

Министерство образования и науки  
Российской Федерации  
федеральное государственное бюджетное  
образовательное учреждение  
высшего образования  
«ПЕТРОЗАВОДСКИЙ  
ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ»  
(ПетрГУ)

Ленина пр., д. 33, г. Петрозаводск,  
Республика Карелия, 185910  
тел. (814 2) 78-51-40, 71-10-29  
факс: (814 2) 71-10-00  
E-mail: rectorat@petsu.ru  
E-mail: office@petsu.ru  
<https://petsu.ru>  
ОКПО 02069533, ОГРН 1021000519935,  
ИНН/КПП 1001040287/100101001

"УТВЕРЖДАЮ"

Проректор по научной работе,  
доктор технических наук,

## ОТЗЫВ

ведущей организации на диссертацию Кириченко Евгения Александровича «Формирование и исследование медно-молибдатных каталитических покрытий на оксидных носителях», представленной на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.04 – физическая химия.

### Актуальность темы диссертации

Проблема загрязнения воздуха городов мира взвешенными частицами диаметром менее 10 мкм признана одной из важнейших экологических проблем. Сажа - частицы твердого углерода, образующиеся при неполном сгорании и термическом разложении углеводородов топлива. Наибольшее количество частиц сажи имеет размеры до 0.5 мкм. Твердые частицы углерода (сажа) являются нетоксичными. В то же время показано, что одним из основных факторов распространения канцерогенов в окружающей среде является осаждение канцерогенных веществ из атмосферы и их адсорбция находящимися в воздухе твердыми частицами (пылью, сажой). По этой причине уменьшение выбросов сажи - весьма актуальная задача, от решения которой зависят как экологические показатели атмосферы, так и перспективы развития дизельного транспорта. В настоящее время для очистки отработавших газов дизелей от сажевых (твердых) частиц применяются сажевые фильтры, очистку которых можно осуществлять путем нанесения катализаторов на их поверхность. С точки зрения термической и химической стабильности каталитических покрытий сажевых фильтров перспективными являются медно-молибдатные катализаторы, не уступающие по активности применяемому на практике оксиду церия, а также устойчивые к газу SO<sub>2</sub>, всегда присутствующему в дизельных выбросах. Однако, проблема нанесения медно-молибдатных фаз из органических и водных растворов на различные носители до настоящего времени практически не изучена. Несомненный интерес представляет собой получение каталитически активных композиций на поверхности деталей сложной формы, путем

формирования на первом этапе оксидного слоя методом электрохимического оксидирования, а на втором его модификации химическим нанесением активных компонентов катализатора.

Диссертация Кириченко Е.А. посвящена получению растворными методами медно-молибдатных каталитических покрытий на различных оксидных носителях (порошках оксидов, базальтовом волокне, электрохимически оксидированном титане), а также сравнительному исследованию их структуры и свойств. В соответствии с вышесказанным, актуальность темы диссертации не вызывает сомнений.

### **Структура и содержание работы**

Диссертация состоит из введения, пяти глав, основных результатов и выводов, списка литературы, включающего 179 наименований. Содержание диссертации изложено на 129 страницах машинописного текста, содержит 43 рисунка и 6 таблиц.

В первой главе представлен литературный обзор, в котором охарактеризованы состав и методы обезвреживания дизельных выхлопов, описаны оксидные катализаторы окисления частиц сажи, рассмотрены критерии выбора носителя катализаторов, а также дан сравнительный анализ методов нанесения каталитических покрытий на оксидированные поверхности. Обзор содержит результаты значительного количества отечественных и зарубежных работ, имеет широкий временной охват, что позволяет говорить об обоснованности сформулированных в конце главы выводов.

Вторая глава содержит описание получения образцов и комплекса методов их исследования.

В третьей главе, состоящей из пяти разделов, представлены результаты исследований: синтеза  $\text{CuMoO}_4$  методом пиролиза полимерно-солевых композиций (ППСК); смачиваемости базальта и оксидов  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ; состава, структуры и каталитических свойств композиций на микро- и наноразмерных порошках оксидов, полученных нанесением  $\text{CuMoO}_4$  методами экстракционно-пиролитического (ЭП) синтеза и ППСК.

Четвертая глава содержит результаты изучения закономерностей формирования медно-молибдатных каталитических покрытий на базальтовом волокне (БВ). В первом разделе рассматриваются структурно-морфологические особенности БВ до и после нанесения катализатора с использованием ЭП и ППСК методов. Второй раздел посвящен каталитическим свойствам полученных композиций, в третьем разделе главы анализируются результаты изучения механической и термической стабильности композиций. Автор заключает, что при использовании метода ППСК происходит увеличение пористости волокон и образование железо-молибдатного промежуточного слоя, обеспечивающего закрепление катализатора на поверхности носителя.

Пятая глава, состоящая из трех разделов, посвящена разработке способов получения медно-молибдатных композиций на обработанной плазменно-электролитическим анодированием (ПЭО) поверхности титана. Последовательно рассматриваются результаты комплексного исследования закономерностей формирования и структурно-морфологические особенности композиционных

покрытий. Приводятся результаты изучения каталитических свойств, механической и термической устойчивости. Автором делается вывод о высокой термостабильности полученных каталитических покрытий, в том числе после термообработки в среде SO<sub>2</sub> и паров воды.

Основные результаты диссертации обобщены в семи выводах, которые являются вполне обоснованными. Можно сделать заключение о завершенности и целостности структуры диссертации, логической взаимосвязанности всех глав. Автор показал навык структурированного и лаконичного описания, грамотного анализа и обобщения полученных в ходе работы результатов. Стил изложения четкий и ясный. Диссертация оформлена в соответствии с требованиями ВАК.

### **Научная новизна, обоснованность и достоверность научных положений, результатов и выводов диссертации**

**Научная новизна работы.** К основным и наиболее важным результатам следует отнести то, что в ней **впервые**:

- установлены закономерности процесса пиролиза полимерно-солевых комплексов Cu и Mo и разработан низкотемпературный режим синтеза CuMoO<sub>4</sub> гомогенного состава со средним размером частиц менее 3 мкм;
- выполнено сравнительное исследование оксидных носителей катализатора (SiO<sub>2</sub>, TiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), показавшее, что введение дополнительного слоя наночастиц TiO<sub>2</sub> (со структурой анатаза) позволяет сформировать растворными методами нанокристаллический молибдат меди (CuMoO<sub>4</sub>) достаточно однородного фазового состава;
- показано, что обработка базальтовых волокон (БВ) в полимерно-солевом пропиточном растворе приводит к модификации структуры их поверхности, что влияет на состав и адгезию нанесённого каталитического слоя;
- предложен новые способы формирования эффективного медно-молибдатного катализатора дожига дизельной сажи на поверхности титанового носителя, подвергнутого ПЭО в силикатном электролите;
- установлены структурные особенности, определяющие каталитические свойства композиционных покрытий на оксидированной поверхности титана.

**Достоверность** полученных в диссертации результатов обусловлена применением комплекса взаимодополняющих современных научно-обоснованных экспериментальных методов исследования (рентгенофазовый анализ, просвечивающая и сканирующая электронная микроскопия, атомная силовая микроскопия и др.), сравнительным анализом экспериментальных результатов с имеющимися в литературе данными, а также апробацией основных результатов диссертации в печатных трудах и докладах на конференциях.

Полученные результаты и выносимые на защиту положения являются **научно обоснованными** и подтверждены на высоком экспериментальном уровне.

## **Практическое значение результатов работы**

Практическая значимость диссертации заключается в том, что полученные результаты могут быть использованы для создания каталитических покрытий металлических конструкций сажевых фильтров двигателей автомобильного, железнодорожного и водного транспорта, а также систем очистки котельных, работающих на дизельном и мазутном топливе.

Медно-молибдатный катализатор на базальтовом волокне может быть использован при изготовлении адсорбционно-активных фильтров очистки воздуха и отходящих газов на металлургических и химических предприятиях.

Разработанные условия формирования субмикронных каталитических слоев могут быть применены для изготовления нанесенных катализаторов на основе молибдатов переходных металлов, находящихся широкое применение в химической промышленности и переработке нефтепродуктов.

## **Рекомендации по использованию результатов и выводов диссертации**

Полученные результаты могут найти применение в научно-исследовательских организациях РФ, работающих в области создания и исследования новых каталитически активных материалов: Московском, Санкт-Петербургском, Воронежском государственных университетах, Томском и Новосибирском национальных исследовательских университетах, Институте химии ДВО РАН, Института катализа им. Г.К.Борескова СО РАН, Института неорганической химии СО РАН. Результаты диссертации могут быть рекомендованы для практического использования в научно-образовательном процессе при подготовке студентов высших учебных заведений, например, Дальневосточного федерального университета, Московского, Воронежского, Петрозаводского государственных университетов.

Результаты и выводы работы целесообразно рекомендовать к внедрению на предприятиях, производящих различные виды сажевых фильтров, а также на предприятиях, выпускающих автомобильные каталитические преобразователи; на предприятиях, специализирующихся на очистке воздуха и воды.

## **Замечания**

1. Проводя сравнительный анализ известных методов получения оксидных пленок на металлах (раздел 1.4), автор высказывает мнение (с.38), не подтвержденное ссылками на источники, что электрохимическое анодирование алюминия и его сплавов в растворах электролитов имеет ряд негативных особенностей, к которым относится, в частности, отсутствие возможности регулирования химического состава формируемых пленок, высокая токсичность используемых электролитов. Хотелось бы выяснить, на основе каких литературных данных сделано подобное заключение, представляющееся весьма спорным.

2. Описывая в разделе 3.2 результаты изучения смачиваемости оксидов ( $\text{SiO}_2$ ,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) и базальта, автор указывает, что оценка параметров смачивания выполнялась с использованием плавленных образцов. Однако не приводится информация об условиях получения таких образцов, причинах выбора этой методики, а также правомерности ее применения для анализа смачиваемости порошковых материалов.

3. В тексте работы автором не обсуждается вопрос о воспроизводимости полученных результатов, в ряде случаев (например, таблицы 3.1, 4.1, 5.1) не приводится погрешность полученных результатов и экспериментальных данных.

4. При изложении результатов раздела 4.1 о влиянии метода получения медно-молибдатных фаз (ЭП или ППСК) на поверхности базальтового волокна на морфоструктуру и элементный состав покрытий автором оставлен в стороне вопрос о толщине покрытий, а также ее возможном изменении при последующих термических воздействиях.

5. Обсуждая результаты о составе и структуре композиций, полученных ЭП методом (раздел 3.3), указывается (с.59), что были использованы наноразмерные порошки с размером частиц до 100 нм. Причем, оксиды кремния и алюминия являлись аморфными. После процедуры нанесения катализатора, включающую нагрев на воздухе до  $550^\circ\text{C}$ , в фазовом составе образцов с алюмооксидным носителем регистрировалась высокотемпературная фаза  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  (рисунок 3.7). Чем может быть объяснено появление данной фазы при достаточно низком термическом воздействии?

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

### Заключение

Характеризуя работу в целом, можно сделать вывод, что Кириченко Е.А. на высоком профессиональном уровне выполнено комплексное исследование закономерностей формирования растворными методами медно-молибдатных каталитических покрытий на оксидных носителях различного типа и решена задача о влиянии состава и микроструктуры полученных композиций на их активность в реакции окисления углерода. Диссертация представляет собой законченную научно-исследовательскую работу на актуальную тему. Новые результаты, полученные диссертантом, имеют существенное научно-практическое значение. Выводы и рекомендации обоснованы.

Диссертация Кириченко Е.А. прошла хорошую апробацию на международных и российских конференциях (5 тезисов докладов). По результатам работы опубликовано 8 статей в рецензируемых журналах, получен один патент.

Автореферат и публикации диссертанта достаточно точно отражают содержание работы. Диссертация соответствует требованиям Положения о присуждении научных степеней, утвержденным постановлением Правительства РФ от 24.09.2013 № 842 (ред. от 02.08.2016), а ее

автор, Кириченко Евгений Александрович, заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.04 – физическая химия.

Отзыв о диссертации составлен доктором физико-математических наук (специальность 01.04.07 - физика конденсированного состояния), профессором Яковлевой Натальей Михайловной. Отзыв обсужден и одобрен на научном семинаре лаборатории физики наноструктурированных оксидных пленок и покрытий физико-технического института Петрозаводского государственного университета (протокол № 6 от «15» ноября 2016 года).



Заведующий лабораторией физики  
наноструктурированных оксидных пленок и покрытий  
физико-технического института ФГБОУ ВО  
"Петрозаводский государственный университет",  
доктор физико-математических наук, профессор

 Н.М.Яковлева

«19» ноября 2016 г.

Контактная информация: Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждения высшего профессионального образования «Петрозаводский государственный университет» Министерства образования и науки Российской Федерации, физико-технический институт, кафедра информационно-измерительных систем и физической электроники. Адрес: 185910, Россия, Республика Карелия, г.Петрозаводск, пр. Ленина, 33.

E-mail: ntyakov@petsu.ru, тел.+7 911 400 11 16.

Подпись руки	
УДОСТОВЕРЯЮ.	
Уч. секретарь ученого совета	Бужко А.К.
« 1 »	ноября 2016 г.