровны**, кандидата химических наук, ведущего научного сотрудника лаборатории исследований каталитических процессов на мембранах ИНХС РАН, есть замечания:

1. Из авторефера нельзя понять устраниены ли внутри диффузионные ограничения при осуществлении гетерогенно-кatalитической реакции;
2. Отсутствует обоснование выбора реакции дегидратации изобутанола в качестве исследуемого выбранного кatalитического процесса;
3. Не ясно, почему при исследовании адсорбции на поверхности сложных фосфатов исследована адсорбция диоксида углерода, а не каких-либо других молекул. Как полученные данные могут быть соотнесены с адсорбией изобутанола на поверхности исследуемых кatalитических систем;
4. Автором установлено, что природа плазмообразующего газа не оказывает влияния на кatalитическую активность. При этом на основании данных адсорбции CO₂ было показано, что аргоновая плазма в отличие от водородной существенно изменяет поверхностное состояние сложных фосфатов. Из текста реферата остается неясным, как соотносятся эти два наблюдения.

5. Отсутствие в автореферате обоснования выбора цезий-содержащего сложного фосфата для выбора исследований.

Во всех отзывах указано, что диссертационная работа соответствует требованиям п. 9 «Положения о присуждении ученых степеней», утвержденного Постановлением Правительства Российской Федерации от 24 сентября 2013 г. № 842, предъявляемым к кандидатским диссертациям, а её автор Чернышева Маргарита Николаевна заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.04 – физическая химия.

Диссертационный совет отмечает, что на основании выполненных соискателем исследований:

разработаны новые никель-(кобальт)-содержащие катализаторы со структурой NASICON; показана возможность изменять активность и селективность процесса протекания реакции дегидратации и дегидрирования изобутанола путем регулирования состава катализатора;

изложены результаты по разработке катализаторов дегидратации и дегидрирования изобутанола, их активации плазмохимическими обработками, а также изучению закономерностей протекания модельной реакции;

обосновано определяющее влияние содержания ионов-допантов в активном компоненте на конверсию и селективность образования продуктов превращения изобутанола на сложных фосфатных катализаторах со структурой NASICON;

предложены методики проведения каталитических и адсорбционных экспериментов, позволяющие получить информативные данные о механизмах протекания реакций и природе каталитически активных центров нового класса катализаторов;

доказано, что получение наиболее активных катализаторов дегидратации изобутанола обеспечивается в случае тройных фосфатов путем замещения иона компенсатора цезия ионами кобальта или никеля с содержанием $X_{M_e}=0,25$ ат.%, а в случае двойных фосфатов – путем обработки высокочастотной плазмой аргона и водорода;

применительно к проблематике диссертации результативно использован комплекс современных физико-химических методов исследования катализаторов, например, РФА, РФЭС, ИК- и УФ - спектроскопия, обеспечивающий высокую степень достоверности полученных результатов; результаты изложены в традиционной терминологии.

Теоретическая значимость исследования обоснована тем, что:
расширены знания о новом классе материалов – твердых электролитах с проводимостью по катионам типа NASICON, как эффективных катализаторов кислотно-основных процессов
показаны корреляции параметров реакций превращения изобутанола с составом катализатора, его структурой, количеством кислотных и основных центров поверхности
показаны возможные механизмы протекания реакции дегидратации на исследуемых системах, а также возможность использования молекулы CO₂ в качестве тест-молекулы на основные центры данных систем;
обнаружено, что при обработке двойных цирконий фосфатов ВЧ-плазмой различных происходит изменение механизма протекания реакции дегидратации, благодаря чему происходит увеличение конверсии превращения изобутанола в изобутен;

Значение полученных соискателем результатов исследования для практики подтверждается тем, что:

созданы активные и стабильные катализаторы, не содержащие благородных металлов, на которых селективно протекает реакция дегидратации изобутанола с образованием изобутилена – важного промежуточного вещества в нефтехимической промышленности;

разработаны методики увеличения каталитической активности исследованных катализаторов модификацией их поверхности высокочастотной плазмохимической обработкой различных газов.

применение комплексного тестирования кислотности и основности поверхности твердых электролитов по адсорбции пиридина и молекулы CO₂, соот-

ветственно, позволяет установить неоднородность центров, что важно для анализа природы центров гетерогенно-катализитических реакций

Оценка достоверности результатов исследования выявила:

для экспериментальных работ: работа выполнена на высоком теоретическом и экспериментальном уровне, достоверность результатов не вызывает сомнений. Обоснованность полученных результатов обусловлена применением современных физико-химических методов исследования, таких, как РФА, РФЭС, УФ-спектроскопический анализ, ИК-спектроскопия. Результаты экспериментов получены на сертифицированном оборудовании, установлена их воспроизводимость;

теория построена на известных, проверяемых данных и фактах, согласуется с опубликованными данными по теме диссертации;

идея базируется на анализе современной литературы и собственных экспериментальных результатах;

установлено соответствие авторских результатов с ожидаемыми согласно анализу независимых источников по родственным тематикам;

использованы современные методы сбора и обработки литературных данных.

Все это позволяет считать полученные результаты **достоверными**.

Личный вклад соискателя состоит в:

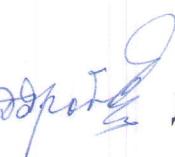
непосредственном участии соискателя на всех этапах диссертационного исследования – в постановке задач, планировании экспериментов и проведении расчетов; в сборе, обобщении и анализе литературных данных; в выполнении экспериментальных исследований, обработке, обобщении и обсуждении экспериментальных данных, а также подготовке публикаций.

Диссертационный совет постановил, что диссертационная работа **Чернышевой Маргариты Николаевны** является законченной научно-квалификационной работой в области физической химии, в которой синтезированы и исследованы активные и стабильные катализаторы получения важного вещества в нефтехимической промышленности - изобутилена, и вносит

существенный вклад в развитие теории и практики современного гетерогенного катализа, имеет очевидную научную новизну и практическую значимость, соответствует паспорту специальности 02.00.04 – физическая химия (п. 3, 5, 7, 10) и отвечает требованиям п. 9 «Положения о порядке присуждении ученых степеней», утвержденного постановлением Правительства Российской Федерации от 24 сентября 2013 г. № 842, предъявляемым к кандидатским диссертациям, а её автор, Чернышева Маргарита Николаевна, является высококвалифицированным специалистом и заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.04 – физическая химия, химические науки.

На заседании 27 декабря 2017 г. диссертационный совет принял решение присудить Чернышевой Маргарите Николаевне ученую степень кандидата химических наук по специальности 02.00.04 – физическая химия, химические науки.

При проведении тайного голосования диссертационный совет в количестве 22 человек, из них 11 докторов наук по специальности 02.00.04 – физическая химия, участвовавших в заседании, из 32 человек, входящих в состав совета, проголосовали: за присуждение ученой степени «за» – 20, «против» присуждения ученой степени – 2, недействительных бюллетеней – нет.

Председатель
диссертационного совета
доктор химических наук, профессор  Дробот Дмитрий Васильевич

Ученый секретарь заседания
диссертационного совета,
кандидат химических наук



Путин Алексей Юрьевич

Заверяю: Первый проректор ФГБОУ ВО
«Московский технологический университет»,
доктор химических наук,
профессор



Прокопов Николай Иванович

27.12.2017 г.