



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

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

«УТВЕРЖДАЮ»

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



*А.А. Федянин*  
Федянин А.А.  
2015 г.

05.03.2015 № 232/15/013-03

### ОТЗЫВ

ведущей организации на диссертационную работу Черных Ирины Валерьевны "Анодные покрытия с переходными и благородными металлами на титане и алюминии: формирование, состав, строение, каталитическая активность", представленную на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.04 – физическая химия

Монооксид углерода (СО) занимает первое место среди газозагрязнителей окружающей среды и входит в состав смога в крупных городах с развитой промышленностью и большим количеством транспорта. В настоящее время в атмосфере содержится  $5 \cdot 10^8$  т СО, ежегодно в результате антропогенной деятельности добавляется еще 20-30%, в результате в крупных городах превышение предельной допустимой концентрации по СО достигает 10-30 раз. Один из путей решения проблемы техногенного загрязнения окружающей среды монооксидом углерода – его каталитическое окисление. В зависимости от источника СО применяют различные каталитические системы. Так, для дожига выхлопных газов, образующихся при работе двигателей внутреннего сгорания, широко используют Pt-Pd и Pt-Pd-Rh композиции, нанесенные на керамический носитель. Для окисления СО, выделяющегося при регенерации катализаторов крекинга, используют катализаторы типа КО-10 (Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>). Аналогичный платиновый катализатор используется для нейтрализации отходящих газов в процессе Фишера-Тропша. Большинство из разработанных и внедрённых в

промышленность систем обладают одним серьезным недостатком – они включают в свой состав дорогие металлы платиновой группы (Pt, Pd, Rh), поэтому поиск эффективных альтернатив существующим катализаторам окисления CO весьма актуален. Анализ современной научной и патентной литературы позволяет сделать вывод о том, что одним из наиболее перспективных подходов к формированию эффективных катализаторов окисления CO является использование биметаллических композиций на основе оксидов переходных металлов из числа Cu, Ce, Co. Таким образом, диссертационная работа Черных И.В., посвященная созданию и всестороннему анализу физико-химических свойств новых полиметаллических катализаторов окисления CO на основе  $\text{CuO} + \text{M}_x\text{O}_y$  ( $\text{M} = \text{Mn, Fe, Co, Ni}$ ), является **актуальной и практически значимой**.

Структура работы включает введение, три главы, выводы, список цитируемой литературы и приложения. Материал изложен на 154 страницах текста, включает 47 рисунков, 21 таблицу и библиографический список из 198 наименований. Автореферат и публикации отражают содержание диссертации

Анализ литературных данных, проведенный автором, позволил сформулировать цель работы, заключающуюся в установлении закономерностей формирования на титане и алюминии оксидных покрытий с бинарными оксидами  $\text{CuO} + \text{M}_x\text{O}_y$ , где  $\text{M} = \text{Mn, Fe, Co, Ni}$ , а также с палладием сочетанием методов плазменно-электролитического оксидирования, пропитки, темплатного золь-гель синтеза и в изучении состава, морфологии поверхности и каталитической активности полученных систем в окислении CO.

#### **Научная значимость работы**

В работе предложены оригинальные методики синтеза новых материалов на основе титана и алюминия, модифицированных композициями переходных металлов. С помощью современных физико-химических методов (рентгеноспектрального и рентгенофазового анализа, рентгеноэлектронной

спектроскопии, электронной сканирующей и конфокальной лазерной микроскопии) получены электронные и морфологические характеристики поверхности разработанных композитов. Проанализировано влияние структурной организации активных компонентов на каталитическую активность полученных систем.

### **Практическая значимость полученных результатов**

Предложенные в работе подходы к формированию новых композиционных материалов могут служить основой получения многокомпонентных катализаторов на металлических основах с наноразмерными активными компонентами в катализе окислительно-восстановительных реакций, в частности, практически значимой реакции окисления CO. Показана перспективность композитов на основе оксидов меди и кобальта, а также палладия и платины, сформированных сочетанием методов плазменно-электролитического оксидирования, пропитки с последующим отжигом и темплатным золь-гель синтезом для практического использования.

### **Соответствие паспорту научной специальности**

Диссертация соответствует паспорту научной специальности 02.00.04 - физическая химия в пунктах:

3. «Определение термодинамических характеристик процессов на поверхности, установление закономерностей адсорбции на границе раздела фаз и формирование активных центров на таких поверхностях»;
10. «Связь реакционной способности реагентов с их строением и условиями осуществления химической реакции».

### **Достоверность результатов**

Достоверность материалов диссертационной работы базируется на согласованности экспериментальных результатов исследования состава и структуры катализаторов, полученных с использованием набора современных методов (РФА, РФЭС, СЭМ) с данными каталитических испытаний, проведенных на проточной и проточно-циркуляционной каталитических установках. Основные положения и выводы

диссертационной работы теоретически и экспериментально обоснованы и не вызывают сомнений.

Результаты работы наглядно демонстрируют, что управление структурой носителя и характером взаимодействия с активным центром является мощным рычагом повышения эффективности катализатора. Это свидетельствует об успешности подхода, предложенного автором к конструированию высокоэффективных катализаторов с заданными свойствами.

Основные результаты диссертационной работы опубликованы в 7 статьях перечня ВАК и 13 тезисах докладов на международных и российских конференциях. Автореферат соответствует содержанию диссертации.

Вместе с тем по работе можно сделать **следующие замечания:**

- 1) В разделе 3.1. диссертации делается вывод об отсутствии прямых корреляций между суммарной концентрацией переходных металлов в составе покрытий и активностью композиций. Такой однозначный вывод можно делать лишь на основе данных по активности, выраженной в частоте оборотов реакции. К сожалению, данных по частоте оборотов реакции ни в диссертации, ни в автореферате представлено не было.
- 2) В приведенных данных о составе катализаторов (стр. 59, табл.3.1. и стр. 78, табл. 3.4.) и их свойствах прослеживается четкая корреляция между количеством углерода и активностью полученных композиций. Остается непонятным, откуда при данных методиках синтеза образуется столько углерода и почему столь очевидные корреляции никак не обсуждаются автором.
- 3) В работе выявлен эффект синергизма активности для Cu-Co систем. Приводимые автором объяснения по природе синергизма носят общий характер и не затрагивают механизм окисления CO. Известно, что окисление CO на оксидах переходных металлов протекает по механизму Марса - Ван Кревелена, при этом лимитирующей стадией является отрыв кислорода из решетки оксида, определяющийся прочностью связи M-O в

оксиде и зависящий от степени окисления металла. В связи с этим принципиальным для понимания причины возникновения синергизма является количественный анализ электронного состояния металлов в составе композитов. К сожалению, в работе такого анализа проведено не было, хотя его можно было легко провести в ходе деконволюции РФЭС спектров.

- 4) Окисление СО является структурно-чувствительной реакцией, скорость которой во многом зависит от размера нанесенных частиц и их морфологии. К сожалению, в диссертации приведены лишь отдельные микрофотографии, по которым трудно сделать количественные выводы о характере распределения частиц по размерам и форме.
- 5) В диссертации отсутствуют данные сравнительной оценки эффективности разработанных автором систем и известных катализаторов окисления. Кроме того, остается непонятным, насколько воспроизводим состав и структура катализаторов с учетом их многокомпонентности и многостадийности синтеза.

**Сделанные замечания не снижают общую высокую оценку работы.**

В целом, работа Черных И.В. безусловно отвечает требованиям, предъявляемым к кандидатским диссертациям по специальности 02.00.04 – физическая химия, является актуальной и представляет значительный интерес для решения проблемы создания новых катализаторов окисления монооксида углерода. Полученные результаты показывают, что сочетание оригинальных методик плазменно-электролитического оксидирования, пропитки или темплатного золь-гель синтеза с последующим отжигом позволяет получать каталитически активные композиции, перспективные для практического применения. Критический анализ рецензируемой диссертации как квалификационной работы показывает, что в ней успешно решены поставленные задачи.

Научные результаты работы могут быть рекомендованы для передачи в ведущие научно-исследовательские организации РФ: РХТУ имени М.В. Менделеева, ИНХС им. А.В.Топчиева РАН, МИТХТ имени М.В. Ломоносова, ИОНХ имени Н. С. Курнакова РАН, РГУ Нефти и Газа имени И.М. Губкина.

Отзыв заслушан и обсужден на заседании кафедры химической кинетики химического факультета МГУ имени М.В. Ломоносова (протокол № 4/15 от 4.03.2015 г.).

### **Заключение**

Диссертационная работа Черных И.В. является завершенным научным исследованием, по своей актуальности, научной новизне, объему и практической значимости полученных результатов соответствует требованиям п. 9 Положения о порядке присуждения ученых степеней (утвержденного постановлением Правительства РФ от 24.09.2013 г. №842), предъявляемым к диссертациям на соискание ученой степени кандидата наук и соответствует паспорту специальности 02.00.04 – физическая химия, а ее автор, Черных Ирина Валерьевна, безусловно, заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.04 – физическая химия.

Заведующий кафедрой химической кинетики химического факультета МГУ имени М.В. Ломоносова, профессор, доктор химических наук



Михаил Яковлевич Мельников

Ученый секретарь кафедры химической кинетики химического факультета МГУ имени М.В.Ломоносова, доктор химических наук



Ирина Геннадиевна Тарханова

Заместитель декана химического факультета МГУ имени М.В. Ломоносова по научной работе, профессор, доктор химических наук



Владимир Иванович Тишков