

## ОТЗЫВ

официального оппонента Штарева Дмитрия Сергеевича на диссертационную работу Кириченко Евгения Александровича «Формирование и исследование медно-молибдатных каталитических покрытий на оксидных носителях», представленную на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.04 – физическая химия

### *Актуальность*

Введение новых экологических стандартов определило в последние десятилетия направленность большого количества научных работ в области каталитического окисления углеводородов, СО и сажевых частиц. В частности, пристальное внимание уделяется разработке каталитических покрытий автомобильных сажевых фильтров, способных обеспечить фильтрацию и очистку дизельных выхлопов. Сложность создания эффективных каталитических систем затрудняется комплексом требований, включающих сохранение высокой активности катализатора в широком диапазоне температур, стойкость к механическим нагрузкам, химическую стабильность и инертность к воздействию ингибиторов. Диссертационная работа Е.А. Кириченко, посвященная разработке новых способов формирования на поверхности различных носителей медно-молибдатных покрытий, способных катализировать окисление сажи, а также исследованию состава, структуры, каталитических свойств и стабильности полученных композиций. В связи с этим актуальность данной работы весьма высока.

### *Научная новизна*

В диссертационной работе Е.А. Кириченко представлены новые способы получения химическими растворными методами с использованием органических и водных пропиточных растворов ультрадисперсной структуры медно-молибдатного каталитического слоя, нанесенного на оксидированную поверхность титана. Показана эффективность использования наночастиц  $TiO_2$  (анатаз) в качестве носителя данного катализатора. Установлено влияние морфологии плазменно-электролитического покрытия на титане и дополнительного наноструктурного подслоя  $TiO_2$  на смачивающую способность полимерно-солевого геля, включающего соединения меди и молибдена, размер частиц нанесенного катализатора и характеристики процесса каталитического горения углерода. Представлены данные, позволяющие объяснить двухэтапное развитие каталитического процесса на микропористой поверхности оксидтитанового покрытия.

Исследованы особенности формирования медно-молибдатных каталитических покрытий на базальтовых волокнах. Показано, что адгезию катализатора к поверхности волокон обеспечивает железо-молибдатный промежуточный слой, образующийся в результате взаимодействия полимерно-солевого геля с поверхностью базальта.

Получены новые данные о процессе пиролиза полимерно-солевого геля, включающего соединения меди и молибдена, и оптимизированы условия низкотемпературного синтеза молибдата меди.

### ***Практическая значимость***

Полезность результатов работы для практиков, разрабатывающих нанесённые катализаторы окисления, не вызывает сомнений. Показана эффективность применения рассмотренных растворных методов для формирования медно-молибдатного каталитического покрытия на поверхности металлических и керамических конструкций сажевых фильтров. Полученные каталитические композиции демонстрируют высокие показатели активности при окислении дизельной сажи, адгезионную прочность, устойчивость к термическому воздействию и каталитическим ядам.

### ***Достоверность полученных результатов***

Достоверность полученных результатов подтверждена применением комплекса современных аттестованных измерительных приборов и методик (дифрактометр ДРОН-7, сканирующий электронный микроскоп EVO 40, микроскоп высокого разрешения Hitachi S5500, просвечивающий электронный микроскоп LIBRA-120 ZEISS, атомно-силовой микроскоп NTEGRA PRIMA, термоанализатор NETZSCH STA 449 F3, масспектрометр QMS 403 C Aeolos и др.), повторяемостью результатов, применением статистической обработки экспериментальных данных и оценки погрешностей.

### ***Структура и оформление работы***

Диссертация изложена на 129 страницах машинописного текста, содержит 43 рисунка и 6 таблиц. Работа состоит из введения, пяти глав, выводов, списка цитируемой литературы из 179 наименований.

Во введении изложены актуальность и цель работы, основные положения, выносимые на защиту, научная новизна и практическая полезность результатов диссертации.

В гл. 1 (литературный обзор) рассмотрено современное состояние исследований в области каталитической очистки автомобильных дизельных выхлопов. Значительное внимание уделено сравнительному анализу известных катализаторов окисления углерода и способов формирования сложнооксидных каталитических покрытий, а также подходов к повышению их эффективности. Выбор молибдата меди обоснован известными данными о его высокой активности в реакции окисления углерода, термической стабильности и сероустойчивости.

В гл. 2 дано описание используемых реагентов и материалов, подробно представлены методики синтеза массивных катализаторов, приготовления каталитических композиций, исследования их состава, структуры и каталитических свойств. Особенно стоит отметить успешно применённую автором нетрадиционную методику оценки адгезионной и когезионной прочности покрытий по потере массы образца при ультразвуковом воздействии в воде.

В гл. 3 приведено исследование процесса синтеза  $\text{CuMoO}_4$  методом пиролиза полимерно-солевых композиций. Предложен низкотемпературный двухступенчатый режим деструкции плёнок пропиточного раствора эффективный для гомогенного состава и гранулометрической однородности фазы  $\text{CuMoO}_4$ .

Представлен анализ результатов сравнительного исследования микро- и наноразмерных оксидных реагентов ( $\text{SiO}_2$ ,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) в качестве носителей

медно-молибдатного катализатора. На основании структурных особенностей и фазового состава полученных каталитических систем сделан вывод об интенсивной адсорбции молибдат-ионов на поверхности аморфных оксидов  $\text{SiO}_2$  и  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Показано, что при использовании пропиточных растворов с низкой концентрацией компонентов  $\text{Cu}$  и  $\text{Mo}$ , происходит образование нанокристаллов молибдата меди ( $\text{CuMoO}_4$ ) на наночастицах  $\text{TiO}_2$  (анатаз).

В гл. 4 продемонстрированы возможности формирования химическими растворными методами медно-молибдатных каталитических покрытий на базальтовом волокне. Интересный результат обнаружен при нанесении полимерно-солевого пропиточного раствора и последующего пиролиза: взаимодействие с базальтом и образование железо-молибдатного промежуточного слоя способствует закреплению каталитического слоя на гладкой поверхности волокон. К тому же, высокая активность при окислении дизельной сажи и термическая стабильность композиций позволяет рассматривать данный подход как перспективный для получения каталитических покрытий на базальтоволоконном носителе.

В гл. 5 представлены новые способы формирования на оксидированной поверхности титана ультрадисперсной структуры медно-молибдатного каталитического слоя. Показано, что применения органических экстрактов меди и молибдена приводит к образованию тонкой плёнки пропиточного раствора на оксидированной поверхности титана и при последующей термообработке формированию частиц молибдата меди размером до  $\sim 200$  нм. Для увеличения смачивающей способности полимерно-солевого геля автором работы применён оригинальный подход – нанесение на оксидное покрытие дополнительного наноструктурного подслоя  $\text{TiO}_2$ . В результате формировались частицы молибдата меди размером  $\sim 150$ - $350$  нм. В обоих случаях отмечена более высокая активность полученных каталитических композиций по сравнению с массивным катализатором. Следует также отметить представленные в данной главе результаты исследования с точки зрения фундаментальности. Показано влияние микрорельефа и наноразмерной структуры оксидтитанового слоя на смачивающую способность пропиточного раствора и размер частиц сформированного катализатора. Двухэтапное развитие каталитического процесса объяснено горением сажи в объеме микропор и микротрещин покрытия ( $t_{\text{max}} \sim 350^\circ\text{C}$ ) и на выступах и плоских участках поверхности покрытия ( $t_{\text{max}} \sim 400^\circ\text{C}$ ).

### ***Вопросы и замечания***

1. Гипотеза об аномальном уменьшении каталитической активности композиций, полученных на наноразмерных оксидах, с ростом массовой доли катализатора, за счёт включения большей части катализатора во внутрь агломератов «катализатор-носитель» не подтверждена. Для её подтверждения нужны, как минимум, данные РФА двух композиций с массовой долей катализатора 2% и 10% и оценка среднего размера частиц по формуле Шеррера.

2. В качестве носителей для катализатора приводятся в основном носители, которые не используются на практике в реальных условиях. Согласно данным литературного обзора в реальных дизельных фильтрах в качестве подложки, как правило, используются ВПЯМ на основе жаростойких сплавов или керамики.

3. Оксиды  $TiO_2$  и  $SiO_2$ , используемые в качестве носителя для  $CuMoO_4$ , сами обладают каталитической активностью в процессах окисления сажи, то есть используется активная подложка. Правомерно ли тогда считать катализатором только нанесённый  $CuMoO_4$ ? Какая доля окисляемой сажи приходится на носитель, а какая на нанесённый катализатор? Кроме того, ширины запрещённых зон и потенциалы зоны проводимости для  $CuMoO_4$  и  $TiO_2$  близки, а поэтому весьма вероятно, что эти катализаторы будут взаимно усиливать активность друг друга за счёт переноса электронов и вакансий. Почему в работе не рассматривалась возможность данного взаимного влияния?

4. В выводе 4 сказано, что разработан способ получения эффективного катализатора дожигания дизельной сажи на металлическом носителе, но в работе в качестве такого носителя выступают сложноокисные плёнки нанесённые на металлический титан, а не сам титан.

5. В работе на основании данных термического анализа и РФА обосновывается оптимальный режим пиролиза для медно-молибдатных композиций. Однако не показано и нигде не говорится, к каким результатам приводят отклонения режима пиролиза от оптимального. Как изменяется при этом фазовый состав катализатора, его каталитическая активность, селективность по  $CO_2$  и его размерные характеристики?

6. Для того, чтобы делать однозначный вывод, что удельная площадь поверхности базальтовых волокон после выщелачивания кислым полимерно-солевым гелем увеличивается за счёт образования пор данных ПЭМ и значения удельной площади поверхности по БЭТ недостаточно. Проводилось ли параллельно с измерением удельной площади поверхности выщелоченного волокна измерение удельного объёма пор?

### *Технические замечания*

1. Согласно правилам отделение десятичного знака от числа производится запятой, а не точкой.

2. При приведении температур прохождения того или иного процесса значения температуры и единицы её измерения приводятся слитно.

3. В работе не говорится, что именно понимается под каталитической активностью.

### **ЗАКЛЮЧЕНИЕ**

В целом следует отметить, что работа Е.А. Кириченко написана хорошим литературным языком, последовательно и логично. Автором выполнено цельное законченное исследование по формированию медно-молибдатных каталитических покрытий на различных носителях. Диссертация Е.А. Кириченко имеет не только высокий теоретический научный интерес, но и в своих рамках решает весьма важную практическую задачу по созданию медно-молибдатных каталитических композиций высокоэффективных в реакциях окисления сажистого углерода и устойчивых к действию каталитических ядов на поверхности различных окисных носителей и титана, обработанного методом плазменно-электрохимического окисления. То есть после всестороннего исследования

предлагает катализатор, который можно использовать на практике. Выводы работы обоснованы и не вызывают сомнений.

Диссертация соответствует требованиям Положения о порядке присуждения ученых степеней, утвержденного постановлением Правительства РФ от 24.09.2013 № 842 (ред. от 02.08.2016), а сам соискатель Е.А. Кириченко достоин присуждения ему ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.04 – физическая химия.

К.ф.-м.н. по специальности 01.04.05  
«Оптика», с.н.с. лаборатории  
физико-химических методов  
исследования федерального  
государственного бюджетного  
учреждения науки Институт тектоники  
и геофизики им. Ю.А. Косыгина ДВО  
РАН, 680000, г. Хабаровск, ул. Ким Ю  
Чена, 65, тел. (4212) 22-75-88

Штарев Дмитрий Сергеевич

Дата составления 07.12.2016 г.

Подпись <i>Штарев</i>
Заверяю: Помощник по кадровым вопросам
<i>Павлова А.В.</i> Павлова А.В.
"07" 12 2016 г.