

ОТЗЫВ
официального оппонента на диссертацию
Черных Ирины Валерьевны

на тему: «Анодные покрытия с переходными и благородными металлами
на титане и алюминии: состав, строение, каталитическая активность»
по специальности 02.00.04 – физическая химия
на соискание ученой степени кандидата химических наук

Актуальность темы

Кислородные соединения переходных металлов, сформированные на металлах и сплавах, активно применяют для защиты от коррозии, как декоративные, износостойкие, каталитически активные пленки и покрытия. Благородные металлы и оксиды переходных металлов широко используются в составе катализаторов гетерогенных процессов, которые, как правило, состоят из металлического носителя, модифицированного каталитически активным материалом. Улучшение сцепления каталитического слоя с металлом осуществляют путем нанесения с помощью различных технологий оксидного покрытия, играющего роль "вторичного носителя". К настоящему моменту показано, что используя метод плазменно-электролитического оксидирования (ПЭО), может быть сформировано как промежуточное оксидное, так и каталитически активное покрытие. Следует учесть технологичность и экологическую приемлемость ПЭО, позволяющего обрабатывать изделия различной формы, создавая покрытия с развитой поверхностью с возможностью управления их составом. Имеются немногочисленные данные, что во многих случаях как бинарные так и многокомпонентные оксиды переходных металлов проявляют большую каталитическую активность по сравнению с однокомпонентными. Отсюда следует, что исследование проблемы формирования многокомпонентных каталитически активных покрытий как с помощью ПЭО, так и его сочетанием с другими методами, является весьма актуальным. Анализ имеющейся информации показывает, что развитие данного направления будет способствовать открытию новых способов получения многокомпонентных катализаторов, в том числе с высокоактивными наноразмерными компонентами, наносимых на различные металлические носители, что диктует необходимость

дальнейшей углубленной исследовательской работы в рамках этой проблемы и определяет ее высокую актуальность.

Степень обоснованности научных положений, выводов и рекомендаций, сформулированных в диссертации

В достаточной большой по объему диссертации исчерпывающий обзор, посвященный описанию физико-химических методов получения покрытий, содержащих переходные и благородные металлы, анализу применения ПЭО алюминия и титана для создания каталитически активных оксидных покрытий, модифицированных благородными металлами (Pt, Pd, Au, Ag и др.) и оксидами марганца, железа, кобальта, никеля, меди, свидетельствует о перспективности выбранного подхода получения каталитически активных композиционных материалов и обосновывает постановку цели и задач исследования. Список литературы содержит 198 наименований.

В диссертации получены следующие научные результаты:

- комбинацией метода ПЭО с методами пропитки и темплатного золь-гель синтеза на титане и алюминии получены оксидные покрытия, содержащие бинарные кислородные соединения Mn, Fe, Co, Ni, а также Pt- и Pd-содержащие покрытия, изучены состав, морфология поверхности и каталитическая активность в доокислении CO.
- получены покрытия на титане, содержащие композиции $\text{CuO} + \text{MxO}_y / \text{SiO}_2 + \text{TiO}_2$, где $\text{M} = \text{Mn, Fe, Co, Ni}$, изучены особенности строения, каталитическая активность.
- для ряда многокомпонентных покрытий установлено влияние состава оксидного покрытия и металлической основы на состав и строение поверхности нанесенных слоев оксидов кобальта и меди.
- обнаружен синергетический эффект уменьшения температуры полуконверсии CO в случае совместного включения кобальта и меди в силикатные покрытия на титане.

В целом можно заключить, что положения и выводы, сформулированные автором в диссертации, имеют высокую степень обоснованности и подтверждены экспериментально.

Оценка новизны и достоверности

Наиболее интересные результаты настоящей работы, имеющие существенную **новизну**, заключаются в следующем:

-впервые методом ПЭО в сочетании с пропиткой и последующим отжигом получены композиты $\text{CuO}+\text{M}_x\text{O}_y/\text{SiO}_2+\text{TiO}_2/\text{Ti}$, где $\text{M}=\text{Mn}, \text{Fe}, \text{Co}, \text{Ni}$, установлены закономерные изменения их состава и строения поверхности; показано, что они являются катализаторами реакции доокисления CO при температурах выше 150°C ; установлено, что наиболее активными среди исследованных композитов являются $\text{CuO}+\text{CoO}_x/\text{SiO}_2+\text{TiO}_2/\text{Ti}$;

-определен ряд активности по влиянию ПЭО-покрытия на каталитические свойства композитов $\text{CuO}+\text{CoO}_x/\text{ПЭО-слой}/\text{Ti}(\text{Al})$;

-выявлены закономерности формирования оксидных слоев, модифицированных наночастицами палладия, с помощью комбинированного метода, сочетающего ПЭО и темплатный золь-гель синтез; обнаружена их каталитическая активность при температурах выше 170°C .

Достоверность полученных экспериментальных результатов обеспечена проведением комплексных исследований химического и фазового состава сформированных покрытий, особенностей строения поверхностного слоя с использованием комплекса современных методов: рентгенофазового и рентгеноспектрального микрозондового анализа, рентгеноэлектронной спектроскопии, сканирующей электронной микроскопии и энергодисперсионного анализа. Испытания каталитической активности в модельной реакции окисления CO в CO_2 выполнялись на высоком экспериментальном уровне на установках ИК CO РАН.

Основные результаты диссертации опубликованы в 19 печатных работах, в том числе в 3 статьях, опубликованных в ведущих рецензируемых научных журналах, входящих в перечень ВАК, и 3 статьях в англоязычных журналах, включенных в систему цитирования Web of Science. Материалы работы неоднократно докладывались и обсуждались на российских и международных конференциях и симпозиумах (13 тезисов и материалов докладов) и получили одобрение ведущих специалистов в данной области. Диссертация соответствует паспорту научной

специальности 02.00.04 – физическая химия (области исследования-пункты 3,10).

В целом результаты, полученные автором, являются новыми научными знаниями в области создания многокомпонентных катализаторов на металлических основах, в том числе и наноструктурированных.

Практическая значимость

Выявленные закономерности формирования композитных покрытий, содержащих оксиды переходных металлов и благородные металлы, на титане и алюминии с использованием метода ПЭО в сочетании с пропиткой и темплатным золь-гель синтезом могут явиться физико-химической основой разработки новых материалов для окислительно-восстановительного катализа. Следует отметить, что как указанные, так и другие результаты работы могли быть получены автором благодаря интенсивному развитию исследований плазменно-электролитического оксидирования металлов и сплавов в рамках научной школы института химии Дальневосточного отделения РАН.

Замечания

1. Для изучения элементного состава покрытий согласно информации, приведенной в главе 2 (с.51,52), автором использовались методы рентгеноэлектронного анализа (глубина анализа порядка нескольких нанометров) и энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии (глубина анализа до 1 мкм). Отсюда следует, что полученные данные отражают элементный состав поверхностных слоев покрытия толщиной несколько нанометров и 1-2 микрометров, соответственно. Оценка толщины исследованных покрытий дает значения в диапазоне от 10 до 20 мкм (табл.3.1,3.2 3.3). Хотелось бы уточнить, обеспечивают ли полученные данные исчерпывающую информацию об изменении элементного состава по толщине ПЭО-слоев после модифицирования. Особенно, если учесть сделанный автором вывод (с.65) об "отсутствии зависимости между суммарной концентрацией переходных металлов в составе покрытий и каталитической активностью композиций".

2. Описывая в разделе 3.1 формирование бинарных оксидных композиций $\text{CuO}+\text{MxOy}/\text{TiO}_2+\text{SiO}_2/\text{Ti}$, автор анализирует СЭМ-изображения поверхности ПЭО-покрытий до и после их модификации

путем пропитки в растворах солей и последующего отжига и отмечает (с.61), во-первых, сохранение после пропитки развитого рельефа поверхности, во-вторых, образование поверхностной "корки", а в-третьих, при определенных условиях, образование оголенных участков поверхности металла. Однако не приводится информации о шероховатости, механических свойствах сформированного покрытия, а также об адгезии модифицированного слоя с ПЭО-слоем.

3. При изложении результатов раздела 3.2 о влиянии пропитки в растворах нитратов кобальта и меди и последующего отжига на толщину покрытий автором не приводится объяснения факта некоторого уменьшения при этом толщины Zr-содержащих покрытий на титане и увеличения толщины силикатных покрытий на алюминии.

3. В разделе 3.3 автор указывает, что особенности морфологии поверхности ПЭО-покрытий, модифицированных оксидами кобальта и/или меди, определяется видом наносимого оксида. В чем причины таких различий?

4. Анализируя в разделе 3.5 результаты по определению скорости и энергии активации реакции окисления СО в Pt-содержащих композициях, автор выдвигает предположение о различных механизмах реакции в системах нескольких видов: (1) содержащих разные концентрации платины, (2) содержащих только оксиды переходных металлов, (3) содержащих платину и оксиды переходных металлов, но не развивает его. Хотелось бы получить более развернутое представление автора о различии механизмов.

Сделанные замечания не снижают научную и практическую ценность работы и не влияют на обоснованность защищаемых положений.

Заключение

Таким образом, диссертация Черных Ирины Валерьевны является законченной научно-квалификационной работой, в которой содержится решение задачи, имеющей значение для развития высокотехнологичной отрасли по созданию многокомпонентных катализаторов на металлических носителях, и изложены новые научные результаты, расширяющие физико-химические представления о применении метода плазменно-электролитического оксидирования для формирования покрытий на металлах и сплавах с заданным химическим составом и

