

ОТЗЫВ

о диссертации И. О. Спешилова «Разработка процессов химической металлизации высокопористых керамических материалов для катализаторов», представленной на соискание ученой степени кандидата технических наук по специальностям

**05.17.03 – Технология электрохимических процессов и защита от коррозии,
05.16.09 - Материаловедение.**

Тема диссертационной работы И. О. Спешилова является исключительно актуальной; диссертация посвящена созданию сорбентов и катализаторов на основе высокопористых керамических ячеистых материалов (ВПЯМ). Перспективность таких катализаторов и сорбентов определяется большим разнообразием областей их возможного применения. Перед диссертантом стояли следующие основные задачи: определить наилучшие условия получения ВПЯМ (температуру спекания), обеспечивающие дальнейшую металлизацию в порах и найти оптимальные условия осаждения различных металлов (никеля, меди, серебра и кобальта) в этих пористых структурах, а также предварительной обработки, обеспечивающей как достаточно высокую скорость выделения металлов, так и хорошую их адгезию. В связи с этим была выполнена обширная экспериментальная работа, одним из неожиданных результатов которой оказалась зависимость процесса выделения металла от скорости потока электролита. Неожиданной эта зависимость является в связи с тем, что, казалось бы, ход подобных процессов должен определяться исключительно внутридиффузионными, а не внешними условиями.

Диссертация содержит 140 страниц текста, составлена традиционным образом и включает введение, обзор литературы, описание применявшихся методов, экспериментальную часть, обсуждение результатов и выводы. Список литературы содержит 116 публикаций с 1940-го до 2019 года.

Обзор литературы достаточно содержателен, в нем на 27 страницах обсуждается использование пористых сорбентов для поглощения

радионуклидов, озона, каталитического окисления углеводородов до углекислого газа, включая особенности этих процессов. Далее подробно рассмотрены высокопористые керамические материалы, их структура, свойства, методы получения и т. д., включая технологические основы обработки таких поверхностей перед металлизацией (обезжиривание, травление, сенсбилизация, активация, акселерация). Изложен этот материал с хорошим знанием дела, достаточно кратко и информативно. Рассмотрен также метод так называемого прямого активирования, который в настоящее время является наиболее перспективным. Наконец, диссертант кратко излагает современные взгляды на важнейшие особенности процессов химико-каталитического осаждения никеля, меди, серебра и кобальта. Следует отметить, что трактовка этих процессов за несколько десятилетий претерпевала существенные изменения. Автор излагает в основном наиболее поздние воззрения и экспериментальные данные, хотя отмечает и иные возможные трактовки. В тексте приведены составы 15 наиболее широко применяемых растворов для осаждения нескольких металлов.

В методической части описывается процедура приготовления образцов из спеченного материала, причем приведена полная технологическая схема, заключительным процессом в которой является высокотемпературный обжиг при 1350 – 1550 °С и нанесение модификатора. Далее кратко описаны методы приготовления растворов и выполнения операций химико-каталитического нанесения металлов, включая нанесение покрытия из оксида церия перед кобальтированием (с целью предотвращения окисления кобальтового покрытия).

Более подробно изложены методы исследования структуры и свойств полученных покрытий. Сюда относятся исследования с помощью растрового электронного микроскопа, профилографическое изучение шероховатости поверхности, методы изучения сорбционной способности, в частности, для радионуклидов, и каталитической активности в процессах окисления СО и

разложения озона. Указанные методы полностью соответствуют поставленным задачам и соответствуют современным требованиям.

Экспериментальная часть диссертации в основном посвящена изложению результатов исследования возможностей перенесения известных процессов металлизации пластмасс на изучаемые керамические материалы и необходимые модификации процессов. Так, на основании данных измерений толщины серебряных покрытий установлена оптимальная температура спекания смеси, а именно 1450 °С (изменение температуры на 50 градусов в ту или иную сторону приводило к двух- или трехкратному уменьшению удельной массы осадка, а также к увеличению шероховатости поверхности). Приведены также впечатляющие микрофотографии с увеличением до 50 тысяч, иллюстрирующие характер поверхности покрытий на ВПЯМ. Очень интересно, что стадия обезжиривания оказалась существенно важной для образцов, изготовленных при столь высокой температуре. Очевидно, что щелочной раствор несколько растворяет поверхность и удаляет некоторые загрязнения. В дополнение к этому эффективно удаляет загрязнения также уайт-спирит. Диссертант правильно отмечает, что в данном случае фактически имеет место не обезжиривание, а некоторая модификация поверхности спеченной керамики. Приведенные в тексте данные убедительно свидетельствуют о наличии такой модификации.

Не менее значимые данные приведены и в пользу введения стадии травления поверхности (с участием фторидов), которая обеспечивает и высокую адгезию, и прирост массы покрытия. При этом установлена оптимальная температура раствора травления и длительность этого процесса.

Далее было установлено оптимальное соотношение ионов серебра и аммония в растворе серебрения керамики, а также роль рН, температуры и концентраций серебра и восстановителя в растворе. Разработанный раствор, содержащий повышенную концентрацию восстановителя, а также оксиэтилидендифосфоновую кислоту, позволил значительно увеличить удельную массу осаждаемого серебра. Такого же типа исследования были

выполнены в отношении химического меднения, никелирования и кобальтирования пористой керамики, где также было установлено, что оптимальные растворы и условия его применения отличаются от общепринятого в случае металлизации пластмасс, как правило, в сторону более высоких концентраций компонентов и более высокой температуры процесса. Особо следует заметить, что была установлена оптимальная скорость течения раствора в порах, составившая около 0,8 см/с. Приведенные многочисленные экспериментальные графики хорошо иллюстрируют полученные результаты. Графики построены в удачных масштабах и высокоинформативны. Общее количество экспериментальных точек говорит о значительном объёме выполненной работы.

Необходимо отметить и раздел диссертации, посвященный исследованию каталитической активности полученных материалов при конверсии СО. Здесь важнейшим успехом следует считать высокую достигнутую каталитическую активность кобальтированных керамических матриц, предварительно обработанных солью церия и отожженных до перехода в оксид. Такие образцы продемонстрировали, что при температурах около 250 градусов они не уступают палладированным.

В целом диссертация И. О. Спешилова это профессионально сделанная работа с четко поставленными целями, правильно экспериментально организованная и отчетливо изложенная. По постановке и выполнению экспериментов, обсуждению результатов и стилю изложения оппонент не имеет принципиальных возражений. По моему мнению, недостатки работы сводятся к следующему.

1. Не совсем ясно, почему диссертант отказался от применения в растворах никелирования органических кислот, которые, как известно, сильно интенсифицируют процесс.
2. В обзоре литературы сравнительно мало отражены зарубежные публикации (немногим более 10% от общего числа); в одной из них есть опечатка: Т. А. Ваграмян назван Баграмяном (есть и другие опечатки, правда, немногочисленные).

3. В выводе № 1 констатируется, что скорость потока раствора влияет на равномерность распределения осадка, но ничего не говорится ни о характере этого влияния, ни о порядке величины скорости. Вообще эта зависимость в целом изучена, на наш взгляд, недостаточно.
4. В выводе № 7 говорится о высокой каталитической активности (в отношении конверсии СО до углекислого газа) медных и никелевых покрытий, однако приведенные рисунки, скорее говорят о том, что эта активность много ниже по сравнению с покрытиями из кобальта (не говоря уже о палладии).

Таким образом, можно сделать заключение, что диссертационная работа И. О. Спешилова представляет собой законченное исследование, вносящее существенный вклад в технику получения адсорбционных и каталитических высокопористых керамических материалов и материаловедение таких объектов (специальность 05.16.09). Безусловно можно говорить и о вкладе в электрохимическую технологию (05.17.03), поскольку большая часть изученных процессов металлизации имеет электрохимическую природу.

По актуальности, научной новизне, практической значимости, достоверности полученных результатов и выводов диссертация 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, а её автор – **Спешилев Иван Олегович** заслуживает присуждения ему искомой ученой степени кандидата технических наук по специальностям: 05.17.03 – Технология электрохимических процессов и защита от коррозии, 05.16.09 Материаловедение.

Доктор химических наук (02.00.05 – Электрохимия)
Ведущий научный сотрудник ИФХЭ РАН, профессор

11.09.20

Ю. Д. Гамбург

Подпись Ю. Д. Гамбурга заверяю.

Ученый секретарь ИФХЭ РАН, канд. хим. наук

Павская

