

## ОТЗЫВ официального оппонента

### на автореферат диссертации Черных Ирины Валерьевны «Анодные покрытия с переходными и благородными металлами на титане и алюминии: формирование, состав, строение, каталитическая активность», представленной на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.04 - физическая химия

Представленная диссертационная работа посвящена получению и исследованию каталитически активных покрытий на титане и алюминии из бинарных оксидов переходных металлов и благородных металлов, широко применяющихся в составе катализаторов гетерогенных процессов, в частности, в реакциях окисления оксида углерода. Для улучшения сцепления каталитических покрытий с металлическим носителем, а также придания катализатору более высокой удельной поверхности и каталитической активности во многих случаях необходимо создание оксидного подслоя, например, методом плазменно-электролитического оксидирования, давно и плодотворно разрабатываемого в Институте химии ДВО РАН. Работа является продолжением этих исследований в плане сочетания ПЭО-метода с методами пропитки и темплатным золь-гель синтезом для получения слоистых гетерогенных слоев и изучению их каталитической активности. Актуальность данного исследования не вызывает сомнений: эти исследования поддержаны грантами РФФИ, программами фундаментальных исследований Президиума РАН, отделения химии и наук о материалах Президиума РАН.

Диссертационная работа содержит введение, 3 главы, выводы и список литературы из 192 наименований.

Научная новизна состоит в:

1. Получении каталитических покрытий  $\text{CuO} + \text{M}_x\text{O}_y / \text{SiO}_2 + \text{TiO}_2 / \text{Ti}$ , где  $\text{M} = \text{Mn}, \text{Fe}, \text{Co}, \text{Ni}$  сочетанием методов электролитического оксидирования и пропитки с последующим отжигом, исследовании их состава, строения и каталитических свойств, и выявлении наиболее активных из них-  $\text{CuO} + \text{CoO}_x / \text{SiO}_2 + \text{TiO}_2 / \text{Ti}$ ;
2. Установлении влияния на каталитическую активность композиций  $\text{CuO} + \text{CoO}_x / \text{ПЭО-слой} / \text{Ti}(\text{Al})$  ПЭО-слоев (вторичных носителей), располагающихся в порядке уменьшения активности в ряд  $\text{SiO}_2 + \text{TiO}_2 > \text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3 > \text{Ce}_2\text{O}_3 + \text{ZrO}_2 + \text{TiO}_2 > \text{ZrO}_2 + \text{TiO}_2$ ;
3. Установлении закономерностей формирования оксидных слоев с наночастицами палладия на титановой основе, обладающих каталитической активностью в реакции окисления  $\text{CO}$ , сочетанием методов плазменно-электролитического оксидирования и темплатного золь-гель синтеза.

Достоверность полученных результатов достигается применением современных методов исследований, взаимно дополняющих друг друга, статистической обработкой результатов экспериментов. Полученные в

ходе отдельных исследований результаты хорошо согласуются между собой и не противоречат результатам исследований других авторов.

Практическая ценность работы заключается в следующем:

1. Установленные в работе закономерности могут лечь в основу разработки подходов и способов получения многокомпонентных катализаторов на металлических основах, катализаторов с наноразмерными активными компонентами.
2. Результаты исследований можно использовать в области гетерогенного катализа и природоохранных технологий.

В первой главе представлен литературный обзор по состоянию проблемы. Отмечается, что широкое применение благородные металлы и оксиды переходных металлов находят в катализе в качестве активных элементов катализаторов процессов окисления-восстановления. На основе требований, предъявляемых к катализаторам делается вывод, что обеспечение этих требований достигается главным образом при разработке состава и способа получения катализатора, чему и посвящена представленная работа. Довольно подробно рассматриваются конструкции и технологии получения катализаторов на керамических и металлических носителях, при этом катализаторы на металлических основах, в качестве которых широко используют алюминий, обладают повышенной механической прочностью и высокой тепло- и электропроводностью. Рассматриваются особенности и достоинства метода плазменно-электролитического оксидирования, используемого как для получения оксидных слоев (вторичных носителей), так и каталитически активных композиций на алюминии, титане и других вентильных металлах, а также возможности комбинирования метода ПЭО с другими методами: пропитки с последующим отжигом, экстракционно-пиролитическим, темплатным золь-гель синтезом, которые еще практически не изучены и являются задачей исследования. Из анализа литературных данных можно сделать вывод, что автор последовательно развивает идеи научной школы, сложившейся в Институте химии ДВО РАН, и является проводником и приверженцем этого направления (из 192 ссылок на литературные источники 78- это работы сотрудников Института химии). Из цели работы не совсем понятно, занимается диссертант разработкой новых катализаторов или усовершенствованием уже существующих, а также место изучаемых катализаторов в ряду используемых для окисления оксида углерода. На мой взгляд, было бы нелишне упомянуть научные коллективы и отдельных ученых, занимающихся в этом направлении (особенно в автореферате).

Вторая глава посвящена описанию материалов и методик исследования. Использование современных методов исследования материалов, таких как рентгенофазовый анализ, рентгеноспектральный микронзондовый анализ, сканирующая электронная микроскопия и энергодисперсионный анализ, рентгеноэлектронная спектроскопия, методы газовой адсорбции говорит о высоком уровне проведенных исследований и получении результатов на

уровне лучших мировых. Из замечаний: на с.43 описываются образцы из листового титана (BT1-0) и сплава алюминия (АМг5) разных размеров. Непонятно, то ли разные образцы (из титана или алюминия), то ли образцы разных размеров: «первые используются для определения элементного и фазового состава и измерения толщины покрытий, вторые – для определения состава поверхности»?

В третьей главе исследованы взаимосвязи состава, структуры, технологии и свойств каталитических композиций из бинарных оксидов переходных металлов и благородных металлов, сформированных на титане и алюминии, применяемых в реакции окисления оксида углерода, выбраны наиболее перспективные из них. Также сделан сравнительный анализ каталитических покрытий, полученных одностадийным методом ПЭО и его сочетанием с методом пропитки и последующего отжига.

Установлено, что каталитические композиции  $\text{CuO} + \text{M}_x\text{O}_y / \text{SiO}_2 + \text{TiO}_2$ , где  $\text{M} = \text{Mn}, \text{Fe}, \text{Co}, \text{Ni}$ , сформированные на титане сочетанием методов плазменно-электролитического оксидирования и пропитки с последующим отжигом, имеют слоистое строение: слой из оксидов переходного металла и меди заполняет неровности поверхности ПЭО-покрытия, содержит 2.0-10.6 ат. % Cu и 3.6-9.1 ат. % переходного металла. При использовании смешанных пропиточных растворов автор пишет о возможности образования смешанных фаз (например,  $\text{Cu}_{1.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_5$ ). Что из себя представляют смешанные фазы и каковы условия их образования?

Композиции катализируют реакцию окисления CO при температурах выше 150°C. Каталитическая активность нанесенных систем убывает в ряду:  $\text{Co-Cu} > \text{Mn-Cu} > \text{Ni-Cu} > \text{Fe-Cu}$ , на основании чего делается вывод, что медно-кобальтовые композиции на титане являются наиболее перспективными. Однако отсутствие корреляционных связей между суммарной концентрацией переходных металлов в составе покрытий и каталитической активностью композиций не дает возможности сформулировать требования к разрабатываемым катализаторам и в общем снижают прогностическую значимость полученных результатов. Кроме того не ясно, как выбиралась толщина ПЭО-слоев и как происходит пропитка образцов (влияет ли размер катионов переходных металлов).

Изучено влияние природы оксидного подслоя (ПЭО-покрытие или вторичный носитель) и металла основы (первичный носитель – алюминий и титан) на состав, строение и свойства выбранных бинарных оксидных систем  $\text{CuO} + \text{CoO}_x / \text{SiO}_2 + \text{TiO}_2$ . Не совсем понятен выбор времени выдержки в пропиточном растворе: для титановых образцов (1 час), а для алюминиевых – 3 мин. При этом силикатные покрытия на титане обладают наибольшей шероховатостью. Показано, что морфология поверхности предварительно нанесенного силикатного ПЭО-слоя сохраняется и после нанесения оксидов переходных металлов, при этом «корка» из оксидов кобальта и меди заполняет неровности подложки и выравнивает рельеф поверхности. Автор объясняет более высокую каталитическую активность композиций с

силикатными ПЭО-слоями более развитой поверхностью силикатных покрытий, способствующих образованию протяженных участков, более активных в окислении СО. Если суммарная концентрация активных элементов в покрытиях не коррелирует с их каталитической активностью, то исследование на более тонком структурном уровне (рентгеноэлектронные спектры поверхностных и приповерхностных слоев покрытий) позволило автору сделать вывод о том, что чем больше отношение  $Co/Cu$  в приповерхностном слое, тем ниже температура полуконверсии, а, следовательно, активность композиций в окислении СО.

Автор провела сравнительный анализ влияния состава, структуры и каталитической активности бинарных и отдельных оксидов кобальта и меди, нанесенных на композиты  $SiO_2+TiO_2/Ti$ , предварительно сформированные методом ПЭО в силикатном электролите, и выявила взаимосвязь структуры и свойств. Так, электронномикроскопические исследования поверхности каталитических покрытий на микроуровне показали, что после нанесения оксида кобальта так называемая «корка» состоит из «чешуек», после нанесения оксида меди – из «зерен», а оксидов кобальта и меди – из «ежеподобных» структур (в автореферате они названы более благозвучно – «кораллоподобные» структуры), концентрация переходных металлов в которых отличается от состава других участков нанесенного слоя. Совместное встраивание кобальта и титана в силикатные покрытия приводит к синергетическому эффекту. Наличие «кораллоподобной» структуры с повышенным соотношением  $Cu/Co$ , чем в среднем по поверхности, по предположению автора, могут играть роль каталитически активных центров. Кроме этого в пользу наличия синергетического эффекта для бинарных композиций может говорить тот факт, что смешанные кобальтмедные композиции восстанавливаются легче, чем индивидуальные оксиды.

Показано, что ПЭО-покрытия можно использовать в качестве вторичных носителей для получения гетерогенных катализаторов на основе благородных металлов методом темплатного золь-гель-синтеза, позволяющего наносить наноразмерные активные частицы, определенным образом распределенные по поверхности. Полученные композиты активны в реакции окисления СО при температуре выше  $170^{\circ}C$ .

Из изученных композиций в качестве катализаторов реакций окисления СО автор называет наиболее перспективные:  $Co_xO_y+CuO/SiO_2+TiO_2/Ti$ ,  $Pt/\gamma-Al_2O_3/Al$ ,  $Pt/NiO+CuO+Al_2O_3/Al$ , сформированные сочетанием методов плазменно-электролитического оксидирования и пропитки с последующим отжигом,  $Pd/SiO_2+TiO_2/Ti$ , полученные комбинированием ПЭО с темплатным золь-гель синтезом, и  $Pt/Ce_xO_y+ZrO_2+TiO_2/Ti$ , полученные одностадийным методом ПЭО при использовании биполярной анодно-катодной поляризации. Не совсем понятно, как различные типы катализаторов (их связывает метод получения «вторичных» носителей и каталитических покрытий – плазменно-электролитическое оксидирование) соотносятся между собой, то есть, их оптимальные области применения в реакциях окисления СО и как энергия

